

CORROSIÓN BAJO TENSIÓN ESTADO ACTUAL DEL CONOCIMIENTO

J.R. Galvele

Comisión Nacional de Energía Atómica
Instituto de Tecnología "Profesor J.A. Sabato"
Avda. Libertador 8250, Buenos Aires, 1429 Argentina

Resumen. La corrosión bajo tensión (CBT) es un fenómeno por el cual un sólido, por acción de cierto tipo de medio ambiente, se fractura a valores de tensión muy inferiores a los esperados. Se sabe ahora que la CBT la sufren tanto los metales como los vidrios y polímeros. El estudio de la CBT en polímeros se encuentra en un estado incipiente, el del vidrio está prácticamente explicado, en tanto que el conocimiento de la CBT en metales, luego de casi 150 años de estudio aún no se ha aclarado. En el presente trabajo se describen las áreas de investigación actuales, y se evalúa la posible causa del retraso en el conocimiento en metales.

Abstract. Stress Corrosion Cracking (SCC) is a process of environmentally induced cracking. It is observed not only in metals but also in polymers and in glass. The study of SCC of polymers is still in an incipient stage. The study of SCC of glass started in the 60's, and after two decades a workable mechanism was developed. On the other hand, after almost 150 years of study, the SCC of metals is still a matter of discussion. The present paper gives a short description of the main lines of work in this field, and an evaluation is made of the possible causes for the underdeveloped stage found in the study of SCC of metals.

1. INTRODUCCIÓN

La corrosión bajo tensión (CBT) es un fenómeno por el cual un sólido, expuesto a la acción de ciertos medios corrosivos, se fractura a valores de tensión muy inferiores a los de diseño. Se presenta como resultado de la acción simultánea del medio corrosivo y de las tensiones mecánicas. Si se elimina alguno de estos dos componentes, medio corrosivo o tensiones mecánicas, la fisuración por corrosión bajo tensión se detiene.

La figura 1 define las condiciones necesarias, pero no suficientes, para producir CBT. La presencia de tensiones de tracción y de un medio ambiente agresivo no son condiciones suficientes para que la fisuración del metal se presente.

Otra característica importante de este fenómeno es que las fisuras no se propagan a velocidades cercanas a la del sonido, sino que varían en cada caso, y lo hacen a velocidades que van desde valores tan bajos como 10^{-11} m/s, hasta valores que superan 10^{-2} m/s.

Tal como se mencionó en publicaciones recientes [1,2], luego de más de un siglo de estudios sobre CBT de metales, el problema permanece aún sin resolver.

Al revisar la historia del uso de los materiales por el hombre se observa que en las etapas primitivas, con la única excepción de la madera, todos los materiales estructurales utilizados (piedra, cerámica, vidrio, concreto, etc.) poseían una alta resistencia a tensiones de compresión, pero una baja resistencia mecánica a tensiones de tracción [3,4].

Solamente luego de la introducción del hierro forjado, y la producción y uso masivo de metales y aleaciones tales como el bronce, los aceros, las aleaciones de aluminio, etc., estructuras en las cuales el metal estaba sometido a tensiones de tracción, fueron de uso corriente. El uso de estos metales, con tensiones de tracción, y su exposición a una variada cantidad de medios corrosivos, llevó a la aparición, a mediados del siglo XIX de fenómenos tales como la "fragilidad cáustica" de calderas o la ruptura o "season cracking" de los latones. Posteriormente se comprobó que prácticamente todos los metales y aleaciones, sometidos a tensiones de tracción, y simultáneamente expuestos a la acción de ciertos medios corrosivos podían presentar fracturas prematuras.

