

CNEA - NT 16/86

PMTM / T - 6

REPUBLICA ARGENTINA
COMISION NACIONAL DE ENERGIA ATOMICA
Dependiente de la Presidencia de la Nación
GERENCIA DESARROLLO

Fenómenos de Transporte Iónico en la Corrosión Bajo Tensión de los Metales

Silvio Manuel Gravano

Tesis presentada al
Instituto Balseiro, Universidad Nacional de Cuyo
para optar al título de Doctor en Física

Buenos Aires

1986

CNEA-NT 16/86

PMTM/T-6

REPUBLICA ARGENTINA
COMISION NACIONAL DE ENERGIA ATOMICA
Dependiente de la Presidencia de la Nación
GERENCIA DE DESARROLLO

FENOMENOS DE TRANSPORTE IONICO EN LA CORROSION
BAJO TENSION DE LOS METALES

Silvio Manuel Gravano

Tesis presentada al
Instituto Balseiro, Universidad Nacional de Cuyo
para optar al título de Doctor en Física

Buenos Aires
1986

FENOMENOS DE TRANSPORTE IONICO EN LA CORROSION
BAJO TENSION DE LOS METALES

Silvio Manuel Gravano

Tesis presentada al
Instituto Balseiro, Universidad Nacional de Cuyo
para optar al título de Doctor en Física

Dr. José R. Galvele
Asesor Científico

Lic. Silvio M. Gravano
Doctorando

Buenos Aires
1986

*A mis hijos Karina, Débora y Juan Manuel
A mi esposa Victoria, a mi madre Amelia
y a la memoria de mi padre.*

AGRADECIMIENTOS.

Deseo expresar mi más sincero agradecimiento a todos aquellos que posibilitaron y facilitaron el desarrollo de la presente tesis.

Al Director de Tesis Dr. José R. Galvele por la orientación y apoyo brindados.

A la Dra. I. A. Maier y al Lic. R. Carranza por facilitar la utilización de resultados experimentales como datos para la aplicación de los modelos teóricos desarrollados.

Al Lic. A. D. Keitelman por su colaboración durante la realización de la parte experimental del trabajo.

A todos los compañeros de la División Corrosión de la Comisión de Energía Atómica (CNEA) por su desinteresado apoyo y asesoramiento.

Al personal científico, técnico y administrativo de la CNEA, en especial del Departamento Materiales, que de una u otra manera contribuyeron a la realización del trabajo.

Al personal del Proyecto Matogo del Instituto de Investigaciones Científicas y Técnicas de las Fuerzas Armadas (CITEFA) por su colaboración en el mecanografiado de borradores.

Al personal del Centro de Cómputos y del Departamento Logístico del Instituto Geográfico Militar (IGM) por su colaboración en el tipeado de parte del texto y tablas.

Al Departamento de Información Técnica del Centro de Cálculo Científico de la CNEA por su participación en la impresión del original.

Y finalmente, al Ejército Argentino, a la CNEA y al Proyecto Multinacional de Tecnología de Materiales (OEA-CNEA) por haberlo financiado.

RESUMEN.

La corrosión bajo tensión es un tipo de corrosión localizada que se propaga en forma de fisuras.

El fenómeno ha sido asociado a complejas interacciones entre tensiones mecánicas, actividad del medio corrosivo y características microestructurales.

La falta de un conocimiento detallado de los mecanismos que actúan en los distintos sistemas hace que sea muy difícil poder predecir nuevos casos de corrosión bajo tensión a pesar de haberse estudiado y resuelto casos anteriores en forma empírica.

Esto se debe especialmente al escaso conocimiento que se tiene respecto de que es lo que ocurre realmente en el fondo de una fisura en avance, tanto del lado del metal como del lado del medio corrosivo.

Un mejor entendimiento de los procesos que ocurren en ese lugar puede obtenerse estudiando las condiciones electroquímicas en el interior de fisuras u otras cavidades de corrosión localizada.

Con el fin de hacer un aporte sobre el tema, en la primera parte de la presente tesis, se desarrolló un modelo teórico para calcular perfiles de concentraciones y potencial en el interior de dichas cavidades.

El modelo contempla el transporte por difusión y migración. La diferencia con otros modelos previos es que considera: reacciones de hidrólisis en todas sus etapas (incluyendo la formación de especies sólidas), la presencia de tampones o inhibidores y la formación de complejos.

Dadas las similitudes que presentan los distintos tipos de corrosión localizada, en primera instancia el modelo se aplicó

a metales puros (Zn y Fe) en medios en los cuales se produce picado (NaCl o Na_2SO_4 , con tampón borato).

Allí se determinaron las condiciones críticas para la propagación de la corrosión localizada y se estudió el efecto inhibitor del tampón borato. La correspondencia entre los resultados teóricos y experimentales mostró que en estos sistemas el potencial de picado está exclusivamente definido por acidificación localizada en la interfase metal/solución, más migración iónica en el interior de la cavidad.

Luego el modelo se aplicó a sistemas en los cuales se presenta la corrosión bajo tensión, como son los de Cu y latón en NaNO_2 . En el caso del Cu se estudió la influencia de la concentración de NaNO_2 y la presencia de un electrolito soporte.

Con Cu y latón en NaNO_2 se encontró que para $x.i$ mayores de un cierto valor que depende de la concentración de nitrito (donde x es la distancia desde la boca de la cavidad e i es la densidad de corriente), se genera una gran diferencia de potencial cuya presencia podría estar relacionada con las marcas de arresto de fisuras.

En la segunda parte de la tesis se realizó un estudio de los procesos que ocurren en torno de una probeta en tracción a velocidad constante media de elongación. El objetivo de este estudio fue analizar las bases físicas de las técnicas empíricas frecuentemente utilizadas en la predicción de la corrosión bajo tensión. Para ello se analizó por medio de modelos matemáticos la corriente de disolución, la caída óhmica y la concentración del ión metálico.

En los sistemas analizados (acero inox. tipo AISI 304 en soluciones de NaCl , HCl o Na_2SO_4 y latón 63/37 en solución de NaNO_2 , a temperatura ambiente) se encontró que la corriente de disolución sería el resultado de la superposición de transitorios de repasivación que ocurren, sobre los sectores de metal desnudo expuestos al medio corrosivo por la deformación, con la

misma cinética que sobre una probeta estática a la cual se le produjo una deformación limitada (10 %) muy rápida.

Respecto de la caída óhmica se encontró que en algunos sistemas (latón en NaNO_2 a potenciales aprox. $E > 200 \text{ mV(enh)}$) pueden ser apreciables y deben ser tenidas en cuenta en la evaluación de sobrepotenciales. Más aún para las más altas velocidades de tracción.

En cuanto a las concentraciones se observó que, contrariamente a lo que ocurriría en las fisuras, en ninguno de los casos analizados se alcanzarían junto al metal condiciones de saturación de las sales de los iones metálicos correspondientes.

Finalmente, analizando los pulsos de repasivación de acuerdo a los modelos de propagación de fisuras propuestos por Scully y Ford, se encontró que es poco probable que en las fisuras ocurran, tal cual, los mismos transitorios de repasivación que en las experiencias de tracción a velocidad constante media de elongación, y que la propagación de las mismas se deba exclusivamente a ellos.

ABSTRACT.

Stress corrosion cracking is a type of localized corrosion that propagates by fissures.

The phenomenon has been associated to complex interactions between mechanical stresses, activity of the corrosive medium and microstructure.

The lack of a detailed knowledge about the mechanisms involved in the several systems makes very difficult to predict new cases of stress corrosion cracking, although many preceding cases were studied and solved by empirical methods.

This is specially due to the limited knowledge about what really happens at the tip of a propagating crack, on the metal side as well as on the environment side.

A better understanding of the processes occurring in that place can be obtained by studying the electrochemical conditions inside a crack or other localized corrosion cavities.

In order to make some contribution to the subject, a theoretical model was developed in the first part of the present thesis. This model allowed the calculation of the concentration and potential distributions inside such cavities.

