

# Aplicación del mecanismo de movilidad superficial a la corrosión bajo tensión de materiales H.C.P. en soluciones de yodo

S.B. FARINA<sup>1</sup>, G.S. DUFFÓ<sup>1,2</sup>, J.R. GALVELE<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup>Comisión Nacional de Energía Atómica, Depto. Materiales (1650), Avda. Gral. Paz 1499 (1650) San Martín – Buenos Aires – Argentina

<sup>2</sup>CONICET, Argentina

Se estudió la susceptibilidad a la corrosión bajo tensión (CBT) de materiales hcp: titanio, circonio y Zircaloy-4, en soluciones de yodo en metanol, por medio de la realización de ensayos de tracción a velocidad lenta de deformación hasta rotura de la probeta o interrumpidos antes de que ella ocurra. En todos los sistemas se encontró CBT, pero previo a la propagación de las fisuras se determinó la existencia de ataque intergranular asistido por tensiones, debido a disolución anódica de los bordes de grano. El paso controlante del proceso global es la difusión del yodo complejado con la molécula de metanol al fondo de la fisura durante la propagación. Se demostró que es necesario que se produzca la rotura local de la película pasivante para inducir CBT en estos materiales. Este fenómeno es producido por el efecto químico del yodo sobre los óxidos de titanio y circonio. Cuando la profundidad del ataque intergranular alcanza un determinado valor, se produce la transición a un modo de propagación transgranular, que es el "verdadero" fenómeno de CBT. Los resultados fueron analizados a la luz del mecanismo de CBT basado en la movilidad superficial.

*Palabras clave:* circonio, titanio, zircaloy-4, yodo, corrosión bajo tensión.

## Application of the surface-mobility stress corrosion cracking mechanism to h.c.p. metals in iodine solutions

Stress corrosion cracking (SCC) susceptibility of some h.c.p. metals: titanium, zirconium and one of its alloys, Zircaloy-4, was investigated in iodine-methanol solutions. Slow strain rate tests were carried out until the rupture of the specimens, in some cases interrupted strain rate tests were conducted. SCC was observed in all the systems studied, but preceding crack propagation, intergranular attack was found in all cases, and this intergranular attack was due to anodic dissolution of the grain boundaries. The rate controlling step is the diffusion of iodine to the tip of the advanced crack. It was also demonstrated, that it is necessary to locally disrupt the passive film to induce SCC in these materials and this is done by the chemical effect of the iodine molecules on both, titanium and zirconium oxide film. Once the intergranular attack reaches a certain value, a transition to a transgranular cracking mode occurs. This last step was identified as the "true" SCC process. The surface-mobility SCC mechanism was applied to explain the results obtained.

*Key words:* zirconium, titanium, zircaloy-4, iodine, stress corrosion cracking.

## 1. INTRODUCCION

El presente trabajo está orientado hacia la determinación del mecanismo que origina la corrosión bajo tensión (CBT) de metales de estructura hcp, tema que ha sido objeto de diversas investigaciones pero que aún no ha sido esclarecido. En particular, se utiliza el mecanismo de movilidad superficial desarrollado por Galvele (1, 2), el cual ha sido aplicado satisfactoriamente a numerosas aleaciones de estructura fcc en diversos medios, y que puede dar una explicación del fenómeno.

El estudio de la susceptibilidad a la CBT del circonio y una de sus aleaciones, Zircaloy-4 (Zry-4) a temperatura ambiente en soluciones de yodo disueltas en diversos alcoholes (3-6): metanol, etanol, 1-propanol, 1-butanol, 1-pentanol y 1-octanol, muestra que se produce CBT en todos los sistemas estudiados y que la susceptibilidad al fenómeno depende del tamaño de la molécula de solvente empleado, debido a un problema de impedimento estérico que dificulta el acceso de las especies agresivas al fondo de la fisura. La morfología de la fisuración es mixta: la fisura comienza propagándose de manera intergranular (IG) y luego ocurre una transición al modo transgranular (TG). En los trabajos citados se determinó que la etapa de propagación IG corresponde a un proceso de ataque IG asistido por tensiones debido a la disolución anódica de los bordes de grano y que la propagación TG corresponde al "verdadero" fenómeno de CBT. Sin embargo, no fue posible discernir la contribución de ambos modos de propagación a la

velocidad de propagación de fisuras. Por lo tanto cualquier intento de explicación mecanística del fenómeno es limitada. La misma morfología de fisuración fue hallada en soluciones acuosas de halogenuros (7-9), en las cuales se encuentra CBT a potenciales electroquímicos superiores al de picadura. Nuevamente, la imposibilidad de determinar el momento en el cual ocurre la transición IG-TG y separar ambos modos de fisuración limita el análisis de los resultados desde el punto de vista del mecanismo actuante ya que no permite determinar la velocidad de propagación de fisuras TG. Para salvar este inconveniente, en el presente trabajo se estudia la CBT de tres materiales de estructura hcp (Ti, Zr y Zry-4) en soluciones de yodo en metanol con el objeto de discernir los distintos procesos de fisuración y determinar los mecanismos actuantes durante el fenómeno.