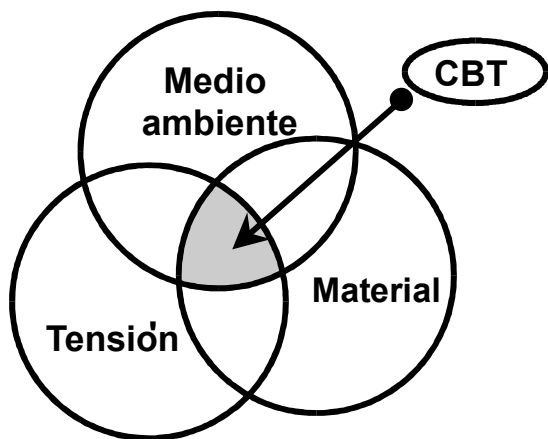


Fig. 1. Condiciones necesarias, pero no suficientes, para producir corrosión bajo tensión en un material.

La CBT no está limitada a los metales y sus aleaciones. Se sabe que los plásticos sufren CBT, pero su estudio es relativamente incipiente [5]. También sufre CBT el vidrio, y el tema ha sido motivo de estudios sistemáticos [6-9].

El caso de la CBT del vidrio es de particular interés. Su estudio es relativamente reciente. Se inició en los años 60, y en menos de dos décadas se desarrolló un mecanismo que recibió aceptación general. En cambio, en el caso de los metales, luego de 150 años de estudio aún no se tiene un mecanismo de CBT que tenga aceptación general.

El vidrio tiene una estructura molecular mucho más compleja que la de los metales. Sin embargo, el mecanismo de CBT inducido por el agua y por compuestos orgánicos, tales como los alcoholes, parece estar totalmente aclarado. La figura 2 muestra el mecanismo de CBT del vidrio en agua, propuesto por Michalske y Freiman [6].

Las reacciones que tienen lugar en el fondo de una fisura, en la CBT del vidrio, pudieron ser seguidas mediante espectroscopia de infrarrojo, usando técnicas

que aplican la transformada de Fourier, para poder seguir así la reacción un función del tiempo.

2. CBT EN METALES

En la CBT de los metales, analizando las publicaciones recientes sobre el tema, se distinguen dos campos bien definidos:

1. Estudios estadísticos de la CBT.
2. Estudio de mecanismos de la CBT.

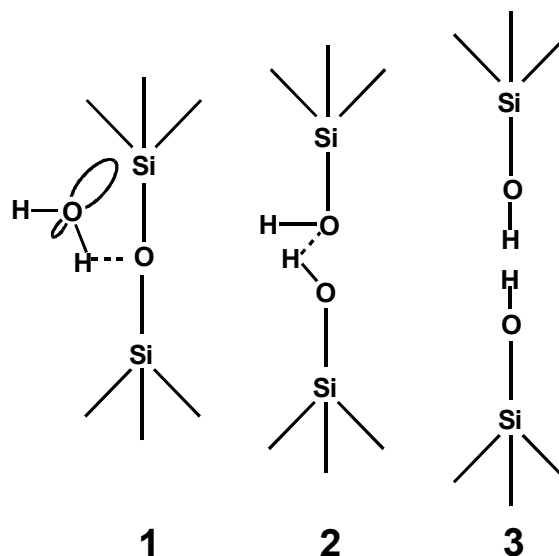


Fig. 2. Mecanismo de corrosión bajo tensión de vidrio en agua, según Michalske y Freiman [6].

2.1 Estudios estadísticos de la CBT

Un grupo de investigadores ha encarado el estudio de la probabilidad de aparición de fallas por CBT, así como la probable vida útil de un componente que presente estados incipientes de fisuras [10-12].

La lectura de los trabajos de Staehle [11,12] puede llevar a confusión a un lector desprevenido. Al leerlos se concluye que la CBT es inevitable y puede aparecer en cualquier sistema. Sin embargo, una lectura cuidadosa muestra que los problemas planteados se limitan a tres actividades industriales en las que, o se ha aprendido a convivir con las fisuras, o se han planteado condiciones que escapan a la posibilidad de una verificación experimental. Estas actividades son:

1. La industria nucleoelectrónica.
2. La industria aeronáutica.
3. Los encargados de repositorios nucleares.

En la industria nucleoelectrónica, donde la construcción de nuevas plantas con nuevos materiales, está prácticamente detenida, se ha aprendido a convivir con las fisuras. Los reactores del tipo BWR (Boiling Water