The model takes into account the transport by diffusion and migration. The difference with other previous models is that the present one considers: the hydrolysis reactions in all its steps (including formation of solids species), the presence of buffers or inhibitors and the formation of complexes.

Due to the similarities presented by the several types of localized corrosion, as a first approach, the model was applied to pure metals (Zn and Fe) in solutions where pitting occurs (NaCl or Na₂SO₄, with borate buffer).

There, the critical conditions for the localized corrosion propagation were determined and the inhibitor effects of the borate buffer were studied. The correspondence between theoretical and experimental results showed that, in these systems, the pitting potential is exclusively defined by localized acidification at the metal/solution interface, plus ionic migration inside the cavity.

Then the model was extended to systems where stress corrosion cracking is present, such as Cu and yellow brass in NaNO_2 . In the case of Cu, the influence of the NaNO_2 concentration and the presence of a supporting electrolyte were studied.

With Cu and yellow brass in NaNO_2 it was found that for $x \cdot i$ values higher than a certain value which depends on the nitrite concentration (where x is the distance from the mouth of the cavity and i is the current density) a high potential difference appears that could be related to the crack arrest marks.

In the second part of the thesis, the processes occurring around the specimen in traction at constant intermediate elongation rate were studied. The aim of this study was to search for the physical bases of empirical techniques used in the prediction of stress corrosion cracking susceptibility. For this reason, the dissolution current, the ohmic drop and the metallic ion concentration were analyzed with mathematical models.

In the analyzed systems (stainless steel type AISI 304 in NaCl , HCl or Na_2SO_4 solutions and yellow brass 63/37 in NaNO_2 solution, at room temperature) it was found that the dissolution current would be the result of the superposition of repassivation transients that occur on the fresh metal exposed to the corrosive medium by strain, with the same rate that on a static specimen which undergoes a sudden limited strain ($\epsilon \sim 10 \%$).

With respect to the ohmic drop it was found that, in some systems (yellow brass in NaNO_2 solution at potentials approx. $E > 200 \text{ mV(nhe)}$), this parameter could be quite important and it must be considered in the overpotential evaluation. Even more for the highest elongation rates.

About the concentration it was observed that, instead of what happens in a crack, the saturation condition of the corresponding metallic ion salt was not attained.

Finally, analyzing the repassivation transients according to the crack propagation models proposed by Scully and Ford it was found that, at the tip of the crack, it's unlikely that the same repassivation transients occur as in the constant intermediate elongation rate experiments and that the crack propagation is exclusively due to them.

I N D I C E

| | |
|----------------------|-----|
| AGRADECIMIENTOS..... | V |
| RESUMEN..... | VII |
| ABSTRACT..... | XI |
| INDICE..... | XV |

CAPITULO I: INTRODUCCION.

| | | |
|---------|--|----|
| 1.1 | La corrosión bajo tensión..... | 1 |
| 1.1.1 | Generalidades..... | 1 |
| 1.1.2 | Factores metalúrgicos que influyen en la corrosión bajo tensión..... | 5 |
| 1.1.3 | Factores electroquímicos que influyen en la corrosión bajo tensión..... | 20 |
| 1.1.4 | Mecanismos de corrosión bajo tensión..... | 32 |
| 1.1.5 | Técnicas para determinar susceptibilidad a la corrosión bajo tensión..... | 38 |
| 1.1.5.1 | Ensayos con deformación impuesta..... | 39 |
| 1.1.5.2 | Ensayos bajo carga constante..... | 40 |
| 1.1.5.3 | Ensayos a velocidad de deformación constante... | 42 |
| 1.2 | Relaciones entre la corrosión bajo tensión y otras formas de corrosión localizada..... | 52 |
| 1.3 | Condiciones electroquímicas en cavidades de corrosión localizada..... | 56 |
| 1.3.1 | Técnicas experimentales para medir condiciones electroquímicas en cavidades de corrosión localizada..... | 58 |
| 1.3.1.1 | Métodos directos (in situ)..... | 59 |
| 1.3.1.2 | Métodos semidirectos..... | 60 |
| 1.3.1.3 | Rendijas, picaduras y fisuras artificiales..... | 61 |
| 1.3.1.4 | Simulación de la química de la corrosión localizada..... | 62 |
| 1.3.2 | Modelos teóricos para describir condiciones electroquímicas en cavidades de corrosión localizada..... | 62 |
| 1.4 | Conclusiones..... | 78 |

CAPITULO II: TRANSPORTE EN LA CORROSION

LOCALIZADA

| | | |
|----------|--|-----|
| 2.1 | Modelo de transporte..... | 81 |
| 2.1.1 | Todas las especies solubles..... | 85 |
| 2.1.1.1 | Especies químicas y reacciones..... | 85 |
| 2.1.1.2 | Ecuaciones de flujo..... | 88 |
| 2.1.1.3 | Ecuaciones de conservación de masa..... | 88 |
| 2.1.1.4 | Ecuación de electroneutralidad..... | 90 |
| 2.1.1.5 | Condiciones de contorno..... | 90 |
| 2.1.1.6 | Tratamiento matemático..... | 91 |
| 2.1.1.7 | Adimensionalización..... | 97 |
| 2.1.1.8 | Discretización..... | 99 |
| 2.1.1.9 | Resolución numérica..... | 103 |
| 2.1.1.10 | Verificación del método de cálculo..... | 105 |
| 2.1.2 | Precipitación de la especie sólida..... | 107 |
| 2.1.2.1 | Especies químicas y reacciones..... | 107 |
| 2.1.2.2 | Dominio de la especie sólida..... | 108 |
| 2.1.2.3 | Sistema de ecuaciones y condiciones de contorno..... | 110 |
| 2.1.2.4 | Adimensionalización..... | 111 |
| 2.1.2.5 | Discretización y resolución numérica..... | 114 |
| 2.1.2.6 | Verificación del método de cálculo. Con precipitación..... | 115 |
| 2.2 | Zn en soluciones de NaCl y tampón borato..... | 118 |
| 2.2.1 | Perfiles de concentraciones y potencial..... | 121 |
| 2.2.2 | Determinación experimental de E_p y E_C^* | 132 |
| 2.2.2.1 | Descripción de las probetas..... | 132 |
| 2.2.2.2 | Soluciones..... | 133 |
| 2.2.2.3 | Equipos y técnicas experimentales..... | 134 |
| 2.2.2.4 | Potenciales de picado, E_p | 136 |
| 2.2.2.5 | Potenciales de corrosión, E_C^* | 141 |
| 2.2.3 | Evaluación del sobrepotencial, η | 141 |
| 2.2.4 | Estimación teórica de los potenciales de picado..... | 145 |
| 2.2.5 | Discusión..... | 146 |
| 2.3 | Fe en soluciones de NaCl y de Na_2SO_4 con tampón borato..... | 149 |
| 2.3.1 | Fe en soluciones de NaCl con tampón borato..... | 149 |

