

## Tesis de Posgrado

# Corrosión bajo tensiones del acero AISI 4340 en agua de mar

Semino, Carlos José

1972

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

Este documento forma parte de la colección de tesis doctorales y de maestría de la Biblioteca Central Dr. Luis Federico Leloir, disponible en [digital.bl.fcen.uba.ar](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:**

Semino, Carlos José. (1972). Corrosión bajo tensiones del acero AISI 4340 en agua de mar. Facultad de Ciencias Exactas y Naturales. Universidad de Buenos Aires.  
[http://digital.bl.fcen.uba.ar/Download/Tesis/Tesis\\_1404\\_Semino.pdf](http://digital.bl.fcen.uba.ar/Download/Tesis/Tesis_1404_Semino.pdf)

**Cita tipo Chicago:**

Semino, Carlos José. "Corrosión bajo tensiones del acero AISI 4340 en agua de mar". Tesis de Doctor. Facultad de Ciencias Exactas y Naturales. Universidad de Buenos Aires. 1972.  
[http://digital.bl.fcen.uba.ar/Download/Tesis/Tesis\\_1404\\_Semino.pdf](http://digital.bl.fcen.uba.ar/Download/Tesis/Tesis_1404_Semino.pdf)

235  
1404

**UNIVERSIDAD DE BUENOS AIRES**

**Facultad de Ciencias Exactas, Físicas y Naturales**

**CORROSION BAJO TENSIONES DEL ACERO AISI 4340 EN AGUA DE MAR**

**Carlos José Semino**

**Tesis presentada para optar al título de Doctor en Química  
(orientación Química Industrial)**

**Director: Dr. José R. Galvele**

**- 1972 -**

1404

UNIVERSIDAD DE BUENOS AIRES

Facultad de Ciencias Exactas, Físicas y Naturales

CORROSION BAJO TENSIONES DEL ACERO AISI 4340 EN AGUA DE MAR

Carlos José Semino

1404 ==

Tesis presentada para optar al título de Doctor en Química  
(orientación Química Industrial)

Director: Dr. José R. Galvele

**A la memoria de mis padres**

**A mi esposa**

gradecimientos

Deseo expresar mi sincero agradecimiento a todos aquellos que posibilitaron la realización de esta tesis :

Al Dr. José R. Galvele por haberla dirigido.

Al personal integrante de la Gerencia de Tecnología de la CNEA, tanto científico como técnico y administrativo y especialmente a mis compañeros del grupo de Corrosión, por el apoyo y amistad brindados.

A mi esposa Alicia por la colaboración y estímulo prestados para la finalización de este trabajo.

Esta tesis fué patrocinada por el SERVICIO NAVAL DE INVESTIGACIONES Y DESARROLLO, COMANDO EN JEFE DE LA ARMADA, ARGENTINA.

Se agradece a la COMISION NACIONAL DE ENERGIA ATOMICA donde se realizó el presente trabajo, y al PROGRAMA MULTINACIONAL DE METALURGIA por haber financiado parcialmente el mismo.

## INDICE TEMATICO

	Pág.
ABRADECIMIENTOS	i
INDICE TEMATICO	ii
INDICE DE FIGURAS	iv
INDICE DE TABLAS	viii
INTRODUCCION .....	1
CAPITULO I      CORROSION BAJO TENSIONES	2
I.1 .      Corrosión bajo tensiones en aceros de alta resistencia	9
I.1 .a.    Influencia del tratamiento térmico y de la microestructura	10
I.1 .b.    Influencia del medio corrosivo	12
I.1 .c.    Efecto del hidrógeno	14
I.1 .d.    Composición del electrolito dentro de las fisuras	15
I.1 .e.    Disolución de carburos	15
I.1 .f.    Influencia de la composición del acero	16
I.1 .g.    Influencia de las tensiones mecánicas	16
I.1 .h.    Influencia del diseño de la probeta	17
I.1 .i.    Influencia de la polarización electroquímica	19
I.1 .j.    Morfología de la ruptura	21
I.1 .k.    Influencia de la microestructura en la iniciación de la fisura	22
I.1 .l.    Influencia de la microestructura en la propagación de la fisura	23

	I.2.	Métodos de protección	24
<b>APITULO</b>	<b>II</b>	<b>METODO EXPERIMENTAL Y RESULTADOS</b>	<b>27</b>
	II.1.	Tratamientos térmicos	27
	II.2.	Tratamiento superficial . Pulido	30
	II.3.	Técnicas potencioestáticas e intencioestáticas	33
	II.4.	Mediciones electroquímicas en hierro de alta pureza	34
	II.5.	Mediciones electroquímicas en acero AISI 4340	46
	II.6.	Tiempos de ruptura del acero AISI 4340 para distintos potenciales de electrodo	53
	II.7.	Fractografía	60
	II.8.	Identificación del tipo de óxido formado en hierro de alta pureza mediante difracción de electrones	66
<b>APITULO</b>	<b>III</b>	<b>DISCUSION Y CONCLUSIONES</b>	<b>71</b>
	III.1.	Discusión	71
	III.1.a.	Zona activa	71
	III.1.b.	Zona pasiva	74
	III.1.b.1.	Composición del óxido	74
	III.1.b.2.	Espesor de la película pasivante	76
	III.1.c.	Zona de picado	77
	III.1.d.	Reacción catódica	79
	III.1.e.	Ruptura del acero AISI 4340 a distintos potenciales de electrodo	80
	III.2.	Conclusiones	82
<b>APENDICE</b>		<b>TRATAMIENTOS TERMICOS DE ACEROS DE ALTA RESISTENCIA</b>	<b>84</b>
<b>REFERENCIAS</b>			<b>89</b>

## INDICE DE FIGURAS

Fig. No		Pág.
1	Esquema simplificado del fenómeno de corrosión bajo tensiones	3
2	Efecto de la polarización sobre la corrosión bajo tensiones	5
3	Mecanismo de corrosión bajo tensiones según Smith y Staehle (28)	8
4	Diseño de algunos modelos de probetas utilizados en ensayos de corrosión bajo tensiones	18
5	Límites de grano austenítico en acero AISI 4340 austenitizado y revenido a 150°C (600 x)	31
6	Microestructura martensítica en el acero AISI 4340 austenitizado y revenido a 250°C (600 x)	31
7-a	Imagen electrónica del azufre obtenida en una inclusión del acero AISI 4340 mediante microsonda electrónica	32
7-b	Idem 7-a, imagen electrónica del manganeso	32
8	Equipo potencioestático utilizado en el presente trabajo	35
9	Celda de polarización para experiencias a temperatura constante y en ausencia de oxígeno	36
10	Equipo de tensiones a carga constante	37
11	Celda de polarización para experiencias a carga constante	38
12	Probeta de acero AISI 4340 para experiencias a carga constante (2,25 x)	39
13	Curva de polarización potencioestática anódica del hierro 99,997% recocido, en solución de cloruro de sodio 0,5 N, 25°C deaireada	40
14	Curvas de polarización potencioestáticas anódicas y catódicas del hierro 99,997% recocido en soluciones de cloruro de sodio 0,5 N y agua de mar artificial deaireadas y a 25°C	42



15	Curvas corriente-tiempo a potencial constante para el hierro 99,997% en solución de cloruro de sodio 0,5 N, 25°C, deaireada	43
16	Idem Fig. 15	44
17	Pits en hierro 99,997% expuesto durante 5 horas a un potencial de -0,28 V <sub>H</sub> en solución de cloruro de sodio 0,5 N, 25°C, deaireada (60 x)	45
18	Ciclado de potencial del hierro 99,997% en solución de cloruro de sodio 0,5 N, deaireada, a los potenciales correspondientes a las zonas pasiva (-0,35 V <sub>H</sub> ) y de picado (-0,28 V <sub>H</sub> )	47
19	Curvas de polarización potencioestáticas anódicas del acero AISI 4340 en solución de cloruro de sodio 0,5 N, 25°C, deaireada	48
20	Idem Fig. 19	49
21	Curvas de polarización potencioestáticas catódicas del acero AISI 4340 en solución de cloruro de sodio 0,5 N, 25°C, deaireada	50
22	Curvas corriente-tiempo a potencial constante para el acero AISI 4340 austenitizado y revenido a 250°C, en solución de cloruro de sodio 0,5 N, 25°C, deaireada	51
23	Idem Fig. 22, acero AISI 4340 austenitizado y revenido a 650°C	52
24	Acero AISI 4340 austenitizado y revenido a 250°C, expuesto durante 5 horas a -0,32 V <sub>H</sub> en solución de cloruro de sodio 0,5 N, 25°C, deaireada (60 x)	54
25	Idem Fig. 24; exposición durante 5 horas a -0,28 V <sub>H</sub> (60 x)	54
26	Acero AISI 4340 austenitizado y revenido a 450°C en solución de cloruro de sodio 0,5 N, 25°C, intensidad anódica constante; 0,5 minutos de exposición (120 x)	55
27	Idem Fig. 26; 1 min. de exposición (120 x)	55
28	Idem Fig. 26; 2 min. de exposición (120 x)	56
29	Idem Fig. 26; 4 min. de exposición (120 x)	56

10	Curva de tiempos de fractura del acero AISI 4340 austenitizado y revenido a 150°C en solución de cloruro de sodio 0,5 N aireado, a temperatura ambiente	57
11	Idem Fig. 30, acero AISI 4340 austenitizado y revenido a 350°C	58
12	Idem Fig. 30, acero AISI 4340 austenitizado y revenido a 550°C	59
13	Probeta fracturada de acero AISI 4340 austenitizado y revenido a 150°C, tensionado al 60% del límite de fluencia, en solución de cloruro de sodio 0,5 N, temperatura ambiente y a un potencial de electrodo de $-0,24 V_H$ (35 x)	61
14	Idem Fig. 33. Fractura producida a un potencial de electrodo de $-0,71 V_H$ (35 x)	61
15	Fractura secundaria en acero AISI 4340 austenitizado y revenido a 350°C tensionado al 60% del límite de fluencia en solución de cloruro de sodio 0,5 N a temperatura ambiente y a un potencial de electrodo de $-0,24 V_H$ (320 x)	62
16	Idem Fig. 35; potencial de electrodo de $-0,81 V_H$ (320 x)	62
17	Superficie de fractura del acero AISI 4340 revenido a 350°C. Fractura en aire (1 000 x)	63
18	Superficie de fractura del acero AISI 4340 revenido a 350°C. Fractura producida en solución aireada de cloruro de sodio 0,5 N a un potencial de $-0,21 V_H$ (1000 x)	64
19	Idem Fig. 38. Fractura producida a un potencial de $-0,81 V_H$ (1000 x)	65
20	Pits asociados a fisuras en acero AISI 4340 austenitizado y revenido a 350°C tensionado al 60% del límite de fluencia, en solución de cloruro de sodio 0,5 N a temperatura ambiente (600 x)	67
21	Idem Fig. 40 (1000 x)	67
22	Diagrama de equilibrio Potencial Electroquímico -pH para el sistema hierro-agua (considerando los óxidos $Fe_2O_3$ y $Fe_3O_4$ )	72
23	Diagrama de equilibrio Potencial Electroquímico -pH para el sistema hierro-agua (considerando los óxidos hidratados $Fe(OH)_2$ y $Fe(OH)_3$ )	73

A-1	Diagrama TTT para el acero AISI 4340	87
A-2	Influencia de la temperatura de revenido del acero AISI 4340 en su dureza superficial	88

## INDICE DE TABLAS

Tabla N°		Pág.
I	Composición del acero AISI 4340 utilizado	28
II	Límites de fluencia y durezas correspondientes a tres de los tratamientos térmicos del acero AISI 4340 ensayados	29
III	Espaciados cristalinos experimentales y tabulados para el MgO (98)	69
IV	Espaciados cristalinos experimentales y tabulados correspondientes a dos tipos de óxido de hierro (98)	70
V	Espaciados cristalinos tabulados para el oxiclорuro de hierro (98)	75

## CORROSION BAJO TENSIONES DEL ACERO AISI 4340 EN AGUA DE MAR

### INTRODUCCION

Este trabajo se orientó a relacionar las curvas de polarización del acero AISI 4340 con su susceptibilidad a la corrosión bajo tensiones en agua de mar.

Bhatt y Phelps (1,2) encontraron que, para un acero inoxidable martensítico de muy alta resistencia mecánica en solución salina neutra, el tiempo de ruptura se acortaba aplicando corrientes anódicas y se prolongaba con pequeñas corrientes catódicas. Para grandes densidades de corrientes catódicas se reducía nuevamente el tiempo de fractura. Dichos autores postularon que este comportamiento implicaría en el primer caso un mecanismo de corrosión a lo largo de una zona anódica activa y, en el segundo, un proceso de fragilización por hidrógeno.

En el presente trabajo se aplicaron técnicas potencioestáticas para diferenciar ambos procesos y delimitar sus rangos de ocurrencia.

Los resultados aquí obtenidos muestran que los procesos electroquímicos en las zonas anódica y catódica, son similares y las fracturas obedecerían únicamente al mecanismo de fragilización por hidrógeno.

El presente trabajo se subdividió en tres partes. En el Capítulo I se hace una breve reseña bibliográfica en la que se detallan las principales teorías sobre mecanismos de corrosión bajo tensiones y las distintas variables que influyen en el fenómeno. También se presentan algunos métodos de protección para aceros de alta resistencia mecánica.

En el Capítulo II se reseñan los métodos experimentales utilizados en este trabajo y los resultados obtenidos.

En el Capítulo III se encuentra la discusión y las conclusiones a las que se llegó.

Finalmente, en un anexo aparte, se hace una somera revisión de los tratamientos térmicos de los aceros de alta resistencia.

## CAPITULO I

## CORROSION BAJO TENSIONES

La corrosión bajo tensiones puede definirse como la ruptura espontánea de metal bajo la acción combinada de corrosión y tensión mecánica residual o aplicada (Figura 1).

El medio corrosivo puede ser moderado, es decir que en ausencia de tensión produce una corrosión ligera, mientras que las tensiones mecánicas aplicadas al metal generalmente se encuentran dentro de la zona elástica del comportamiento mismo, es decir que en ausencia del medio corrosivo, no producen cambios en el metal. Sin embargo, la experiencia indica que, en ciertos casos, la acción combinada de las tensiones mecánicas y un medio corrosivo específico da lugar a una nueva forma de ataque corrosivo y que consiste en la aparición de fisuras en el metal que se propagan a velocidades que oscilan entre 1 mm/hora (3) y 0,6 a 6 mm/min.

Las condiciones necesarias para que se produzca el fenómeno de corrosión bajo tensiones son específicas, es decir que no existe un medio corrosivo universal que se produzca el fenómeno. Por lo tanto, la designación de una aleación como "inmune" a la corrosión bajo tensiones, se aplica únicamente al medio corrosivo utilizado.

Este fenómeno ya era conocido desde el siglo pasado cuando entre 1865 y 1870 en Inglaterra se registraron 288 casos de explosiones de calderas debidas a un tipo de corrosión (6). Es de destacar que sólo hace pocos años fué posible reducir en el laboratorio las condiciones de "fragilidad cáustica" causantes de la explosión en calderas (7), y ésto se logró gracias a las modernas técnicas de estudio de la corrosión.

También, hacia fines del siglo pasado se encontró otro caso de corrosión bajo tensiones; en esa época se observó, en los depósitos de municiones del Medio Oeste, que el metal de los cartuchos de los proyectiles se fisuraban con frecuencia durante el almacenamiento, sobre todo en aquéllos almacenados cerca de los establos. Estudiando el fenómeno se encontró que el así llamado "season cracking" era producido por la acción simultánea de amoníaco en la atmósfera y tensiones mecánicas en el metal de los cartuchos.

Desde entonces, el tema de la corrosión bajo tensiones fué motivo de numerosas revisiones (8,9,10), pese a lo cual el ingeniero que debe utilizar una nueva aleación para un fin particular sigue sin estar seguro si el metal sufrirá corrosión bajo tensiones o no (11).

Tampoco se pueden establecer las condiciones que debe cumplir un determinado metal o aleación para que no presente corrosión bajo tensiones.

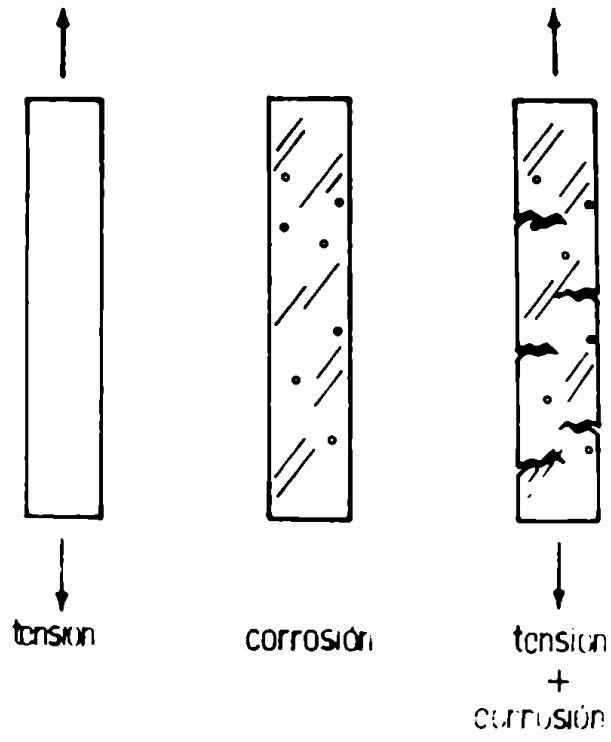


Fig. 1: Esquema simplificado del fenómeno de corrosión bajo tensiones

Los procesos electroquímicos en el medio corrosivo son muy importantes para el control del fenómeno (5,9,10,12). Por ejemplo, la variación en la composición del medio corrosivo puede modificar notablemente el proceso. En el caso de los latones, la simple modificación del pH varía notablemente la forma del ataque (13).

Por otra parte, la velocidad de propagación de fisuras puede acelerarse o retardarse mediante la aplicación de corrientes eléctricas anódicas o catódicas (9,10,14,15). En la Figura 2 se observa como varía el tiempo de fractura al modificar el sentido e intensidad de la polarización aplicada.

También son importantes las propiedades físicas de la aleación para la aparición de este tipo de fenómeno (9,10). Se encontró que en algunos casos es fundamental la composición de la aleación, en tanto que en otros puede ser importante la presencia de determinadas impurezas (9). Por otra parte, en los aceros de alta resistencia y en las aleaciones de aluminio, el tratamiento térmico es de importancia fundamental (4,16).

A través de todas las investigaciones realizadas hasta la fecha, se postularon una serie de teorías sobre el mecanismo que controla este fenómeno, pero en realidad ninguna de ellas ha sido aceptada en forma general. Haremos una breve reseña de las más conocidas.

a) Teoría generalizada de la corrosión bajo tensiones:

Esta teoría fué propuesta por Mears, Brown y Dix en 1944 (17); los que postularon que para que se produzca el fenómeno eran necesarias dos condiciones fundamentales; en la primera de ellas se establecía que en el material debían existir zonas que fuesen susceptibles a un ataque localizado, como por ejemplo los límites de grano, y en la segunda se postulaba la existencia de tensiones perpendiculares a dichas zonas que, al abrir las fisuras formadas por el ataque localizado, favorecerían el proceso de corrosión. No obstante, en este mecanismo no se tuvo en cuenta la velocidad de avance de las fisuras. Para que éstas se propaguen a las velocidades halladas, es necesario que el metal en el fondo de la fisura se disuelva unas 10.000 veces más rápido que en el resto del material. Por lo tanto, la densidad de corriente en esa zona debería ser del orden de 1 a 2 Amperes/cm<sup>2</sup>. Estos valores tan altos de corriente no se pueden explicar mediante un simple proceso de corrosión.

b) Mecanismo de Evans:

Según este mecanismo, el hidrógeno sería el responsable de la propagación de las fisuras (16). Considera que el hidrógeno producido en las fisuras, por la reducción catódica del ión hidrógeno, difunde hacia el interior del metal acumulándose en cavidades o en microfisuras. En caso de que éstas se encuentren en el frente de propagación de la fisura, la presión desarrollada



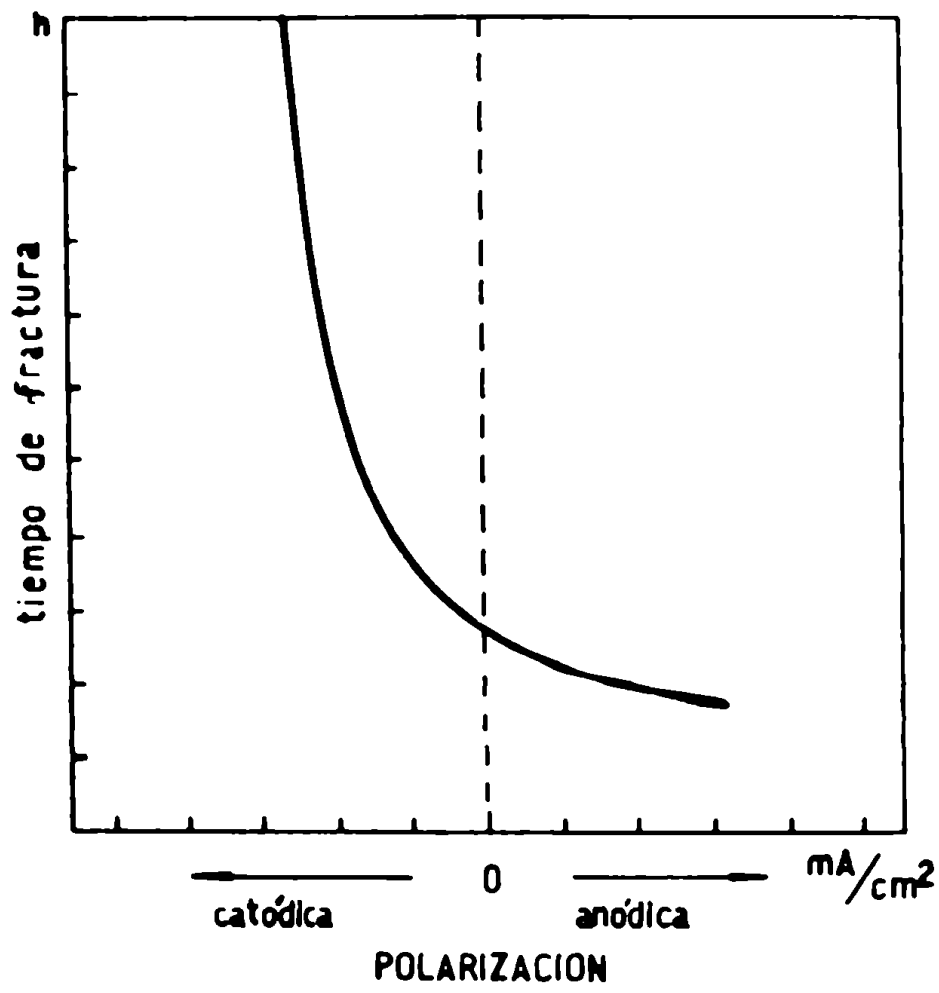


Fig. 2: Efecto de la polarización sobre la corrosión bajo tensiones

por el hidrógeno cooperará con la tensión mecánica acelerando la velocidad de propagación de la fisura. Se observó un mecanismo de este tipo en la corrosión intergranular del aluminio en agua a alta temperatura (18).

A esta teoría se le hace la objeción que, como ya vimos en la Figura 2, la polarización anódica acelera la corrosión bajo tensiones, en tanto que la catódica la frena. Si el hidrógeno fuese el responsable del fenómeno, el comportamiento debería ser el opuesto, pues la polarización catódica favorece la formación de hidrógeno. Por otra parte, Hoar (8), basándose en consideraciones termodinámicas, está en desacuerdo con este mecanismo. Según él, en el sistema acero inoxidable-solución de  $\text{Cl}_2\text{Mg}$ , para que sea posible la reacción de reducción del ión hidrógeno a los potenciales medidos, la solución en el interior de la fisura debería tener un pH inferior a 2. Sin embargo, Latanision y Staehle en una revisión del tema (19), observan que Barnatt y van Rooyen demostraron que la propagación de fisuras por corrosión bajo tensiones está asociada a un abundante desprendimiento de hidrógeno. Más adelante veremos que otros investigadores encontraron valores de pH muy bajos en la solución contenida en el interior de fisuras en propagación.

#### Mecanismo de Edeleanu:

Según este mecanismo (9,20) en el fondo de la fisura se produciría un cambio de fase provocado por la deformación del metal. Este mecanismo se postuló estudiando la corrosión bajo tensiones de aceros inoxidable austeníticos. Muchos de estos aceros se transforman en martensíticos por deformación, y el autor de la teoría supuso que dicha fase se disolvería más rápidamente que el resto de la fase austenítica. No obstante, se desechó esta teoría pues muchos aceros inoxidable austeníticos que no sufren transformación martensítica a temperatura ambiente por deformación, también son susceptibles a la corrosión bajo tensiones.

#### Mecanismo de Keating:

Keating (6) postuló que la fisura avanza por fractura frágil hasta encontrar un obstáculo, tal como una inclusión, un límite de grano u otra discontinuidad. Luego, el medio corrosivo penetra en la fisura produciendo ataque localizado hasta que se forma una entalladura, que actúa como concentrador de tensiones y nuclea una nueva fractura mecánica.

Harwood (21) sumó las pruebas que existen a favor de este mecanismo. Uno de los hechos que apoya a esta teoría es que la propagación de fisuras se presenta en forma discontinua. No obstante, este mecanismo fué puesto en duda por Parkins y Henthorne (22) los que encontraron que aquellos metales que presentan discontinuidad en el avance de la fisura en un medio corrosivo, también se deforman discontinuamente en ausencia del mismo. Por lo tanto, estas discontinuidades serían una propiedad del metal.

### Mecanismo de Neilsen:

Neilsen (23), mediante microscopía electrónica, observó la presencia de productos de corrosión sólidos dentro de las fisuras, y sugirió que ellos pueden favorecer la ruptura, teniendo en cuenta que su volumen es mucho mayor que el del metal a partir del que se formaron. Además postuló que el hidrógeno formado por reducción catódica al ser absorbido en el fondo de la fisura, podría disminuir la tensión de fractura.

En realidad, el efecto de los productos de corrosión no tendría importancia para un metal en tensión donde, por deformación dúctil, la fisura en propagación tendería a abrirse, Hoar (8) sugirió que este mecanismo es simultáneo más que consecutivo.

### Mecanismo de Hoar y Hines:

Estos autores (24) postulan que en el fondo de la fisura, debido a la concentración de tensiones, el metal se deforma continuamente provocando la ruptura del óxido presente y exponiendo metal no protegido al medio corrosivo. Este tipo de mecanismo permitiría que un metal en deformación se disuelva de 1000 a 10000 veces más rápido que un metal estático.

Posteriormente, Hoar y West (25) y luego Hoar y Scully (26, 27), hallaron que el acero inoxidable en cloruro de magnesio, al ser traccionado, presenta un aumento en la velocidad de disolución del orden de lo predicho por la teoría de Hoar y Hines. Además, encontraron que metales que no sufren corrosión bajo tensiones, tales como el níquel y el hierro, no presentan ningún aumento de corriente (25, 27). Estas experiencias demostraron que existe un mecanismo de disolución anódica que es afectada por la deformación y que actúa en la corrosión bajo tensiones.

Una serie de investigadores estudiaron el mecanismo de propagación de fisuras utilizando microscopía electrónica (9). Encontraron que las dislocaciones estáticas no muestran ataque por el medio corrosivo, mientras que las que están en movimiento, presentan ataque (28). Esto corroboraría la teoría de Hoar y Hines. En el fondo de las fisuras formadas en el proceso de corrosión bajo tensiones, se produce el arribo de dislocaciones a la superficie metálica. Estas dislocaciones producen escalones de altura variable, dependiendo esta altura del ordenamiento del conjunto de dislocaciones, que puede ser planar o celular (29). En el caso de que estos escalones sean pequeños, o si la película de óxido que protege al metal es dúctil, la deformación resultante no aumentaría la velocidad de corrosión. Por otra parte, si el escalón formado es grande y la película de óxido es frágil, quedará metal expuesto al medio corrosivo. (Figura 3).

En el caso de que este medio permita una repasivación rápida, no se locali-

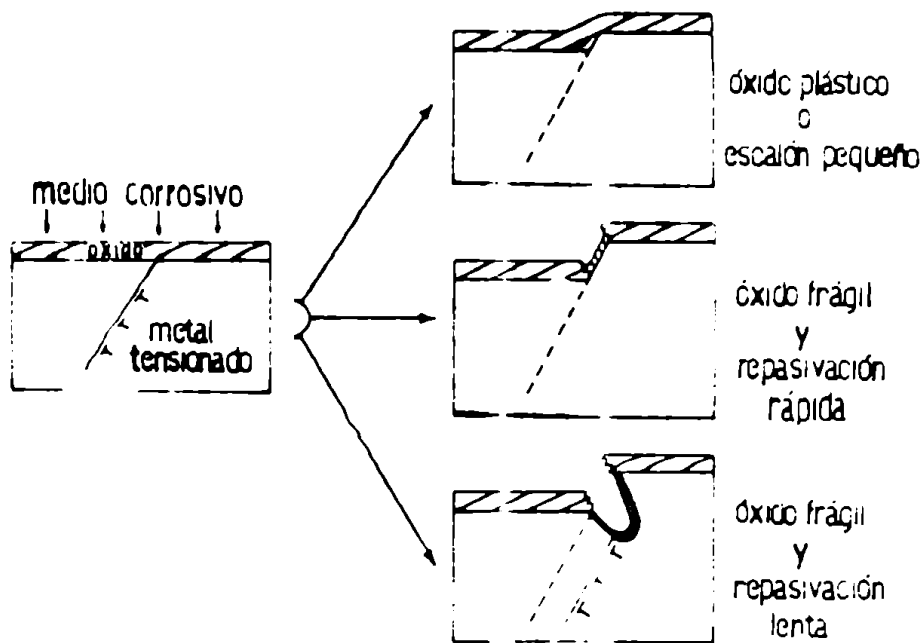


Fig. 3: Mecanismo de corrosión bajo tensiones según Smith y Staehle (28)

zará el ataque y sólo se observará un ligero aumento en la corriente. Si la repasivación es lenta, el ataque se localizará en la zona donde se rompió la capa de óxido, formándose una entalladura en el metal que, al actuar como concentrador de tensiones, producirá una deformación adicional en esa zona, con lo que se intensificará el ataque.

Swann y Embury (30) postularon las propiedades del sistema que ellos consideraron importantes para que se nucleeen fisuras transgranulares:

- 1 Sobre la superficie de la aleación debe existir una película pasivante.
- 2 El medio corrosivo debe ser capaz de mantener el ataque localizado.
- 3 Las propiedades mecánicas y el espesor de la película pasivante deben ser tales que ésta pueda romperse por deslizamiento.
- 4 La velocidad de reparación de la película pasivante debe ser lo suficientemente lenta y la velocidad de creep lo suficientemente rápida para que se establezcan las condiciones necesarias para el ataque localizado en el escalón expuesto al medio.

Westwood (31) postuló una teoría en cierta forma complementaria a la de Hear y Hines. Afirmó que como la corrosión localizada por túneles se nuclea en los escalones de deslizamiento, es posible que este tipo de ataque esté asociado a la presencia de ciertos venenos de escalones (step-poison) fuertemente adsorbidos en ellos que facilitarían la disolución del metal.