Reactors) utilizan acero inoxidable sensitizado, en agua que contiene oxígeno generado por radiólisis. Este material sufre CBT intergranular, y los usuarios de las plantas necesitan saber la velocidad con que se propagan las fisuras, a fin de tomar medidas preventivas. Los reactores del tipo PWR (Pressurised Water Reactors) controlan el contenido de oxígeno por inyección de hidrógeno, por lo que el problema anterior no se presenta. En cambio, tienen problemas de CBT en los generadores de vapor, en los que se usan aleaciones de níquel del tipo Aleación 600 o similares. Los trabajos de Staehle hacen frecuente referencia a estos componentes. Los usuarios enfrentan estos problemas mediante ensayos no destructivos, durante paradas programadas, y la obturación de los tubos fallados o eventualmente el cambio de dichos tubos. Estos trabajos se complementan con un control riguroso del tratamiento del agua.

Otra industria que debe aprender a convivir con fisuras es la aeronáutica. En este caso las estructuras de aleación de aluminio son presurizadas y despresurizadas continuamente, en tanto están expuestas a atmósferas corrosivas. Esto lleva a la aparición de fisuras de fatiga o de corrosión-fatiga, y es necesario prever fallas catastróficas.

Finalmente los responsables de la construcción de repositorios nucleares deben diseñar estructuras que resistan la acción del medio ambiente durante varios miles de años. Dado que este requerimiento escapa a las posibilidades de una comprobación experimental, no tienen otra alternativa que recurrir a técnicas de predicción.

Pero esto no debe llevar a error. Existen muchas aplicaciones corrientes en las cuales la aparición de CBT es inaceptable, y en muchos casos su presencia se debe a ignorancia por parte de los constructores o usuarios. Se puede mencionar una infinidad de ejemplos, pero bastará con unos pocos. En la actualidad es inadmisibles que se utilice una estructura de acero inoxidable austenítico en presencia de soluciones acuosas de cloruros a alta temperatura. Tampoco puede aceptarse que se expongan aleaciones de cobre-cinc a la acción de soluciones aireadas de amoníaco, o que estén en contacto con mercurio.

Otro punto preocupante del trabajo de Staehle [11] es que ataca temas como el determinismo en la CBT, el modelado atómico de la CBT, o la posibilidad de desarrollar ecuaciones que correlacionen los diferentes parámetros de la CBT. Presenta estos temas como objetivos inalcanzables. Al lector de este trabajo [11] se le transmite la idea de que el problema es excesivamente complejo, manejable solamente por un especialista del tema, lo que no deja de tener un cierto tinte comercial. Esto se encuadra dentro de lo que el físico y filósofo Mario Bunge define como pseudociencias [13].

Las ideas de Staehle sobre la ausencia del determinismo en la CBT no son compartidas por otros autores. Dibgy Macdonald, por ejemplo, plantea explícitamente que los modelos que analizan este tipo de fallas deben ser claramente determinísticos [14].

Al plantear la imposibilidad de un modelado a nivel atómico, o la imposibilidad de obtener correlaciones en CBT, Staehle ignora los logros alcanzados en la CBT del vidrio [6-9].

Una actitud mucho más moderada, y que reconoce las limitaciones del tema, es la que presenta Turnbull [10]. Este autor hace un análisis detallado de los requerimientos necesarios para predecir la vida útil de una estructura. Es muy crítico en su planteo y, curiosamente, no menciona los trabajos de Staehle.

2.2 Estudio de mecanismos de la CBT

La pregunta que uno se formula es porqué resulta tan difícil entender la CBT de los metales. En dos décadas se entendió la CBT del vidrio, en tanto que luego de 150 años de estudio aún no hay consenso sobre los mecanismos actuantes en la CBT de los metales.