| | | |
|---------|---|-----|
| 2.3.1.1 | Antecedentes..... | 149 |
| 2.3.1.2 | Perfiles de concentraciones y potencial..... | 154 |
| 2.3.1.3 | Condiciones críticas para la ruptura de la pasividad..... | 168 |
| 2.3.2 | Fe en soluciones de Na_2SO_4 con tampón borato... | 172 |
| 2.3.2.1 | Antecedentes..... | 172 |
| 2.3.2.2 | Perfiles de concentraciones y potencial..... | 175 |
| 2.3.2.3 | Condiciones críticas para la ruptura de la pasividad..... | 181 |
| 2.3.3 | Discusión..... | 184 |
| 2.4 | Cu y latón en NaNO_2 | 197 |
| 2.4.1 | Cu en solución de NaX y tampón borato..... | 200 |
| 2.4.1.1 | Características del sistema..... | 200 |
| 2.4.1.2 | Perfiles de concentraciones y potencial..... | 202 |
| 2.4.1.3 | Condiciones críticas para la ruptura de la pasividad..... | 202 |
| 2.4.2 | Cu en soluciones de NaX y NaNO_2 | 205 |
| 2.4.2.1 | Características de los sistemas..... | 205 |
| 2.4.2.2 | Perfiles de concentraciones y potencial..... | 207 |
| 2.4.2.3 | Condiciones críticas para la ruptura de la pasividad..... | 211 |
| 2.4.3 | Cu en soluciones de NaNO_2 | 212 |
| 2.4.3.1 | Características de los sistemas..... | 212 |
| 2.4.3.2 | Perfiles de concentraciones y potencial..... | 214 |
| 2.4.3.3 | Condiciones críticas para la ruptura de la pasividad..... | 218 |
| 2.4.4 | Zn en soluciones de NaNO_2 | 220 |
| 2.4.4.1 | Características del sistema..... | 220 |
| 2.4.4.2 | Perfiles de concentraciones y potencial..... | 222 |
| 2.4.4.3 | Condiciones críticas para la ruptura de la pasividad..... | 222 |
| 2.4.5 | Latón en solución de NaNO_2 | 225 |
| 2.4.5.1 | Características del sistema..... | 225 |
| 2.4.5.2 | Perfiles de concentraciones y potencial..... | 230 |
| 2.4.5.3 | Condiciones críticas para la ruptura de la pasividad..... | 231 |
| 2.4.6 | Discusión..... | 232 |

CAPITULO III: TRACCION A VELOCIDAD
CONSTANTE MEDIA DE ELONGACION

| | | |
|---------|--|-----|
| 3.1 | Corriente de disolución en experiencias de tracción a velocidad constante media de elongación..... | 241 |
| 3.1.1 | Modelo de deformación por escalones de deslizamiento..... | 241 |
| 3.1.1.1 | Desarrollo del modelo..... | 241 |
| a) | Superficie de metal desnudo expuesto por cada escalón de deslizamiento..... | 241 |
| b) | Frecuencia de formación de los escalones..... | 242 |
| c) | Contribución a la corriente de un escalón de deslizamiento..... | 244 |
| d) | Cálculo de la corriente de disolución..... | 248 |
| e) | Procedimiento de cálculo..... | 250 |
| 3.1.1.2 | Aplicación del modelo..... | 252 |
| 3.1.1.3 | Análisis de los resultados..... | 270 |
| 3.1.2 | Modelo de deformación continua..... | 273 |
| 3.1.2.1 | Descripción del modelo..... | 273 |
| 3.1.2.2 | Corriente total que circula en la celda..... | 273 |
| 3.1.2.3 | Procedimiento de cálculo..... | 277 |
| 3.1.3 | Comparación de resultados con ambos modelos.... | 278 |
| 3.1.3.1 | AISI 304 en HCl 1 M..... | 278 |
| a) | Corriente total en la celda..... | 278 |
| b) | Densidad de corriente media sobre el metal expuesto..... | 283 |
| 3.1.3.2 | Latón 63/37 en NaNO ₂ 1 M..... | 289 |
| a) | Densidad de corriente media sobre la probeta... | 289 |
| b) | Densidad de corriente media sobre el metal expuesto..... | 293 |
| 3.2 | Caída óhmica en experiencias de tracción a velocidad constante media de elongación..... | 297 |
| 3.2.1 | Aproximación de ΔV por defecto..... | 300 |
| 3.2.2 | Aproximación de ΔV por exceso..... | 301 |
| 3.2.3 | Análisis de las aproximaciones..... | 304 |
| 3.2.4 | Cálculo de ΔV para algunos sistemas..... | 309 |
| 3.2.4.1 | AISI 304 en HCl 1 M..... | 310 |
| 3.2.4.2 | Latón 63/67 en NaNO ₂ 1 M..... | 315 |

| | | |
|-------|---|-----|
| 3.3 | Concentración del ión metálico en experiencias de tracción a velocidad constante media de elongación..... | 321 |
| 3.3.1 | Planteo del problema..... | 324 |
| 3.3.2 | Resolución de la ecuación de difusión..... | 327 |
| 3.3.3 | Análisis de la solución..... | 332 |
| 3.3.4 | Cálculo de $\Delta C(0,0)$ para algunos sistemas..... | 337 |
| 3.4 | Discusión..... | 341 |

CAPITULO IV: CONCLUSIONES.

| | | |
|-----|---|-----|
| 4.1 | Transporte en la corrosión localizada..... | 355 |
| 4.2 | Tracción a velocidad constante media de elongación..... | 360 |

APENDICES.

| | |
|-----------------|-----|
| APENDICE 1..... | 365 |
| APENDICE 2..... | 367 |
| APENDICE 3..... | 369 |
| APENDICE 4..... | 371 |

| | |
|-------------------------|-----|
| <u>REFERENCIAS.....</u> | 373 |
|-------------------------|-----|

CAPITULO I

I N T R O D U C C I O N

1.1 LA CORROSION BAJO TENSION

1.1.1 GENERALIDADES

La corrosión bajo tensión es un tipo de corrosión localizada muy agresiva que se presenta en forma de fisuras que penetran en el metal disminuyendo sensiblemente su resistencia mecánica. Consecuencia de ella han sido numerosos accidentes fatales, serias pérdidas económicas y severas limitaciones en el uso de diversos materiales de gran interés tecnológico (1).

Esta forma de corrosión ha sido definida como un fenómeno asociado a complejas interacciones entre tensiones mecánicas de tracción, actividad del medio corrosivo sobre la superficie del metal y factores microestructurales, que conducen a la falla del componente debido a la iniciación y propagación de fisuras con una relación muy alta entre profundidad y ancho.

Uno de los factores en que radica su peligrosidad es que el ataque resulta difícil de detectar. La pérdida de peso puede ser muy pequeña en relación con la reducción del área resistente del elemento estructural y la fractura, en determinadas circunstancias, puede ocurrir para valores nominales de la tensión muy inferiores al límite de fluencia.

Asimismo las fisuras pueden propagarse aún sin aplicarse una tensión externa, siendo suficiente, en muchos casos, las tensiones residuales resultantes de las técnicas de manufacturación.

Por otro lado este tipo de corrosión puede ocurrir en muchos medios aparentemente inofensivos en los cuales el material no traccionado se encuentra en estado pasivo. Como ejemplo puede

citarse que el cloruro existente en el agua potable puede producir la rotura de una gruesa sección de acero inoxidable en pocas horas y que pequeñas cantidades de amoníaco en el aire pueden causar la fractura de aleaciones de cobre (2).

Según el caso, las fisuras pueden propagarse a velocidades en un amplio rango (3), que va desde 10^{-10} cm.seg⁻¹ a 10^{-2} cm.seg⁻¹.

De acuerdo al camino que siguen se distinguen dos modos diferentes de propagación:

- a) Intergranular: las fisuras se propagan siguiendo los límites de granos. Por ejemplo: latones- α en soluciones amoniacales (4,5), a pHs próximos a 7.
- b) Transgranular: las fisuras se propagan a través de los granos, en muchos casos sobre planos cristalográficos definidos. Por ejemplo: aceros inoxidables austeníticos en presencia de cloruros (6-9).

Dependiendo del sistema metal-medio corrosivo y las condiciones impuestas, se presenta uno u otro modo de propagación aunque en determinadas circunstancias se evidencia la presencia simultánea (10) o consecutiva de ambos (11).

Casos de corrosión bajo tensión se conocen desde el comienzo de la tecnología moderna. Como ejemplo podemos citar algunos de los casos más importantes que incluye el Dr Galvele en breves reseñas históricas que realiza en dos de sus publicaciones (1,12).

Según las mismas, el problema aparece con el uso de las calderas de vapor ("fragilización cáustica de los aceros de bajo carbono"). Keating (13) menciona que entre 1865 y 1870, se registraron 288 casos de explosiones de calderas. En un principio las fallas se atribuyeron a defectos de material o diseño. Recién en 1912 se demuestra que el fenómeno está relacionado con el tipo de agua utilizada (14). El problema comienza a ser técnicamente controlado a partir de 1930 mediante el tratamiento de

aguas y modificación de diseños (14,15). Sin embargo la fragilización cáustica de aceros de bajo carbono recién pudo ser reproducida en laboratorio (16) en 1967.