## 2. PARTE EXPERIMENTAL

Se utilizaron alambres de circonio (pureza 99,5%), titanio (pureza 99,7%) y Zry-4 (Fe, 0,25; Sn, 1,74; Cr 0,13 % en peso) de aproximadamente 1 mm de diámetro, que fueron preparados según trabajos anteriormente publicados (4). Los ensayos se llevaron a cabo en soluciones de yodo (10 g/L) en metanol. Se realizaron ensayos de tracción lenta al potencial de corrosión a velocidad de deformación constante ( $4,7 \times 10^{-6}$

s<sup>-1</sup>) hasta la rotura de las muestras. La velocidad de propagación de las fisuras se calculó dividiendo la longitud de la zona frágil (observadas en un microscopio electrónico de barrido Philips SEM 500) por el tiempo de ruptura. Se llevaron a cabo ensayos de tracción al aire y en metanol puro a la misma velocidad de deformación. A fin de determinar la existencia y velocidad del ataque intergranular, se expusieron alambres de Zr, Ti y Zry-4 en la solución antes citada y se midió la penetración del ataque en función del tiempo y, en el caso del Ti, se evaluó el efecto de la concentración de yodo. Se realizaron ensayos de tracción interrumpidos antes de la ruptura de las muestras de los tres materiales con objeto de determinar el momento en el cual ocurre la transición IG-TG y la velocidad de avance de la fisuración intergranular en función del tiempo.

### 3. RESULTADOS Y DISCUSION

En los tres materiales se encontró un importante descenso en la deformación a la ruptura en las soluciones de yodo en metanol, pero no en las de metanol puro. Este hecho, junto con la aparición de fisuras laterales en los alambres y la existencia de una superficie de fractura frágil demuestran la existencia de CBT en las soluciones de yodo. Las superficies de fractura fueron mixtas en los tres materiales: se observó una primera zona de fisuración intergranular, seguida de fisuración transgranular y un ligamento final que rompía en forma dúctil. En la Fig. 1 se observa la superficie de fractura de un alambre de Ti, en donde la fisura se ha propagado radialmente en forma IG, posteriormente ocurre la transición al modo TG y finalmente se observa la zona dúctil. Cabe destacar que las fractografías son similares en los tres materiales ensayados, pero debido a que el tamaño de grano del Ti es mayor que el de Zr y Zry-4, las diferentes morfologías se observan con mayor claridad en este material. La fisuración transgranular en materiales de estructura hcp ocurre a lo largo de los planos basales. En una muestra policristalina, como es el caso de los alambres sometidos a esfuerzos de tracción, es poco probable la correcta orientación de dichos planos, de forma que la fisuración transgranular avance puramente a lo largo de ellos. En estos casos la fisuración ocurre por un mecanismo mixto de pseudo clivaje y rotura dúctil de la siguiente manera: durante su propagación la fisura avanza a través de los planos basales y entre dichos planos lo que ocurre es una fractura dúctil causada por el deslizamiento prismático en un grano individual, cuya apariencia es la de estriaciones o *fluting* como es denominado comúnmente en la bibliografía (10). En la Fig. 2 se observan dichas estriaciones y los planos cristalográficos de rotura frágil.

En ausencia de tensiones, se observó ataque IG en Zr, Ti y Zry-4 en soluciones de yodo en metanol. También se estudió la velocidad del ataque IG en el Ti en función de la concentración de yodo, empleando soluciones de 10, 1 y 0,1g/L de yodo en metanol. Se encontró que la relación entre la profundidad del ataque y el tiempo de exposición en escala doble logarítmica es lineal y las pendientes son cercanas a 0,5 para todas las concentraciones (Fig. 3). Este hecho confirma que se trata de un proceso difusivo, dado que la penetración del ataque aumenta con la raíz cuadrada del tiempo. De esta manera se puede deducir que el ataque IG se debe a la disolución anódica de los bordes de grano controlado por la difusión de yodo.