Por otra parte, Coleman (32) propuso un mecanismo según el cual, el fenómeno de corrosión bajo tensiones es un proceso de fractura frágil, donde se reduce la energía superficial asociada a la formación de la fisura, debido a la adsorción de iones o especies iónicas procedentes del medio corrosivo. Uhlig (33) propuso un mecanismo similar.

Hasta el momento no hay evidencias que confirmen la validez de estas dos últimas teorías.

Vermilyea (34) estudió la importancia de las vacancias de la red sobre la disolución del metal. Postuló que una banda de deslizamiento, en un metal en deformación, puede contener muchas vacancias lo que facilitaría su rápida disolución; la red a ambos lados de esa banda se corroería más lentamente por tener menor número de vacancias.

### 1.1. Corrosión bajo tensiones en aceros de alta resistencia

Los aceros de alta resistencia están siendo utilizados en cantidades crecientes para componentes aeronáuticos y cohetes, y se está estudiando su aplicación don-

se requiera una alta relación resistencia-peso, como por ejemplo en submarinos y otras estructuras.

Estos aceros, además de ser susceptibles a la corrosión bajo tensiones, son susceptibles a la fragilización por hidrógeno. Relacionadas a este fenómeno existe un cierto número de variables a ser controladas o predeterminadas, como ser la tensión mecánica, el medio corrosivo, la microestructura y composición de la aleación, la configuración de la probeta y su orientación con respecto de la dirección principal de laminado del metal, el tamaño de grano, el tratamiento térmico y la temperatura del ensayo.

Una serie de investigadores (35,38) trataron de determinar la influencia de estos parámetros sobre el fenómeno de corrosión bajo tensiones en aceros de alta resistencia. A continuación describiremos algunos de los trabajos realizados estudiando la influencia de estos parámetros.

#### 1.1.a. Influencia del tratamiento térmico y de la microestructura

La temperatura de revenido afecta la microestructura del acero la cual, a su vez, tiene influencia sobre la susceptibilidad a la corrosión bajo tensiones.

Phelps y Loginow (35) encontraron que las aleaciones martensíticas y los aceros inoxidable tratados térmicamente para obtener límites de fluencia del orden de los 140 Kg/mm<sup>2</sup>, al ser expuestas en atmósferas marítimas o semi-industriales, eran susceptibles a la corrosión bajo tensiones. El revenido de estos aceros a temperaturas superiores a los 600°C les confiere resistencia a este tipo de fenómeno, pero provoca una reducción en el límite de fluencia con lo que se afectan sus propiedades mecánicas.

Mediante ensayos de inmersión alternados de los aceros AISI 4330 M y 4340 en solución acuosa de cloruro de sodio al 3,5%, Davis (36) encontró que la dirección transversal del grano del acero respecto de la dirección de laminación, es más susceptible a la corrosión bajo tensiones que la longitudinal. Además encontró que el método de terminación superficial utilizado posee un efecto pronunciado en la aparición de este fenómeno.

En una revisión del tema de corrosión bajo tensiones en aceros de alta resistencia, Phelps (39) menciona que Setterlund, al igual que el autor de esta revisión, y que Dean y Copson (38) estudiando el comportamiento a la corrosión bajo tensiones en aceros martensíticos envejecibles, encontraron que cuando estos aceros se tratan térmicamente para obtener altos límites de fluencia, son susceptibles a la corrosión bajo tensiones en atmósferas marinas, industriales y en las de ensayo de laboratorio. No obstante, los tiempos de fractura de estos aceros generalmente son mayores que los observados para aleaciones martensíticas y aceros inoxidables del mismo límite de fluencia.

Por otra parte, la resistencia de estos aceros al fenómeno de corrosión bajo tensiones puede ser fuertemente afectada por su estructura y tratamientos térmicos previos. Davis, Dreyer y Gallagher (37) utilizando acero AISI 4340, entre otros, llegaron a conclusiones similares al igual que Kirk, Covert y May (40).

En la revisión del tema ya mencionado, Phelps (39) hace alusión a un trabajo de Brown que recopiló datos de una serie de investigadores y graficó tiempos de fractura versus límites de fluencia para un gran número de aceros de alta resistencia en varios medios corrosivos, incluyendo al agua de mar, agua corriente, agua destilada y aire o argón húmedos. Obtuvo una gran dispersión de valores y esto lo adjudicó a la posibilidad de que la corrosión bajo tensiones no está predominantemente controlada por el límite de fluencia o a que el procedimiento de ensayo es imperfecto, o a ambos factores a la vez.

Por su parte, Phelps (39) estudió los tiempos de ruptura por corrosión bajo tensiones en función de los límites de fluencia para cinco tipos diferentes de aceros en atmósfera marina. Encontró que los aceros para construcciones, los de ultra alta resistencia y los aceros para matrices utilizadas en trabajado en caliente son resistentes a la corrosión bajo tensiones cuando tienen un límite de fluencia de alrededor de  $125 \text{ Kg/mm}^2$ . Desde este valor hasta los  $150 \text{ Kg/mm}^2$ , solamente algunos de los aceros no fueron susceptibles, mientras que para valores superiores a los  $150 \text{ Kg/mm}^2$  todos los aceros mostraron susceptibilidad a la corrosión bajo tensiones.

Azhogin (41), confirmando los resultados anteriores, encontró que la susceptibilidad a la corrosión bajo tensiones de los aceros de alta resistencia depende del tratamiento térmico. Incrementando la temperatura de revenido la susceptibilidad primero decrece y luego se incrementa; a una mayor temperatura de revenido, la susceptibilidad decrece nuevamente.

Leckie y Loginow(42) utilizando probetas lisas y prefisuradas de cuatro tipos de aceros martensíticos envejecibles (maraging), demostraron que la susceptibilidad a la corrosión bajo tensiones dependía del modelo de probetas empleadas.

Proctor y Paxton (43) trabajando con acero AISI 4340 al que trataron térmicamente para obtener una serie de probetas con tamaños de grano austenítico comprendido entre 7 y 12 (Norma ASTM) y en presencia de solución acuosa de cloruro de sodio al 3,5%, encontraron que los tiempos de fractura del acero aumentaban al disminuir el tamaño de grano austenítico.

Hanna y col. (44) también trabajaron con acero AISI 4340 tratado térmicamente a tres temperaturas distintas. Encontraron que, en presencia de agua destilada, el tratamiento térmico más susceptible para este acero es el revenido a  $305^\circ\text{C}$ , mientras que el revenido a  $205^\circ\text{C}$  fué algo menos susceptible. El revenido a  $427^\circ\text{C}$  muestra mucha mayor resistencia a la corrosión bajo tensiones.

Briggs (45) ensayó placas soldadas de acero AISI 4130 en las cuales la susceptibilidad a la corrosión fué menor en la zona adyacente a la soldadura con respec-

o al resto del metal. Sugirió que un proceso de enfriamiento rápido desde la temperatura de la fase austenítica provoca una mayor retención del cromo en la ferrita, aumentando la resistencia a la corrosión de este acero.

Phelps (39) sumó el comportamiento de estos aceros a la corrosión bajo tensiones en medios no contaminados con ácido sulfhídrico, de la siguiente forma:

- a) Los aceros con límites de fluencia cercanos a  $140 \text{ Kg/mm}^2$  son susceptibles a la corrosión bajo tensiones en atmósferas naturales. El comportamiento de los distintos aceros es el mismo, independientemente del tipo de aleación, composición, estructura o tratamiento térmico. Este fenómeno es más dependiente del límite de fluencia del acero que de cualquier otro factor.
- b) Los aceros martensíticos envejecibles (maraging) muestran tiempos de ruptura mayores y, en este sentido, pueden considerarse superiores a las aleaciones ultra-alto resistentes y a los aceros inoxidable. Además, estos aceros martensíticos envejecibles son relativamente más sensibles a la estructura y tratamiento térmico previo que los otros tipos de aceros.
- c) Los aceros inoxidable austeníticos endurecibles por trabajado en frío, poseen una notable resistencia a la corrosión bajo tensiones en medios marinos.

#### 1.1.b. Influencia del medio corrosivo

Un aspecto característico de la corrosión bajo tensiones en aceros de alta resistencia, es que este fenómeno es producido por una gran variedad de condiciones ambientales.

Phelps y Mears (46) realizaron ensayos con acero inoxidable de alta resistencia 12 Mo V para determinar si otros aniones, además del ión cloruro, producen corrosión bajo tensiones. Encontraron que una serie de aniones, tales como el fluoruro, bromuro, ioduro, nitrato, sulfato, sulfito, tiosulfato, clorato, fosfato y acetato, producen este tipo de fenómeno. Además, encontraron que varios aniones producen ruptura en tiempos más cortos que el correspondiente al ión cloruro.

Bhatt y Phelps (1) realizaron experiencias utilizando el mismo acero y una solución acuosa de cloruro de sodio al 3% y a la cual se le varió el pH desde 1 hasta 13. Encontraron que el tiempo de fractura se incrementó gradualmente y que la velocidad de corrosión decreció a medida que el pH se incrementó de 3 hasta 11. A valores de pH superiores a 11 no se produjo corrosión bajo tensiones y la velocidad de corrosión fué despreciable. Cuando las probetas se polarizaron anódicamente, la ruptura se produjo a los pH de 1; 6,5 y 12,5.

Utilizando aceros martensíticos envejecibles (maraging) Leckie (47) y Green y Haney (48) encontraron un mínimo en el tiempo de fractura a valores de pH comprendidos entre 10 y 12.



En la revisión del tema, Phelps (39) menciona que Green y Haney también encontraron un mínimo en el tiempo de ruptura de los aceros AISI 4340 y H-11 a valores de pH comprendidos entre 11 y 12.

Taniguchi y Troiano (49) trabajando con probetas prefisuradas de acero AISI 4340 en medios acuosos y orgánicos, encontraron que este acero es muy susceptible a la corrosión bajo tensiones en agua destilada y en soluciones acuosas de cloruro de sodio al 2 y 4%, mientras que mostraba una susceptibilidad menor con alcohol etílico y acetona. Atribuyeron el fenómeno a la fragilización por hidrógeno.

En estudios realizados en aceros inoxidables martensíticos endurecibles (50) encontró que el comportamiento en diferentes medios varía con la dureza del acero. En una atmósfera marina severa, la ruptura se produce para una dureza no menor de 40 Rockwell C, mientras que en una atmósfera industrial el fenómeno se produce para una dureza no menor de 45 Rockwell C.

Phelps y Loginow (35) encontraron una notable reducción en el tiempo de fractura de estos aceros de alta resistencia en una atmósfera marina, con respecto de una atmósfera semi-industrial.

Kennedy y Whittaker (14) en una revisión del tema mencionan que Rubin realizó ensayos con un acero martensítico envejecible (maraging) con 18% de níquel y 5% de cromo en presencia de una solución acuosa de cloruro de sodio al 3% con distintos valores de pH utilizando probetas entalladas. Encontró que por debajo de pH = 5, el tiempo de ruptura decrece con la disminución del pH, mientras que por encima de pH = 9, se incrementa. En el rango de pH intermedio, entre 5 y 9, parecería que el pH no influye en el tiempo de ruptura.

Sandoz (51) trabajando con aceros tipo AISI 4340, no encontró diferencias en el comportamiento a la corrosión bajo tensiones utilizando agua de mar o solución acuosa de cloruro de sodio al 3,5%.

La presencia de sulfuro de hidrógeno en el medio corrosivo es muy pernicioso desde el punto de vista de la corrosión bajo tensiones en aceros de alta resistencia (52, 53) aunque este compuesto no es un constituyente normal del agua de mar, puede ser producido por bacterias reductoras del ión sulfato bajo condiciones anaeróbicas. Estas condiciones pueden darse en las partes enterradas de estructuras fijas o desplazadas cerca de la costa marina.

Estos aceros de alta resistencia también son susceptibles a un lento crecimiento de fisuras en medios gaseosos conteniendo vapor de agua. Varios investigadores (44, 54, 55) encontraron que el agua y el vapor de agua inducen el crecimiento de fisuras en probetas prefisuradas de aceros de alta resistencia, sometidas a una tensión inferior al límite de fluencia. Hanna y col. (44) también encontraron que tanto el aire como el argón húmedos eran efectivos para promover el crecimiento de fisuras en probetas prefisuradas de acero AISI 4340. Este investigador atribuye la fisuración observada a la fragilización por el hidrógeno absorbido en la red cristalina.

proveniente de un proceso de corrosión superficial.

Resumiendo lo ya visto, se observa que el fenómeno de corrosión bajo tensiones en aceros de alta resistencia, se produce en una amplia variedad de medios líquidos o gaseosos, tanto orgánicos como inorgánicos con distintas composiciones a valores variables de pH.

### 1.1. Efecto del hidrógeno

McBreen (56) postuló que la cantidad de hidrógeno que entra en un metal en contacto con un electrolito, depende de la cobertura superficial, de la energía de adsorción del hidrógeno adsorbido al metal y de la energía de la etapa de desorción que conduce al desprendimiento de hidrógeno.

Aunque investigaciones previas demostraron que el hidrógeno a alta presión puede tener un efecto fragilizante en aceros de alta resistencia (57, 58), sólo recientemente Hancock y Johnson (59) pudieron demostrar que el gas hidrógeno a presión atmosférica es capaz de producir fragilización de aceros martensíticos de alta resistencia. Estos investigadores consideraron que el hidrógeno absorbido es el origen de la fragilización y que esta absorción está localizada en el fondo de la fisura.

H.H. Johnson y col. (60) encontraron que pequeñas concentraciones de hidrógeno en el acero (menores que 1 p.p.m.) eran suficientes para producir la fragilización de probetas prefisuradas de acero AISI 4340 sometidas a una tensión del orden del 10% del límite de fluencia.

Tetelman (61) postuló que en un acero cargado electrolíticamente con hidrógeno, el exceso del mismo precipita en forma molecular en las inclusiones o en los carburos, provocando la iniciación de microfisuras. La presión del gas en estos defectos produciría el crecimiento de los mismos, ya sea por deformación plástica o por clivaje, dependiendo esto de la tenacidad intrínseca del acero en sí, y a la forma geométrica de la partícula del defecto nucleante. Por lo tanto, existirán pequeñas fisuras o cavidades en un acero cargado con hidrógeno. Cuando se aplica una tensión mecánica a este sistema, las microfisuras o cavidades se unen dando una microfisura.

Una prueba de este mecanismo la dieron Troiano y col. (62, 65) los que efectuaron mediciones de resistencia eléctrica en función del tiempo para el acero AISI 4340 cargado con hidrógeno y tensionado estáticamente. Encontraron que inmediatamente luego de la aplicación de la tensión mecánica se incrementa la resistencia eléctrica; este incremento se produce en forma discontinua (escalones) y este hecho estaría relacionado al período de incubación de la fisura y a su propagación.

Además puntualizaron que aunque la deformación elástica y plástica contribuyen a este incremento en la resistencia eléctrica, algo de este incremento está casi ciertamente asociado a la unión de cavidades y, por lo tanto, a la formación de fisuras.

tas en las regiones de altas tensiones mecánicas triaxiales.

G. Sandoz (66) utilizó tres métodos distintos para introducir hidrógeno en el acero AISI 4340 y encontró que el tipo de fractura era independiente del método de carga de hidrógeno utilizado. También encontró que el crecimiento de la fisura puede ser intergranular a lo largo de los límites de grano austenítico o por unión de microcavidades, dependiendo ésto de la cantidad de hidrógeno presente en el acero.

#### 1.1.d. Composición del electrolito dentro de las fisuras

Smith y col. (67) utilizando acero AISI 4340 con dos tratamientos térmicos distintos y en presencia de solución acuosa de cloruro de sodio 0,6 M cuyo pH se varió entre 2 y 10, pudieron medir las condiciones electroquímicas en el fondo de las fisuras en propagación y encontraron que tales condiciones eran completamente distintas e independientes a las existentes en el seno de la solución. En esa zona, el pH y el potencial electroquímico son tales que hacen termodinámicamente inestable al agua, favoreciendo el desprendimiento de hidrógeno en el fondo de la fisura.

Brown y col. (67, 68) llegaron a resultados similares utilizando un método distinto y que consistió en congelar la solución contenida en la fisura y luego analizarla. Utilizaron una probeta entallada que se tensionó colocando una cuña a presión en la entalladura y luego se la sumergió en una solución de ClNa 3,5% (pH = 6,5). Cuando se observó el avance de la fisura en la base de la entalladura, se retiró la probeta y se la sumergió en nitrógeno líquido, congelándose rápidamente la solución contenida en la fisura y se partió mecánicamente la probeta. En las paredes de la fractura, donde quedó la solución congelada, se determinó mediante indicadores, el pH y la presencia de iones metálicos. Encontraron que, independientemente del tipo de acero utilizado, el pH en el interior de la fisura era de 3,6 - 3,8, mientras que el contenido de hierro en la solución varió de 12,4 hasta 69,4  $\mu$ gr., detectándose también los aleantes presentes en cada tipo de acero.

#### 1.1.e. Disolución de carburos

C.J. Cron y col. (69) trabajando con los aceros AISI 4340 y 1045 encontraron que se producía una disolución selectiva de los carburos, la matriz o la interfase en la microestructura del acero, al variar el pH, el potencial electroquímico y la composición del medio corrosivo. En el caso del acero AISI 1045 en presencia de ácido clorhídrico a pH = 4, observaron la disolución selectiva de los carburos a los potenciales de -0,5 y -1 V<sub>H</sub>; al potencial de -0,215 V<sub>H</sub> encontraron ataque generalizado.

Para el caso del acero AISI 4340 el comportamiento no fué tan evidente como en el caso anterior; encontraron que se producía disolución de carburos en medio ácido pero solamente con ácido nítrico a pH = 4 y a un potencial de -0,278 V<sub>H</sub>; para

l mismo medio a  $\text{pH} = 2$  y  $-0,2 V_H$ , encontraron disolución de la matriz.

#### .1.f. Influencia de la composición del acero

En la revisión del tema de corrosión bajo tensiones en aceros de alta resistencia, Kennedy y Whittaker (14) mencionan que Perry encontró en el conjunto de aceros al cromo martensítico, que solamente aquéllos que contienen molibdeno y vanadio poseen una mejor resistencia a la corrosión bajo tensiones en solución acuosa de cloruro de sodio al 3%. Los mismos autores, en la revisión ya mencionada (14), informan que Rubin examinó la influencia de la variación de la composición del acero sobre la susceptibilidad a la corrosión bajo tensiones en aceros martensíticos envejecibles (maraging) con 18% de níquel. El principal aleante que varió fue el titanio, entre 0,23 y 1%. Encontró un aumento a la susceptibilidad a la corrosión bajo tensiones con el incremento del contenido de titanio.

Dean y Copson (38) también encontraron que la susceptibilidad del acero martensítico envejecible (maraging) con 25% de níquel, se incrementa para altos contenidos de titanio y cuando están ausentes el zirconio y el boro.

Carter (70) trabajando con acero AISI 4340 al que adicionó distintas cantidades de silicio y en presencia de solución acuosa de cloruro de sodio al 3,5%, encontró que la velocidad de propagación de la fisura se retarda sensiblemente cuando el contenido de silicio en el acero es superior al 1,5%. También encontró un efecto similar reduciendo el contenido de azufre y fósforo.

Sandoz (51) investigó la influencia de una serie de aleantes sobre la resistencia a la corrosión bajo tensiones de un acero tipo AISI 4340 en agua de mar. Encontró que el carbono y el manganeso disminuyen la resistencia a la corrosión bajo tensiones de este tipo de acero y postuló que estos elementos deberían mantenerse en un nivel mínimo en la composición, compatible con las propiedades mecánicas requeridas para un acero de alta resistencia. Además verificó que los elementos aleantes cromo, molibdeno, níquel, cobalto, fósforo y azufre tienen poco efecto sobre la resistencia a la corrosión bajo tensiones para niveles de resistencia mecánica compatibles.

#### .1.g. Influencia de las tensiones mecánicas

Phelps y Loginow (35) encontraron que el tiempo de ruptura de los aceros de alta resistencia en un medio corrosivo al que son susceptibles, decrecen con el incremento de la tensión mecánica. Aunque existen algunos aceros en los que se halló una tensión límite por debajo de la cual no se produce la ruptura, la mayoría de los aceros de alta resistencia ensayados se rompieron en todos los niveles de tensión evaluados.

Davis y col. (37) al igual que Rubin (14), también examinaron el efecto de

a tensión mecánica sobre el tiempo de fractura de varios aceros y encontraron un comportamiento similar.

Phalen y Vaughan (71) estudiando la corrosión bajo tensiones del acero AISI 4340 martensítico hallaron que la tensión mecánica es un factor importante en la absorción de hidrógeno que luego fragiliza al acero. Encontraron que es necesario un nivel de tensión mínimo (alrededor del 20% del límite de fluencia) para que se produzca este fenómeno. Además hallaron que en el acero AISI 4340 ferrítico no se producía absorción de hidrógeno por aumento de las tensiones aplicadas.

### 1.1.b. Influencia del diseño de la probeta

Una de las mayores dificultades para correlacionar los datos publicados, proviene de la variedad de modelos de probetas utilizadas en el estudio de la corrosión bajo tensiones. Entre los distintos modelos podemos citar las probetas lisas, las entalladas, las prefisuradas mediante fatiga, las probetas sostenidas por un extremo, las sostenidas por los dos extremos, las probetas en forma de anillo, en forma de U, etc. (Figura 4).

Es muy importante reproducir en el laboratorio las condiciones a las cuales estará expuesto el material en uso. En muchas aplicaciones, los aceros de alta resistencia estarán expuestos a tensiones muy altas y a medios corrosivos severos.

Los ensayos con probetas lisas para el estudio de la corrosión bajo tensiones nos miden el tiempo requerido para dos procesos diferentes: iniciación y propagación de la fisura.

Brown y sus col. (4, 72, 73) sostuvieron que la etapa de iniciación de la fisura es "irrelevante y altamente variable" pues involucra el tiempo necesario para el desarrollo de uno o varios pits de una profundidad y agudeza adecuada para iniciar el proceso de corrosión bajo tensiones. Sugirieron que este período de espera para el desarrollo de pits de geometría conveniente, puede evitarse incorporando a la probeta un intensificador de tensiones mecánicas como podría ser una fisura obtenida por fatiga. Mediante este procedimiento no solo se acorta el tiempo del ensayo, sino que puede describirse en forma cuantitativa, mediante ecuaciones de la mecánica de fractura, el estado de tensiones en la fisura para la iniciación del fenómeno.

No obstante, Kennedy y Whittaker (14) postularon que si se utilizan probetas prefisuradas se eliminará la etapa importante de iniciación de la fisura, que puede representar una porción considerable de la vida total del acero.

Mediante probetas de aceros de alta resistencia fisuradas por fatiga, se obtuvo una considerable cantidad de datos experimentales (4, 39, 72, 73). En su revisión del tema, Phelps (39) informó que Beachen y Brown trabajando con probetas

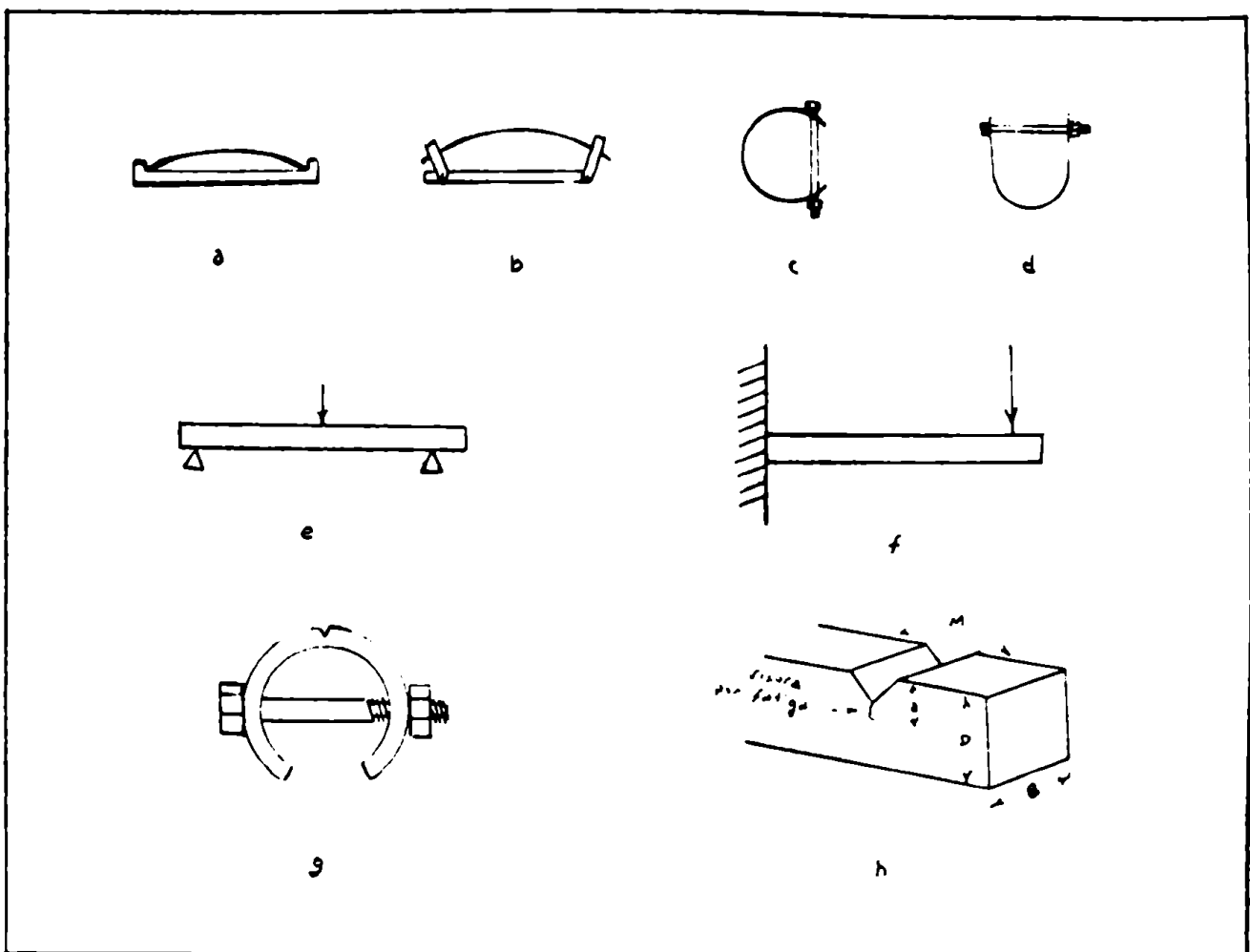


Fig. 4: Diseño de algunos modelos de probetas utilizados en ensayos de corrosión bajo tensiones

refisuradas de acero AISI 4340 revenido a 2050V y expuestas a una sola solución acuosa de cloruro de sodio al 3,5%, encontraron que el medio corrosivo induce una lenta propagación de la fisura para factores de intensidad de tensión bien por debajo de aquél requerido para la fractura en aire ( $K_{IC}$ ). A medida que la fisura se propaga, la intensidad de tensión en el fondo de la fisura se incrementa gradualmente hasta que alcanza el valor requerido para que se produzca una fractura rápida en aire; en ese momento la probeta se rompe.

Brown y Beachen (73) demostraron experimentalmente que la intensidad de tensiones para que se produzca esta fractura rápida en el acero AISI 4340, es la misma bajo condiciones de corrosión bajo tensiones en solución acuosa de cloruro de sodio al 3,5% que en el aire. Parecería que el medio no afecta la tenacidad del acero inherente a la fractura rápida.

#### 1.1. Influencia de la polarización electroquímica

Un cierto número de investigadores intentaron distinguir entre las dos causas de fractura en aceros de alta resistencia (corrosión bajo tensiones y fragilización por hidrógeno), utilizando la técnica de observar la variación de los tiempos de fractura producidos por cambios en la polarización electroquímica de las probetas sumergidas en el medio corrosivo.

Phelps y Mears (46) describieron la base electroquímica de este método, de la siguiente manera: "si se asume que el fenómeno de corrosión es electroquímico de naturaleza anódica, la aplicación de una corriente catódica reducirá la velocidad de corrosión. Si la corriente catódica aplicada es lo suficientemente alta, la corrosión puede detenerse completamente. Por lo tanto, si el fenómeno de corrosión bajo tensiones es producido por un proceso anódico, aplicando una corriente catódica adecuada aumentará el tiempo de fractura. Inversamente, la aplicación de una corriente anódica, aumentará la velocidad de corrosión".

"Por otra parte, si el hidrógeno generado por la corrosión general es la causa de la corrosión bajo tensiones, la aplicación de una corriente catódica generará más hidrógeno y acortará el tiempo de fractura. Mediante la aplicación de una corriente anódica se generaría menos hidrógeno y se prolongaría el tiempo de fractura".

A continuación se describirán brevemente algunos de los trabajos realizados utilizando el método de polarización para estudiar los mecanismos de fractura.

Uhlig (74) en 1950 utilizó por primera vez este método. Trabajando con un acero inoxidable martensítico con 13% de cromo y con una dureza de 47 Rockwell C, encontró que el tiempo de fractura se reducía sensiblemente para altas densidades de corriente catódica. Además realizó otras experiencias con ácido sulfúrico diluido que contenía fósforo disuelto en sulfuro de carbono (para facilitar la entrada de hidrógeno en el acero), y encontró que la ruptura se producía con o sin aplicación de

la corriente de polarización catódica. Uhiig concluyó que la corrosión bajo tensiones en los aceros inoxidable martensíticos de alta resistencia se debe a un mecanismo de fragilización por hidrógeno.

Phelps, en su revisión (39), menciona que Brown encontró que el tiempo de fractura del acero inoxidable AISI tipo 410, se acortaba con la aplicación de una corriente anódica y se prolongaba notablemente con la aplicación de una pequeña corriente catódica. Este comportamiento es característico de la corrosión a lo largo de una zona anódica activa en el metal. Para altas densidades de corriente catódica también observó cortos tiempos de fractura, lo que indicaría fragilización por hidrógeno (75).

Bhatt y Phelps (1, 2) encontraron para el acero inoxidable martensítico de muy alta resistencia 12 Cr Mo V, con 12% de cromo además de molibdeno y vanadio, en soluciones salinas neutras, que el tiempo de ruptura se acortaba aplicando corrientes anódicas y se prolongaba con pequeñas corrientes catódicas. Para grandes densidades de corrientes catódicas se abreviaba el tiempo de fractura. Nuevamente este comportamiento indicaría en el primer caso un proceso de corrosión a lo largo de una zona anódica activa y en el segundo, un proceso de fragilización por hidrógeno. Encontraron el mismo tipo de comportamiento para soluciones salinas a pH = 1. Para pH = 12,5 encontraron el mismo esquema anterior, excepto que no se producía fractura si no se aplicaba una corriente o con bajas densidades de corriente catódica. Este comportamiento lo atribuyeron a la aparición del fenómeno de pasividad del metal. Además estos autores encontraron que sus resultados pueden ser interpretados en términos del diagrama de equilibrio potencial - pH para el hierro.

Truman (76) trabajando con aceros inoxidables martensíticos con 13% de cromo llegó a la conclusión que, cuando estos aceros son revenidos a temperaturas superiores a 450°C el mecanismo de fractura es predominantemente uno de corrosión a través de una zona anódicamente activa, mientras que para revenidos a esa temperatura o a temperaturas más bajas, el mecanismo sería el de fragilización por hidrógeno. Además concluyó que este último mecanismo prevalece aún en rupturas inducidas por una polarización anódica en solución neutra de cloruro de sodio al 3%. Sostuvo que en el interior de los pits, la solución tiene un pH bajo, lo cual genera desprendimiento de hidrógeno cerca de la región de tensiones triaxiales en el fondo de la fisura, provocando una fragilización localizada.