Para fines del siglo XIX hace su aparición la corrosión bajo tensión de los cartuchos de latón ("Season Cracking") en depósitos de munición del cercano Oriente y Africa. En 1906 se hace la primera discusión detallada de este proceso de corrosión (15), que luego se comprobó abarca otros usos de los latones y diversas aleaciones de cobre.

El problema logró controlarse mediante tratamientos térmicos adecuados para relevar tensiones mecánicas residuales. Posteriormente se comprobó que la presencia de NH_3 y humedad en la atmósfera de los depósitos eran los factores responsables de la fisuración intergranular de los cartuchos, aún cuando hoy en día no se conoce claramente el mecanismo del proceso.

Por el año 1937 se tiene conocimiento de la fisuración transgranular de los aceros austeníticos y el primer caso documentado lo presenta Ellis (17) refiriéndose a la corrosión bajo tensión sufrida por recipientes usados en la industria cafetera. La misma era inducida por la presencia en el medio acuoso de iones cloruro.

También por 1938 se hace una de las primeras menciones de la fisuración de aleaciones de aluminio (18), comprobándose luego que la mayoría de las aleaciones termotratables de aluminio son susceptibles a la corrosión bajo tensión.

Desde entonces hasta la fecha el número de nuevos casos conocidos de corrosión bajo tensión ha ido en considerable aumento; entre ellos importantes son los casos, de las aleaciones de titanio usadas como contenedores de tetróxido de nitrógeno y combustibles en el proyecto espacial "Apolo" (19), aparecidos entre 1964 y 1966, y los problemas de corrosión bajo tensión en generadores de vapor de centrales nucleares (20) identificados a partir de 1971/72. Una enumeración de todos los casos no tendría

mayor interés, sin embargo para tomar una idea se puede mencionar que Logan (15) en su libro señala, allá por 1966, más de 50 aleaciones que sufren corrosión bajo tensión en diferentes medios.

Actualmente podría decirse que casi todas las aleaciones pueden sufrir corrosión bajo tensión en el medio propicio. Aún el concepto comúnmente aceptado de que los metales puros eran inmunes a la corrosión bajo tensión ha sido actualmente rebatido (20,21).

De todo esto puede deducirse la importancia que tiene contar con una buena teoría sobre el tema.

Sin embargo la falta de conocimientos respecto de los mecanismos que actúan en los distintos casos hace muy difícil predecir con certeza otros nuevos a pesar de haberse estudiado y resuelto casos anteriores en forma empírica.

Muchas teorías fueron propuestas para explicar la propagación de la corrosión bajo tensión en los diferentes sistemas (12). Algunos sugirieron que la propagación de las fisuras se realizaba por pasos incluyendo deformación plástica, fractura frágil y corrosión localizada. Otras consideraron la formación de nuevas fases en el fondo de las fisuras que conducían a una más rápida disolución localizada.

También hubo autores que propusieron la formación de hidruros o decohesión por hidrógeno. Mientras otros apoyaron un mecanismo de reducción de la energía de superficie por adsorción de iones en el metal. Finalmente también se sugirió la disolución anódica asistida por la formación de sitios activos, como ser por ruptura de filmes pasivantes por medio de la tensión aplicada.

Sin entrar a analizar la validez de cada una de estas teorías, puede afirmarse que ninguna de ellas es completamente satisfactoria ya que no permiten predecir nuevos casos de corrosión bajo tensión.

Esto es especialmente debido a la falta de conocimiento de que es lo que ocurre realmente en el fondo de una fisura en avance, tanto del lado metal como del lado del medio corrosivo.

1.1.2 FACTORES METALURGICOS QUE INFLUYEN EN LA CORROSION BAJO TENSION.

Las características químicas y físicas de una aleación son importantes para la aparición de la corrosión bajo tensión. La susceptibilidad a este tipo de ataque esta afectada por la composición química de la aleación, la estructura cristalina, el tamaño y orientación de los granos, la composición y distribución de los precipitados, las interacciones entre dislocaciones y el progreso de las transformaciones de fase (o grado de metastabilidad) (22).

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

A continuación se discute someramente el efecto de estos factores metalúrgicos.

En primer lugar se mencionó la composición química de la aleación. Desde este punto de vista pueden distinguirse dos parámetros que influyen sobre la corrosión bajo tensión. Ellos son la concentración de aleantes y la concentración de impurezas.

El efecto de la concentración de un aleante no es directo, así una concentración elevada de un determinado elemento puede conferir a una aleación la inmunidad a la corrosión bajo tensión que para concentraciones menores se presentaba en el mismo medio. Un ejemplo típico es el caso del Ni agregado a aleaciones Fe-18%Cr, cuando se las ensaya en MgCl₂ a ebullición (23). La susceptibilidad de este sistema de aleaciones en función del contenido de Ni presenta un máximo (mínimo tiempo de fractura) para una concentración de Ni próxima al 10% (fig-1), mientras

que la misma decrece rápidamente para valores inferiores, como en el caso de los aceros inoxidables de doble fase AISI 326 y 329, y más lentamente para concentraciones superiores llegándose a una notable resistencia para valores superiores al 32%, siendo éste el caso de las aleaciones Incoloy 800, Incoloy 825, Hastelloys B, C y G e Inconel 600.

La observación de un mínimo en el tiempo de ruptura en función de la composición también se extiende a otros sistemas de aleaciones, como por ejemplo el de Cu-Au (22).

Otro ejemplo del efecto de la concentración de aleantes lo tenemos en el caso de los latones Cu-Zn en soluciones amoniaca-les donde dependiendo del contenido de Zn la aleación puede fisurarse intergranularmente ($Zn < 18\%$) o transgranularmente ($Zn > 18\%$), siendo la causa aparente la distinta estructura de dislocaciones que adquiere la aleación deformada: celular o planar, respectivamente (24).

En cuanto a las impurezas, antiguamente se pensaba que los metales puros no sufrían corrosión bajo tensión. Un ejemplo a favor de esta hipótesis es el caso del Fe en soluciones de nitratos de amonio y calcio a ebullición (25). Allí estudiándose el efecto del contenido de C sobre la susceptibilidad del Fe a la corrosión bajo tensión (fig-2), se encontró que para concentraciones de C menores de 0,001 % no se producía dicho tipo de ataque.

Esta idea llevó a pensar que en los casos en que se presentaba corrosión bajo tensión en metales puros debían analizarse las impurezas en el nivel de las partes por millón.

Sin embargo resultados recientes (20,21,26) consideran que el Cu puro se fisura intergranularmente en medios amoniaca-les (20,26) y transgranularmente en soluciones de $NaNO_2$ (21), por lo tanto las evidencias parecen indicar que los metales puros también pueden sufrir corrosión bajo tensión en los medios apropiados.