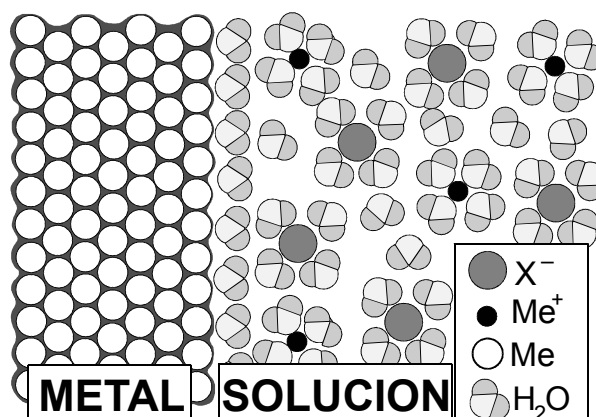


Fig. 3. Representación esquemática de la interfaz metal - solución.

Una probable explicación estaría relacionada con la estructura de los metales. Estos presentan una estructura cristalográfica simple de cationes metálicos apilados en forma compacta, y rodeados por una nube de electrones libres. Esta nube de electrones impide el uso de técnicas ópticas que demostraron ser tan útiles en el estudio de la CBT de los vidrios. Por otra parte, tal como se muestra esquemáticamente en la figura 3, no se encuentran en el metal ligaduras que puedan ser rotas, tal como ocurría con las uniones Si-O-Si del vidrio. La remoción de los electrones (disolución anódica) solamente liberará los cationes de la superficie metálica, y provocará disolución generalizada.

Otra diferencia importante entre el vidrio y los metales es la elevada energía de fractura de estos últimos [3,4].

Esta propiedad, que hace que los metales sean de mucho interés en la ingeniería, se debe a la presencia y a la alta movilidad de las dislocaciones. Estas dislocaciones pueden jugar papeles totalmente opuestos en la comprensión del proceso de CBT. Algunos autores sugieren que por la acción del medio ambiente, las dislocaciones se aceleran y eventualmente llevan a la fisuración del metal. Por otro lado, otros autores consideran que las dislocaciones son un factor de distracción que alejan la atención de la real causa de la CBT. Este es un tema en el que aún no se ha encontrado consenso en la literatura [15].

En la actualidad se considera que el universo de la CBT de los metales estaría dividido en tres grandes categorías [1]. En la primera categoría se encuentran las aleaciones que contienen en su interior un camino preexistente para la CBT. Tal es el caso de las aleaciones térmicamente envejecidas de aluminio-cobre, o los aceros inoxidable sensibilizados. La segunda categoría está formada por las aleaciones que sufren fragilización por hidrógeno, tales como los aceros de alta resistencia mecánica, o los metales que forman hidruros, tales como el circonio o el titanio. La tercera categoría está formada por las aleaciones homogéneas, tales como los aceros inoxidable austeníticos, los latones, las aleaciones de metales nobles, las aleaciones de níquel, etc.

Si se analizan los congresos más recientes de CBT de metales, se observará una gran reiteración en los temas expuestos. Todo indica que la investigación en este campo está prácticamente estancada.

Una de las razones principales del estancamiento que estamos presenciando, es que nadie sabe qué es lo que está ocurriendo, a nivel molecular en el fondo de la fisura. Se espera que aparezca la técnica experimental que responda a esta pregunta, o el modelo de computación suficientemente sofisticado que provea la misma información. Entretanto se observa que cada investigador, mientras espera la explicación definitiva, sigue defendiendo su modelo preferido.

También es muy nociva la vaguedad de muchos modelos de CBT publicados [1]. Parece inadmisibles que en la actualidad se sigan defendiendo modelos que no permiten su comprobación cuantitativa.

En cuanto a modelos de CBT susceptibles a una evaluación cuantitativa, se puede mencionar el de CBT por movilidad superficial [15,16]. En este modelo las fisuras se originan por acumulación de vacancias, y la acción del medio corrosivo consiste en suministrar dichas vacancias. La concentración de tensiones en el fondo de la fisura genera una zona deficiente en vacancias, y la movilidad superficial, inducida por el medio, permite el acceso de vacancias al fondo de la fisura

En cuanto a la falta de ideas nuevas en este campo, es probable que tenga razón el Premio Nobel de Química de 1985, Jerome Karle [17]. Karle critica severamente las políticas científicas de Estados Unidos y de Inglaterra. Destaca que en tanto en el primer país se privilegia todo aquello que es "relevante" en Inglaterra se favorece a la investigación "creadora de riqueza". Karle destaca que de este modo se está eliminando la investigación libre, la que históricamente produjo los más importantes avances en ciencia y tecnología. En Estados Unidos los investigadores en CBT se quejan por no recibir el apoyo necesario para realizar tareas de investigación básica.