Se realizaron ensayos de tracción interrumpidos con el objeto de determinar el momento en el cual ocurre la transición IG-TG para de esa manera poder establecer la velocidad de propagación transgranular. Los tiempos de tracción estuvieron comprendidos entre 25 y 96% del tiempo total de fractura en solución de yodo en metanol. Posteriormente, los alambres fueron preparados metalográficamente, con el objeto de revelar su microestructura. En todos los casos se

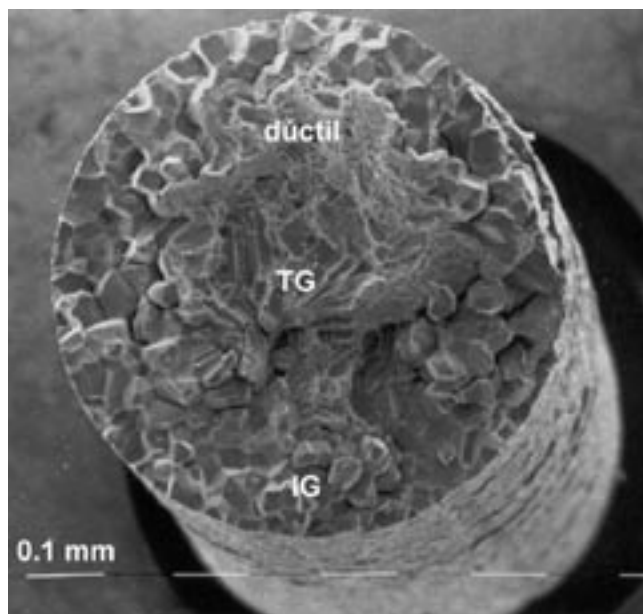


Figura 1. Superficie de fractura de un alambre de Ti traccionado en yodo en metanol (10g/L). Zonas intergranular (IG), transgranular (TG) y dúctil.

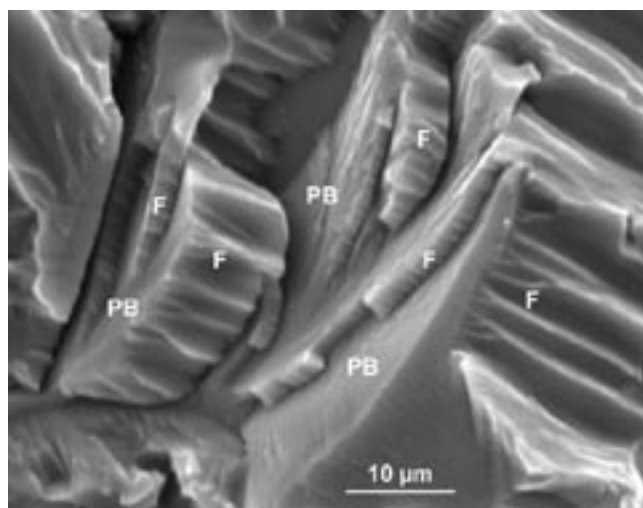


Figura 2. Superficie de fractura de un alambre de Ti traccionado en yodo en metanol (10g/L). Detalle de la zona transgranular mostrando los planos basales (PB) y las estriaciones o *fluting* (F).

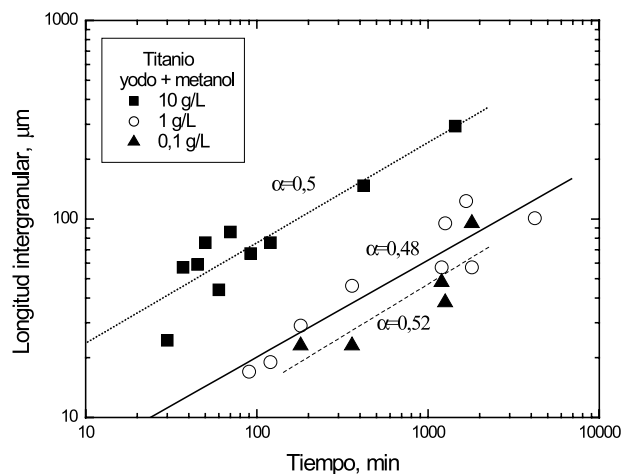


Figura 3. Longitud del ataque intergranular en función del tiempo en ensayos estáticos realizados con Ti en yodo en metanol 10g/L (■), 1g/L (○) y 0,1g/L (▲) y sus respectivas pendientes ( $\alpha$ ).