Fig-1: Tiempo de ruptura en función del contenido de níquel para aleaciones Fe-Cr-Ni en 42 % $MgCl_2$ a ebullición. (Ref.: 23)

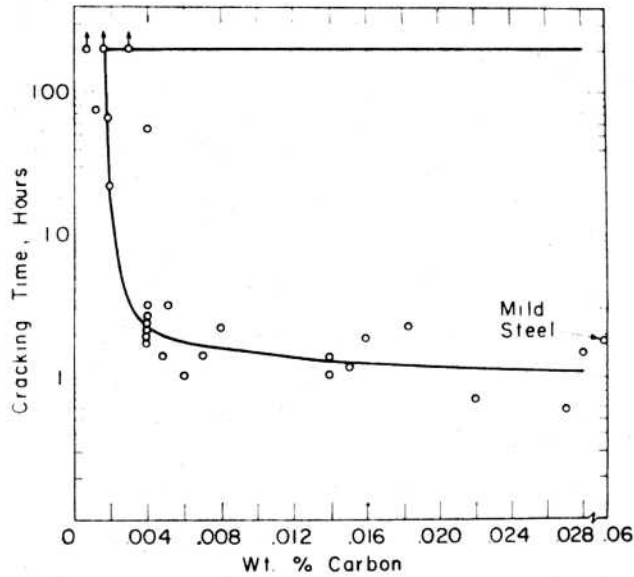
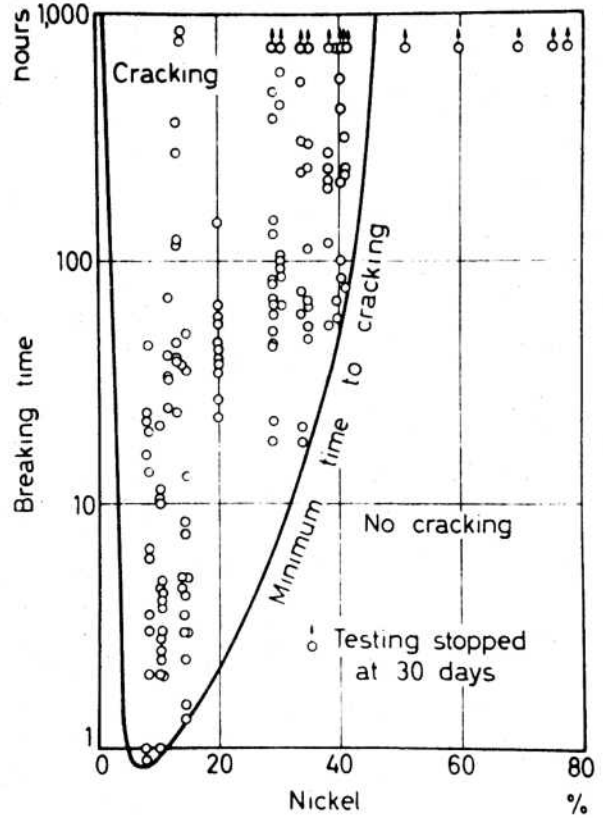


Fig-2: Efecto del contenido de C en la susceptibilidad a la corrosión bajo tensión del hierro en soluciones de nitratos a ebullición. (Ref.: 25).

En cuanto a la estructura cristalina, se ha encontrado en aleaciones que sólo se diferencian en la misma, una muy distinta susceptibilidad.

Un acero inoxidable 18-8 templado austenítico (fcc) conteniendo 0,08 % C y 0,04 % N falla en alrededor de 5,5 horas en $MgCl_2$ a ebullición ($154^{\circ} C$), pero una aleación similar conteniendo 0,004 % C y 0,005 % N, templado ferrítico (bcc) no falla dentro de las 260 horas de test. Sin embargo si a la primera aleación se le induce la transformación a estructura centrada en el cuerpo (bcc), deformándola a la temperatura del nitrógeno líquido, se la torna inmune dentro del período de ensayo de 250 horas (27).

Asimismo Matsushima y col.(28) señalan que el acero inoxidable 18-8 de estructura centrada en el cuerpo, como resultado del tratamiento térmico o trabajado en frío de la aleación centrada en las caras, es susceptible a fragilización por hidrógeno cuando es polarizado catódicamente en H_2SO_4 diluido conteniendo As_2O_3 , contrariamente a lo que ocurre con una aleación de similar composición teniendo estructura fcc.

Respecto del tamaño de grano se ha encontrado en algunos casos que cuanto mayor es el mismo menor es la tensión de fractura. Los granos más grandes servirían de reservorios más grandes de dislocaciones, favoreciendo el apilamiento en las barreras disponibles. Una relación lineal entre la tensión inicial de fractura σ_f y la inversa de la raíz cuadrada del diámetro del grano d , de acuerdo con la ecuación de Petch (29): $\sigma_f = \sigma_0 + Kd^{-1/2}$, ha sido demostrada por Coleman y colaboradores (30) en la corrosión bajo tensión del acero inoxidable austenítico en $MgCl_2$ a $150^{\circ} C$, y de la aleación Mg-6%Al en solución de $NaCl-K_2CrO_4$ a temperatura ambiente.

Por su parte Parkins (31) encontró una relación del mismo tipo para el acero de bajo carbono en soluciones de nitrato a ebullición (Fig-3).

Un ejemplo del efecto de la orientación de los granos lo tenemos en las aleaciones de aluminio de alta resistencia que tienen una mayor susceptibilidad a la corrosión bajo tensión cuando se las tracciona en la dirección transversal a la del laminado que cuando se las tracciona en la dirección paralela, debido a la orientación que presentan los granos deformados y a la distribución de los precipitados que resulta del trabajado (15,32,22).

La fisuración intergranular que presentan algunas de estas aleaciones termotratables de aluminio estaría directamente relacionada con la composición y distribución de los precipitados en los límites de grano.

Numerosos estudios han sido realizados sobre el tema, destacándose entre ellos los de Mears, Brown y Dix (18) y Logan (33). Las aleaciones Al-Cu sufren ataque intergranular que es explicado por estos autores en base a la diferencia de actividad electroquímica entre la matriz y la zona empobrecida en soluto adyacente a los límites de grano donde se produce la precipitación del intermetálico CuAl_2 (fig 4).

Mears, Brown y Dix (18) proponen un mecanismo mediante el cual las fisuras se propagarían a lo largo de la zona empobrecida en soluto donde la velocidad de disolución sería más rápida, y el papel de las tensiones sería sólo el de abrir las fisuras para facilitar la continuación del ataque. Logan (33) a su vez sugiere un mecanismo en el cual las tensiones mecánicas producirían la ruptura del óxido pasivante facilitando la propagación del ataque.

Colner y Francis (34) por su parte proponen un mecanismo que es la síntesis de los dos anteriores. Según estos autores, las tensiones provocan deformaciones en las partes más blandas de la aleación, zonas empobrecidas en soluto a lo largo de los límites de grano, conduciendo a la ruptura de la película pasivante.

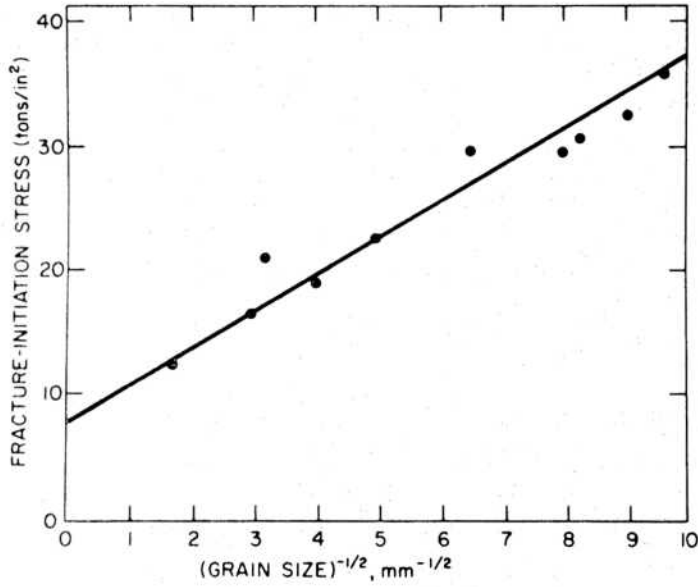


Fig-3: Tensión para la iniciación de la fractura por corrosión bajo tensión en función del tamaño de grano. Acero de bajo carbono en solución de nitratos a ebullición. (Ref.: 31)

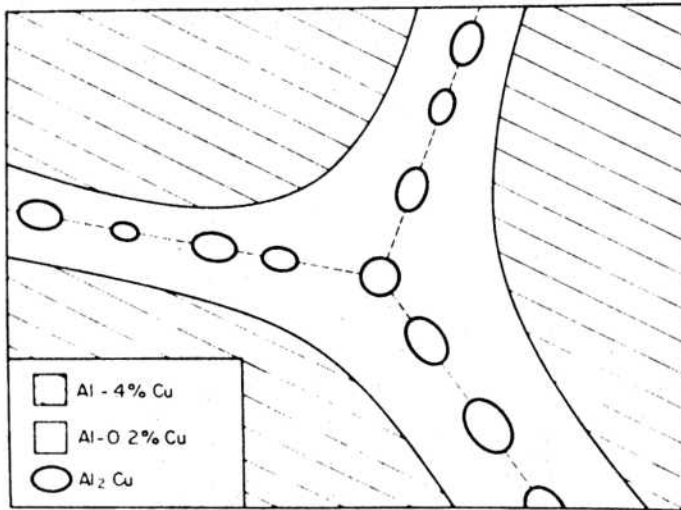


Fig-4: Esquema de la estructura de la aleación Al-4%Cu envejecida. (Ref.: 35)

Si la velocidad de deformación es lenta el metal expuesto podría repasivarse, en cambio si la deformación es rápida, no se daría tiempo a que el metal se repasive y las fisuras se propagarían.