3. MECÁNICA DE FRACTURA EN CBT

Numerosos autores han aplicado la mecánica de fractura al estudio de la corrosión bajo tensión. Dado que los valores de K_I a los que se presenta CBT son notablemente bajos, se puede aplicar mecánica de fractura lineal-elástica usando probetas de tamaños reducidos. Un autor que ha hecho amplio uso de esta técnica ha sido Markus Speidel [18]. En los últimos años este autor ha prestado particular atención a los problemas que se presentan en la industria nucleoelectrónica, y concluye que a partir de mediciones en laboratorio es posible predecir con alta seguridad el tiempo mínimo para la aparición de fallas en planta.

4. ACTIVIDADES FUTURAS EN CBT

Para finalizar, convendría analizar que se espera para los próximos años en el tema de CBT de metales.

Uno de los objetivos a ser logrado es el desarrollo de técnicas de medida de velocidades de propagación de fisuras (V_p) inferiores a 10^{-11} m/s. Hay aplicaciones tecnológicas en las que estos datos tan bajos de V_p son requeridos. Tal es el caso de los repositorios nucleares. En los mismos se espera que el material resista a la acción del medio durante varios miles de años. Para tener seguridad del comportamiento de estos materiales se requieren técnicas de medida de V_p cuyos valores mínimos sean 2 órdenes de magnitud menores a los medibles actualmente.

Existen dos posibles soluciones a este problema:

- a)- mediante el uso de técnicas tales como microscopios de efecto túnel o microscopios de fuerza atómica, estos valores tan pequeños de V_p podrían ser medidos.
- b)- puede ocurrir que mediante consideraciones teóricas se pueda demostrar que por debajo de un cierto valor de V_p , las vibraciones térmicas de los átomos permitan una relajación de tensiones, y el fenómeno de CBT no se presente.

Un segundo objetivo a alcanzar es el cierre de la brecha existente entre la mecánica de fractura y la física de

fractura [19]. En mecánica de fractura la punta de la fisura se describe como "zona de proceso", sin tener una idea clara de lo que ocurre a nivel atómico. En física de fractura, en cambio, se cuentan con modelos atómicos de la punta de la fisura, pero el número de átomos involucrado es aún demasiado pequeño para obtener los parámetros utilizados en mecánica de fractura. Un modelo que resuelva este problema debería tener en cuenta la acción del medio, para que fuese útil para CBT.

Un tercer avance que se espera en el futuro es el desarrollo de alguna técnica que permita seguir el movimiento de los átomos, las moléculas, las vacancias y dislocaciones en el fondo de la fisura.

Finalmente, se espera que en el futuro se desarrolle un modelo de cálculo que, basado en primeros principios, y dados el metal, sus propiedades mecánicas, el medio corrosivo, la temperatura de trabajo y las tensiones aplicadas, permita predecir si aparecerán o no fisuras, y en caso afirmativo, cuál será la velocidad de propagación.

5. AGRADECIMIENTOS

El autor agradece al Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas, y al FONCYT, Secretaría de Ciencia y Tecnología, de Argentina, por el apoyo recibido en su trabajo.

6. REFERENCIAS

[1] Galvele J.R., "Past Present and Future of Stress Corrosion Cracking," *Corrosion-NACE*, **55**, 723-731 (1999).

[2] Galvele J.R., "Localised Corrosion - A Personal Account," *Corrosion Management, A Journal of the Institute of Corrosion*, March/April 2000, Number 34, pp. 7-11.

[3] Gordon J.E., "The New Science of Strong Materials" pp. 46, 77, 101,209,222. Princeton, NJ: Princeton Science Library, 1988. Second Edition.