encontraron fisuras exclusivamente intergranulares lo que pone de manifiesto, en principio, que el tiempo disponible para la fisuración TG es menor al 4% del tiempo total de fractura. En la Fig. 4 se ha representado la longitud del avance IG en ensayos interrumpidos en función del tiempo, y se encontró que dicha relación es lineal. La pendiente de dicha recta corresponde a la velocidad de avance del ataque IG y es, para el caso de Ti, igual a  $4,5 \times 10^{-6}$  m/s. En la misma figura también se ha representado la longitud de la fisuración IG obtenida en ensayos a ruptura y se observa que dichos valores se encuentran sobre la extrapolación de la recta anteriormente citada. Este hecho permite deducir que la velocidad de propagación transgranular es mucho más alta que la intergranular. Tomando en cuenta el tiempo transcurrido entre el ensayo interrumpido de mayor duración (55 min) y el ensayo a rotura de menor duración (57 min), concluimos que la diferencia (120 s) entre ambos es el máximo tiempo disponible para la propagación TG. De las medidas efectuadas en el presente trabajo, el valor promedio de la zona TG es del orden de  $340 \mu\text{m}$ ; con lo que se deduce que la velocidad de propagación transgranular debe ser mayor que  $2,8 \times 10^{-6} \text{ s}^{-1}$ . Se han realizado cálculos similares para Zr y Zry-4 y se encontró que la velocidad de propagación transgranular en Zr debe ser mayor que  $1,9 \times 10^{-6} \text{ s}^{-1}$  y en Zry-4 mayor que  $1,2 \times 10^{-6} \text{ s}^{-1}$ . En la Fig. 4 también se representa la longitud de ataque IG en ausencia de tensiones y de la comparación de estos datos con aquellos obtenidos durante los ensayos interrumpidos, se concluye que las tensiones aceleran el avance del ataque.

El mecanismo de movilidad superficial (1, 2) permite predecir la velocidad de propagación de fisuras, la cual viene dada por la siguiente ecuación:

$$V_p = D_s / L [\exp(\sigma a^3 / kT) - 1] \quad (1)$$

donde  $D_s$  es el coeficiente de autodifusión superficial,  $L$  es el camino de difusión de un ad-átomo o vacante (típicamente  $10^{-8}$  m),  $\sigma$  es la máxima tensión en el fondo de la fisura (habida cuenta de la poca deformación plástica que se encuentra en los procesos de CBT, se la aproxima por el límite de fluencia del material),  $a$  es el diámetro atómico,  $k$  la constante de Boltzmann y  $T$  la temperatura en K. En aquellos casos donde se forma un compuesto superficial sobre la aleación, se utiliza la siguiente ecuación empírica para determinar el valor de  $D_s$ :

$$D_s = A \exp(-30T_m / RT) + B \exp(-13T_m / RT) \quad (2)$$

donde  $R$  es la constante de los gases,  $T$  la temperatura en K,  $T_m$  el punto de fusión del compuesto superficial en K,  $A = 740 \times 10^{-4} \text{ m}^2/\text{s}$  y  $B = 0,014 \times 10^{-4} \text{ m}^2/\text{s}$ . Teniendo en cuenta que los compuestos formados en el presente trabajo son  $\text{ZrI}_4$  y  $\text{TiI}_4$ , cuyos puntos de fusión son  $499^\circ\text{C}$  y  $150^\circ\text{C}$ , respectivamente, y que la temperatura de trabajo es igual a  $20^\circ\text{C}$ , se calculó el valor de  $D_s$  usando la ecuación (2). Se midió el punto de fluencia de los tres materiales (316MPa para Zr, 280MPa para Zry-4 y 183MPa en Ti) y conocido el valor del diámetro atómico del Ti ( $2,92 \text{ \AA}$ ) y del Zr ( $3,20 \text{ \AA}$ ) (11), se puede calcular la velocidad de propagación de fisuras usando la ecuación (1). Los resultados obtenidos son:  $5,45 \times 10^{-5} \text{ m/s}$  para el circonio;  $3,96 \times 10^{-5} \text{ m/s}$  para el Zry-4 y  $2,83 \times 10^{-2} \text{ m/s}$  para el Ti. Los valores de propagación de fisuras predichas por el mecanismo están en concordancia con los resultados obtenidos en el presente trabajo, dado que en todos los casos dichas velocidades son mayores que las estimadas a partir de los resultados obtenidos.