Hughes (77) utilizando el acero aleado BS 970: EN 25 (0,37% C; 2,4% Ni; 0,7% Cr; 0,5% Mo) con un límite de fluencia de 140 Kgr/mm<sup>2</sup>, encontró que es susceptible tanto a la corrosión bajo tensiones como a la fragilización por hidrógeno, en presencia de una solución acuosa de cloruro de sodio al 3% neutra o ácida (0,1 N H Cl), dependiendo esto del potencial aplicado.

Wilde (78) trabajando con acero inoxidable martensítico 12% de cromo, en solución de cloruro de sodio al 3% pudo medir la permeabilidad al hidrógeno de este acero. Encontró que el hidrógeno se absorbía en el metal tanto al potencial de corrosión, como por polarización anódica o catódica. También observó que aumentaba



absorción de hidrógeno si se incrementaba el ataque por picado, adicionando al medio ferricianuro de potasio.

Toy (79) estudió el efecto de las distintas variables sobre las curvas de polarización del acero AISI 4340 en solución acuosa de cloruro de sodio al 3%. Encontró que las curvas de polarización realizadas en presencia de oxígeno están desplazadas hacia potenciales más positivos con respecto de aquéllas obtenidas en soluciones deaireadas y que se producía un corrimiento de las curvas en la dirección opuesta al aumentar el pH. Además, utilizando la misma solución salina pero a un pH = 1,5, encontró que las curvas también se desplazan en la dirección más positiva al aumentar la temperatura de revenido del acero; también se produjo un corrimiento en el mismo sentido al aumentar la tensión mecánica aplicada por encima del límite de proporcionalidad.

#### 1. j. Morfología de la ruptura

En la gran mayoría de los casos de corrosión bajo tensiones en aceros de muy alta resistencia y en medios no contaminados con ácido sulfhídrico, se encuentra corrosión intergranular a lo largo de los límites de grano austeníticos. Phelps Loginow (35), Davis (36) y Dean y Copson (38) encontraron que la ruptura fué predominantemente intergranular.

Davis (37) encontró ruptura mixta, inter y transgranular en los aceros AISI 4340 M y 4330 M, pero halló solamente ruptura intergranular en aceros semi-austeníticos endurecibles por precipitación. En su revisión, Phelps (39) menciona que trabajando con este último tipo de acero, Tiner encontró que la ruptura avanzaba a lo largo de los límites de grano austenítico y, también, a lo largo de los límites de grano de ferrita delta.

Phelps en su revisión (39) menciona que Setterlund trabajando con aceros austeníticos envejecibles encontró que las fisuras producidas en medios acuosos, en atmósferas naturales variadas, eran intergranulares y ramificadas.

La fractografía electrónica resultó ser un medio poderoso para el examen de superficies fracturadas por corrosión bajo tensiones. En la revisión ya vista (39), se menciona que Phillips describió en detalle las diferencias en la apariencia de la fractura, entre la corrosión bajo tensiones y la fragilización por hidrógeno en el acero AISI 4340.

En el caso de la corrosión bajo tensiones, las superficies de fractura se caracterizan por ser intergranulares nucleadas en la superficie, con fracturas secundarias pronunciadas o grietas profundas. Las superficies de fractura obtenidas en el caso de fragilización por hidrógeno también se caracterizan por ser intergranulares, pero a diferencia del caso anterior, la nucleación ocurre debajo de la superficie. En las superficies correspondiente a los límites de grano se observa una formación parcial de hoyuelos (dimples).

Dahlberg y Brooks (80) estudiaron mediante el microscopio electrónico de barrido (scanning electron microscope) la superficie de probetas de acero AISI 4340 revenidas en presencia de solución acuosa de cloruro de sodio al 3,5% y encontraron que la fractura es intergranular con respecto de los límites de grano austenítico. También encontraron, mediante análisis de rayos X, que no había enriquecimiento de aleantes e impurezas en esos límites de grano austenítico.

En su revisión, Phelps (39) menciona un trabajo de Sullivan quien señaló que la fragilización por hidrógeno puede ser tanto transgranular como intergranular.

Davis (36) encontró que la superficie rota del acero AISI 4340 obtenida por corrosión bajo tensiones, es casi idéntica a la obtenida por fragilización por hidrógeno; la única diferencia que notó es que en el primer caso había pequeños pits profundos. Además, en una probeta de ese mismo acero pero rota en aire, observó la ausencia de los hoyuelos característicos (dimples) de la fractura dúctil.

Logan (10) tampoco encontró diferencias entre los dos tipos de fractura (corrosión bajo tensiones y fragilización por hidrógeno) para aceros de alta resistencia en soluciones acuosas de cloruro de sodio.

#### 1.3. Influencia de la microestructura en la iniciación de la fisura

En la revisión ya mencionada (39) se afirma que Fontana realizó estudios sobre las etapas iniciales en la corrosión bajo tensiones del acero inoxidable AISI tipo 403 expuesto a una solución 1:1 de ácido clorhídrico en agua conteniendo 1% de óxido de selenio. Encontró que las fisuras se iniciaban en pits, que a su vez se originaban en las inclusiones de sulfuro de manganeso.

El examen metalográfico demostró que la temperatura de revenido tiene un efecto pronunciado en la morfología de los pits. Para temperaturas de revenido comprendidas entre 315 y 540°C los pits formados en probetas tensionadas, eran de fondo agudamente entallado; en estas condiciones, el acero es susceptible a la corrosión bajo tensiones. Estos pits se propagaron en dirección normal a la tensión aplicada y, gradualmente, se transformaron en fisuras intergranulares a través de los límites de grano orientados favorablemente.

Para temperaturas de revenido comprendidas entre 565 y 595°C los pits eran de fondo relativamente liso y redondeado; en estas condiciones el acero fue resistente a la corrosión bajo tensiones.

Mediante inmersión alternada en solución de cloruro de sodio al 3,5%, Davis (36) encontró que los pits sirven como núcleo para la corrosión bajo tensiones en los aceros AISI 4330 M y 4340 y que generalmente, los pits se producen en las inclusiones no metálicas.

Tiner y Gilpin (81) estudiaron el comportamiento del acero AISI 4340 en so-

ción acuosa al 3% de cloruro de sodio y encontraron que los pits, que luego originan fisuras, se formaban prácticamente siempre en las zonas de inclusiones. También encontraron que, aunque las fisuras no se observan en la superficie metálica en las primeras etapas del proceso, se hallan a unos  $10 \mu$  por debajo de la superficie. Luego estas fisuras se extienden a la superficie y tienen, en general, una profundidad de no más de  $50 \mu$ .

Además, ensayando este acero con un revenido que permitía obtener un límite de fluencia de  $175 \text{ Kgr/mm}^2$  en presencia de una solución acuosa de cloruro de sodio al 3% acidificada a  $\text{pH} = 1,5$  y saturada con oxígeno, encontraron que del tiempo total de espera para la fractura, 15 minutos, el tiempo necesario para el período de incubación de la fisura fué de 14 minutos. También encontraron que este período de incubación se incrementa hasta 300 horas al aumentar el pH desde 5 hasta 6,5.

El crecimiento de los pits durante este período de incubación fué seguido mediante análisis metalográfico y fractográfico por estos autores, encontrando que los pits crecen mediante un ataque químico lento a lo largo de los límites de grano martensíticos. Luego que el pit alcanzó una profundidad suficiente, se produce una propagación rápida pero estable de la fisura.

#### 1.1. Influencia de la microestructura en la propagación de la fisura

Lillys y Nehrenberg (82) estudiando el comportamiento de varios aceros oxidables martensíticos frente a soluciones de cloruro de sodio al 5% y de ácido sulfúrico 0,1 N con 3 mg/litro de arsénico, encontraron que la tendencia a la corrosión bajo tensiones se minimizó cuando en la estructura del acero hay presente de 5 a un 10% de ferrita delta. Observaron que las fisuras tienden a rodear la ferrita delta, lo que interfiere en la propagación de las mismas.

Estos investigadores no encontraron una asociación clara entre los cambios estructurales por revenido y la forma de la ruptura. Por último, plantearon el interrogante si la susceptibilidad a la ruptura intergranular es el resultado de tensiones localizadas asociadas a la formación de un carburo de cromo coherente, o al empobrecimiento de cromo en las zonas adyacentes a los límites de grano austeníticos.

Tiner y Gilpin (81) efectuaron observaciones interesantes sobre los aspectos microestructurales de la propagación de fisuras en acero AISI 4340 expuesto a una solución acuosa de cloruro de sodio al 3%, a la que adicionaron tritio para estudiar la microsegregación de hidrógeno durante el proceso de corrosión bajo tensiones. Utilizaron réplicas de carbono y una emulsión sensible para detectar la localización de tritio en la superficie fracturada. No hallaron tritio en la zona inicial de ruptura intergranular, ni en la final, de ruptura rápida. El tritio se concentró en bandas en la región de crecimiento estable de la fisura, en las áreas de cuasi-estancamiento; ésto indicaría que el hidrógeno interviene en la formación de dichas áreas.

Estos investigadores también realizaron experiencias con láminas delgadas de acero AISI 4340 sumergidas en solución acuosa de cloruro de sodio al 3% acidificada a pH = 1,5. Mediante observación microscópica por transmisión de electrones, se encontró que las áreas adyacentes a los precipitados de carburo epsilon ( $\text{Fe}_{2,4}\text{C}$ ) eran atacadas preferencialmente. Este ataque se atribuyó a microtensiones y/o empobrecimiento de elementos aleantes en el área adyacente al carburo. Basándose en estos resultados, estos investigadores concluyeron que la susceptibilidad a la corrosión bajo tensiones en aceros aleados martensíticos, está relacionada a la presencia de carburo epsilon en la microestructura.

Este punto de vista parece que no tiene una aplicabilidad general, pues Phelps y Loginow (35) encontraron que los aceros inoxidables USS AIRSTEEL X 200 12 Mo V revenidos a 485 y 540°C y no revenidos, en presencia de una atmósfera marina, eran susceptibles a la corrosión bajo tensiones. En estas condiciones de tratamiento térmico podría esperarse que la microestructura tuviese muy poca cantidad de carburo epsilon.

## 2. Métodos de protección

Para tratar de solucionar el problema de la corrosión bajo tensiones se puede actuar modificando algunos de los siguientes parámetros que controlan el fenómeno: composición y tratamiento térmico del acero, tensiones mecánicas (internas o externas), medio corrosivo y tratamientos superficiales.

Con respecto de la composición del acero, mencionaremos el trabajo de Carter (70), quien al aumentar el contenido de silicio en el acero AISI 4340 logró disminuir la velocidad de propagación de las fisuras. También, por reducción del contenido de azufre y fósforo encontró un comportamiento similar.

Es bien conocido el hecho de que una alta temperatura de revenido elimina la susceptibilidad a la fragilización por hidrógeno en los aceros en general (14, 83). Un tratamiento térmico de esta índole, además de reducir las tensiones internas de la martensita, provoca una transformación parcial de la misma, obteniéndose una fina dispersión de cementita en una matriz de ferrita. Bolton y Shreir (84) encontraron que esta estructura absorbe hidrógeno en mucho mayor grado que la martensita, pero es menos sensitiva al mismo. Además, no está claro si el hidrógeno se introduce en el metal en forma de protón o como átomo, pero es evidente que las especies que entran en el metal, serán adsorbidas en la superficie del mismo en concentraciones razonablemente altas.

De todas formas, el revenido del acero a alta temperatura reduce considerablemente su resistencia mecánica lo que hace indeseable este tratamiento para usos a que están destinados estos aceros (alta relación resistencia/peso).

Shank y col. (85) informaron que una descarburización superficial en el acero

0,1 (de alrededor de 0,1 mm de profundidad) evita la propagación de fisuras superficiales.

En la revisión del tema, Kennedy y Whittaker (14) mencionan que Suss estudió la influencia de los distintos acabados superficiales sobre la susceptibilidad a la corrosión bajo tensiones del acero inoxidable AISI 410 en agua de alta pureza, y encontró que el granallado (shot peening) con pequeñas esferas de acero elimina las tensiones superficiales de tracción, transformándolas en tensiones de compresión lo que disminuye la susceptibilidad de este acero a la corrosión bajo tensiones.

Davis (36) también notó una mejoría en la resistencia a la corrosión bajo tensiones en los aceros 4340 y 4330 M granallados. También observó que el arenado (sand blasting) y el trabajado superficial (face-milling) producen mejoras en la resistencia a este fenómeno mientras que el amolado (grinding), el maquinado químico (chemical milling) y el electro-pulido aumentan la susceptibilidad a la corrosión bajo tensiones.

Tirman y col. (86) estudiaron el efecto de la adición de derivados de antraquinona en la corrosión bajo tensiones del acero AISI 4340 en solución acuosa 0,6 M cloruro de sodio a pH = 1,5. Encontraron que los derivados polihidroxilados de raquinona adsorbidos en la superficie del acero, incrementaban su resistencia a la corrosión bajo tensiones.

Phelps y Loginow (35) observaron la influencia de los distintos tipos de recubrimiento para evitar o retardar el fenómeno de corrosión bajo tensiones en acero inoxidable 12 Mo V y en un acero para matrices utilizadas en trabajado en caliente del tipo inoxidable endurecible por precipitación, expuestos a dos tipos de atmósferas corrosivas distintas. Encontraron que el aluminio aplicado después de la austenitización del acero, otorgaba resistencia a la corrosión bajo tensiones para algunos aceros en atmósfera marina durante todo el período de prueba (420 días). Para las mismas condiciones de ensayo encontraron que también los recubrimientos por electrodeposición de níquel-cadmio, níquel, aluminio aplicado antes de la austenitización del acero, el cromato de zinc y el dibutil titanato de zinc, retardaban la corrosión bajo tensiones. En una atmósfera menos agresiva encontraron que no se produjo fractura durante los 420 días del ensayo, para los siguientes recubrimientos: electrodeposición de zinc, aluminio aplicado después de la austenitización, el dibutil titanato de zinc y un tipo de cera preventiva del óxido. Además, observaron que los recubrimientos que eran efectivos para retardar la corrosión bajo tensiones, eran anódicos con respecto del acero, a excepción del níquel, mientras que aquellos que no lo protegían, eran catódicos.

Con respecto a los recubrimientos protectores con cadmio, es de hacer notar que Fager y Spurr (87) encontraron que produce fragilización en los aceros austeníticos AISI 4340 y 4340 M. Estos investigadores llegaron a la conclusión de que el fenómeno se debía a la difusión de cadmio en el acero más que a la fragilización por hidrógeno debida al proceso de electrodeposición.

Logan (88) encontró que el cromato reduce seriamente la resistencia y ductilidad del acero AISI 4130.

En la revisión efectuada por Kennedy y Whittaker (14) estos autores mencionan que Rubin y Setterlund estudiaron el efecto de tres sistemas de recubrimientos protectores distintos para aceros de alta resistencia. Los aceros estudiados fueron el H-11 y el acero martensítico envejecible (maraging) con 18% de níquel en solución acuosa de cloruro de sodio al 3%. Los recubrimientos empleados fueron:

- ) Un recubrimiento de poliuretano que forma una densa barrera entre el metal y el medio.
- ) Un recubrimiento inorgánico de zinc que otorga protección catódica al metal base.
- ) Un recubrimiento inhibidor epoxi que protege al metal, tanto por la acción inhibidora de un compuesto a base de cromato, como por la formación de una barrera entre el medio y el metal.

Encontraron que este último recubrimiento protegió a ambos aceros contra el fenómeno de corrosión bajo tensiones, mientras que el poliuretano fué menos efectivo en la protección del acero H-11 que con el acero martensítico envejecible. Por otra parte, el recubrimiento inorgánico de zinc fué mucho más efectivo en la protección del acero H-11, pero a un nivel inferior que el logrado con el poliuretano, para este mismo acero.

Es de hacer notar el efecto pernicioso de la presencia de azufre en los tratamientos superficiales del acero AISI 4340. Tirman y col. (89) encontraron que este acero tratado previamente con soluciones de azufre, aumentaba notablemente su susceptibilidad a la corrosión bajo tensiones en soluciones acuosas de cloruro de sodio 0,6 M.

Resumiendo, los métodos de protección más adecuados para este tipo de aceros parecen ser: el granallado, la descarburización superficial, los recubrimientos con aluminio, níquel, cromato de zinc, dibutil-titanato de zinc, la resina epoxi y el poliuretano.

## CAPITULO II

## METODO EXPERIMENTAL Y RESULTADOS

1. Tratamiento térmico

Se utilizó hierro de alta pureza, 99,997%, en forma de alambre de 1 mm de diámetro producido por L. Light & Co., Inglaterra y Acero AISI 4340 en forma de barras de sección rectangular 110 x 40 mm, con la composición dada en la Tabla I.

Una parte del hierro puro se utilizó sin ningún tratamiento térmico, mientras que el resto se recoció a 950°C durante 30 minutos en atmósfera de argón, previo desengrasado con tetracloruro de carbono.

Las probetas utilizadas para determinar las curvas de polarización se prepararon de la siguiente forma: las barras de acero se cortaron en forma de láminas de unos 2 mm de espesor en la dirección transversal al sentido de laminación y de estas láminas, a su vez, se cortaron piezas de 6 x 2 x 40 mm las que, previo desengrasado con tetracloruro de carbono, se decaparon con la siguiente solución (90) a temperatura ambiente durante 10 minutos:

Acido clorhídrico concentrado	5 cm <sup>3</sup>
Acido pícrico	1 gr
Alcohol etílico 96°	100 cm <sup>3</sup>

A continuación se homogeneizaron a 1200°C durante 2 horas y se dejó enfriar en el horno; el material así tratado se austenitizó durante 15 minutos a 830°C y se templó en aceite. Parte de las probetas fueron usadas en esas condiciones, en tanto que el resto fué revenido calentándolas durante 2 horas a una temperatura dada y volviendo a temprar en aceite. Las temperaturas de revenido elegidas fueron: 50, 250, 350, 450, 550 y 650°C. Todos los tratamientos térmicos se efectuaron en ampollas de cuarzo con atmósfera de argón.

Las probetas de acero AISI 4340 utilizadas en los ensayos de corrosión bajo tensiones también se cortaron en el sentido transversal de laminación y se homogeneizaron y austenitizaron en la forma ya vista, previo desengrasado con tetracloruro de carbono. Luego se revinieron a tres temperaturas distintas 150, 350 y 500°C. Los límites de fluencia y dureza medidos sobre este material se observan en la Tabla II.

Aleante	%
C	0,40
Si	0,22
Ni	1,78
Cr	0,92
Mn	0,84
Mo	0,35

Tabla I: Composición del acero AISI 4340 utilizado



Temperat. de Revenido	Limite de Fluencia	Dureza
°C	Kg/Cm <sup>2</sup>	°Rw C
150	162	55
350	141	47
550	109	40

Tabla II: Límites de fluencia y durezas correspondientes a tres de los tratamientos térmicos del acero AISI 4340 ensayados

Con el fin de determinar posteriormente la forma de fractura por corrosión o tensiones, se intentó revelar los límites de grano austenítico de este acero. Sobre la base de métodos ya publicados (91, 92) se encontró que el siguiente reactivo era el más conveniente:

Alkil sulfato de sodio 22%	64 grs
Agua destilada	940 grs
Acido pícrico	c.s. hasta saturación

Utilizando distintas variantes se logró optimizar el método de aplicación del reactivo para los revenidos correspondientes a 150, 250 y 350°C. Para temperaturas superiores de revenido no se obtuvo una buena definición de los límites de grano austeníticos o directamente no aparecieron.

La Figura 5 muestra un ejemplo de límites de grano austenítico revelados por este método. También se observa la presencia de inclusiones.

En la Figura 6 se muestra una estructura martensítica revenida típica. Además también se observa la presencia de inclusiones de forma alargada.

Mediante el uso de la microsonda electrónica se verificó que estas inclusiones presentes en el acero AISI 4340, estaban compuestas por sulfuro de manganeso. En las Figuras 7-a y 7-b se observan las imágenes electrónicas del azufre y manganeso correspondientes a una inclusión en este acero.

## 2. Tratamiento superficial. Pulido

El pulido mecánico de las probetas a utilizar en los ensayos electroquímicos de curvas de polarización se efectuó desbastando una de las caras de las mismas con papel de lija malla 600, y luego se pulió con disco de paño y alúmina No. 2. A uno de los extremos de la probeta se le soldó un alambre de cobre para la conexión eléctrica con el potencióstato y, finalmente, se armó la probeta para el ensayo fijándola al extremo de un tubo de vidrio Pirex de 6 mm. de diámetro mediante resina epoxi (poxiglas), y haciendo pasar el alambre de cobre por el interior del mismo. También se utilizó la misma resina para cubrir los bordes y superficies no pulidas de la probeta. El curado de la resina se efectuó a 70°C durante 2 horas.

Las probetas de hierro puro se desbastaron con papel de lija malla 600, se montaron en un tubo de vidrio Pirex, de la misma forma que en el caso anterior, se engrasaron con tetracloruro de carbono e, inmediatamente antes de efectuar la terminación electroquímica, se decaparon durante 2 minutos a temperatura ambiente con ácido nítrico al 30% (V/V) y se lavaron con agua destilada. En ambos tipos

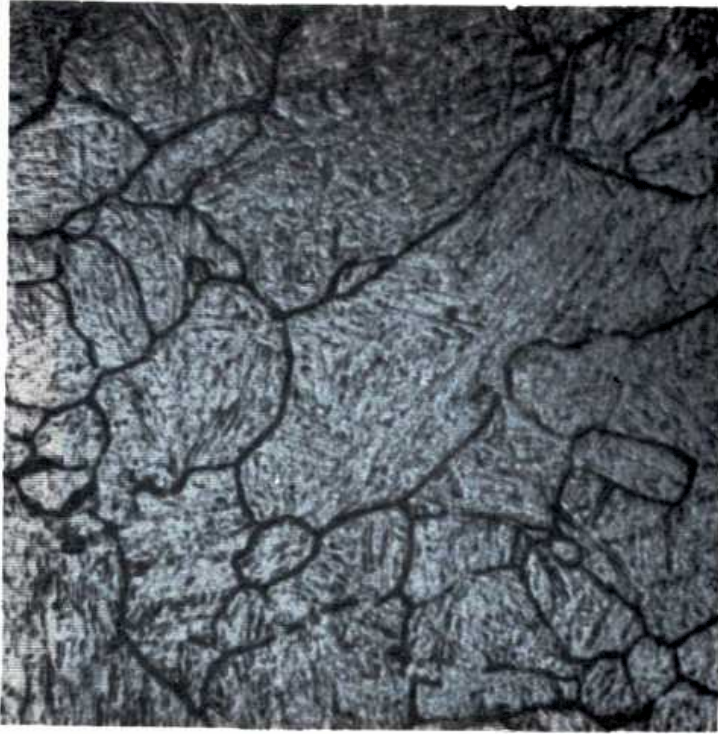


Fig. 5: Límites de grano austenítico en acero AISI 4340 austenitizado y revenido a 150°C (600 x)



Fig. 6: Microestructura martensítica en el acero AISI 4340 austenitizado y revenido a 250°C (600 x)

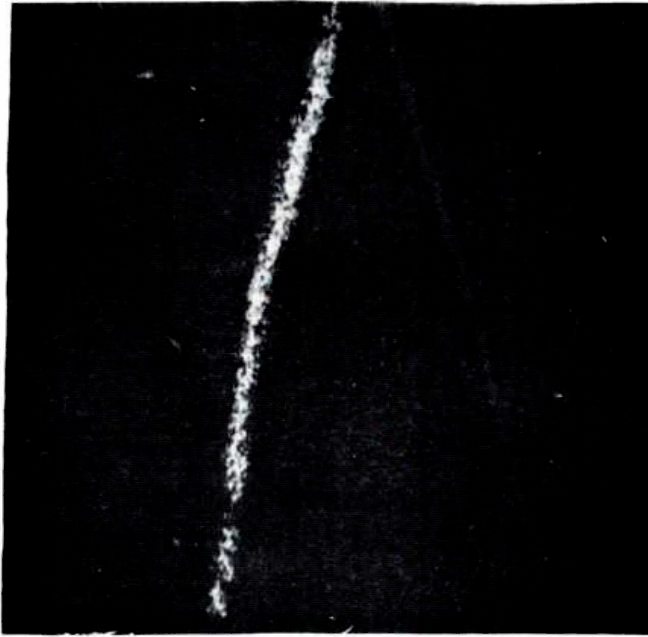


Fig. 7-a: Imagen electrónica del azufre obtenida en una inclusión del acero AISI 4340 mediante microsonda electrónica (100 x 100 micrones)



Fig. 7-b: Idem 7-a; imagen electrónica del manganeso (100 x 100 micrones)

de probetas, la superficie expuesta fué de  $1,5 \text{ cm}^2$ .

Las probetas para el ensayo de corrosión bajo tensiones se desbastaron hasta papel de lija malla 600 y se pulieron electroquímicamente para eliminar el óxido en las zonas no accesibles al pulido mecánico. La solución de pulido electroquímico utilizada tuvo la siguiente composición:

Acido perclórico	10%
Butil cellosolve	90%

Se pulió durante 2 minutos a unos  $100^\circ\text{C}$  utilizando un voltaje de 8-10 voltios y  $0,1 \text{ Amp/cm}^2$  de densidad de corriente.

Finalmente, estas probetas se montaron en las barras de tensión, entre las mordazas de la máquina para corrosión bajo tensiones, se cubrieron con resina epoxi las zonas de sostén de las probetas y luego se curó la resina en la forma explicada. El área expuesta fué de alrededor de  $0,7 \text{ cm}^2$ .

### 3. Técnicas potencioestáticas e intencioestáticas

Se utilizó una celda de vidrio Pirex, con paredes dobles para permitir la circulación de agua a temperatura constante. El contraelectrodo empleado fué de platino y los potenciales electroquímicos se midieron con un electrodo de calomel saturado, a través de un capilar de Luggin. Todos los valores de potencial fueron convertidos a la escala normal de hidrógeno. Las mediciones se efectuaron a  $25^\circ\text{C}$ , en solución acuosa de cloruro de sodio  $0,5 \text{ N}$  a pH cercano a 7, salvo algunas mediciones realizadas con agua de mar artificial preparada según Lyman y Fleming (93).

Antes de iniciar las mediciones de la curva de polarización potencioestática, se deairea la solución contenida en la celda durante dos horas, con nitrógeno  $9,99\%$  prepurificado según el método de Gilroy y Mayne (94), mientras se termosetiza la solución. Luego se introduce la probeta esperándose hasta que alcance un potencial de corrosión estable; logrado ésto, se reducen catódicamente los óxidos superficiales haciendo circular una corriente catódica constante de  $50 \mu \text{ Amp/cm}^2$  durante 15 minutos debiéndose alcanzar el potencial de electrodo correspondiente al sistema hierro-solución para ese valor de pH. Desconectada la fuente de corriente constante, se espera nuevamente a que se estabilice el potencial, y se inician las mediciones.

El hecho que el trazado de las curvas de polarización se realicen en ausencia de oxígeno, se debe a que la curva de reducción catódica del mismo se superpone a la curva anódica de oxidación del hierro para este sistema e impide registrar las zonas activa y pasiva. Debido a ésto, tal como se verá más adelante, el potencial

corrosión del hierro en solución aireada de cloruro de sodio 0,5 N, coincide con potencial de picado.

Se utilizó un potenciostato Tacussel modelo PRT 20-2X y las curvas de polarización se determinaron esperando en cada potencial hasta que el registro de corriente mostrara variaciones despreciables. Se hicieron mediciones en escalones de 20 mV, y el tiempo de espera en cada potencial varió entre 15 y 140 minutos. Todas las curvas se determinaron por duplicado o triplicado hasta obtener buena reproducibilidad.

Los ensayos intensiostáticos se efectuaron utilizando el mismo equipo, pero intercalando una resistencia de 5000 Ohms entre la probeta y el potenciostato, conectando además, la derivación correspondiente al electrodo de referencia, entre la probeta y la resistencia. Para una diferencia de potencial de 1000 mV por la carga circulará una corriente de 0,2 mA.

La reducción catódica inicial del óxido se efectuó mediante una fuente de corriente constante tipo: Kepco modelo 25-0,2.

En las figuras 8 y 9 se observan el equipo potenciostático y la celda utilizadas en la determinación de las curvas de polarización.

Para poder efectuar los ensayos de corrosión bajo tensiones, se diseñó un equipo de tensiones a carga constante (Figura 10) que permite llegar a cargas de hasta 3000 Kg., una celda de tensiones construida en "lucite" con cierres de goma de silicona (Figura 11) y las probetas utilizadas fueron del tipo indicado en la Figura 12.

Los ensayos de corrosión bajo tensiones se efectuaron a temperatura ambiente en solución acuosa de cloruro de sodio 0,5 N aireado, bajo una carga comprendida entre el 50 y el 60% del límite de fluencia. Mediante el potenciostato, se aplicó un potencial de electrodo determinado y se midió el tiempo de fractura. El tiempo máximo de espera durante estos ensayos fué de 100 horas.

Debido al tipo de probetas utilizadas, este tiempo de fractura incluye el tiempo de nucleación más el de propagación de la fisura.

#### 4. Mediciones electroquímicas en hierro de alta pureza

La Figura 13 muestra un ejemplo típico de curva de polarización para el hierro de alta pureza (99,997%) recocido, en solución acuosa de cloruro de sodio 0,5 N a pH cercano a 7, deaireada.