[4] Gordon J.E., "Structures", pp. 94-109, New York, NY: Da Capo Press, Inc., 1981.

[5] Ezrin M., "Plastics Failure Guide, Cause and Prevention," pp. 54, 101, 165, 222, 225. Cincinnati, OH: Hanser/Gardner Publications, Inc., 1996.

[6] Michalske T.A and Freiman S.W., "A Molecular Mechanism for Stress Corrosion in Vitreous Silica," *Journal of the American Ceramic Society*, **66** 284-288 (1983).

[7] Michalske T.A. and Bunker B.C., "The Fracturing of Glass," *Scientific American*, **257** (6) 78-85 (1987).

[8] Clarke D.R. and Faber K.T., "Fracture of Ceramics and Glasses," *Journal of Physical Chemistry of Solids*, **48** 1115-1117 (1987).

[9] McCauley R.A., "Corrosion of Ceramics", pp. 240-248, New York, NY: Marcel Dekker, Inc., 1995.

[10]Turnbull A., "Issues in Modelling of Environment Assisted Cracking", en *Environmentally Assisted Cracking: Predictive Methods for Risk Assessment and Evaluation of Materials, Equipment, and Structures*, ASTM STP 1401 (Ed. Kane R.S.) pp. 23-39, American Society for Testing and Materials, West Conshohocken, Pennsylvania (2000).

[11]Staehele R.W., "Framework for predicting stress corrosion cracking", en *Environmentally Assisted Cracking: Predictive Methods for Risk Assessment and Evaluation of Materials, Equipment, and Structures*, ASTM STP 1401 (Ed. Kane R.S.) pp. 131-165, American Society for Testing and Materials, West Conshohocken, Pennsylvania (2000).

[12]Staehele R.W., "Bases for predicting the earliest failure due to stress corrosion cracking", en *Chemistry and Electrochemistry of Corrosion and Stressd Corrosion Cracking: A Symposium Honoring the Contributions of R.W. Staehle* (Ed. Jones R.J.) pp. K-1-K-92, The Minerals, Metals and Materials Society, Warrandale, Pennsylvania (2001).

[13]Bunge M., "¿Qué son las seudociencias?", 19 de febrero de 2001, www.lanacion.com.ar

[14]Macdonald D.D. y Engelhardt G.R., "Deterministic Prediction of Localized Corrosion Damage in Power Plant Coolant Circuits", en *Environmentally Assisted Cracking: Predictive Methods for Risk Assessment and Evaluation of Materials, Equipment, and Structures*, ASTM STP 1401 (Ed.

Kane R.S.) pp. 166-188, American Society for Testing and Materials, West Conshohocken, Pennsylvania (2000).

[15]Galvele J.R., "Vacancies in stress corrosion cracking mechanisms", en Chemistry and Electrochemistry of Corrosion and Stressd Corrosion Cracking: A Symposium Honoring the Contributions of R.W. Staehle (Ed. Jones R.J.) pp. 27-44, The Minerals, Metals and Materials Society, Warrandale, Pennsylvania (2001).

[16]Galvele J.R., "Electrochemical Aspects of Stress Corrosion Cracking", en Modern Aspects of Electrochemistry, Vol. 27, (Ed. White R.W., Bockris J.O'M., and Conway B.E.), (New York, N.Y.: Plenum Press, 1995), pp. 233-358.

[17]Karle J., "The Role of Science and Technology in Future Design", Informe del 29 de junio de 2000. www.nobel.se/chemistry/articles/karle/index.html

[18]Speidel M.O. y Magdowski R., "Prediction of stress corrosion crack growth in service, based on laboratory data", en Chemistry and Electrochemistry of Corrosion and Stressd Corrosion Cracking: A Symposium Honoring the Contributions of R.W. Staehle (Ed. Jones R.J.) pp. 181-192, The Minerals, Metals and Materials Society, Warrandale, Pennsylvania (2001).

[19]Thomson R.B., "Physics of Fracture", The Journal of Physics and Chemistry of Solids, **48**, 965-983 (1987).