#### 4. CONCLUSIONES

- El Zr, Ti y Zry-4 sufren CBT en solución de yodo en metanol siendo la fisuración inicialmente intergranular y posteriormente ocurre una transición al modo transgranular.

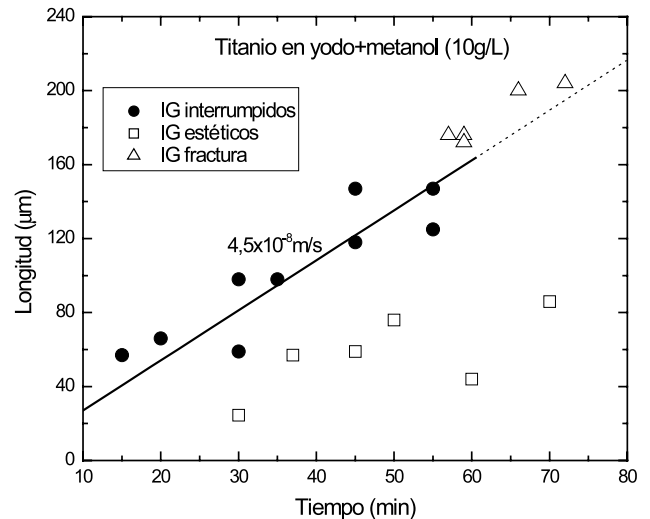


Figura 4. Longitud del ataque intergranular (IG) en función del tiempo en ensayos interrumpidos realizados con Ti en yodo en metanol 10g/L (●). Comparación con la longitud de ataque IG en ausencia de tensiones (□) y con la longitud de la zona IG sobre la superficie de fractura de probetas traccionadas hasta ruptura en idénticas condiciones (△).

- La fisuración IG es debida a un proceso de ataque intergranular asistido por tensiones y controlado por la difusión del yodo, que posteriormente da lugar al verdadero fenómeno de CBT de morfología transgranular.
- Se estimó una cota inferior para la velocidad de propagación de fisuras transgranulares ( $2,8 \times 10^{-6} \text{ m/s}$  para Ti,  $1,9 \times 10^{-6} \text{ m/s}$  para Zr y  $1,2 \times 10^{-6} \text{ m/s}$  para Zry-4), valores que están en concordancia con las predicciones del mecanismo de movilidad superficial.

#### BIBLIOGRAFIA

- J.R. Galvele. "A stress corrosion cracking mechanism based on surface mobility". *Corros. Sci.* 27 [1] 1-33 (1987).
- J.R. Galvele. "Recent developments in the surface-mobility stress corrosion cracking mechanism". *Electrochim. Acta* 45 3537-3541 (2000).
- S.B. Farina, G.S. Duffo y J.R. Galvele, Jornadas SAM-CONAMET-AAS 2001, Posadas, Argentina, Septiembre de 2001.
- S.B. Farina, G.S. Duffo y J.R. Galvele, *Corrosion* 2002, Denver (CO), USA, 2002, Paper 02436.
- S.B. Farina, G.S. Duffo y J.R. Galvele. "Stress corrosion cracking of zirconium and zircaloy-4 in iodine-alcoholic solutions". *Corrosion* 59 [5] 436-442 (2003).
- S.B. Farina, G.S. Duffo y J.R. Galvele. "Localized corrosion of zirconium and Zircaloy-4 in iodine alcoholic solutions". *Latin American Applied Research* 32 [4] 295-298 (2002).
- S.B. Farina, G.S. Duffo y J.R. Galvele, Jornadas SAM2000- IV Coloquio Latinoamericano de Fractura, Neuquén, Argentina, 2000, pp.767-773.
- S.B. Farina. "Corrosión bajo tensión de circonio y aleaciones en soluciones de halógenos". Ms. Sci. Thesis, Instituto de Tecnología Prof. Jorge Sábato, UNSAM, Argentina, 2001.
- S.B. Farina, G.S. Duffo y J.R. Galvele. "Stress corrosion cracking of Zircaloy-4 in halide solutions. Effect of temperature". *Material Research* 5 [2] 107-112 (2002).
- I. Aitchinson y B. Cox. "Interpretation of fractographs of SCC in hexagonal metals". *Corrosion* 28 [3] 83-87 (1972).
- M.J. Karapetians y S.I. Drakin, *Estructura de la sustancia*, MIR, Moscú, 1974, p. 111.

Recibido: 1.2.03

Aceptado: 30.11.03