En esta curva se observan tres zonas. La primera, comprendida entre +0,45 y -0,37 V<sub>H</sub> podría llamarse, dentro de la terminología corriente, "zona activa". Nagayama y Cohen (95) también encontraron que el hierro puro, en solución



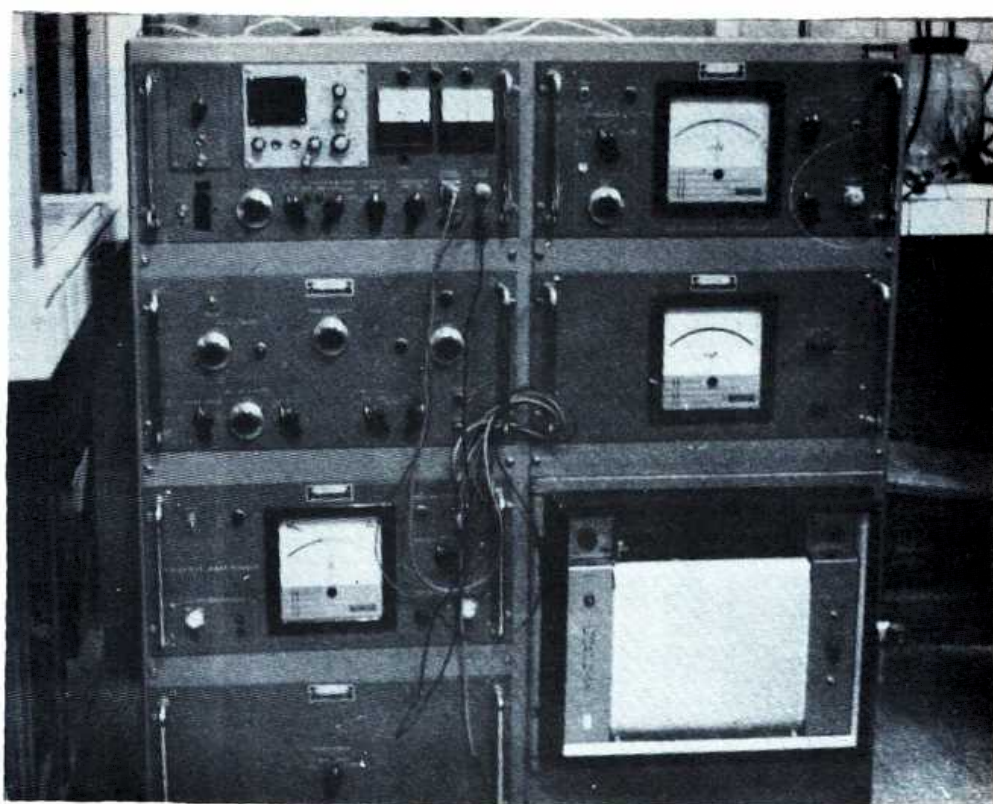


Fig. 8: Equipo potencioestático utilizado en el presente trabajo

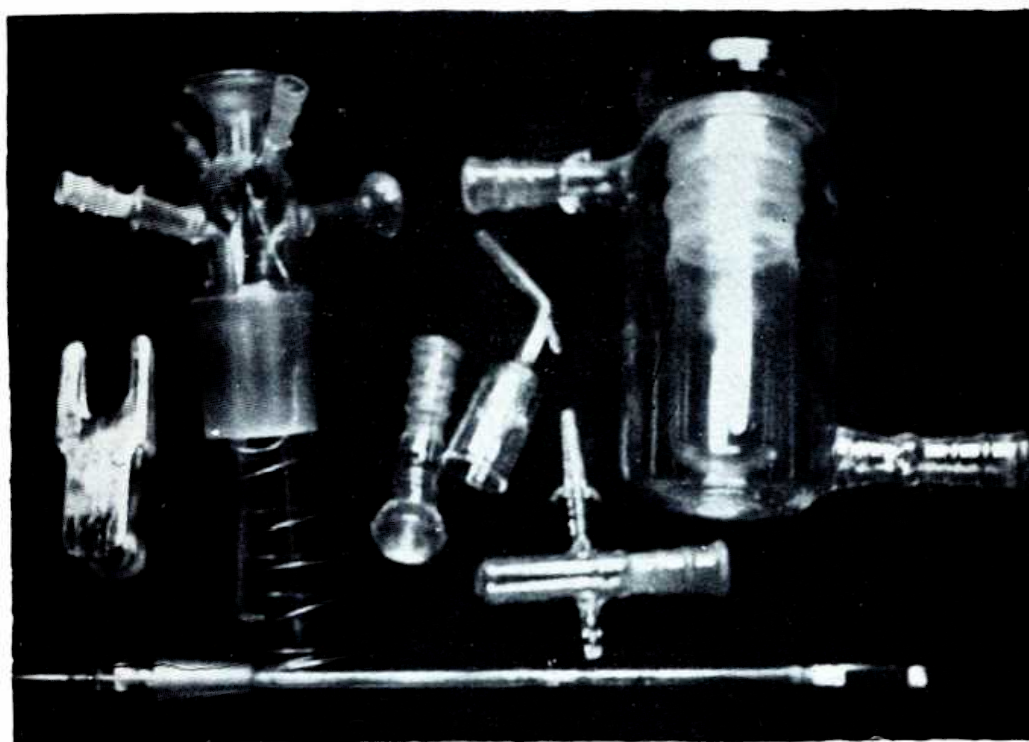


Fig. 9: Celda de polarización para experiencias a temperatura constante y en ausencia de oxígeno



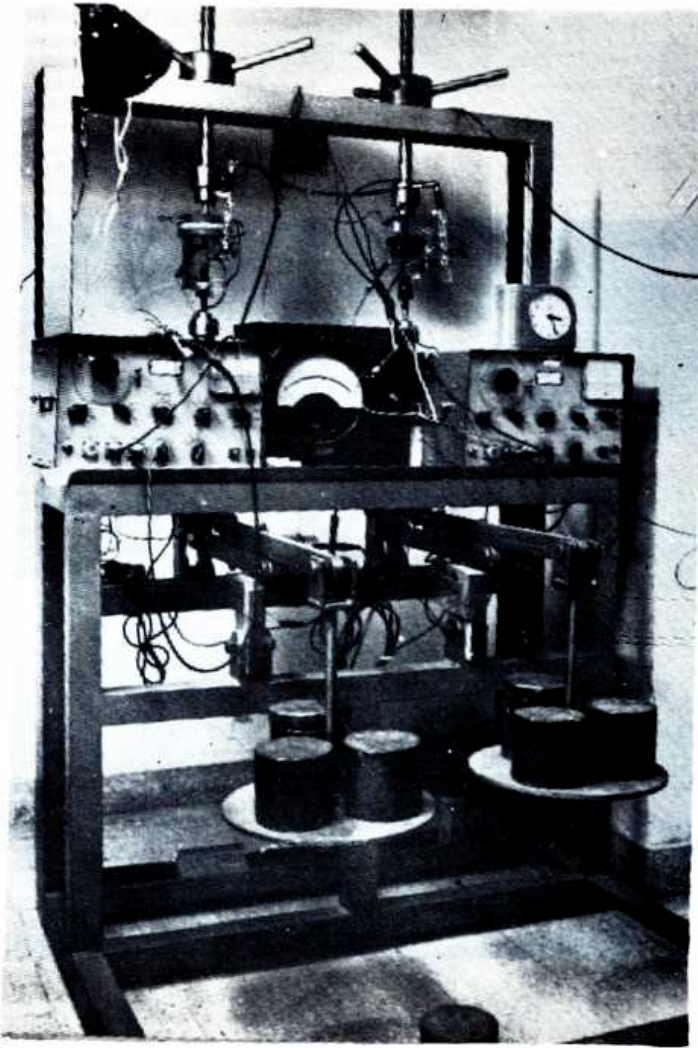


Fig. 10: Equipo de tensiones a carga constante

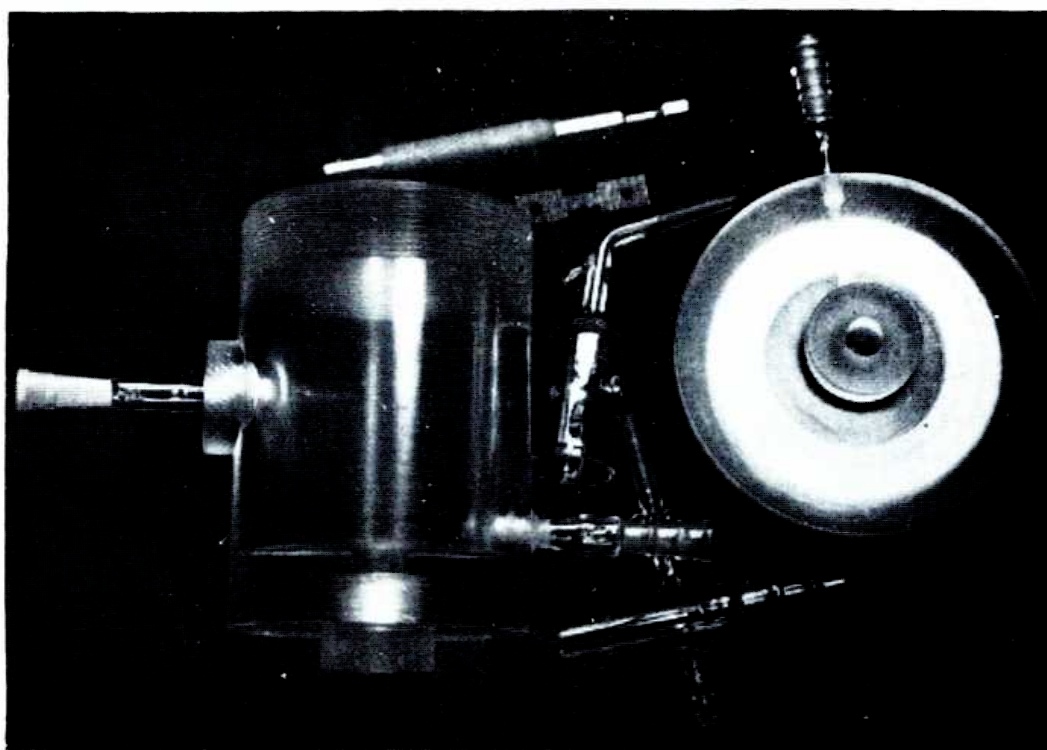


Fig. 11: Celda de polarización para experiencias a carga constante



Fig. 12: Probeta de acero AISI 4340 para experiencias a carga constante (2,25 x)

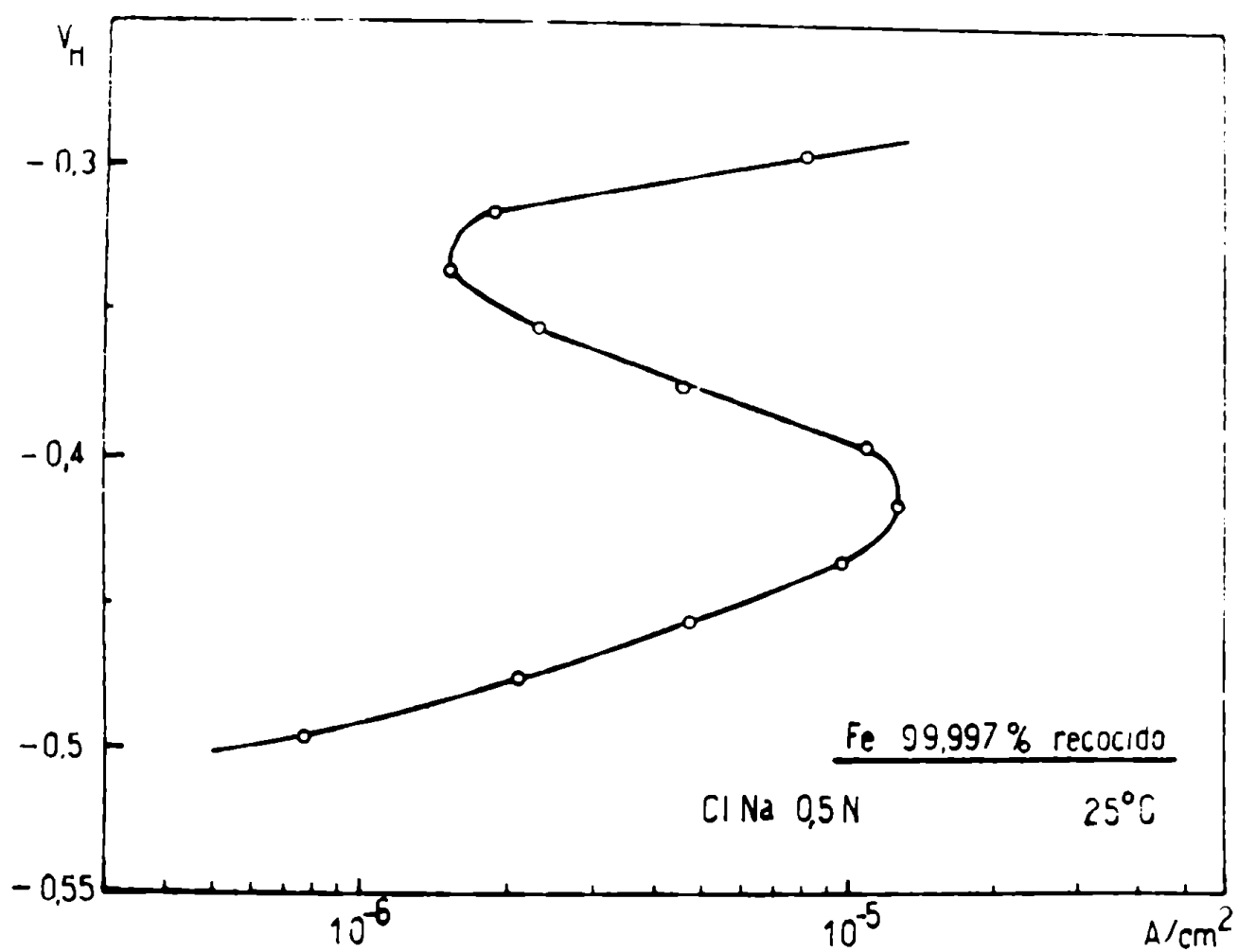


Fig. 13: Curva de polarización potencioestática anódica del hierro 99,997% recocido, en solución de cloruro de sodio 0,5 N, 25°C, deaireada

es neutras de borato-ácido bórico, presenta este comportamiento en dicho rango de potenciales.

Aumentando el potencial aparece una disminución en la corriente, presentándose lo que llamaremos zona pasiva. Dicha zona también aparece en el trabajo de Nagayama y Cohen, sólo que en solución de cloruro de sodio, la zona pasiva hallada es mucho más estrecha.

Por encima de  $-0,32 V_H$  se observa un gran aumento en la corriente, y el metal deja de ser pasivo, apareciendo el fenómeno de picado.

Se repitió esta misma experiencia con el mismo hierro de alta pureza, pero sin recocer y no se encontraron diferencias en su comportamiento electroquímico.

Utilizando hierro de alta pureza recocido, se trazaron las curvas de polarización anódicas y catódicas para la solución de cloruro de sodio 0,5 N y de agua de mar artificial, ambas deaireadas. En la Figura 14 se observan tales curvas y, se puede apreciar, que el comportamiento es similar.

Complementando estos resultados se efectuaron determinaciones de corriente-tiempo a potencial constante. Para ello se aplica desde el comienzo el potencial deseado, previa reducción catódica del óxido superficial, y se registra la variación de corriente, usándose en cada experiencia una probeta diferente. En todos los casos se efectuaron exposiciones de hasta 5 horas.

Las Figuras 15 y 16 muestran las curvas corriente-tiempo para este hierro de alta pureza en solución acuosa de cloruro de sodio 0,5 N a  $25 \pm 0,1^\circ C$  y pH neutro.

Se observa que para potenciales inferiores a  $-0,35 V_H$  la densidad de corriente disminuye en forma continua, indicando la formación de una película pasivante; en este caso la superficie del metal permanece brillante, sin que haya evidencias de ataque localizado. Por encima de  $-0,32 V_H$  la corriente aumenta en forma continua, observándose la aparición de pits redondos y de fondo brillante (Figura 17). El resto de la superficie del metal aparece cubierta por productos de corrosión poco adherentes.

Se determinó, mediante este tipo de curvas, que el hierro de alta pureza en estas condiciones y luego de 5 horas de exposición, se pica a un potencial de  $-0,35 V_H$  y que, aparentemente, no existiría una zona activa en la curva de polarización del hierro (Figura 13).

Con el fin de determinar la posibilidad de envejecimiento del óxido pasivante, se realizaron ensayos de ciclado de potencial entre el rango pasivo y el de picado del hierro de alta pureza (99,997%) en solución acuosa de cloruro de sodio 0,5 N a  $25 \pm 0,1^\circ C$ , pH neutro y deaireado. Primeramente se colocó la probeta a un po-

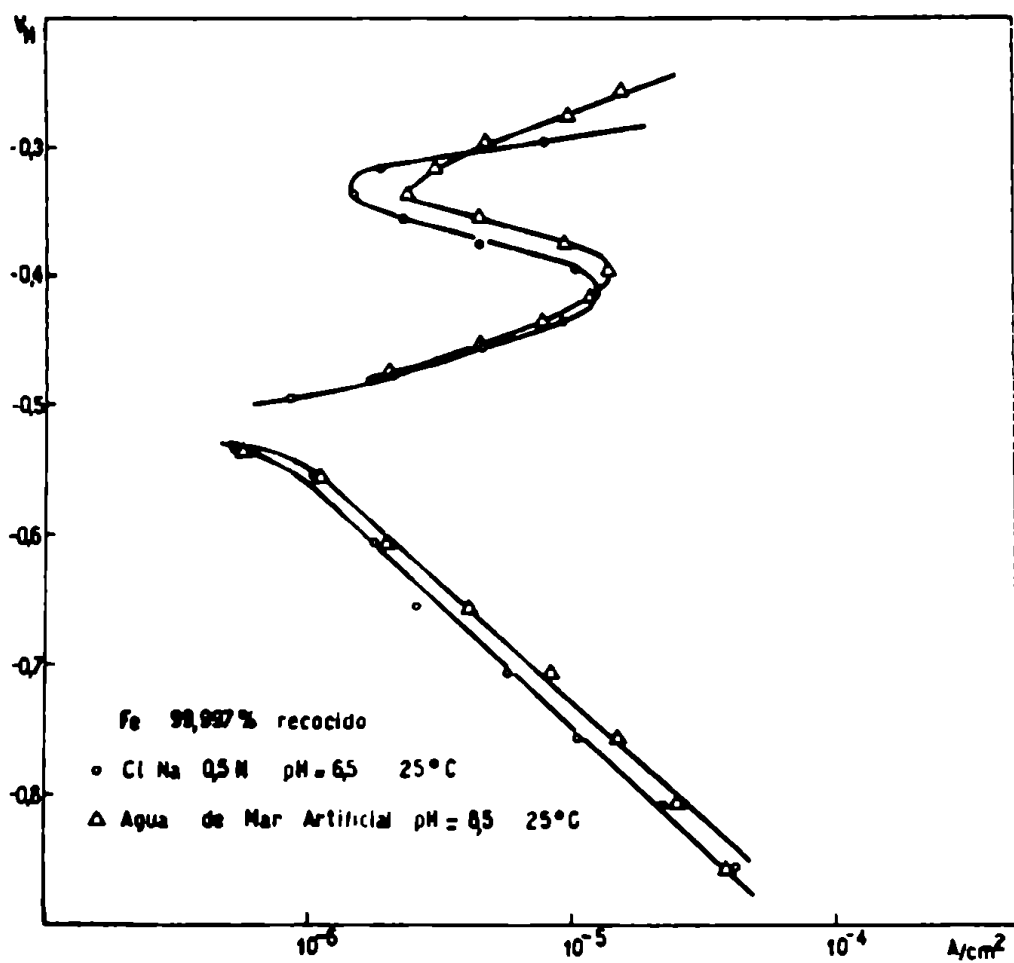


Fig. 14: Curvas de polarización potencioestáticas anódicas y catódicas del hierro 99,997% recocido en soluciones de cloruro de sodio 0,5 N y agua de mar artificial deaireadas y a 25°C

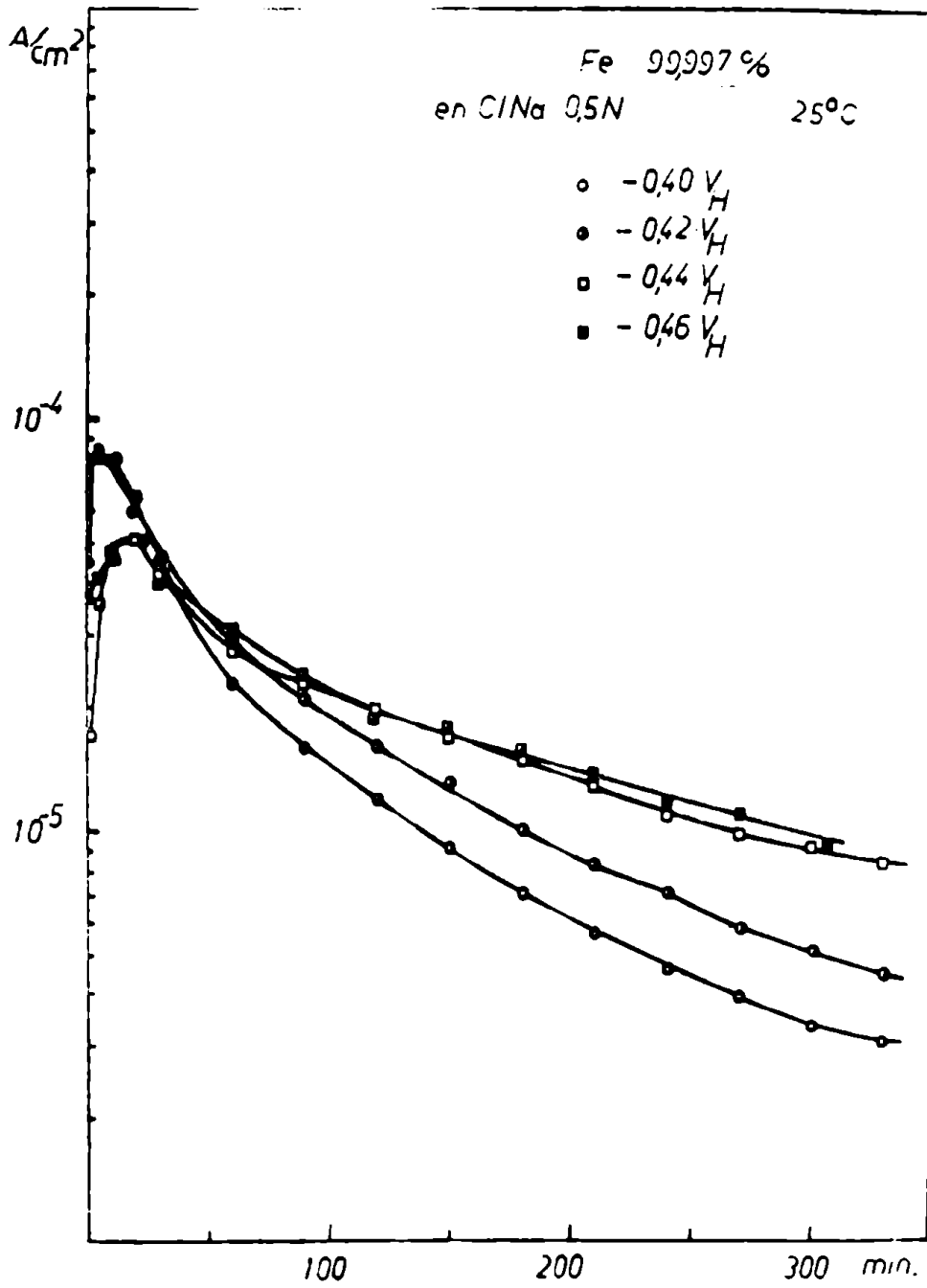


Fig. 15: Curvas corriente-tiempo a potencial constante para el hierro 99,997% en solución de cloruro de sodio 0,5 N, 25°C, deaireada

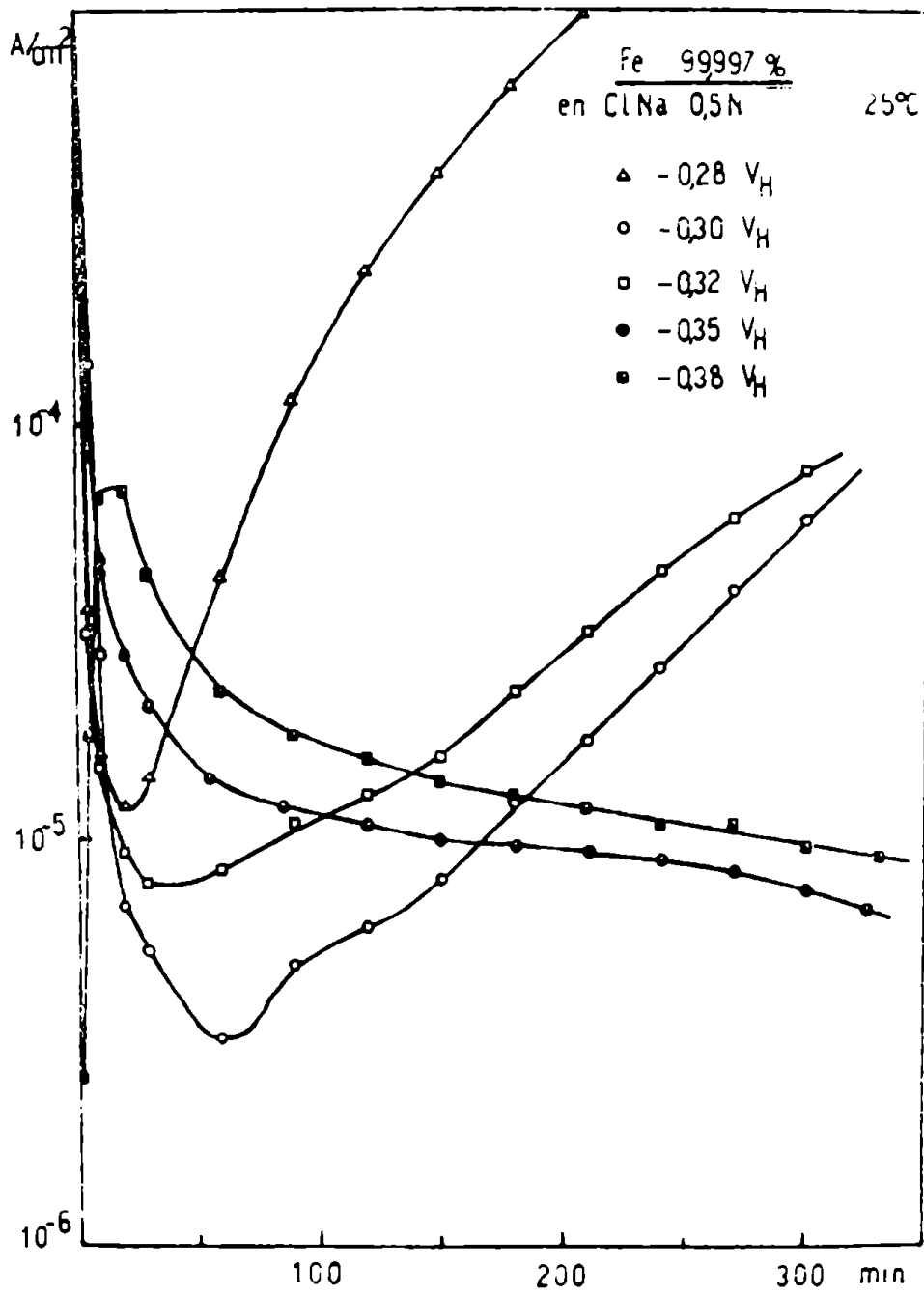


Fig. 16: Idem Fig. 15



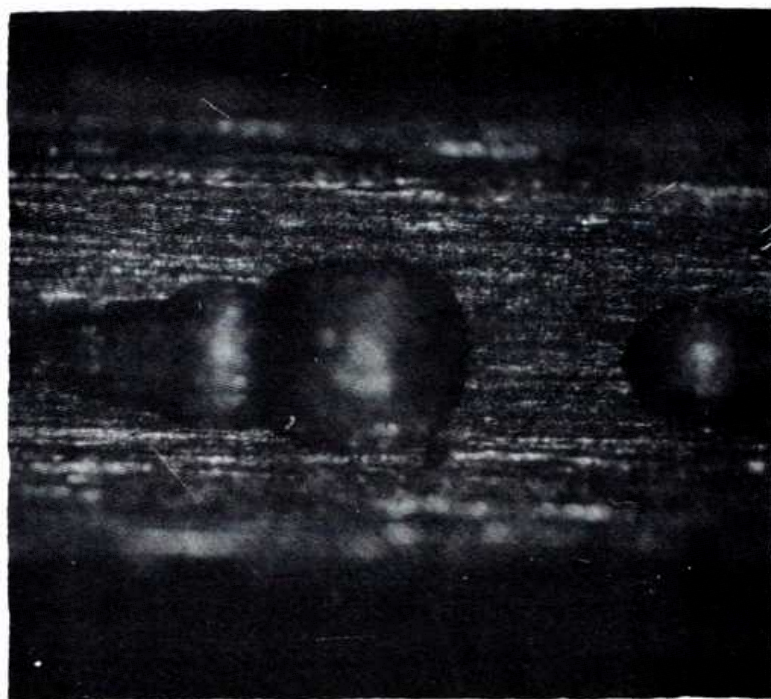


Fig. 17: Pits en hierro 99,997% expuesto durante 5 horas a un potencial de  $-0,28 V_H$  en solución de cloruro de sodio 0,5 N, 25°C, deaireada (60 x)

encial constante de  $-0,35 V_H$  (pasividad) y se registró el descenso de corriente durante dos horas. A continuación, se subió el potencial hasta  $-0,28 V_H$  (picado) produciéndose un rápido incremento en la corriente. Al cabo de una hora se volvió al potencial anterior. La forma de las curvas intensidad en función del tiempo al potencial pasivo, no difieren mayormente (Figura 18). Esto sugeriría que el picado no influye en la cinética de la repasivación y que la aparición del pitting no es afectada por una prepasivación.

Para verificar fehacientemente la existencia de una zona pasiva en el comportamiento electroquímico del sistema hierro-solución de cloruro de sodio  $0,5 N$ , se colocó la probeta al potencial de picado ( $-0,28 V_H$ ) durante 2 horas 30 minutos luego se pasó al potencial de pasividad ( $-0,38 V_H$ ) registrándose la corriente durante 24 horas más; se observó que, mientras en el potencial de picado la corriente subía constantemente, al pasarse al potencial pasivo y luego de 24 horas, ésta bajaba disminuyendo constantemente, alcanzándose las densidades de corriente correspondientes a ese potencial.

#### 5. Mediciones electroquímicas en acero AISI 4340

En las Figuras 19, 20 y 21 se observan ejemplos típicos de curvas de polarización del acero 4340 en solución acuosa de cloruro de sodio  $0,5 N$  a pH neutro a  $25 \pm 0,1^\circ C$ . Las dos primeras figuras corresponden a las curvas de polarización anódicas para los siete tratamientos térmicos, mientras que la última corresponde a las curvas de polarización catódicas pertenecientes a tres tratamientos térmicos distintos.

Tal como puede observarse en las Figuras 13, 19 y 20 el comportamiento electroquímico anódico del acero AISI 4340 y del hierro de alta pureza, en soluciones acuosas de cloruro de sodio  $0,5 N$  a pH neutro, son similares. No se notan diferencias al variar la estructura o composición del material.

En la Figura 21 se observa que las diferentes microestructuras derivadas de los distintos revenidos, no afectan la reacción de reducción catódica del ión hidrógeno.

Al igual que en el caso del hierro de alta pureza, se efectuaron determinaciones de corriente - tiempo a potencial constante. Las Figuras 22 y 23 muestran el tipo de resultados obtenidos para el acero AISI 4340 con dos tratamientos térmicos distintos, en solución acuosa de cloruro de sodio  $0,5 N$ , a pH neutro, deaireada y a  $25 \pm 0,1^\circ C$ . Se observa que al potencial de  $-0,38 V_H$  la corriente baja en forma rápida, hasta alcanzar un valor estacionario. Luego de 5 horas de exposición a ese potencial, la probeta aparece cubierta por una película transparente de óxido que presenta colores de interferencia. Se observan también algunos pits, en particular en los bordes de la probeta.