Más tarde Galvele y colaboradores (35-38) mostraron que este tipo de ataque localizado estaba relacionado con los potenciales de picado de las distintas fases presentes. Cuando el potencial aplicado es menor que el potencial de picado de la matriz y mayor que el de la zona empobrecida en soluto, el ataque se localizará en esta última zona produciendo corrosión bajo tensión. La deformación por si sola no lleva a ningún tipo de ataque localizado cuando la tracción se realiza por debajo del potencial de picado de la zona adyacente a los precipitados.

El mecanismo propuesto encontraría una explicación al efecto del tratamiento térmico sobre la corrosión intergranular y la corrosión bajo tensión de la aleación Al-4%Cu en la variación del potencial de picado con el envejecimiento (Fig-5). Cerca del máximo de dureza se produce una caída brusca del potencial de picado, luego de lo cual el potencial de picado de la matriz alcanza el mismo valor que en los límites de grano, desapareciendo la posibilidad del ataque localizado.

Una situación diferente se presentaría para la aleación Al-Mg. En este caso la zona empobrecida en soluto tiene un potencial de picado mayor que el de la matriz, el cual a su vez es mayor que el del intermetálico precipitado en los límites de grano (36). El mecanismo propuesto para este sistema es uno en el cual el intermetálico se disuelve preferencialmente mientras las zonas adyacentes son desgarradas por las tensiones.

Beck y Sperry (39) proponen también un mecanismo de este tipo en base a estudios metalográficos y determinaciones de gradientes de concentración.

Galvele y col. (36) sugieren un mecanismo similar donde la corrosión bajo tensión se propaga sólo por disolución electro-

química del intermetálico, para las aleaciones Al-Mg-Si. Esto estaría avalado por el hecho que la susceptibilidad a la corrosión bajo tensión sólo se presenta cuando mediante tratamientos térmicos se produce una capa continua de Mg_2Si en los límites de granos.

Como se ve el tratamiento térmico puede alterar notablemente la resistencia a la corrosión bajo tensión. En las aleaciones de aluminio termotratables el efecto es muy marcado (Fig-6) pero el fenómeno no es privativo de ellas. También pueden citarse los aceros de alta resistencia mecánica (por ejemplo (40) el AISI 4340) en los cuales el tratamiento térmico tiene un efecto manifiesto.

El trabajado en frío es otro factor que en muchos sistemas altera la susceptibilidad a la corrosión bajo tensión. Tal es el caso de las aleaciones Al-Mg con contenidos de Mg superiores al 6 %, donde el material recocido no falla en ensayos en NaCl al 3 %, pero el tiempo de fractura decrece con el trabajado en frío (41). En cambio los aceros de bajo carbono (0,03 a 0,5 % de C) laminados en frío al 70-80 % se hacen inmunes a la corrosión bajo tensión, dentro de las 260 hs de ensayo, en soluciones de nitratos a ebullición (27).

Estos factores, siendo muy importantes, en pocos casos se han podido correlacionar satisfactoriamente con una descripción detallada de la microestructura de la aleación y de la influencia de ésta sobre otras propiedades microscópicas como ser la interacción con dislocaciones, que evidentemente tienen decisiva importancia en el fenómeno de corrosión bajo tensión.

Sobre este tema Latanision y Staehle (42), en una breve revisión que a continuación reseñamos, señalan que han sido propuestas numerosas teorías que relacionan la susceptibilidad a la corrosión bajo tensión con la relativa coplanaridad de las dislocaciones. En ellas se sugiere que la composición química de la aleación controla caracteres físicos del material tales como la energía de fallas de apilamiento o el grado de orden, los cuales

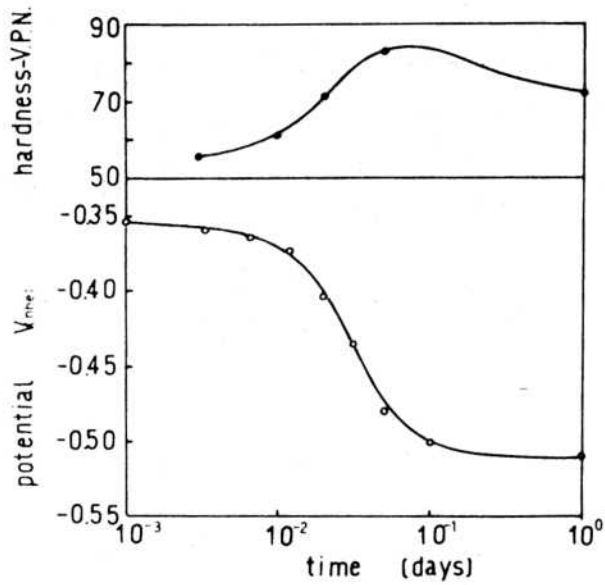
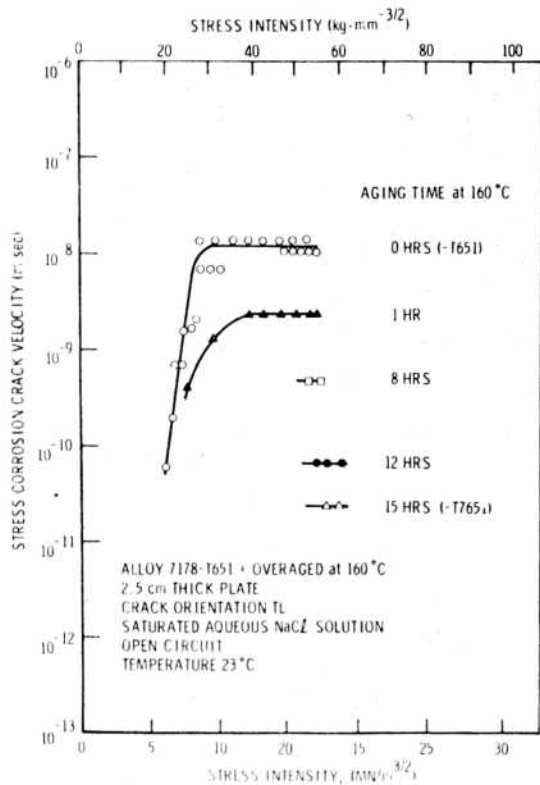


Fig-5: Efecto del tiempo de envejecimiento de la aleación Al-4%Cu sobre la dureza y el potencial de picado en NaCl 1 M. (Ref.: 36)

Fig-6: Efecto del tratamiento térmico de envejecimiento sobre la velocidad de corrosión bajo tensión en la aleación de aluminio 7178 (Al-Zn-Mg-Cu). (Ref.: 75)



ejercen limitaciones sobre el grado de coplanaridad de dislocaciones. Dos asuntos esenciales han sido propuestos para explicar como la coplanaridad de dislocaciones puede ser usada para racionalizar los efectos de la composición de la aleación sobre la corrosión bajo tensión.