A  $-0,32 V_H$  y luego de 5 horas de ensayo, la probeta también presenta una

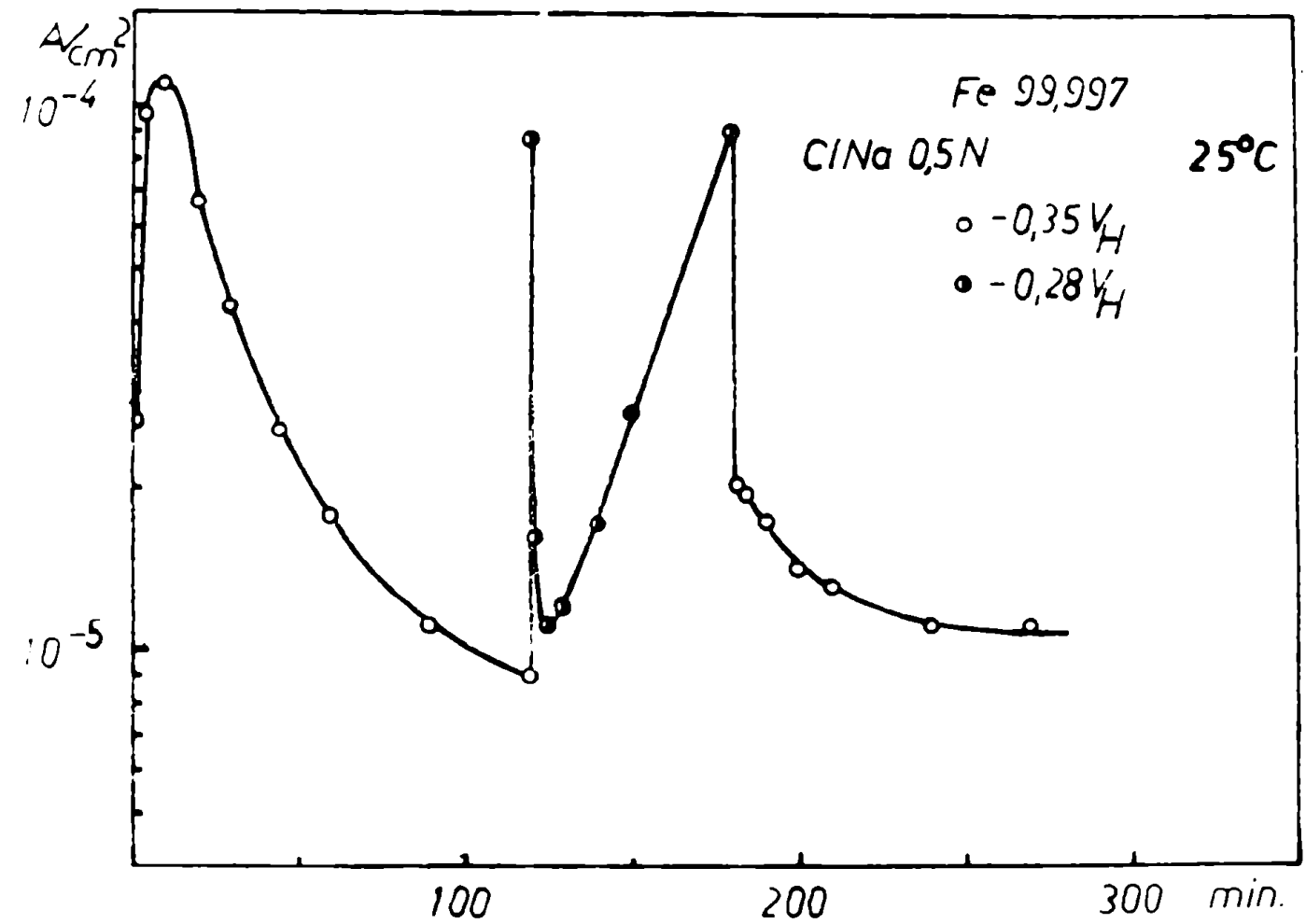


Fig. 18: Ciclado de potencial del hierro 99,997% en solución de cloruro de sodio 0,5 N, deaireada, a los potenciales correspondientes a las zonas pasiva (-0,35  $V_H$ ) y de picado (-0,28  $V_H$ )

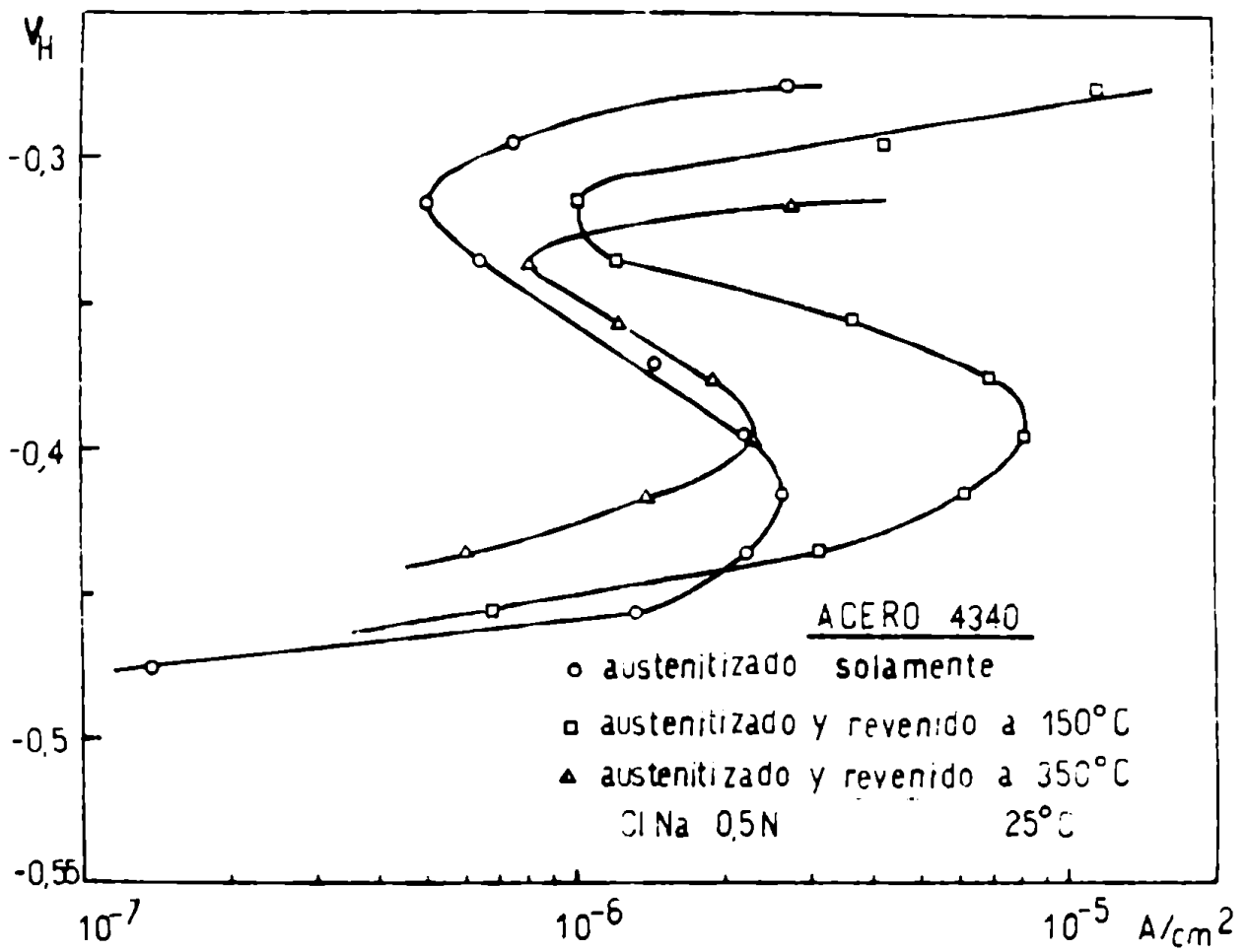


Fig. 19: Curvas de polarización potencioestáticas anódicas del acero AISI 4340 en solución de cloruro de sodio 0,5 N, 25°C, deaireada

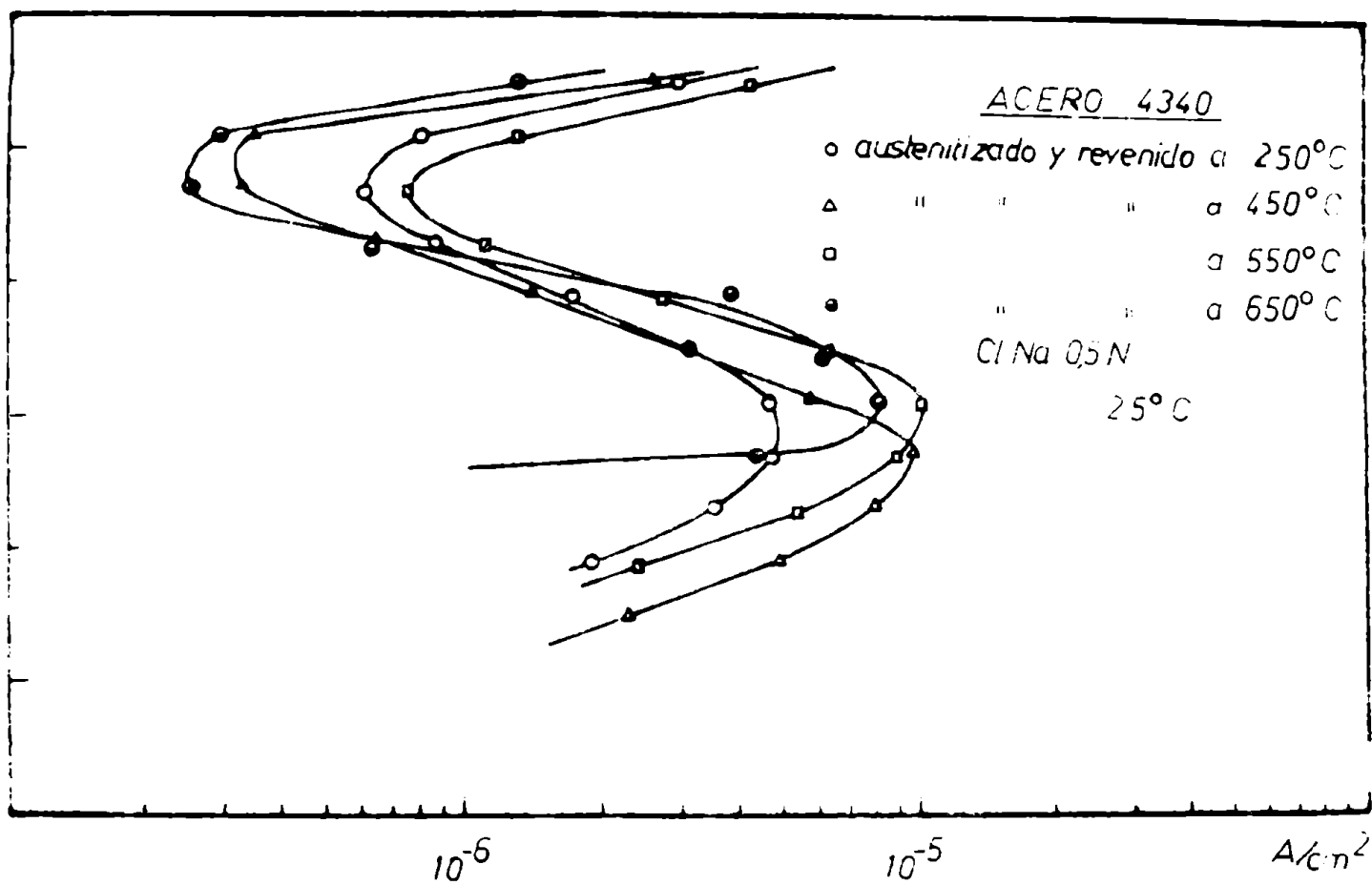


Fig. 20: Idem Fig. 19

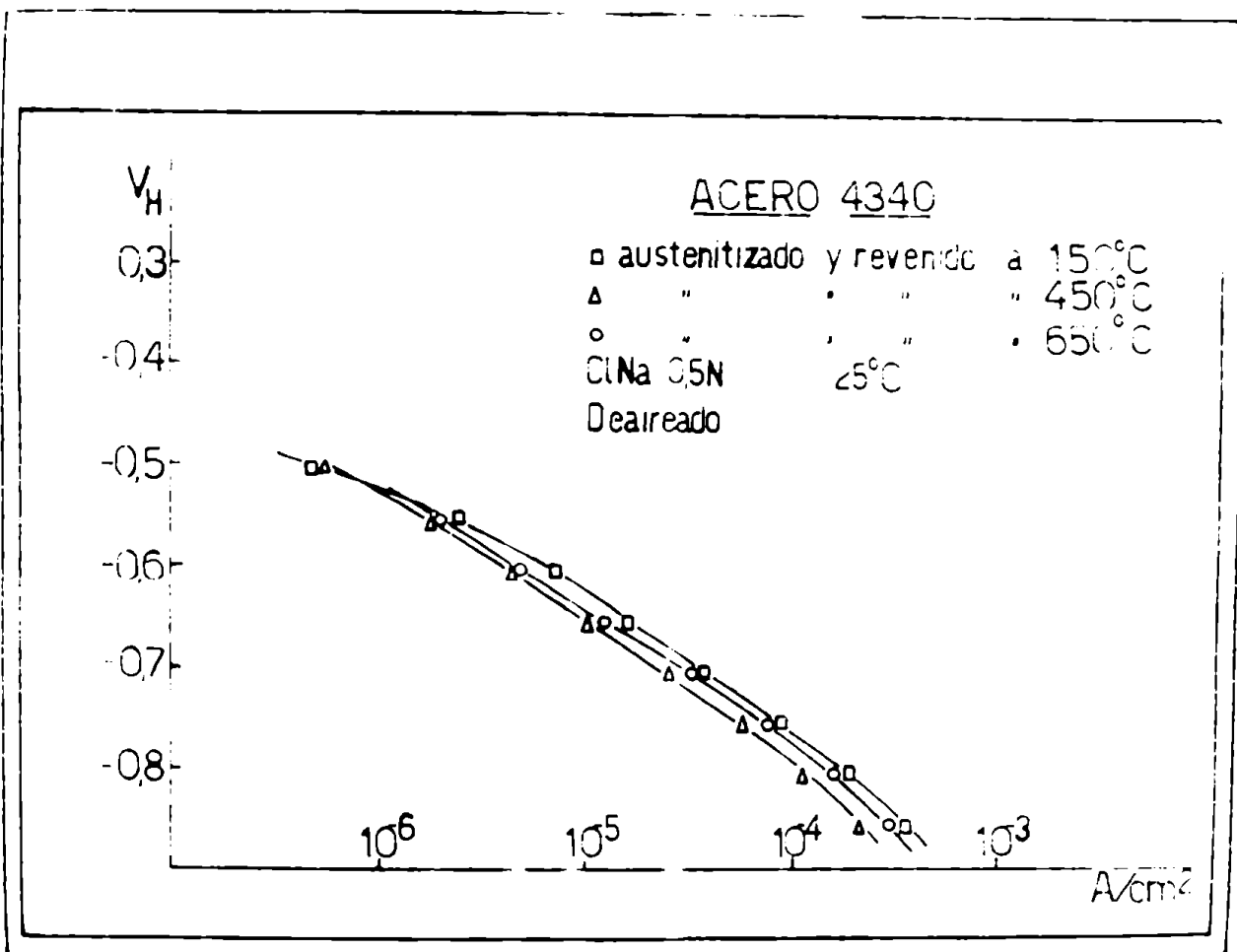


Fig. 21: Curvas de polarización potencioestáticas catódicas del acero AISI 4340 en solución de cloruro de sodio 0,5 N, 25°C, deaireada

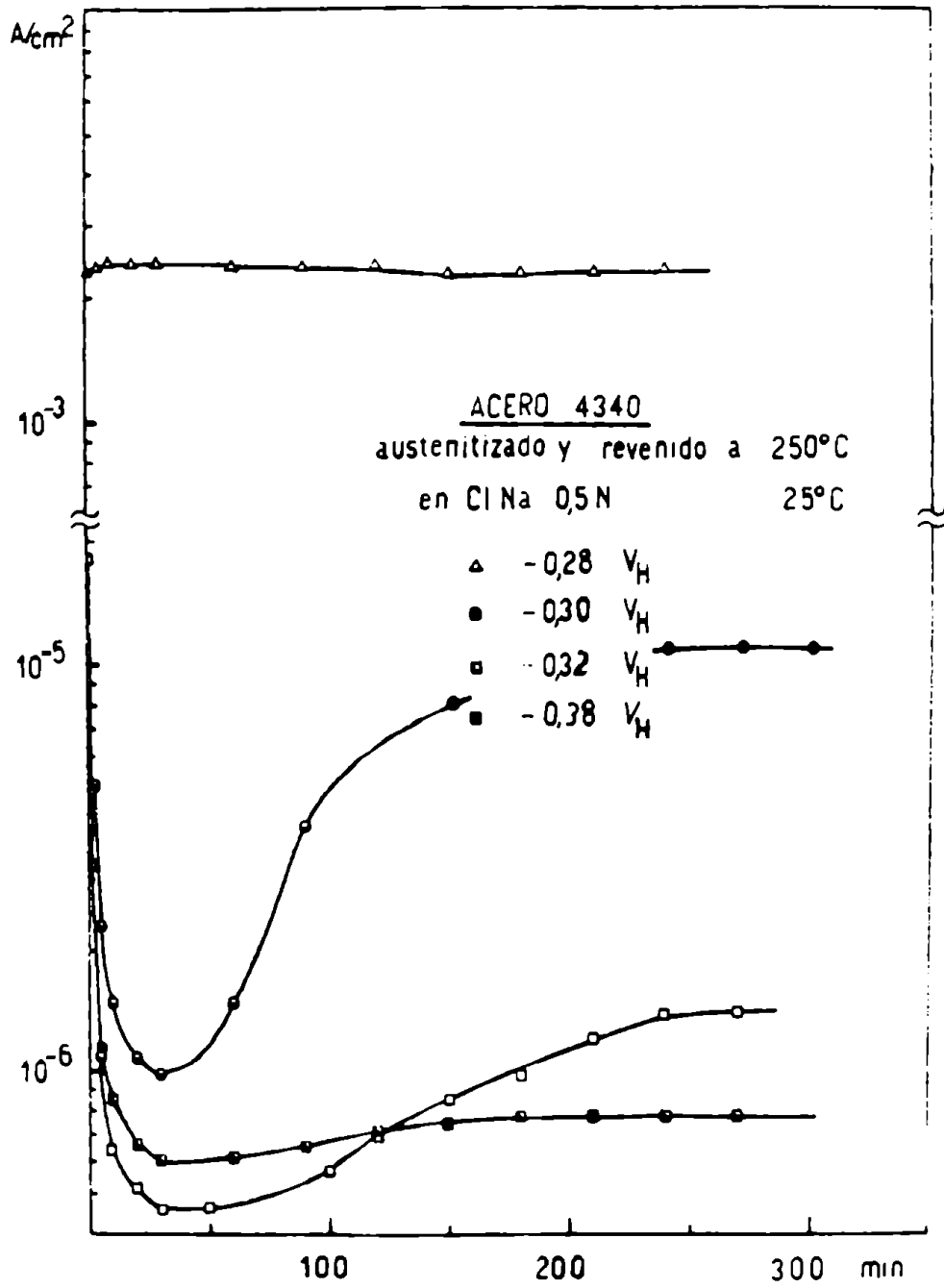


Fig. 22: Curvas corriente-tiempo a potencial constante para el acero AISI 4340 austenitizado y revenido a 250°C, en solución de cloruro de sodio 0,5 N, 25°C, deaireada

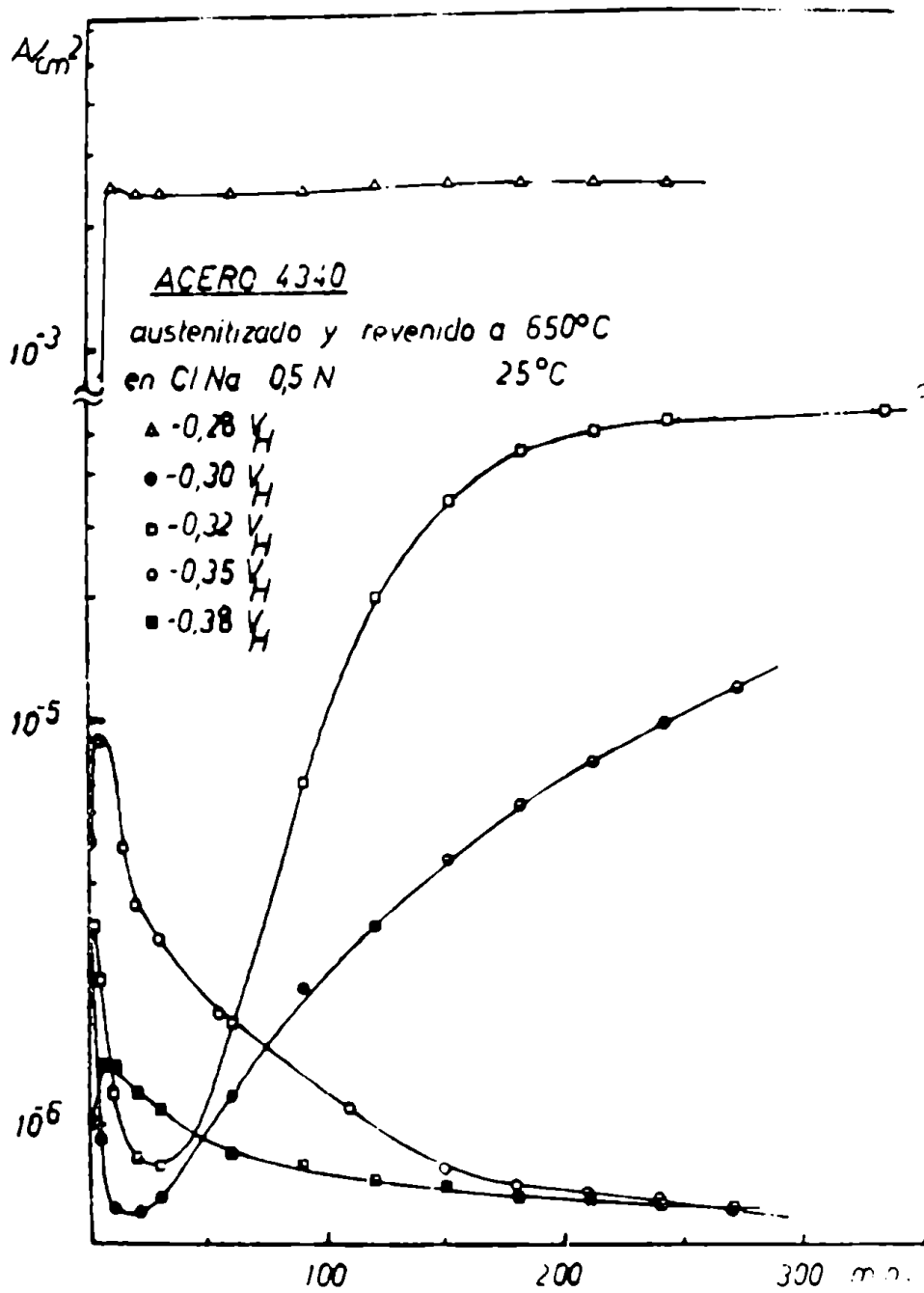


Fig. 23: Idem Fig. 22, acero AISI 4340 austenitizado y revenido a 650°C



superficie brillante y colores de interferencia. Aquí el número de pits es inferior al del caso anterior (Figura 24) y la corriente presenta un aumento moderado que podría indicar la iniciación del picado.

A  $-0,28 V_H$  la corriente alcanza rápidamente un valor que está unos 2 órdenes de magnitud por encima del alcanzado al potencial anterior y la superficie de la probeta queda cubierta totalmente por una capa negra y cuarteada de productos de corrosión. Eliminando estos productos mediante inmersión de la probeta en solución de citrato de amonio al 20%, a una temperatura de  $80^{\circ}C$  durante 20 minutos (96), se observa una superficie irregular, con numerosos pits redondeados (Figura 25).

Se efectuó una serie de ensayos con el fin de determinar la forma de propagación de la ruptura de la pasividad. Para ello se expusieron probetas de acero AISI 4340 (austenitizado y revenido a  $450^{\circ}C$ ) en solución aireada de cloruro de sodio 0,5 N a  $25 \pm 0,1^{\circ}C$ . Las probetas se trataron con una corriente anódica de intensidad constante de  $2 \text{ mA/cm}^2$ . Se eligió este valor de intensidad pues nos permitía llegar al potencial de picado en condiciones de ataque lento. La exposición fué de 0,5; 1; 2 y 4 minutos, utilizándose en cada caso probetas distintas.

Las Figuras 26, 27, 28 y 29 muestran las micrográficas obtenidas de las probetas atacadas durante los distintos tiempos. Se observa que el ataque se localiza en las inclusiones de sulfuro de manganeso o en zonas cercanas a ellas.

#### 6. Tiempos de ruptura del acero AISI 4340 para distintos potenciales de electrodo

Con el fin de determinar la dependencia de los tiempos de fractura con el potencial de electrodo, se sometieron probetas a distintos potenciales bajo una tensión mecánica comprendida entre el 50 y el 60% del límite de fluencia, y en presencia de una solución acuosa de cloruro de sodio 0,5 N a temperatura ambiente, in deairear.

El tipo de curvas obtenidas potencial-tiempo de fractura, se observan en las Figuras 30, 31 y 32, pertenecientes a los revenidos de 150, 350 y  $550^{\circ}C$ . En las mismas se incluyeron las curvas de polarización anódica y catódica correspondientes, con el fin de verificar el comportamiento de este acero en las zonas catódica, pseudo activa, pasiva y de picado.

En la Figura 30, correspondiente al revenido de  $150^{\circ}C$  se observa que, tanto a los potenciales bajos pertenecientes a la zona catódica, como a potenciales superiores al de picado, los tiempos de ruptura son muy bajos, y éstos van subiendo a medida que nos aproximamos a las zonas pseudo activa y pasiva. En esta zona intermedia, los tiempos de ruptura son unos dos órdenes de magnitud superiores a los obtenidos a potenciales más bajos y más altos.



Fig. 24: Acero AISI 4340 austenitizado y revenido a 250°C, expuesto durante 5 horas a  $-0,32 V_H$  en solución de cloruro de sodio 0,5 N, 25°C, deaireada (60 x)

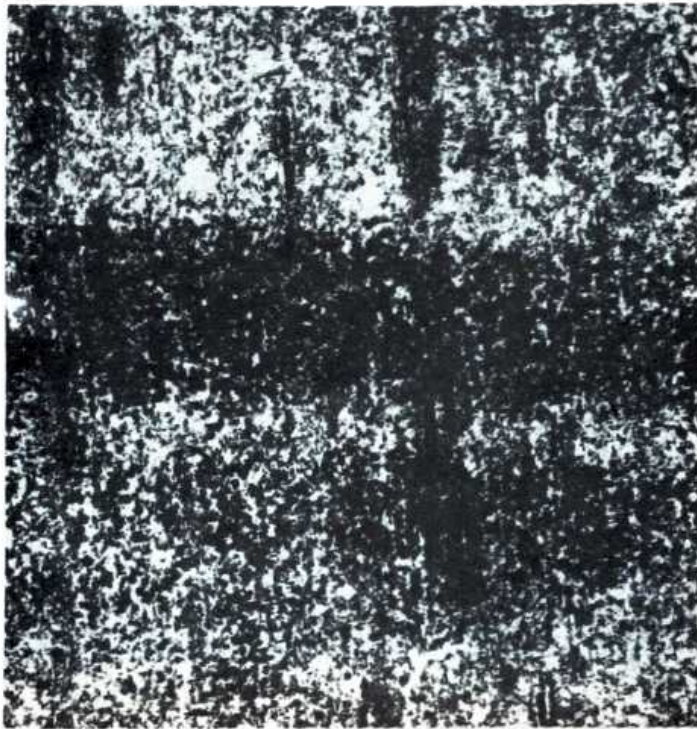


Fig. 25: Idem Fig. 24; exposición durante 5 horas a  $-0,28 V_H$  (60 x)



Fig. 26: Acero AISI 4340 austenitizado y revenido a 450°C en solución de cloruro de sodio 0,5 N, 25°C, intensidad anódica constante; 0,5 minutos de exposición (120 x)

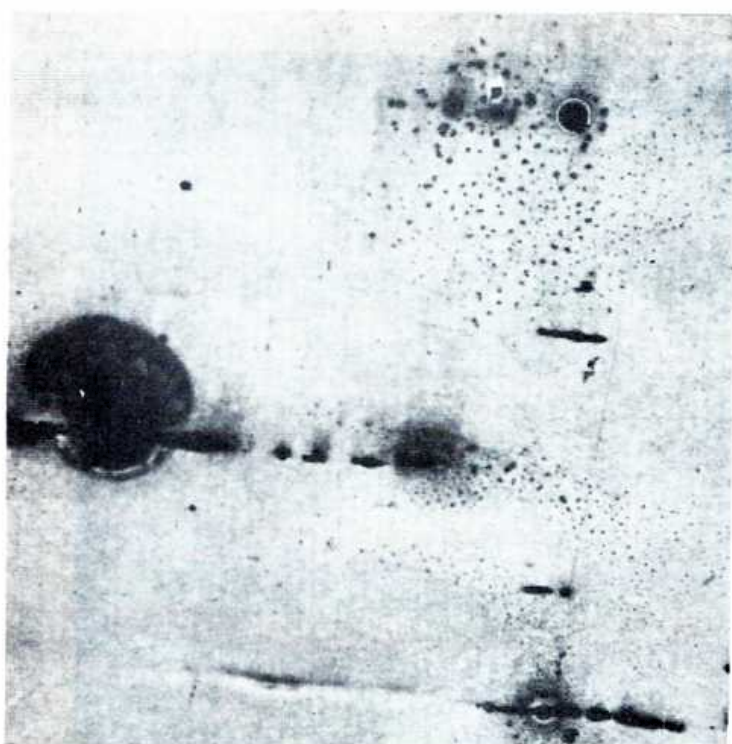


Fig. 27: Idem Fig. 26; 1 min. de exposición (120 x)



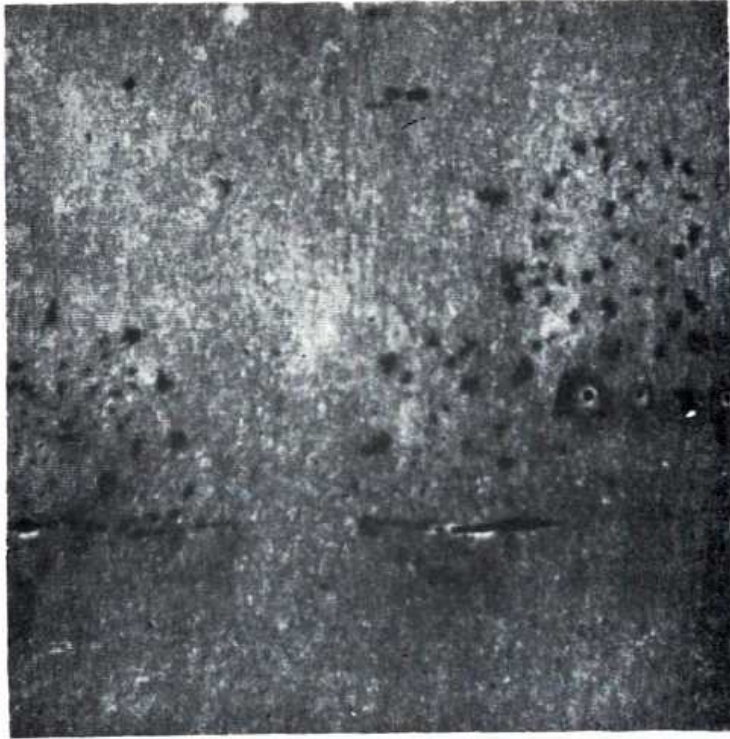


Fig. 28: Idem Fig. 26; 2 min. de exposición (120 x)

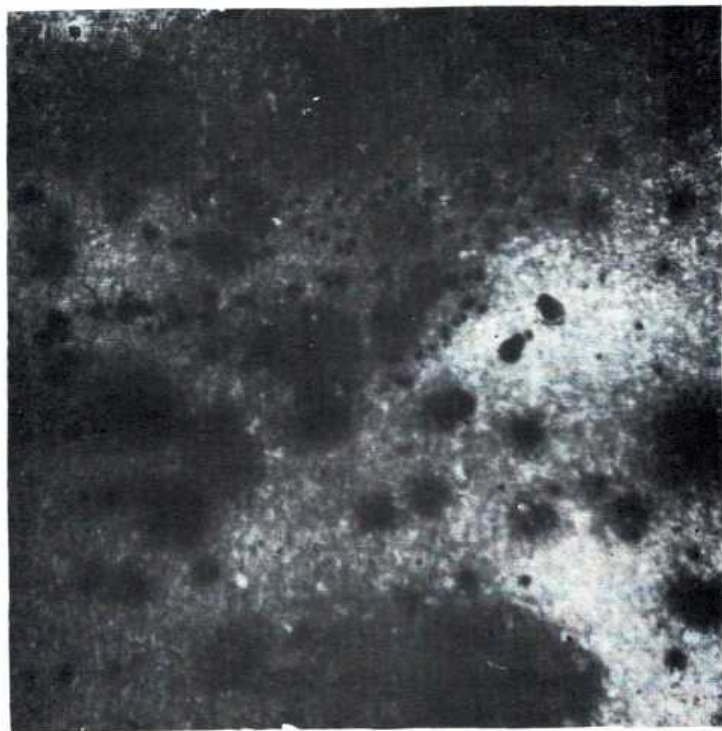


Fig. 29: Idem Fig. 26; 4 min. de exposición (120 x)

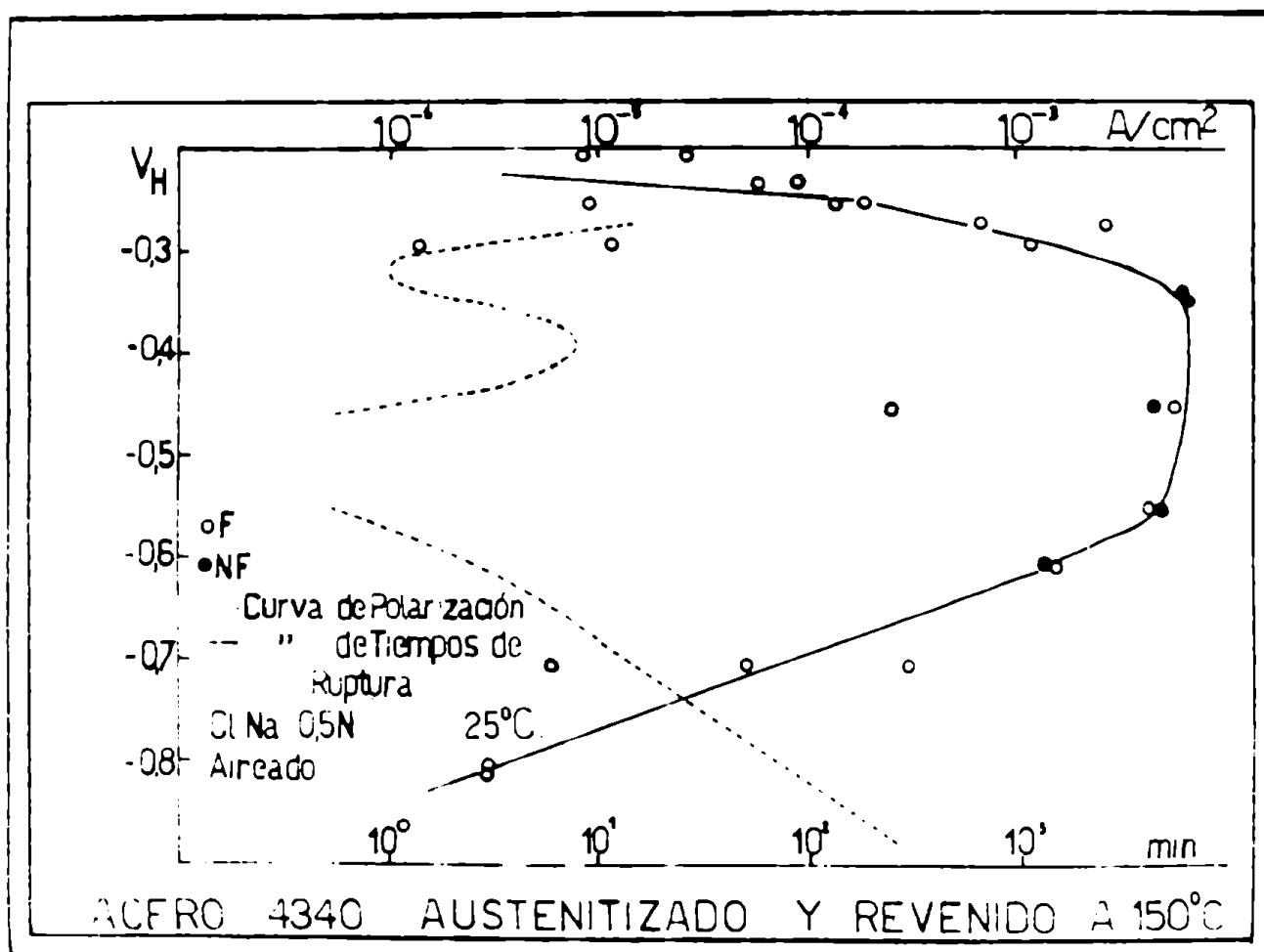


Fig. 30: Curva de tiempos de fractura del acero AISI 4340 austenitizado y revenido a 150°C en solución de cloruro de sodio 0,5 N aireado, a temperatura ambiente

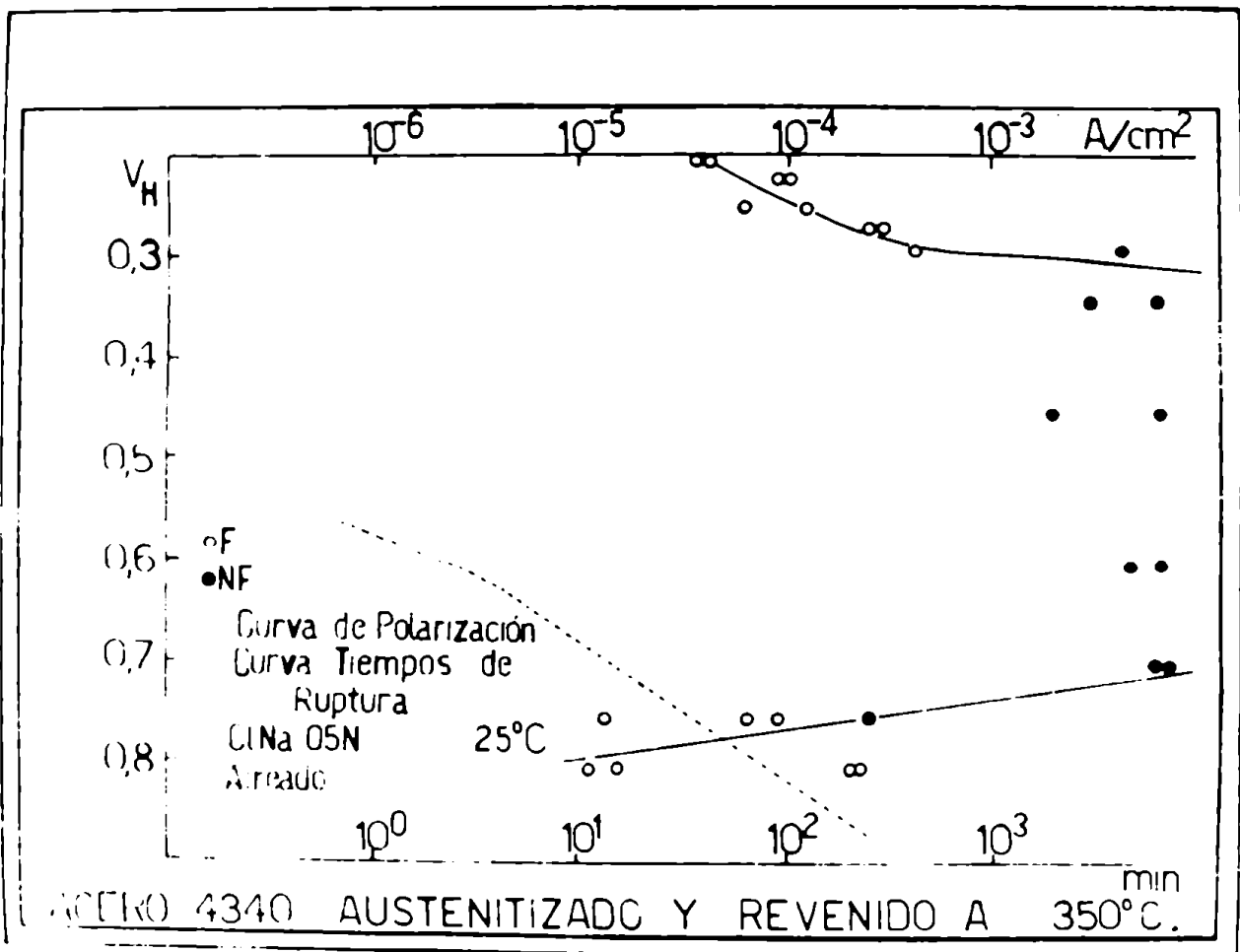


Fig. 31: Idem Fig. 30; acero AISI 4340 austenitizado y revenido a 350°C

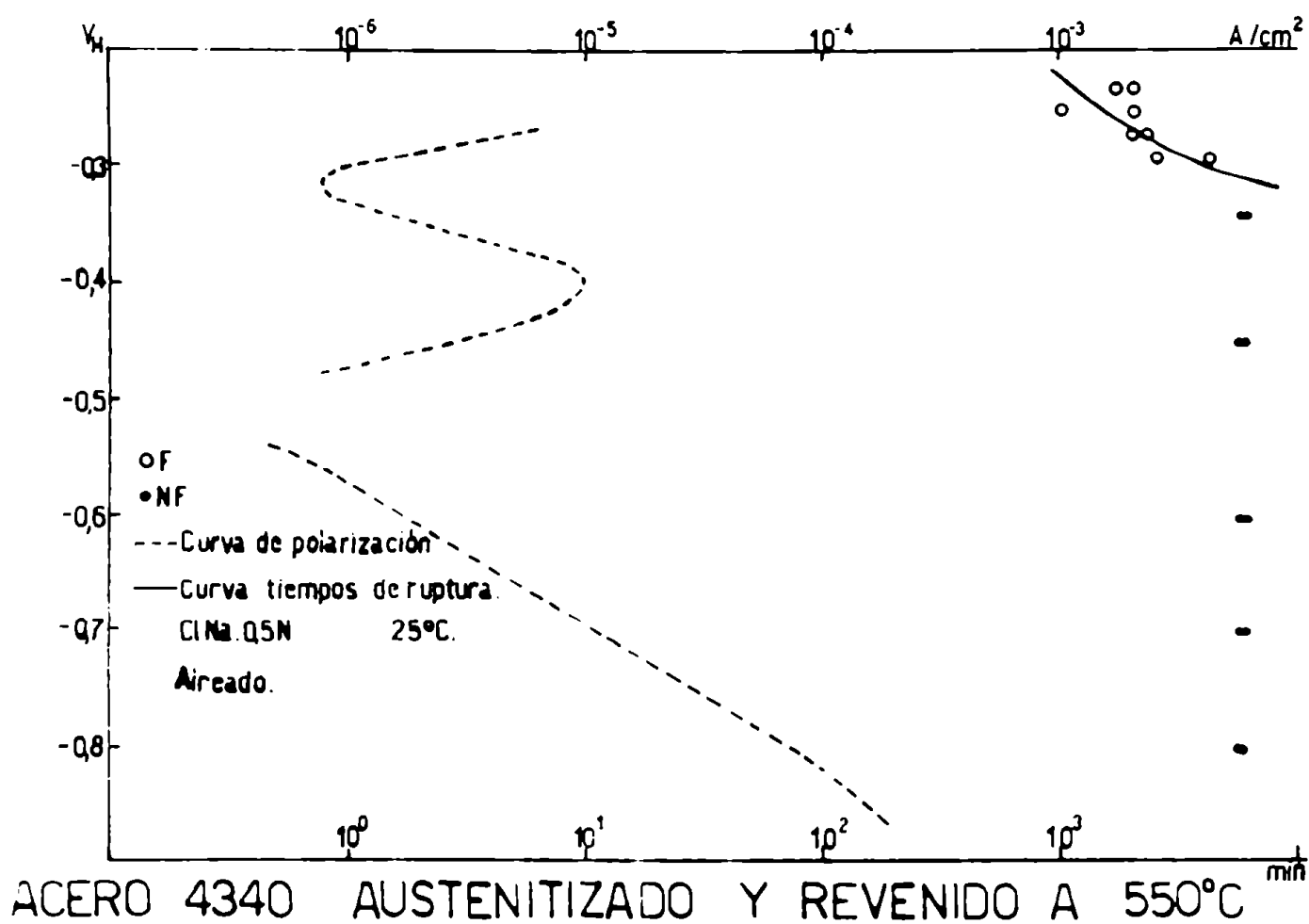


Fig. 32: Idem Fig. 30; acero AISI 4340 austenitizado y revenido a 550°C

Algo parecido se observa en la Figura 31 correspondiente al revenido a 350°C, aunque a diferencia con el caso anterior, en la zona intermedia no se observa fractura y que la parte de la curva correspondiente a la zona catódica, se encuentra desplazada hacia potenciales más negativos.

A diferencia con los casos anteriores, en el revenido a 550°C (Figura 32) se observa la zona catódica de ruptura, mientras que la curva perteneciente a la zona anódica se ha corrido hacia tiempos de ruptura mucho más altos existiendo, con respecto al revenido a 350°C una diferencia de un orden de magnitud.

Es poco probable que para este tratamiento se observe algún proceso de corrosión bajo tensiones. La ruptura a potenciales superiores a  $-0,3 V_H$  ocurre debido a un intenso ataque del material y se debería exclusivamente a una fractura mecánica del acero por reducción de su sección.

Al igual que en el caso de las curvas de polarización, la superficie de las probetas colocadas a los potenciales pasivo, pseudo activo y catódico, permanece brillante, mientras que aquéllos colocados a un potencial superior al de picado se cubren con una capa negra de óxido. En las Figuras 33 y 34 se observan dos probetas rotas pertenecientes al revenido a 150°C: una fracturada en la zona de picado y la otra en la zona catódica.

## 17. Fractografía

Es un tanto difícil determinar el tipo de fractura obtenido a los distintos potenciales debido a que en la casi totalidad de los casos no aparecen fracturas secundarias y también al hecho que, una vez iniciado el proceso de ruptura, la fractura se propaga muy rápidamente, lo que impide detener su avance (quitando la corriente o cambiando el potencial) para poder observar la probeta.

No obstante, en las Figuras 35 y 36 se observa el tipo de fractura secundaria obtenida en una probeta colocada en la zona de picado y la perteneciente a una probeta colocada en la zona catódica. Ambas probetas fueron revenidas a 350°C. En el primer caso parecería ser que el tipo de fractura es intergranular con respecto al grano austenítico y en el segundo caso sería del tipo mixto (inter y transgranular).

En las Figuras 37, 38 y 39 se observa la superficie fracturada de este acero revenido a 350°C.

La observación fué hecha mediante un microscopio electrónico de barrido (scanning electron microscope) que permite observar superficies muy irregulares con un gran aumento debido a su profundidad de campo.

Las probetas fracturadas se prepararon contrándolas, mediante un disco de polvo de diamante, a unos 3 mm de la zona de fractura y se montaron en la pla-



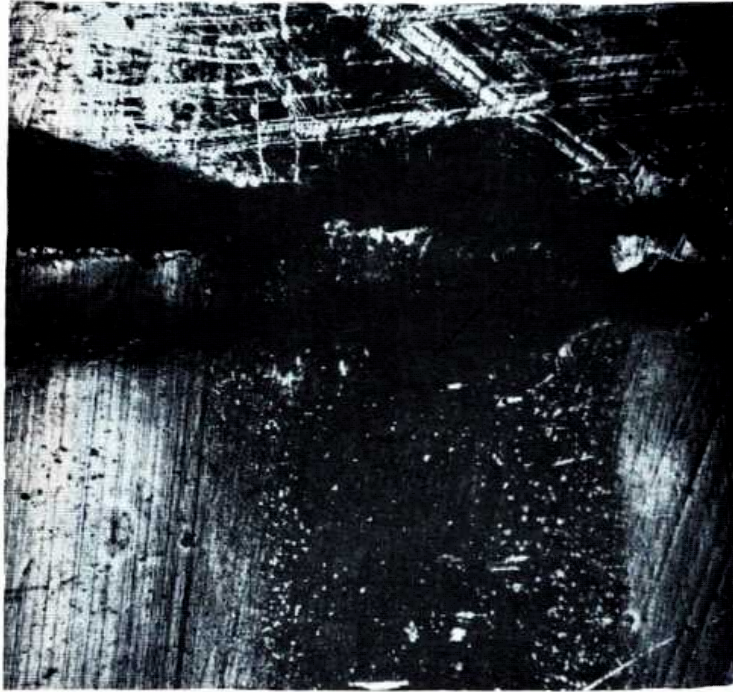


Fig. 33: Probeta fracturada de acero AISI 4340 austenitizado y revenido a 1500C, tensionado al 60% del límite de fluencia, en solución de cloruro de sodio 0,5 N, temperatura ambiente y a un potencial de electrodo de  $-0,24 V_H$ . (35 x)



Fig. 34: Idem Fig. 33. Fractura producida a un potencial de electrodo de  $-0,71 V_H$  (35 x)

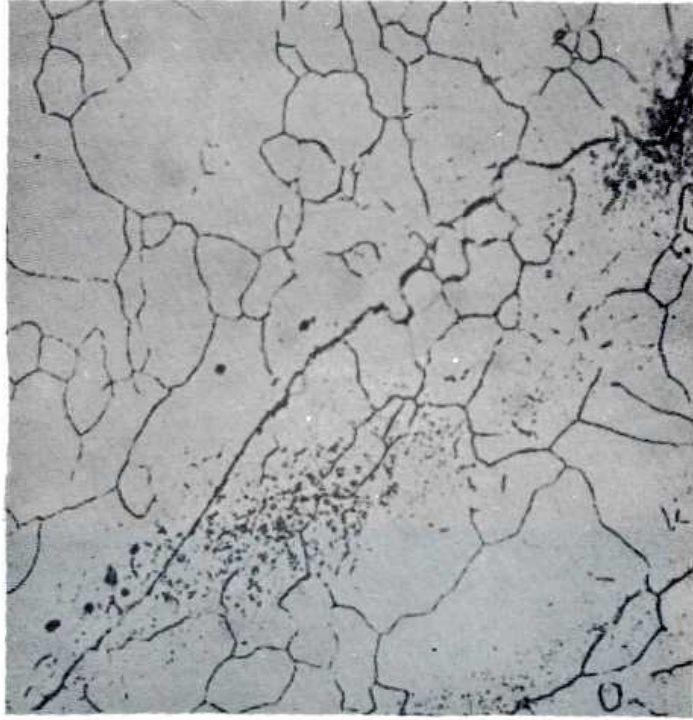


Fig. 35: Fractura secundaria en acero AISI 4340 austenitizado y revenido a 350°C, tensionado al 60% del límite de fluencia en solución de cloruro de sodio 0,5 N a temperatura ambiente y a un potencial de electrodo de  $-0,24 V_H$  (320 x)



Fig. 36: Idem Fig. 35; potencial de electrodo de  $-0,81 V_H$  (320 x)



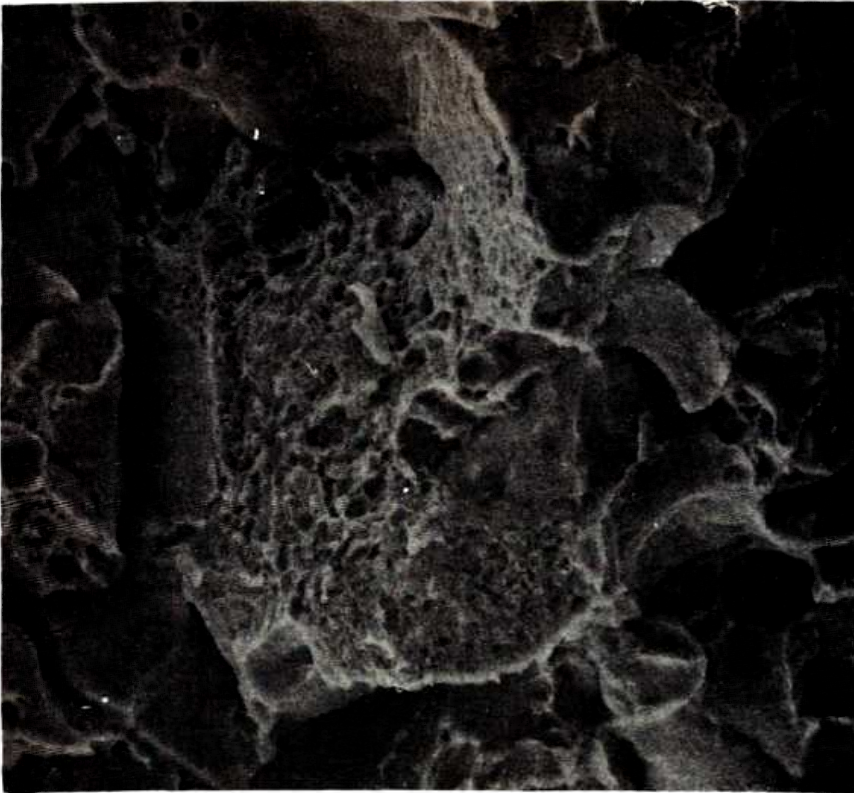


Fig. 37: Superficie de fractura del acero AISI 4340 revenido a 350°C. Fractura en aire (1000 x)

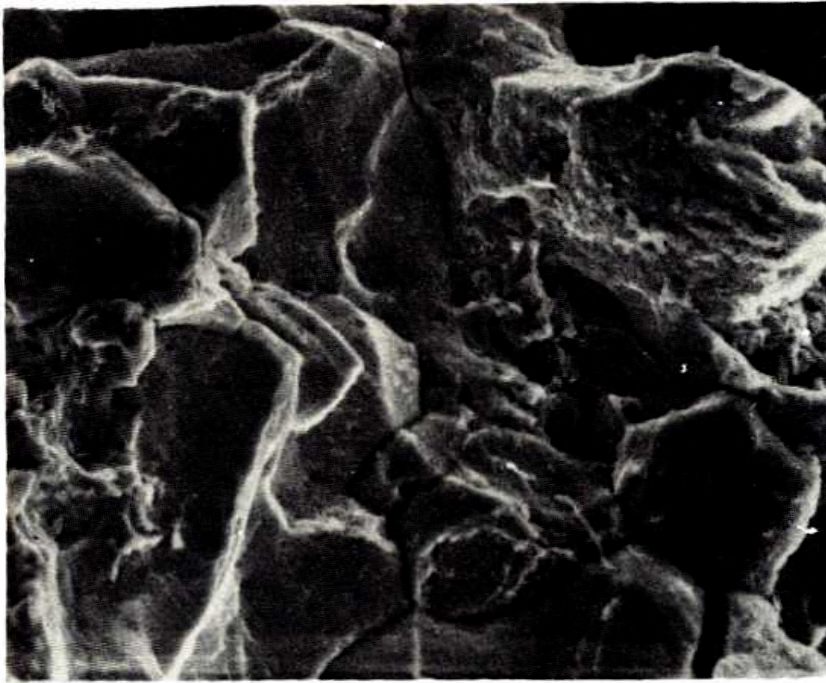


Fig. 38: Superficie de fractura del acero AISI 4340 revenido a 350°C. Fractura producida en solución aireada de cloruro de sodio 0,5 N a un potencial de  $-0,21 V_H$  (1000 x)

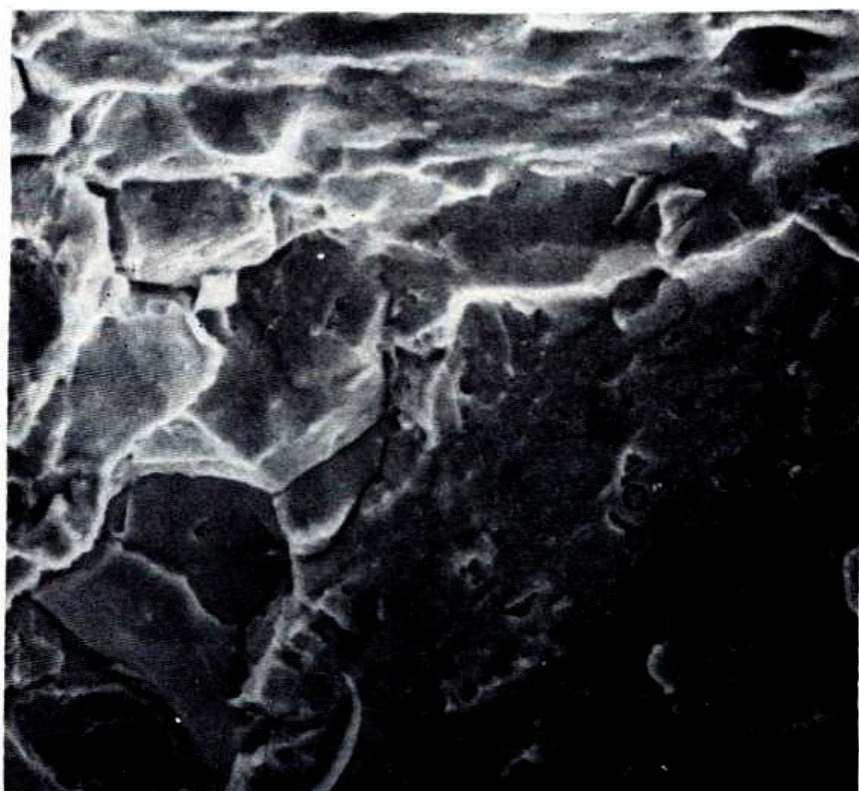


Fig. 39: Idem Fig. 38. Fractura producida a un potencial de  $-0,81 V_H$ . (1 000 x)

za del microscopio, con la zona de fractura paralela a la superficie de la platina, mediante una resina conductora especial.

La Figura 37 corresponde a la fractura en aire; se puede apreciar que es de tipo mixto, pues aparece una zona de fractura dúctil rodeada por fractura intergranular.

La Figura 38 muestra la fractura de este mismo acero en presencia de la solución acuosa de cloruro de sodio 0,5 N a pH neutro, aireada, a un potencial de electrodo de  $-0,21 V_H$  y que corresponde a la zona de picado. Se puede observar que la fractura es intergranular con respecto al grano austenítico, notándose la ausencia de zonas de fractura dúctil.

La Figura 39 corresponde a este acero en el mismo medio, pero a un potencial de electrodo de  $-0,81 V_H$  que corresponde a la zona catódica de desprendimiento de hidrógeno. Se observa que la fractura es intergranular, notándose una gran similitud con el aspecto de la fractura en la zona de picado.

Estudiando las superficies laterales de las probetas fracturadas mediante el uso de un microscopio común, se observa, Figuras 40 y 41, la nucleación de las escamas en los pits, obtenidos en la zona de picado, para el acero AISI 4340 revenido a  $350^\circ C$  en solución de cloruro de sodio 0,5 N aireada a temperatura ambiente.

#### Identificación del tipo de óxido formado en hierro de alta pureza mediante difracción de electrones

Mellors y col. (97) verificaron el efecto de los iones cloruro sobre films de óxido formados en hierro puro en presencia de soluciones de nitrito de sodio. Encontraron, utilizando la técnica de difracción de electrones por reflexión, que el óxido formado en tales condiciones, el  $\gamma$   $Fe_2O_3$ , se modificaba al adicionar iones cloruro dando el  $\gamma$   $-Fe_2O_3 \cdot H_2O$  o Lepidocrocita. En este trabajo se intentó determinar, utilizando la misma técnica, si el tipo de óxido formado en la zona pasiva y en presencia de solución de cloruro de sodio 0,5 N deaireada a pH cercano a 7, cambia su composición al alcanzarse el potencial de picado. Con esta determinación se intenta aclarar, en parte, el mecanismo de picado del hierro.

En la técnica experimental se utilizó alambre de hierro 99,997% con un diámetro de 1 mm que se laminó hasta obtener una cinta de 0,25 mm de espesor y un ancho de 3,2 mm. De esta cinta se cortaron probetas de 45 mm de longitud que se recoció en atmósfera de argón a  $950^\circ C$  durante 30 minutos. Luego, previa soldadura en un extremo a un alambre de cobre, las probetas se armaron en la forma ya descrita en II.2.

Inmediatamente antes de efectuar el ensayo, se desengrasó la probeta con tetracloruro de carbono y se decapó durante 2 minutos con ácido nítrico al 30% (V/V).

La solución de cloruro de sodio 0,5 N se deaireó con nitrógeno prepurifi-



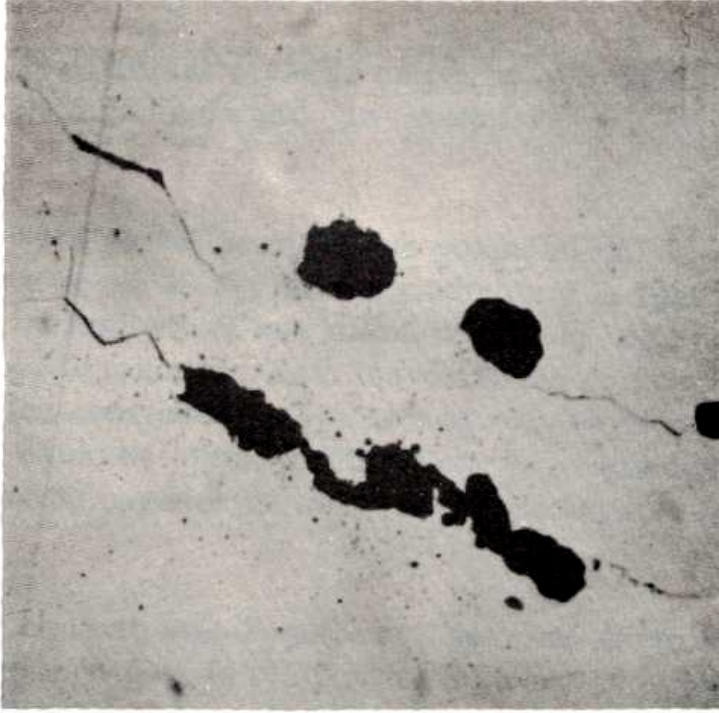


Fig. 40: Pits asociados a fisuras en acero AISI 4340 austenitizado y revenido a 350°C.