Robertson y Tetelman (43) propusieron que una alta energía de fallas de apilamiento aumenta la susceptibilidad a la fisuración intergranular debido al posible desarrollo de altas tensiones normales a los límites de grano. Una tensión normal suficientemente alta, sumada a la predisposición natural de la aleación a la disolución intergranular, podría ser el criterio para la susceptibilidad a la corrosión bajo tensión intergranular. Estos autores sugirieron que la fisuración transgranular ocurre en sitios estáticos, estructuralmente activos, asociados con apilamientos de dislocaciones en barreras de Cottrell-Lomer. Esta sugerencia se basó en observaciones de Bakish y Robertson (44) de disoluciones preferenciales asociadas aparentemente con tales sitios, en monocristales de Cu-Au. Dado que las barreras de Cottrell-Lomer están estabilizadas por bajas energías de fallas de apilamiento esta condición favorecería la ruptura transgranular.

La transición de fisuración transgranular a intergranular podría ocurrir al aumentarse la energía de fallas de apilamiento debido a que la facilidad de deslizamiento cruzado podría evitar la formación de apilamientos estables en el interior de los granos, aunque los apilamientos en los bordes de grano aún ejercerían fuerzas suficientes como para producir fisuración intergranular. La esencia de estos argumentos es que bajas energías de fallas de apilamiento (alto grado de coplanaridad de dislocaciones) favorecen la corrosión bajo tensión y que aquellas aleaciones cuya composición química conduzca a bajas energías de fallas de apilamiento se fisurarán ya sea intergranularmente o transgranularmente, dependiendo del nivel de energía.

Swann y colaboradores (45-48) también presentaron argumentos en favor de la coplanaridad de dislocaciones como un factor de-

terminante de la corrosión bajo tensión, sin embargo su planteo fue algo distinto del anterior. Según estos autores, un alto grado de coplanaridad produce escalones de deslizamiento más gruesos y discretos, que tendrían una mayor probabilidad de quebrar el óxido superficial, mientras que un bajo grado de coplanaridad produciría una rotura mucho menos discreta con el resultado de que la película pasivante superficial no se rompería significativamente (fig-7).

Swann (47) presenta evidencias de que los aceros austeníticos que son susceptibles a corrosión bajo tensión tienen una fuerte tendencia a distribución coplanar de dislocaciones. Su correlación entre la energía de falla de apilamiento y el tiempo de fractura en función del contenido de níquel de la aleación es mostrado en la figura 8.

Swann y Embury (45) demostraron claramente que la disolución preferencial estaba asociada con el movimiento de dislocaciones y que las dislocaciones en ese caso son móviles al tiempo de exposición al medio.

Swann originalmente sugirió que la coplanaridad de dislocaciones y por consiguiente la susceptibilidad a la corrosión bajo tensión estaba asociada solamente a la energía de fallas de apilamiento. Sin embargo Douglass y col. (49) y Thomas y col. (50) puntualizaron que arreglos coplanares de dislocaciones también fueron observados en aleaciones de alto contenido de níquel, a pesar de su relativamente alta energía de fallas de apilamiento. Luego, ellos avanzaron la idea de que un orden de corto alcance podría también restringir el movimiento de dislocaciones a planos determinados (es decir que una vez destruido el orden de corto alcance resultaría energéticamente más fácil continuar el deslizamiento sobre el mismo plano que reiniciarlo sobre otros).

De esta forma estos autores dieron una explicación al fenómeno observado por ellos de la presencia de estructura coplanar de dislocaciones en materiales de alta energía de fallas de apilamiento.

No obstante ellos no dieron una explicación de porque no ocurre corrosión bajo tensión en aleaciones donde fue observado deslizamiento coplanar. Como una posible causa Thomas y col. (50) sugirieron que a pesar del deslizamiento coplanar y el desorden local que podría proveer un sitio para la disolución, los átomos en las aleaciones que no se fisuran se reordenan demasiado rápido como para servir de sitio para la disolución.

Por su parte Burr (51) sugiere que el argumento del orden de corto alcance podría ser innecesario. El puntualiza que la aparente similitud de coplanaridad entre el acero tipo 304 y el Incoloy 800, observada por Thomas y col. (50) y explicada en base al orden de corto alcance que existiría en el Incoloy 800 (ya que en esta aleación la energía de fallas de apilamiento es muy alta), podría ser el resultado de no haber comparado las aleaciones sobre un rango suficientemente amplio de deformaciones. Toda deformación al comienzo aparece como coplanar y la transición a arreglo celular ocurre a diferentes deformaciones y con diferentes velocidades en distintas aleaciones.

Numerosos autores han usado los conceptos de coplanaridad y energía de fallas de apilamiento para explicar efectos de la composición de la aleación.

Latanision y Staehle (42) concluyen al final de su revisión sobre este aspecto que los estudios anteriores sugieren que:

- La coplanaridad de dislocaciones existe sobre un rango más amplio de aleaciones que el previsto por energía de fallas de apilamiento.
- La coplanaridad de dislocaciones en los materiales de más alta energía de fallas de apilamiento puede explicarse postulando un orden de corto alcance, aunque la existencia del mismo no ha sido probada.

A pesar de la aparentemente buena correlación cualitativa entre coplanaridad de dislocaciones y susceptibilidad a la corrosión bajo tensión, Latanision y Staehle (42) señalan algunos ejemplos que cuestionan los argumentos anteriores:

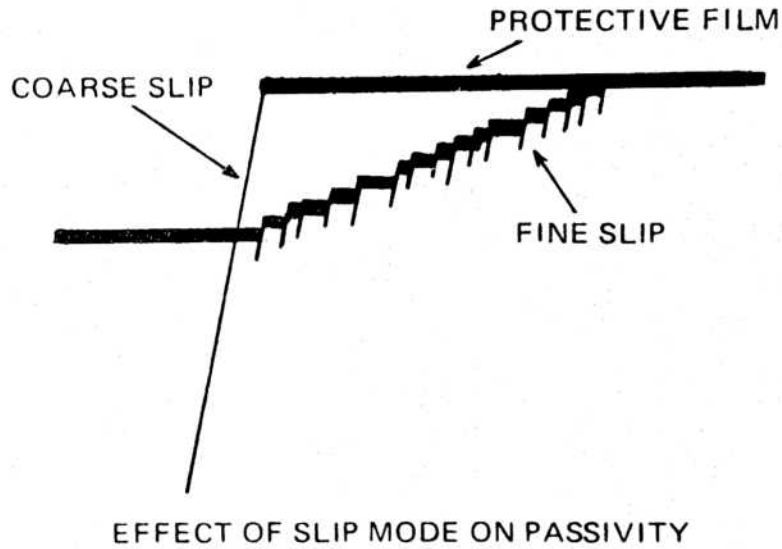
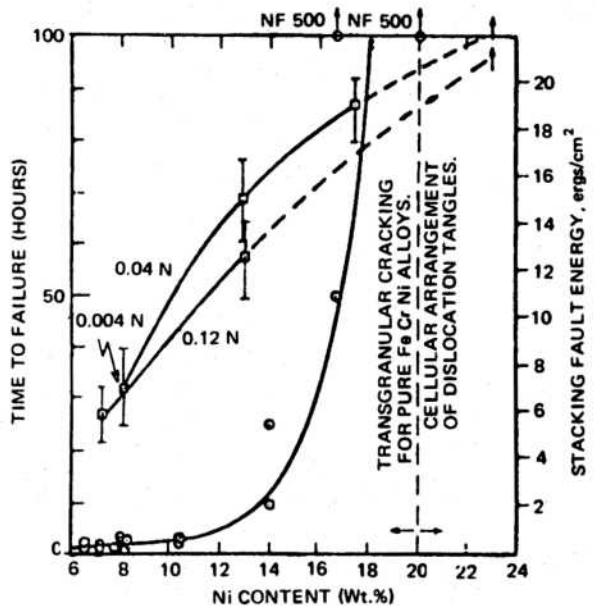


Fig-7: Efecto del modo de deslizamiento sobre la ruptura de películas pasivantes superficiales. (Ref.: 45)

Fig-8: Efecto del níquel sobre las energías de fallas de apilamiento y los tiempos de fractura por corrosión bajo tensión de aceros inoxidables de aproximadamente 18 % Cr. (Ref.: 47)



○ → TIME TO FAILURE IN BOILING 42% MgCl₂ AT 40 x 10³ psi.
 □ → STACKING FAULT ENERGY (γ) erg/cm².