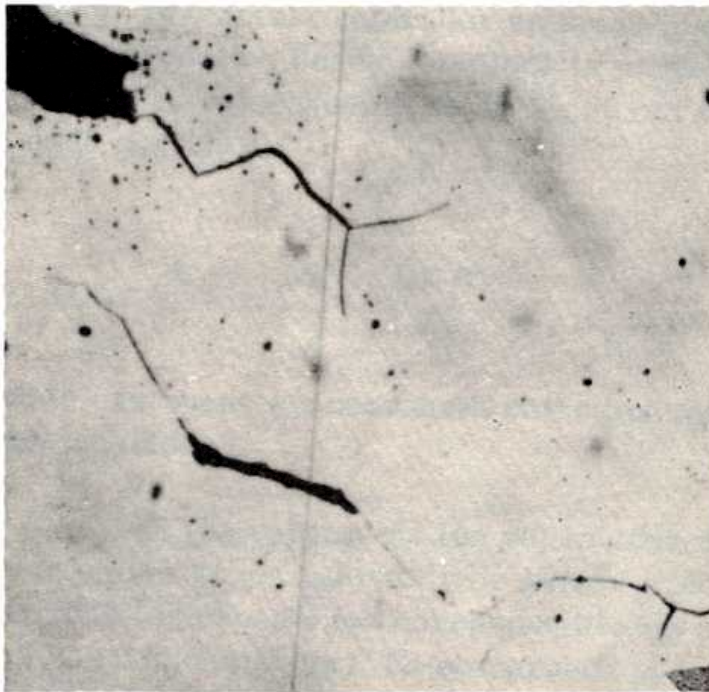


Fig. 41: Idem Fig. 40 (1000 x)

según el método de Gilroy y Maine (94).

Antes de aplicar el potencial deseado mediante el potencióstato, se redujo previamente la película de óxido aplicando un potencial de  $-0,86 V_H$  durante 15 minutos.

Luego a sendas probetas se les aplicó un potencial de  $-0,30 V_H$  correspondiente a la zona de picado y de  $-0,38 V_H$  correspondiente a la zona pasiva. En el primer caso el tiempo de tratamiento a ese potencial fué de 165 minutos, mientras que en el segundo fué de 5.520 minutos. Este mayor tiempo de exposición se debe a que en el estado pasivo las corrientes anódicas son muy bajas con lo que el crecimiento de la película de óxido es lento, a diferencia de lo que ocurre en la zona de picado. Debe alcanzarse un espesor de óxido adecuado para su identificación.

Finalizado el tratamiento electroquímico, se cortó un trozo de probeta de 5 mm de longitud y se montó en la platina del microscopio electrónico utilizando para ello una pintura adhesiva a base de plata finamente dividida.

La identificación mediante difracción de electrones por reflexión se efectuó en un microscopio Philips EM 300. El potencial aplicado fué de 80 KV. Con el fin de verificar la exactitud del método, se obtuvo un diagrama de difracción de electrones de magnesio y se compararon los resultados obtenidos con los tabulados (98). En la Tabla III se observan tales resultados. Allí R representa el radio de los anillos concéntricos obtenidos en la placa fotográfica,  $\lambda$  es la longitud de onda del electrón y que depende del potencial acelerador aplicado (para 80 KV es de  $0,177 \text{ \AA}$ ); L es la distancia de la platina donde se coloca la probeta a la placa fotográfica y que para este modelo de microscopio es de 35,35 cm y d es el espaciado intercrystalino que está dado por (99) :

$$d = \lambda \cdot L / R$$

Se observa que existe una buena concordancia entre los valores de los espaciados encontrados y los tabulados.

En la Tabla IV se observan los valores de los espaciados encontrados para el óxido de hierro formado en las zonas pasivas y de picado, respectivamente. También se encuentran tabulados los espaciados correspondientes a los óxidos  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  y  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  (Lepidocrocita). Se comprueba que el óxido formado en el estado pasivo posee exactamente los mismos espaciados que el formado en la zona de picado. Únicamente se observa en el óxido obtenido al estado pasivo, la aparición de dos líneas débiles que aparecen en el óxido obtenido bajo condiciones de picado.

Esto nos indica que el tipo de óxido formado no cambia su composición al cambiarse el potencial de picado.



MgO			
EXPERIMENTAL		TABULADO (*)	
R (Å)	d (Å)	d (Å)	I/I <sub>1</sub> -
1,85.10 <sup>8</sup>	2,39	2,431	10
2,12.10 <sup>8</sup>	2,09	2,106	100
3,00.10 <sup>8</sup>	1,48	1,489	52
-	-	1,270	4
3,67.10 <sup>8</sup>	1,21	1,216	12
-	-	1,053	5
-	-	0,966	2
4,76.10 <sup>8</sup>	0,93	0,942	17
5,20.10 <sup>8</sup>	0,85	0,86	15
-	-	0,811	3

d:  $\lambda.L.3/R$

$\lambda.L.3: 4,4297 \cdot 10^8$

\* Inorganic Index to the Powder Diffraction File  
1969, ASTM publication PD 1 S - 19 I

Tabla III: Espaciados cristalinos experimentales y tabulados para el MgO (98)

HIERRO 99,997%				$\gamma \text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (%)		$\delta \text{Fe}_2\text{O}_3$ (%)	
PASIVO		PICADO		d (Å)	I/I <sub>1</sub> -	d (Å)	I/I <sub>1</sub> -
R (Å)	d (Å)	R (Å)	d (Å)				
-	-	-	-	6,26	100	-	-
$1,38 \cdot 10^8$	3,26	$1,36 \cdot 10^8$	3,26	3,29	90	2,95	34
-	-	-	-	2,79	10R	2,78	19
$1,78 \cdot 10^8$	2,49	$1,78 \cdot 10^8$	2,49	2,47	80	2,52	100
$2,00 \cdot 10^8$	2,21	$2,00 \cdot 10^8$	2,21	2,36	20	-	-
-	-	-	-	2,09	20	2,08	24
-	-	-	-	1,937	70	-	-
-	-	$2,40 \cdot 10^8$	1,85	1,848	20	-	-
-	-	-	-	1,732	40	1,70	12
-	-	$2,80 \cdot 10^8$	1,58	1,566	20	1,61	33
-	-	-	-	1,535	20	-	-
-	-	-	-	1,524	40	-	-
-	-	-	-	1,496	10R	1,48	53
-	-	-	-	1,449	10	-	-
$3,08 \cdot 10^8$	1,44	$3,09 \cdot 10^8$	1,43	1,433	20	1,27	11

d1 Å. 1.3/k

λ. 1.31 4,4297 · 10<sup>8</sup>

• Inorganic Index to the Powder Diffraction File, 1969, ASTM publication PD 18 - 191

Tabla IV: Espaciados cristalinos experimentales y tabulados correspondientes a dos tipos de óxido de hierro (98)

## CAPITULO III

## DISCUSION Y CONCLUSIONES

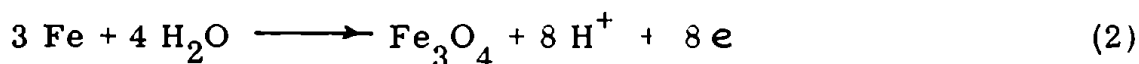
## DISCUSION

Primeramente se discutirán los resultados obtenidos en las curvas de polarización del hierro de alta pureza y del acero AISI 4340 en solución acuosa de cloruro de sodio 0,5 N y a pH neutro.

En estas curvas es posible observar tres zonas bien diferenciadas :

II.1.a. Zona activa

Esta ubicada entre  $-0,38$  y  $-0,48$   $V_H$  y fué encontrada también por Nagamura y Cohen (95) para el sistema hierro-solución tampón de borato - ácido bórico donde, según estos autores, probablemente ocurren las siguientes reacciones:



Como vemos, según estos autores, en esta zona se formaría una cierta cantidad de magnetita. Esto está avalado por el hecho que, en el diagrama de equilibrio potencial electroquímico -pH para el sistema hierro-agua (100) (Figura 42) y para las condiciones establecidas, el compuesto estable parece ser el  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ .

Esto tiene validez únicamente para el diagrama de equilibrio en el que no se consideran los óxidos hidratados del hierro. Si utilizamos el diagrama que considera únicamente a estos óxidos, el compuesto que se formaría, sería el  $\text{Fe}(\text{OH})_2$  (Figura 43).

De todas formas, estos diagramas tienen una validez relativa para el sistema en estudio. En el presente trabajo, el hierro se encuentra no solo en presencia de agua sino también de iones cloruro, y los diagramas de las Figuras 42 y 43 han sido trazados para el sistema hierro-agua en ausencia de iones complejantes o reactivos.

Por otra parte, las curvas de polarización corriente-tiempo para los potenciales correspondientes a esta zona activa (Figura 15) muestran un descenso continuo en la intensidad de corriente. Esto nos lleva a suponer que, si al trazar la curva de polarización anódica, esperamos el tiempo suficiente en cada potencial,

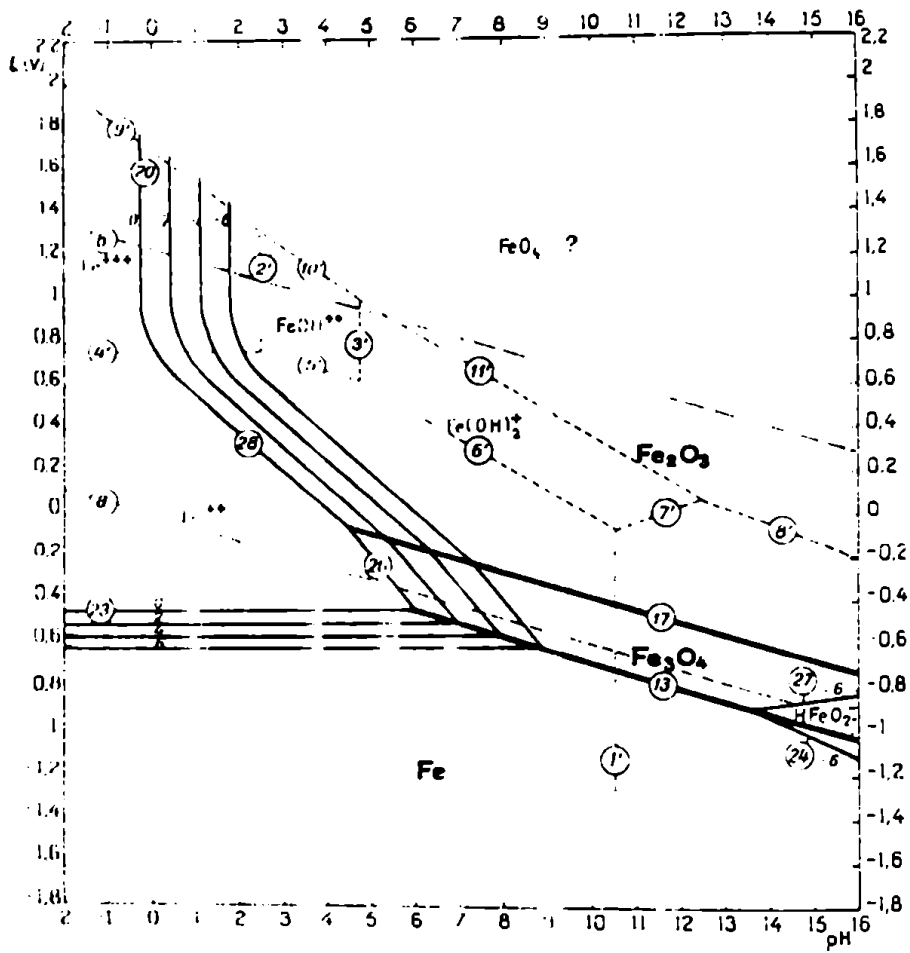


Fig. 42: Diagrama de equilibrio Potencial Electroquímico -pH para el sistema hierro-agua (considerando los óxidos  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  y  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ )

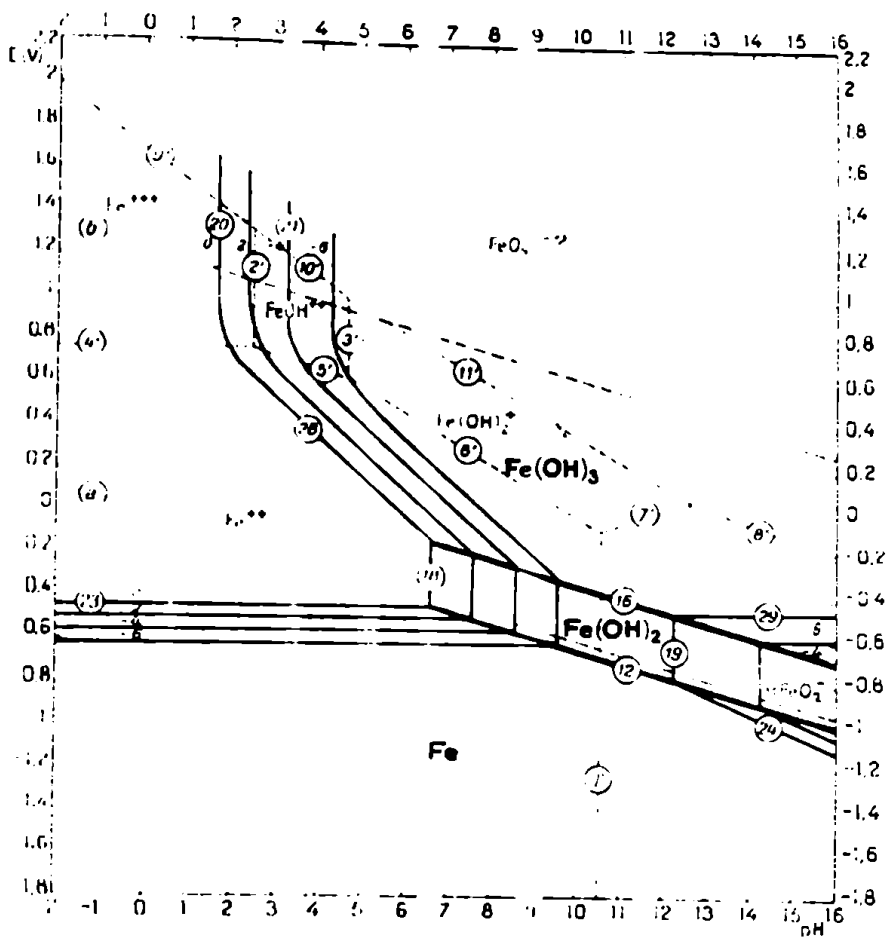


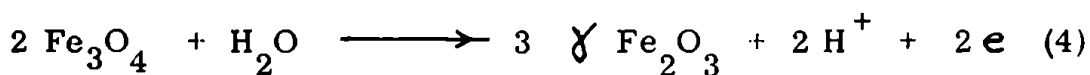
Fig. 43: Diagrama de equilibrio Potencial Electroquímico -pH para el sistema hierro-agua (considerando los óxidos hidratados  $\text{Fe}(\text{OH})_2$  y  $\text{Fe}(\text{OH})_3$ )

esta zona tendería a desaparecer. Estos resultados plantean dudas respecto al término "zona activa" aplicado a dicha región. Este término correspondería a una preponderancia de la reacción de disolución del hierro, reacción (1).

Sin embargo, las curvas intensidad - tiempo indican que la corrosión del metal disminuye rápidamente, probablemente por crecimiento de una película pasivante. De modo que, luego de un cierto tiempo, la reacción (2) predominará sobre la (1) hasta que finalmente, el metal se pasiva. La diferencia entre esta zona y la zona pasiva que se describe a continuación, podría estar dada por las condiciones en las que se desarrolla la reacción (2). Con un sobrepotencial bajo, la densidad de núcleos de magnetita que se forman sería baja y se requeriría mayor tiempo de crecimiento de dichos núcleos para formar finalmente una película continua de óxido. A un mayor sobrepotencial, en cambio, la densidad de núcleos aumentaría y rápidamente y podría lograrse así una película continua de óxido en un tiempo más breve.

#### 1.1.b. Zona pasiva

Está localizada en un margen estrecho de potenciales y a potenciales más positivos que la zona anterior. Aquí la corriente alcanza valores muy bajos, del orden de  $10^{-6}$  A/cm<sup>2</sup>. En esta zona, según Nagayama y Cohen, la magnetita y el hierro en contacto con la solución se convertirían en  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> mediante las siguientes reacciones:



##### 1.1.b.1. Composición del óxido

En este trabajo y mediante técnicas de difracción de electrones, se encontró que en el sistema hierro - solución de cloruro de sodio 0,5 N el óxido que forma a este potencial es, aparentemente, el  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> · H<sub>2</sub>O o Lepidocrocita (Tabla IV), Mellors, Cohen y Beck (97) encontraron este mismo tipo de óxido para el sistema hierro - solución de nitrito de sodio al que adicionaron iones cloruro.

Es de hacer notar que existe un oxiclорuro de hierro (Tabla V) que es isomorfo con la Lepidocrocita pero cuyas líneas de difracción de electrones difieren mucho de esta última.

A pesar de no haberse encontrado evidencias de la presencia de este oxiclорuro de hierro en la película pasivante, no se descarta la posibilidad de que

0081 MAJOR CORRECTION

d	8.2	3.42	2.53	8.2
I/I <sub>1</sub>	100	75	63	100

FeCl<sub>3</sub>

IRON OXYCHLORIDE

Rad MoK $\alpha$  A 0.709 Filter ZnO<sub>2</sub>  
 Dia 10 INCHES Cut off Coll.  
 Fil. CALIBRATED STRIPS d corr. abs.? No  
 Ref H<sub>2</sub>

Sys ORTHORHOMBIC SG D<sub>2h</sub><sup>13</sup> - Pmm  
 a 3.75 b 7.65 c 3.3 A 0.49( C 0.431  
 H Y Z 2  
 Ref DONNAY AND NOWACKI, "CRYSTAL DATA"

Ref D n<sub>w</sub>h  $\epsilon$  y Sign  
 mp Color

FROM HYDROLYSIS OF FeCl<sub>3</sub>  
 (DO NOT INDEX ON THE LISTED CELL DIMENSIONS  
 (VS)).

d A	I/I <sub>1</sub>	hkl	d A	I/I <sub>1</sub>	hkl
8.2	100				
3.42	75				
2.53	63				
2.36	31				
2.05	8				
1.89	31				
1.81	20 $\beta$				
1.74	23				
1.61	5				
1.52	31				
1.48	13				
1.39	10				
1.24	15				
1.17	5				

Tabla V: Espaciados cristalinos tabulados para el oxiclорuro de hierro (98)

los núcleos primarios que se forman estén compuestos por este oxiclорuro y que el proceso de pasivación continúe por crecimiento de Lepidocrocita sobre estos núcleos. Esto podría explicar porqué en presencia de ión cloruro el óxido formado es el  $\delta$  Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> · H<sub>2</sub>O en lugar del  $\gamma$  · Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

### III.1.b.2. Espesor de la película pasivante

La aparición de colores de interferencia en la superficie del metal pasivado nos puede dar una idea acerca del espesor de la película de óxido. Si consideramos el valor del índice de refracción de la Lepidocrocita como 2,2 (101) y la longitud de onda correspondiente al verde (5.200 Å) (se observaban colores de interferencia rojizos) el espesor de la película pasivante estará dado, para una reflexión de primer orden por (16) :

$$d = \frac{1}{4} \frac{\lambda}{n}$$

Se obtiene así un espesor del orden de los 590 Å. Por otra parte, a partir de las curvas intensidad - tiempo para un potencial correspondiente a la zona pasiva (-0,38 V<sub>H</sub>) (Figura 16) se puede calcular por integración, la cantidad de coulombios necesarios para formar una película pasivante en el lapso de 300 minutos. En este cálculo se supuso que la reacción de formación de Lepidocrocita a partir del hierro tiene un rendimiento del 100% y que la película pasivante es uniforme, considerando la densidad de la Lepidocrocita como 4,09 gr/cm<sup>3</sup> (101), se encuentra que el espesor de esta película es del orden de los 2.600 Å.

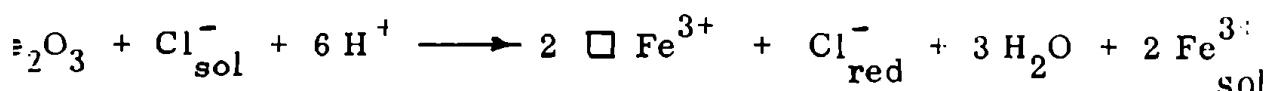
Este valor es unas cuatro veces superior al encontrado estimando el espesor según los colores de interferencia, pero esta diferencia se debería a que la reacción de transformación de hierro en Lepidocrocita no tiene un rendimiento del 100% y que parte del hierro que reaccionó quedó solubilizado o que el orden de reflexión estimado no sería de 1.

Es evidente que el espesor de la película pasivante encontrada en este trabajo es muy superior al obtenido por Nagayama y Cohen para el mismo sobrepotencial, pero debe notarse que tanto el sistema como el óxido formado, son distintos. En el trabajo de Nagayama y Cohen (95) para el hierro en solución de boro-ácido bórico, se menciona que la película pasivante de óxido (Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> y  $\delta$  Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) tiene un espesor del orden de 10 a 30 Å, mientras que en el trabajo de Mellors, Cohen y Beck (97), para el hierro en soluciones de nitrito, se informa que al adicionar iones cloruro al electrolito, se forma una película pasivante de óxido hidratado ( $\delta$  Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> · H<sub>2</sub>O) cuyo espesor es función del tiempo y de la concentración de iones cloruro. Kruger y Ambrose (103) llegaron a resultados similares.

Mc Bee y Kruger (104) explicaron este incremento en el espesor de la película pasivante mediante un mecanismo propuesto por Pryor que involucra la



corporación de ión cloruro en la red de esta película y que lleva a la creación de vacancias de cationes:



Esta creación adicional de vacancias de cationes produce una reducción de la resistencia iónica de la película, lo cual a su vez, produciría un aumento en el espesor de la película pasivante.

### 1.1.c. Zona de picado

Está ubicada a potenciales más positivos con respecto a la zona anterior, en la cual la corriente aumenta muy rápidamente alcanzando valores muy altos. Las curvas corriente - tiempo confirmaron la existencia de este potencial de picado en el hierro de alta pureza (-0,35 V<sub>H</sub>). Este fenómeno no aparece en el trabajo de Nagai y Cohen.

En esta zona el hierro de alta pureza presenta un ataque localizado en forma de pits de fondo redondo y brillante, mientras que el resto de la superficie metálica se cubre progresivamente, a partir de la zona donde aparecen los pits, con una gruesa película de óxido de color pardo. Aparentemente, según los resultados obtenidos por difracción de electrones, este óxido tendría la misma composición que el formado en la zona pasiva.

Hasta el presente, no se conoce con certeza cuál es el mecanismo que gobierna este fenómeno, a pesar de la gran cantidad de trabajos realizados y las teorías formuladas (105).

Es evidente que a un potencial de electrodo determinado, la película de óxido o la interfase óxido - metal sufren algún tipo de modificación.

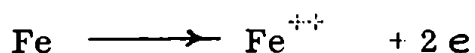
Mc Bee y Kruger (104) postularon que la ruptura de la pasividad se produciría por difusión de los iones cloruro a través de los defectos de la red cristalina de la película de óxido, lo que permitiría que estos iones agresivos lleguen a la interfase metal - óxido. Por otra parte, estos autores puntualizaron que no es claro el mecanismo por el cual la llegada de los iones agresivos a la interfase metal - óxido, produciría la ruptura de la pasividad.

Vetter y Strehblow (106) rebatieron la teoría anterior y postularon que las tensiones mecánicas en la película pasivante serían las responsables de la ruptura de la pasividad. Tales tensiones producirían frecuentes rupturas en esta película, las que en presencia de iones agresivos en el electrolito, pueden dar lugar a dos procesos antagónicos: la formación de una nueva película pasivante de óxido

en la zona donde quedó el metal expuesto al medio, o la formación de una película salina conteniendo los iones agresivos y que permitiría la iniciación del ataque localizado. La ocurrencia o no de alguno de estos procesos competitivos dependería del potencial de electrodo.

Por otra parte, estos mismos autores (106) mencionan a Frank quien postuló que para que se produzca el crecimiento estable del pit, es necesario que en la superficie del mismo exista una película salina no porosa de alta resistividad de unos 50 a 100 Å de espesor. Esta película estaría formada por los cationes del metal y los iones agresivos, y su velocidad de disolución en el electrolito sería equivalente a la cinética de disolución del metal en el pit.

Es sabido que dentro del pit el electrolito posee un pH bajo (105). Aplicando a los diagramas de equilibrio potencial electroquímico  $-pH$  para el sistema hierro - agua (Figuras 42 y 43) los valores del potencial de picado ( $-0,35 V_H$ ) y un pH que supondremos cercano a 3, se encuentra que la reacción de disolución del hierro, sería:



Según esto, es muy probable que en las paredes del pit se forme una película sólida de cloruro ferroso que actuaría como medio de pulido electroquímico. Esto podría ser una explicación al hecho de haber encontrado pits de fondo brillante en el hierro de alta pureza.

Por otra parte y debido al gradiente de concentraciones del ión ferroso entre el interior y el exterior del pit, se producirá una difusión de estos iones hacia el exterior. Allí, debido a la existencia de un pH superior, cercano a 7, se producirá la hidrólisis y precipitación del ión ferroso en forma de hidróxido. Es probable que parte de esta precipitación se produzca en zonas pasivas del metal cercanas al pit. Esto podría explicar la aparición progresiva de una gruesa película de color parduzco sobre el metal.

En el presente trabajo se encontró que el picado en el acero AISI 4340 se inicia en las inclusiones de sulfuro de manganeso o en zonas cercanas a ellas. Es sabido que este sulfuro es un mal conductor electrónico (107) por lo cual debe descartarse la posibilidad de que tales inclusiones puedan actuar como cátodos efectivos en la parte inicial del fenómeno de picado.

Es probable que estas inclusiones, debido a su mala conductividad electrónica produzcan alteraciones en el campo eléctrico en zonas cercanas a ellas, y esto podría provocar la localización del ataque en esas zonas.

Algo análogo a lo observado con el hierro de alta pureza ocurrió con el acero AISI 4340. En las curvas de polarización de los siete tratamientos térmicos

nsayados, aparecieron las tres zonas ya descritas a los mismos potenciales. Este resultado nos permite afirmar que ni las microestructuras derivadas de los distintos tratamientos térmicos ni los aleantes de este acero parecen modificar el comportamiento electroquímico del hierro de alta pureza.

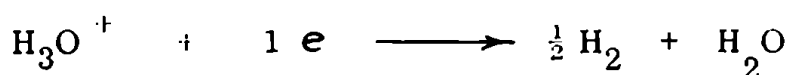
Las curvas corriente - tiempo correspondientes a dos tratamientos térmicos de este acero (Figuras 22 y 23) también muestran un comportamiento totalmente similar al encontrado para el hierro; no obstante, existe una pequeña diferencia con respecto al revenido a 250°C; aquí este potencial de picado sería unos 0,03 Volts más bajo que para el revenido a 650°C.

#### I.1.d. Reacción catódica

Debido a las condiciones para las que se trazaron las curvas de polarización (en ausencia de oxígeno), la principal reacción catódica es la de reducción electroquímica del ión hidrógeno.

Es conocido que esta reacción se produce a lo largo de una serie de etapas y que alguna de ellas puede ser controladora de la reacción total.

La reacción puede sumarse así:



En las curvas de polarización catódicas obtenidas para el hierro de alta pureza y el acero AISI 4340 en solución de cloruro de sodio, se observa que la reacción parece comportarse siguiendo la ley de Tafel:

$$\eta = a + b \log i$$

con una pendiente  $b = 0,18$  Volts para el hierro de alta pureza, mientras que para el acero AISI 4340 la pendiente observada fué algo menor:  $b = 0,14$  Volts.

Esto parecería indicar que los aleantes del acero AISI 4340 o la microestructura del mismo, están modificando de alguna forma una o varias de las etapas de la reacción de desprendimiento de hidrógeno en el hierro.

Por otra parte, se observa una buena coincidencia en las curvas de polarización catódicas para tres distintos tratamientos térmicos de este acero (Figura 21). Aparentemente, las distintas microestructuras parecen no afectar esta reacción catódica en el acero AISI 4340.

### 1.e. Ruptura del acero AISI 4340 a distintos potenciales de electrodo

Las curvas de tiempo de ruptura del acero AISI 4340 en función del potencial de electrodo, nos permiten observar dos zonas bien definidas donde el material rompe con facilidad: la zona ubicada a potenciales más altos que el de picado y la zona de potenciales bajos correspondientes a la curva catódica de desprendimiento de hidrógeno.

#### Zona catódica

Tal como se mencionó anteriormente, es bien conocido el hecho de que los aceros de alta resistencia presentan el fenómeno de fragilización por hidrógeno. La disminución del tiempo de fractura en la zona catódica a medida que bajamos el potencial, se debería a la mayor cantidad de hidrógeno formado, así como al hecho que al alcanzarse un potencial de electrodo dado comienza a reducirse la película de óxido pasivante. Esta película actúa como barrera para la difusión del hidrógeno desde la solución al interior del metal.

Observando las curvas de ruptura obtenidas en la zona catódica para los tres revenidos del acero AISI 4340, se comprueba que para el revenido a 350°C la curva catódica se ha corrido hacia potenciales más negativos y modificó su pendiente con respecto a la curva obtenida para el revenido a 150°C. Además, en el revenido a 550°C no aparece esta curva de ruptura. Es evidente que existe una fuerte dependencia de la microestructura de este acero con su susceptibilidad a la fragilización por hidrógeno. Esta susceptibilidad aumenta a medida que disminuye la temperatura de revenido.

Bolton y Shreir (84) encontraron que, para aceros de alta resistencia, la microestructura derivada de un revenido a alta temperatura absorbe mayor cantidad de hidrógeno que la obtenida con un revenido a baja temperatura. La solubilidad del hidrógeno en el acero está relacionada a su estructura cristalina: una fase austenítica disolverá más hidrógeno que una ferrítica (108).

Por otra parte, es bien sabido que la martensita es una solución sólida sobresaturada en carbono y que este hecho da lugar a tensiones internas. Cuando se considera el efecto del hidrógeno en la martensita debe tenerse en cuenta la complejidad de estas tensiones internas; es probable que ellas interactúen de alguna forma con el hidrógeno solubilizado, dando lugar a la fragilización del acero martensítico parcialmente revenido. A diferencia con el caso anterior, en la martensita revenida a alta temperatura no existirían estas tensiones internas o serían mucho menores que en la parcialmente revenida (debido a la precipitación parcial del carbono solubilizado y a la reducción de la densidad de dislocaciones por efecto

de la temperatura); por esta causa no se produciría el fenómeno de fragilización.

### Zona de picado

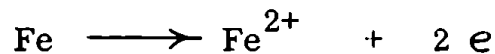
Comparando las curvas de ruptura de este acero obtenidas a potenciales superiores al de picado se observa que a medida que aumenta la temperatura de revenido, la curva de fractura se corre hacia tiempos más altos. Esto es más evidente en el revenido a 550°C donde los tiempos de ruptura son de más de un orden de magnitud superiores con respecto al revenido a 350°C.

En el revenido a 550°C, a diferencia de los otros revenidos, la ruptura se produce luego de un intenso ataque del material y se debería fundamentalmente, a una fractura mecánica por disminución de la sección de la probeta.

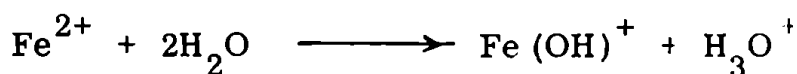
Existen evidencias de que las fisuras observadas en esta zona, para los revenidos de 150° y 350°C, se inician en los pits (Figuras 40 y 41).

H.J. Bhatt y E.H. Phelps (1) diferenciaron estas dos zonas de ruptura, postulando que una obedecería a un mecanismo de corrosión bajo tensiones y la otra a uno de fragilización por hidrógeno.

Anteriormente se mencionó que Smith, Peterson y Brown (67) trabajando con acero AISI 4340 en solución de cloruro de sodio 0,5 N cuyo pH se varió entre 2 y 10, hallaron que el pH en el interior de la fisura oscilaba entre 3,5 y 3,9 y que éste era prácticamente independiente del pH en la solución en el exterior. Los autores ya mencionados sugirieron que este bajo valor de pH se debería a la existencia de una reacción anódica en el extremo de la fisura en avance:



seguida por una reacción de hidrólisis que disminuye el pH :



Si trasladamos estos valores de pH y potenciales de electrodo establecidos en la zona de picado, al diagrama de equilibrio potencial electroquímico - pH para el hierro (Figuras 42 y 43), se observa que todos los valores se encuentran en la zona de descomposición del agua, con formación

de hidrógeno.

Este resultado nos lleva a la conclusión de que el fenómeno de ruptura del acero AISI 4340 tanto en la zona de picado como en la catódica, obedecería a un único mecanismo de fragilización por hidrógeno.

Este hecho explicaría porqué en el acero AISI 4340 revenido a 550°C la ruptura en la zona de picado se produce en forma distinta a la observada en este acero revenido a temperaturas inferiores.

La zona intermedia de potenciales con altos tiempos de fractura o no fractura se debería a la presencia de una película superficial de óxido que impediría o retardaría la entrada de hidrógeno en el acero. En la zona catódica de desprendimiento de hidrógeno este óxido se reduciría, mientras que en la zona de picado los pits actuarían como medio para crear las condiciones adecuadas para la evolución de hidrógeno y su posterior difusión en el metal.

Considerando que el potencial de picado está estrechamente relacionado con la zona de ruptura de este acero, la modificación de dicho potencial podría ser una solución al problema. El potencial de corrosión de este acero en agua de mar aireada coincide con el de picado; si, mediante una mayor adición de aleantes como el níquel, se aumentara el potencial de picado por encima del potencial de reducción del oxígeno, no se produciría la ruptura de este acero al potencial de corrosión. Pero es muy probable que este tipo de solución resulte antieconómica debido a la cantidad de aleantes que sería necesario adicionar para producir tal modificación en el potencial de picado.

Tampoco es viable la aplicación de una protección catódica a este acero debido a lo estrecho de la zona de potenciales de electrodo donde el metal no se fragiliza. En grandes estructuras resulta muy difícil mantener todas sus partes a un mismo potencial.

La solución de este problema de fragilización en el acero AISI 4340 debe buscarse en el estudio de la interacción de las microestructuras del mismo con el hidrógeno. Actualmente, se conoce muy poco acerca de los mecanismos que intervienen en el fenómeno. En la medida en que se conozca con más certeza en qué forma se produce esta interacción y cuál es el mecanismo que controla el fenómeno, se podrá contemplar algún tipo de solución para evitar la aparición de este fenómeno.

## 2. Conclusiones

De todo lo descrito se pueden extraer las siguientes conclusiones:

- .2.a. Para el hierro de alta pureza en presencia de soluciones neutras de cloruro de sodio, existe un potencial por encima del cual hay un ataque intenso mientras que por debajo del mismo el metal permanece pasivo.
- Esta película pasivante está compuesta por Lepidocrocita ( $\gamma$  Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> · H<sub>2</sub>O) y no cambia su composición al alcanzarse el potencial de picado. El espesor de la misma es mucho mayor que el encontrado en ausencia de cloruros.
- .2.b. Los aleantes del acero AISI 4340 no alteran el potencial de picado del hierro en soluciones neutras de cloruro de sodio. En este acero los pits se nuclean en las inclusiones de sulfuro de manganeso o en zonas cercanas a ellas.
- .2.c. Las microestructuras derivadas de los revenidos de este acero a varias temperaturas, tampoco parecen afectar al comportamiento electroquímico del mismo.
- .2.d. En el acero AISI 4340, al igual que lo ya visto en Al-Cu (118) y en aleaciones de titanio (119), las condiciones de aparición de corrosión bajo tensiones, medio y potencial, coinciden con las de la ruptura de la pasividad.
- .2.e. Las fisuras obtenidas al potencial de picado, se originan en los pits.
- .2.f. Los resultados aquí obtenidos muestran que existe una zona de potenciales donde no ocurre la fisuración del acero o se produce a tiempos muy altos. Esta zona coincidiría con la de la estabilidad del óxido pasivante. A potenciales altos este óxido pasivante sufriría transformaciones por la presencia de cloruros, dando lugar al picado. A potenciales bajos dicho óxido desaparecería por reducción electroquímica. Esto muestra que los resultados de H.J. Bhatt y E.H. Phelps (1, 2) que parecen mostrar dos zonas de comportamiento diferente al variar el potencial, zona de corrosión bajo tensiones y zona de fragilización por hidrógeno, no serían correctos. En todos los casos se tendría fragilización por hidrógeno y el rango de potenciales sin ruptura correspondería solamente a la zona de estabilidad del óxido pasivante.
- .2.g. Se confirma que los revenidos a baja temperatura producen materiales muy susceptibles a este tipo de fenómeno y que dicha susceptibilidad disminuye al aumentar la temperatura de revenido.

## APENDICE

## TRATAMIENTOS TERMICOS DE ACEROS DE ALTA RESISTENCIA

En la literatura puede obtenerse una gran cantidad de información sobre cambios microestructurales que se producen en la transformación martensítica (9 - 111) y durante el revenido de aceros martensíticos bajamente aleados (112 - 5).

La principal característica de la transformación martensítica es el mecanismo especial de formación de la nueva fase y que consiste en un reordenamiento regular de átomos en el cual los desplazamientos relativos de los átomos vecinos exceden la distancia interatómica.

La transformación martensítica es no difusional, pues ocurre a bajas temperaturas y se produce en una gran cantidad de metales y aleaciones. La reacción comienza espontáneamente a una temperatura dada y se propaga, desde las zonas donde se nucleó la nueva fase, a una velocidad cercana a la del sonido.

Las principales características generales de la reacción martensítica son las siguientes:

La cantidad de fase transformada depende de la temperatura, manteniendo constantes las otras variables, tales como el tamaño de grano, etc. La transformación por enfriamiento comienza espontáneamente a una temperatura fija ( $M_s$ ) y a medida que disminuye la temperatura, se transforman mayores cantidades de la fase original hasta que al alcanzarse una cierta temperatura ( $M_f$ ), la transformación es prácticamente completa.

La reacción martensítica es reversible; la configuración cristalográfica inicial puede ser obtenida repetidamente, salvo en el caso de las aleaciones hierro - carbono donde la martensita obtenida es termodinámicamente inestable y se descompone en dos fases más estables (revenido).

En esta transformación existe siempre una relación cristalográfica definida (planos de hábito) entre la orientación de la estructura original y aquella de la nueva fase.

Seguidamente se hará una breve reseña referida a los fenómenos microestructurales que se producen durante los tratamientos térmicos de los aceros de alta resistencia.



Las propiedades especiales de estos aceros obtenidas por el proceso de templado, están determinadas por la formación de martensita a partir de la fase austenítica durante el enfriamiento. En cada uno de los granos originales de austenita se forman un gran número de cristales de martensita, los cuales, generalmente, tienen la forma de placas. El tamaño de estas placas dependerá del tamaño de los granos de austenita; cuanto más grande y uniforme sea la estructura de esta última fase, mayor tamaño tendrán los cristales de martensita. Por el contrario, si la estructura de la austenita no posee esas características, los cristales de martensita pueden ser pequeños.

La red cristalográfica de la martensita depende fundamentalmente del contenido de carbono en el acero; puede ser cúbica de cuerpo centrado (bcc) o tetragonal de cuerpo centrado (bct).

De todo lo expuesto se puede resumir que :

- a) La martensita es una solución sólida, sobresaturada en carbono.
- b) Las constantes de la red cristalográfica de la martensita están determinadas por el contenido de carbono de la austenita inicial.

Por otra parte, la alta dureza y mayor resistencia de un acero martensítico está íntimamente relacionada a la composición (contenido de carbono).

El fenómeno de revenido de un acero templado está relacionado con la precipitación de carburos y, en el caso de que exista una cantidad significativa de austenita retenida, también a la transformación de esta última.

La martensita, en el caso de los aceros, es una fase altamente inestable y se estabiliza precipitando carburos. Esta precipitación comienza aún a temperatura ambiente, produciendo una mezcla de dos fases: el hierro  $\alpha$  (bcc) y un carburo de hierro (C Fe<sub>x</sub>).

Durante el proceso de revenido de algunos aceros a temperaturas comprendidas entre la ambiente y 200°C, se observa la aparición de un precipitado que se lo identificó, mediante difracción de electrones, como un carburo de hierro  $\epsilon$  (es una fase hexagonal compacta de Fe<sub>2,4</sub>C). Este carburo precipita en forma de placas dentro de los granos de martensita.

La precipitación del carburo  $\epsilon$  se produce dentro de los granos de martensita. Esta precipitación está asociada a la aparición de microtensiones en la matriz de hierro  $\alpha$ , lo que produce un incremento en el límite de fluencia y de la dureza.

A temperaturas de revenido superiores a los 300°C el carburo  $\epsilon$  co-

mienza a transformarse en cementita (carburo de hierro ortorrómbico  $\text{Fe}_3\text{C}$ ), mientras que a temperaturas superiores a los  $480^\circ\text{C}$  existe muy poca cantidad de carburo  $\epsilon$  presente. Asociado a esta transformación se observa un rápido decremento de la dureza y resistencia del acero para temperaturas de revenido superiores a los  $300^\circ\text{C}$ .

Se encontró que el nitrógeno es muy soluble en el carburo  $\epsilon$  pudiendo reemplazar al carbono para formar un compuesto mixto de  $\epsilon$  - carbonitruros (112). También se sugirió (116) que este tipo de carburo posee una tendencia similar para formar compuestos con el hidrógeno.

Para el caso del acero AISI 4340, la temperatura de austenitización está comprendida entre  $816$  y  $843^\circ\text{C}$ , mientras que la martensita comienza a formarse por enfriamiento, a una temperatura  $M_s = 280^\circ\text{C}$  y se alcanza el total de la transformación para  $M_f = 160^\circ\text{C}$  (117).

En la Figura A-1 se observa un diagrama TTT (transformación, tiempo, temperatura) para el acero AISI 4340 y, para el mismo acero, en la Figura A-2 se observa la variación de la dureza superficial con la temperatura de revenido (117).

Para una mayor información sobre el tema, se recomienda consultar la siguiente bibliografía:

- CHRISTIAN J.W., "The theory of transformations in metals and alloys", Pergamon Press, Londres (1965)
- HUME-ROTHERY W., "The structures of alloys of iron", Pergamon Press, Londres (1966)
- BULLENS D.K., "Steel and its heat treatment", J. Wiley and Sons, New York, (1962)
- BURKE J., "The kinetics of phase transformation in metals", Pergamon Press, Londres (1965)
- BILBY B.A. y CHRISTIAN J.W., J.I. Steel Institute, 197, 122 (1961)

Bilby B.A., Mayo 10 1972.

Carlos J. Semino

1972

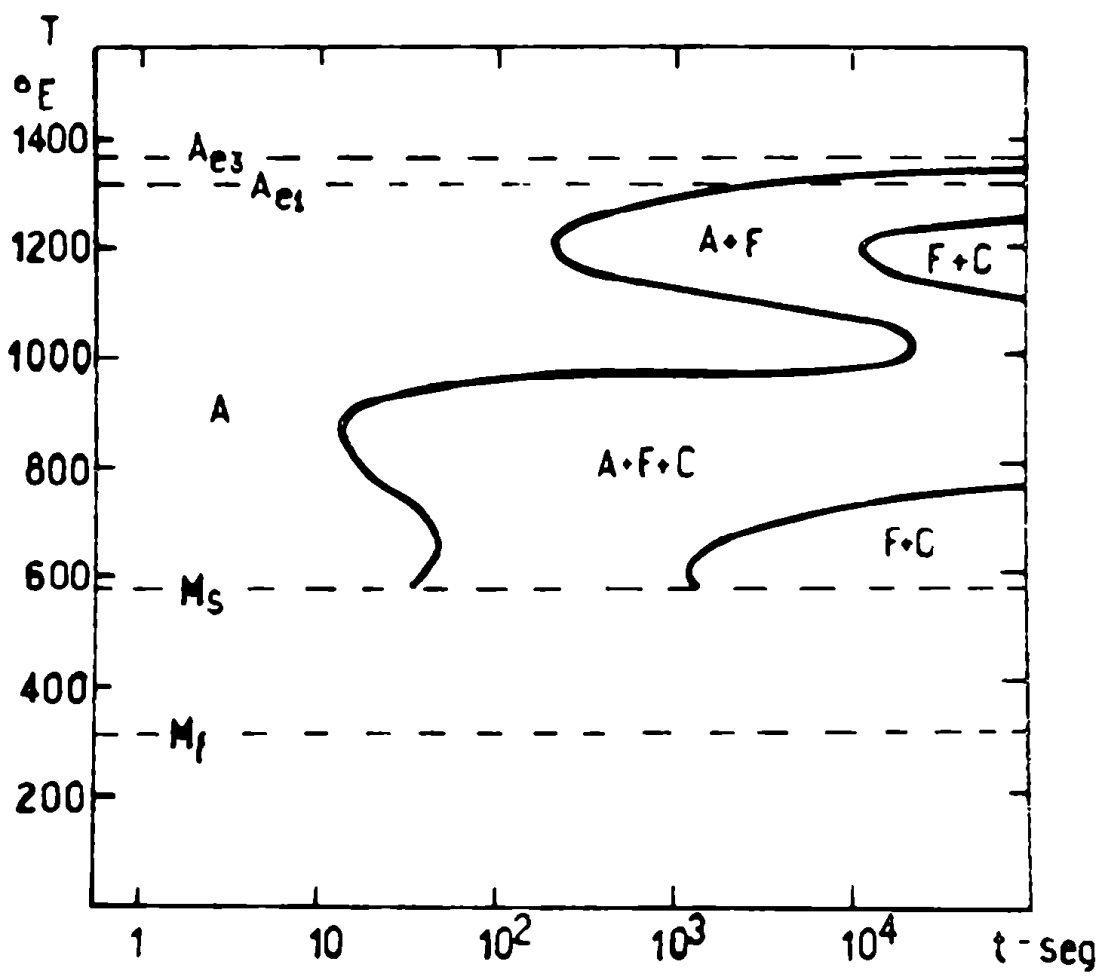


Fig. A-1: Diagrama TTT para el acero AISI 4340

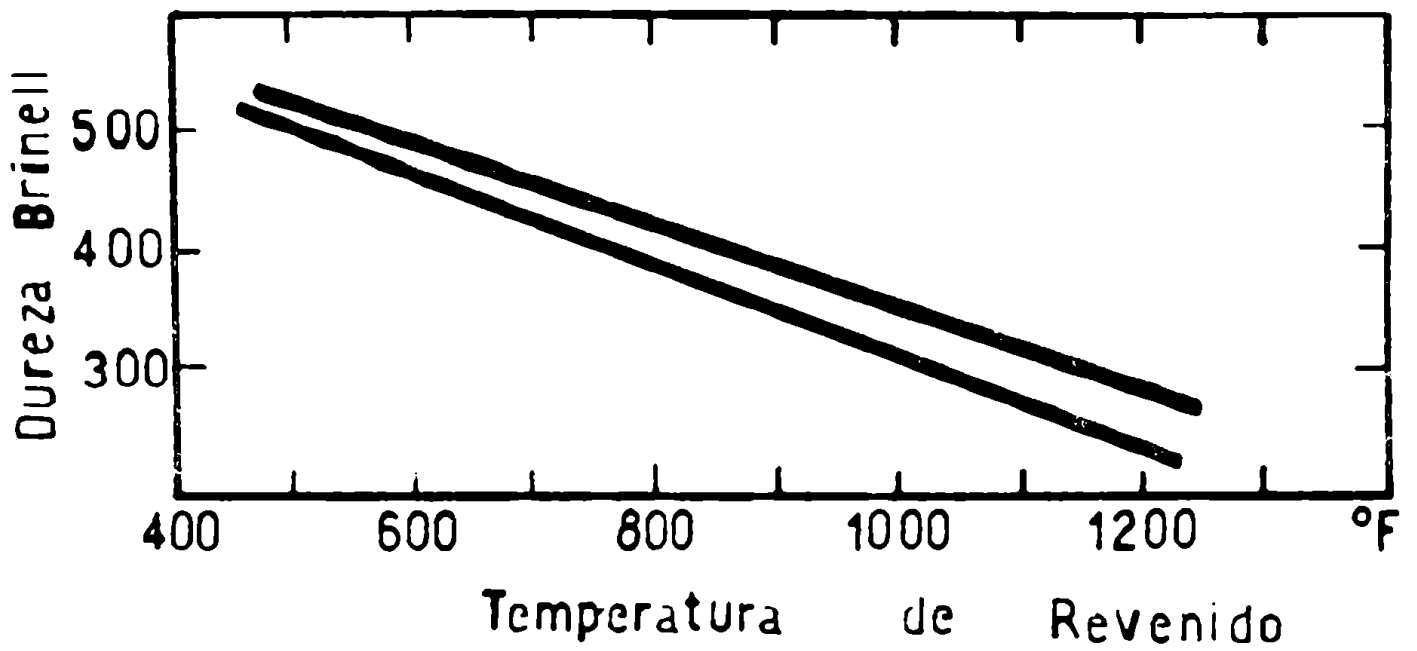


Fig. A-2: Influencia de la temperatura de revenido del acero AISI 4340 en su dureza superficial

## REFERENCIAS

- 1 BHATT H.J. y PHELPS E.H., *Corrosion*, 17, 430 t, (1961)
- 2 BHATT H.J. y PHELPS E.H., *Proceedings of the Third International Congress on Metallic Corrosion*, Moscú, Mayo 16-26, 1966, Vol. 2, p. 285
- 3 HINES J.G., *Corrosion Science*, 1, 21 (1961)
- 4 PETERSON M.H., BROWN B.F., NEWBEGIN R.L. y GROOVER R.E., *Corrosion*, 23, 142 (1967)
- 5 BECK T.R., *J. Electrochem. Soc.*, 114, 551 (1967)
- 6 KEATING F.H., *Symposium on Internal Stresses in Metals and Alloys*, p. 31, *Inst. Metals*, Londres (1948)
- 7 HUMPRIES M.J. y PARKINS R.N., *Corrosion Science*, 7, 747 (1967)
- 8 HOAR T.P., *Corrosion*, 19, 331 t (1963)
- 9 PARKINS R.N., *Metallurgical Rev.*, 9, 201 (1964)
- 10 LOGAN H.L., "The stress corrosion of metals", John Wiley & Sons, New York, 1966
- 11 GALVELE J.R., "La corrosión bajo tensiones y la tecnología aeroespacial" II Simposio de Tecnología Aeroespacial en Argentina. 18-22 de noviembre de 1968, Ascochinga, Córdoba
- 12 SEDRIKS A.J., GREEN J.A. y SLATTERY P.W., *Corrosion*, 24, 172 (1968)
- 13 MATTSON E., *Teknisk-Vetenskapling Forskning*, 32, 132 (1961)
- 14 KENNEDY J.W. y WHITTAKER J.A., *Corrosion Science*, 8, 359 (1968)
- 15 BROWN B.F., "Stress-corrosion cracking and related phenomena in high-strength steels", U.S. Naval Research Laboratory, NRL Report 6041 (1963)
- 16 EVANS U.R., "The corrosion and oxidation of metals", E. Arnold, Londres (1960)
- 17 MEARS R.B., BROWN R.H. y DIX E.H., *ASTM-AIME Symposium on Stress-Corrosion Cracking of Metals*, p. 323 (1944)

- 18 MAZZA J. y GALVELE J.R., *J. Nuclear Materials*, 13, 92 (1964)
- 19 LATANISION R.M. y STAEHLE R.W., *Proceedings of Conference: Fundamental Aspects of Stress-Corrosion Cracking*, Septiembre 11-15, 1967, NACE 1969, p. 231
- 20 SHREIR L.L., Ed. *Corrosion*, G. Newnes Ltd., Londres 1963
- 21 HARWOOD J.J., *Stress-Corrosion Cracking and Embrittlement*, p. 1, J. Wiley, Londres 1956
- 22 HENTHORNE M. y PARKINS R.N., *Corrosion Science*, 6, 357 (1966)
- 23 NEILSEN N.A., "The physical metallurgy of stress-corrosion fracture" ed. T.N. Rhodin, p. 121, Interscience, New York, (1959)
- 24 HOAR T.P. y HINES J.G., *J. Iron Steel Inst.* 182, 124 (1956)
- 25 HOAR T.P. y WEST J.M., *Proc. Roy. Soc., A*, 268, 304 (1962)
- 26 HOAR T.P. y SCULLY J.C., *J. Electrochem. Soc.* 111, 348 (1964)
- 27 SCULLY J.C. y HOAR T.P., *Second International Congress on Metallic Corrosion*, New York, 1963
- 28 SMITH T.J. y STAEHLE R.W., *Corrosion*, 23, 117 (1967)
- 29 WEST J.M., *Sheffield University Met. Soc. Journal*
- 30 SWANN P.R. y EMBURY J.D., "High-strength materials". Ed. Victor F. Zackay (1964); *Proceeding of the 2nd Int. Materials Symposium Conference*, Berkeley, California, Junio 1964, p. 327, John Wiley and Sons (1965)
- 31 WESTWOOD A.R.C., *Corrosion Science*, 6, 381 (1966)
- 32 COLEMAN E.G., WEINSTEIN D. y ROSTOKER W., *Acta Metallurgica*, 9, 491 (1961)
- 33 UHLIG H.H., *Proceedings of Conference: Fundamental Aspects of Stress-Corrosion Cracking*, Septiembre 11-15, 1967, p. 86, NACE 1969
- 34 VERMILYEA D.A., *J. of the Electrochemical Soc.* 115, 162 (1968)
- 35 PHELPS E.H. y LOGINOW A.L., *Corrosion*, 16, 325 t (1960)
- 36 DAVIS R.A., *Corrosion*, 19, 45 t (1963)

- 37 DAVIS R.A., DREYER G.A. y GALLAUGHER W.C., Corrosion, 20, 93 t, (1964)
- 38 DEAN S.W. y COPSON H.R., Corrosion, 21, 95 (1965)
- 39 PHELPS E.H., Proceedings of Conference: Fundamental Aspects of Stress-Corrosion Cracking, Septiembre 11-15, (1967), p. 398, NACE, (1969)
- 40 KIRK W.W., COVERT R.A., y MAY T.P., Metals Engineering Quarterly, 8, 31 (Nov. 1968)
- 41 AZHOGIN F.F., Proceedings of 3rd International Congress on Metallic Corrosion, Moscú 1966, Vol. 2, p. 277
- 42 LECKIE H.P. y LOGINOW A.W., Corrosion, 24, 291 (1968)
- 43 PROCTOR R.P.M. y PAXTON H.W., Transactions of ASM, 62, 989 (1969)
- 44 HANNA G.L., TROIANO A.R. y STEIGERWALD E.A., Trans. ASM, 57, 658 (1964)
- 45 BRIGGS D.C., MAC EWAN J.U. y YATES H.H., Corrosion, 16, 141 (1960)
- 46 PHELPS E.H. y MEARS R.B., Proceedings of the First International Congress on Metallic Corrosion, p. 319, Butterworths, 1961
- 47 LECKIE H.P., Proceedings of Conference: Fundamental Aspects of Stress-Corrosion Cracking, Septiembre 11-15, 1967, p.411, NACE 1969
- 48 GREEN J.A.S. y HANEY E.G., Corrosion, 23, 5 (1967)
- 49 TANIGUCHI N. y TROIANO A.R., Transactions ISIJ, 9, 306 (1969)
- 50 BLOOM F.K., Corrosion, 11, 351 t (1955)
- 51 SANDOZ G., Metallurgical Transactions, 2, 1055 (1971)
- 52 SCHMITT R.J. y PHELPS E.H., Journal of Metals, 22, (Nº 3), 47 (1970)
- 53 SNAPE E., Corrosion, 23, 154 (1967)
- 54 STEIGERWALD E.A., Proc. ASTM, 60, 750 (1960)
- 55 JOHNSON H.H. y WILLNER A.M., Applied Mat. Res. 4, 34 (1965)
- 56 MC BREEN J. y GENSHAW M.A., Proceedings of Conference: Fundamental Aspects of Stress-Corrosion Cracking, Septiembre 11-15, 1967, NACE, 1969

- 57 HOFFMANN W. y RAULS W., Welding Journal Research Supplement, 44, 225 s (1965)
- 58 STEINMAN J.B., VAN NESS H.C. y ANSELL G.S., Welding Journal Research Supplement, 44, 221 s (1965)
- 59 HANCOCK G.G. y JOHNSON H.H., Trans. Met. Soc. AIME, 236, 513 (1966)
- 60 JOHNSON H.H., MORLET J.G. y TROIANO A.R., Trans. Met. Soc. AIME, 212, 528 (1958)
- 61 TETELMAN A.S., Fundamental Aspects of Stress Corrosion Cracking (Conference), The Ohio State University, p. 446 (1967) NACE, Texas (1969)
- 62 TROIANO A.R., Trans. ASM, 52, 54 (1960)
- 63 MORLET J.G., JOHNSON H.H. y TROIANO A.R., JISI, 189, 37 (1958)
- 64 BARNETT W.J., y TROIANO A.R., Trans. AIME, 209, 486 (1957)
- 65 STEIGERWALD E.A., SCHALLER F., y TROIANO A.R., Trans. AIME, 215, 1048 (1959)
- 66 SANDOZ G., Report of NRL Progress, Mayo 1971, p. 19
- 67 SMITH J.A., PETERSON M.H. y BROWN B.F., Corrosion, 26, 539 (1970)
- 68 SANDOZ G., FUJII C.T. y BROWN B.F., Corrosion Science, 10, 839 (1970)
- 69 CRON C.J., PAYER J.H., y STAEHLE R.W., Corrosion, 27, 1 (1971)
- 70 CARTER C.S., Corrosion, 25, 423 (1969)
- 71 PHALEN D.I. y VAUGHAN D.A., Corrosion, 24, 243 (1968)
- 72 BROWN B.F., Materials Research and Standards, 6, 129 (1966)
- 73 BROWN B.F. y BEACHEM C.D., Corrosion Science, 5, 745 (1965)
- 74 UHLIG H.H., Metal Progress, 57, 486 (1950)
- 75 BROWN B.F., NRL Report - 6041, Noviembre 6, 1963
- 76 TRUMAN J.E., PERRY R. y CHAPMAN G.N., Journal of the Iron and Steel Institute, 202, 745 (1964)



- 77 HUGHES P.C., LAMBORN I.R. y LIEBERT B.B., *Journal of the Iron and Steel Institute*, 203, 728 (1965)
- 78 WILDE B.E., *Corrosion*, 27, 326 (1971)
- 79 TOY S.M., *Corrosion*, 22, 229 (1966)
- 80 DAHLBERG E.P. y BROOKS, Report of NLR Progress, enero 1969, p. 23
- 81 TINER N.A. y GILPIN C.B., *Corrosion*, 22, 271 (1966)
- 82 LILLYS P. y NEHRENBERG A.E., *Trans. ASM*, 48, 327 (1956)
- 83 YAMAOKA H. y WRANGLER G., *Corrosion Science*, 6, 113 (1966)
- 84 BOLTON K. y SHREIR L.L., *Corrosion Science*, 3, 17 (1963)
- 85 SHANK M.E., SPAETH C.E., COOKE V.W. y COYNE J.E., *Metal Progress*, 76, 74, Noviembre 1959
- 86 TIRMAN A., FUGASSI P. y HANEY E.G., *Corrosion*, 25, 434 (1969)
- 87 FAGER D.N. y SPURR W.F., *Corrosion*, 27, 72 (1971)
- 88 LOGAN H.L., *Proc. ASTM*, 50, 699 (1950)
- 89 TIRMAN A., HANEY E.G. y FUGASSI P., *Corrosion*, 25, 342 (1969)
- 90 SMITHELLS C.J. *Metals Reference Book* (2a. Ed.), T. 1, 273 (1955)
- 91 BECHET S. y BEAUJARD L., *Revue de Metallurgie*, 52, 830 (1955)
- 92 ALBRECHT K. y BANDELOW R., *Praktische Metallographie*, 4, 582 (1967)
- 93 UHLIG H.H., *The Corrosion Handbook*, J. Wiley and Sons Inc., New York, 1948, p. 1121
- 94 GILROY D. y MAYNE J.E.O., *J. of Applied Chem.*, 12, 382 (1962)
- 95 NAGAYAMA M. y COHEN M., *J. Electrochem. Soc.* 109, 781 (1962)
- 96 CHAMPION F.A., "Corrosion Testing Procedures", Chapman & Hall, Londres (1952), p. 188
- 97 MELLORS G.W., COHEN M. y BECK A.F., *J. of Electrochem. Soc.*, 105, 332 (1958)

- 98 Inorganic Index to the Powder Diffraction File, 1969, ASTM Publication PD 1 S-19 i
- 99 IPOHORSKI M. y SEMINO C.J., "Análisis Radiocristalográfico en el Microscopio Electrónico Philips EM 300", CNEA, PMM/A-64 (1971)
- 100 POURBAIX M., "Atlas of electrochemical equilibria in aqueous solutions" Pergamon Press (1966)
- 101 HODGMAN C.D., "Handbook of Chemistry and Physics", Chemical Rubber Publishing Co., Cleveland, Ohio, (1953), p. 1414
- 102 MARKOVAK V. y COHEN M., Journal of Electrochem. Soc., 114, 674 (1967)
- 103 KRUGER J. y AMBROSE J.R., 4th International Congress on Metallic Corrosion, Amsterdam, 7-14 Septiembre, 1969 (a publicarse)
- 104 MC BEE C.L. y KRUGER J., "The U.R. Evans International Conference on Localized Corrosion", Williamsburg, Virginia, 6-10 Diciembre, 1971 (a publicarse)
- 105 SZKLARSKA-SMIALOWSKA Z., Corrosion, 27, 223 (1971)
- 106 VETTER K.J. y STREHBLow H.H., "The U.R. Evans International Conference on Localized Corrosion", Williamsburg, Virginia, 6-10 Diciembre, 1971 (a publicarse)
- 107 WRANGLen G., Corrosion Science, 9, 585 (1969)
- 108 SMIALOWSKI M., "Hydrogen in Steel", Pergamon Press, Varsovia (1962)
- 109 CHRISTIAN J.W., "The Theory of Transformations in Metals and Alloys", Pergamon Press, Londres (1965)
- 110 BURKE J., "The Kinetics of Phase Transformation in Metals", Pergamon Press, Londres (1965)
- 111 HUME-ROTHERY W., "The Structures of Alloys of Iron", Pergamon Press, Londres (1966)
- 112 REISDORF B.G., Transactions of the Metallurgical Society of AIME, 227, 1334 (1963)
- 113 KURDJUMOV G.V., J. of the Iron and Steel Inst., 195, 26 (1960)
- 114 BULLENS D.K., "Steels and its Heat Treatment", J. Wiley and Sons, New York (1962)

- 115 BILBY B.A. y CHRISTIAN J.W., *Journal of the Iron and Steel Inst.*, 197, 122 (1961)
- 116 RADHAKRISHNAN T.P. y SHREIR L.L., *Electrochem. Acta*, 12, 889 (1967)
- 117 ASM, "Metals Handbook", 8th Ed. Vol. 2, (1967)
- 118 GALVELE J.R. y DE MICHELI S.M., *Corrosion Science*, 10, 795 (1970)
- 119 LEVY M. y SEITZ D.W. (Jr.), *Corrosion Science*, 9, 341, (1969)