- a) Ensayos en $MgCl_2$ a ebullición muestran que los aceros inoxidable ferríticos, que contienen alrededor del 1 % Ni, sufren fisuración transgranular, lo mismo que los aceros austeníticos (52). La diferencia en estructura cristalina y en energía de fallas de apilamiento es muy grande como para explicar este comportamiento en base a argumentos de coplanaridad.

- b) La fisuración de aleaciones de Fe-Ni-Cr en soluciones cáusticas varía del modo intergranular al transgranular debido a cambios en el contenido de carbón y a la química del medio, mientras que para el mismo rango de variables la fisuración es completamente transgranular en medios que contienen cloruros.

- c) El Inconel se fisura transgranularmente en medios acuosos que contienen plomo, intergranularmente en medios de agua oxigenada y no sufren fisuración en medios que contienen cloruros (53).

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

Por último, un ejemplo del efecto de las transformaciones de fase sobre la susceptibilidad a la corrosión bajo tensión es la transformación martensítica que se produciría en algunos aceros inoxidable austeníticos y que podría, de acuerdo a algunos autores, inducir la fisuración.

Tafante y Rocha (54) fueron los primeros que sugirieron una positiva correlación entre la transformación austenita-martensita y la susceptibilidad a la corrosión bajo tensión. Edeleanu (55) realizó un extensivo estudio metalográfico de la relación entre fisuras y lo que parecían ser plaquetas de martensita. Su examinación mostró que las etapas iniciales del ataque estaban asociadas a aspectos estructurales que el llamó

cuasi-martensita. Como un resultado de estas observaciones Edeleanu (55,56) sugirió que la fisuración ocurría como había propuesto Tafante y Rocha (54) asociada a la formación de martensita. Asimismo Vaughan y col. (57) notaron que una estructura transformada podía ser identificada en el fondo de las fisuras de corrosión bajo tensión en aceros inoxidable.

Por su parte Honkasalo (58) señala que la martensita de deformación que se forma en el acero AISI 304-L durante el trabajo en frío a -196°C , sufre una corrosión extremadamente selectiva en H_2SO_4 5 N + NaCl 0,5 N y en H_2SO_4 5 N + NaCl 0,1 N a temperatura ambiente. Esta corrosión se propaga a través de los granos sobre los planos (111) y puede causar la ruptura de probetas sometidas a esfuerzos de tracción. El autor también afirma que si no se forma martensita de deformación no hay corrosión planar selectiva, sino que se producen agudas fisuras transgranulares.

No obstante la aparente evidencia experimental presentada, la relación entre la formación de martensita de deformación y la corrosión bajo tensión ha sido muy discutida a través del tiempo por diferentes autores y con diferentes argumentos (42).

Asimismo diversos autores relacionan la formación de martensita de deformación en aceros austeníticos con la fisuración por fragilización por hidrógeno, tanto en medios gaseosos (59,60) como en medios acuosos cáusticos o de cloruros, a temperatura superior a la ambiente (61).

En cuanto a la tensión, el efecto general de la misma es reducir la susceptibilidad a la corrosión bajo tensión, a medida que decrece su componente de tracción. Desde el punto de vista ingenieril un hecho de mucho valor sería conocer para cada sistema la "tensión umbral" por debajo de la cual no ocurre dicho tipo de ataque.

Sin embargo un parámetro tal como la "tensión umbral" es muy dependiente de otros innumerables parámetros, como ser : tiempo de ensayo, temperatura, potencial electroquímico del espécimen,

variaciones de la solución, condiciones metalúrgicas, etc. Así, los datos obtenidos sobre los efectos de la tensión deben ser usados con extremo cuidado y siempre dentro de los confines del particular conjunto de parámetros. No obstante tales datos pueden ser muy útiles cuando se desea comparar entre sí la resistencia a la corrosión bajo tensión de diversas aleaciones en un determinado medio.

1.1.3 FACTORES ELECTROQUIMICOS QUE INFLUYEN EN LA CORROSION BAJO TENSION.

Desde el punto de vista electroquímico son tres los factores principales que influyen en la corrosión bajo tensión: la composición química del medio, el potencial electroquímico, y la temperatura.

El conocimiento de la diversidad de medios que provocan la fisuración de metales y aleaciones ha ido en considerable aumento con el avance de la tecnología. La idea de la necesidad de un medio específico para inducir corrosión bajo tensión fue perdiendo vigencia al encontrarse muchas aleaciones que podían sufrir dicho tipo de ataque en una gran variedad de medios. Como ejemplo, Logan (15) cita en su libro 16 medios corrosivos diferentes en los cuales el acero de bajo carbono sufre corrosión bajo tensión. Algo similar ocurre para otras aleaciones.

No obstante, se sabe que ciertos medios inducen corrosión bajo tensión en una dada aleación en la que no la producen otros medios que pueden tener una reacción química mucho más enérgica con ella. Así el acero inoxidable austenítico sufre fisuración en presencia de cloruro y no en soluciones amoniacaes, mientras que por el contrario los latones sufren corrosión bajo tensión por efecto del amoníaco y no del cloruro.

Para que la corrosión bajo tensión se propague, el medio corrosivo debe promover reacciones electroquímicas en el vértice de las fisuras con una velocidad equivalente de disolución del

metal mucho mayor que las que se producen en la superficie exterior y en las paredes de las fisuras, ya que de otra manera, se tendría corrosión generalizada.

El medio corrosivo interactúa con el metal a través de las distintas especies presentes en el mismo. En primer lugar pueden citarse los aniones.

Existen aniones que producen la ruptura localizada de la pasividad. Tal es el caso de los haluros y en especial el cloruro en aceros inoxidable, aleaciones de Al y de Zr. El fenómeno aparece, para determinados rangos de potenciales, en aleaciones que presentan una gran resistencia a la corrosión generalizada, por estar protegidas por una buena película de óxido pasivante, pero que son susceptibles a la corrosión bajo tensión.

La concentración de estos aniones "agresivos" tiene una marcada influencia sobre la velocidad de propagación de fisuras. En la figura 9, como ejemplo, se muestra el efecto de la concentración de Cl^- sobre el tiempo de fractura de aceros inoxidable 18-8 (55).

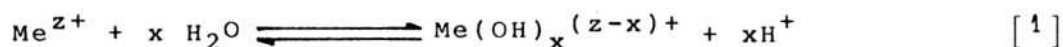
Ciertos aniones, por su parte, retardan la velocidad de repasivación. En el caso de aleaciones de menor resistencia a la corrosión generalizada, como son los aceros de bajo carbono, que en determinadas zonas de potencial forman películas pasivantes, los aniones NO_3^- , HO^- o $\text{CO}_3^{=}$ reducen la velocidad de repasivación cuando la película se rompe por efectos mecánicos. Luego allí se nuclea el ataque localizado (62).

Por último la presencia de algunos aniones, en determinados casos, puede tener un efecto benéfico inhibiendo la corrosión bajo tensión en un medio que de otra manera lo provoca (27). Por ejemplo, el agregado del 3 % en NaNO_3 a la solución de ensayo de MgCl_2 (330 g/l) a ebullición (130°C) extiende el tiempo de fractura del acero inoxidable 18-8 de 1 hora a más del tiempo máximo de ensayo de 200 horas (63).

En segundo lugar tenemos los cationes metálicos, que también tienen su efecto sobre la susceptibilidad a la corrosión bajo tensión, hecho que ha sido ampliamente investigado.

La influencia de estos cationes sobre el comportamiento anódico y catódico de los metales se ejerce de manera indirecta, presentándose tres posibilidades:

- a) Que actúen sobre el pH de acuerdo a reacciones del tipo [1], si se trata de especies catiónicas hidrolizables.



Esto explicaría la disminución del tiempo de fractura del acero inoxidable 304 en soluciones de Cl^- a ebullición cuando se trabaja con la secuencia Li^+ , Ca^{++} , Mg^{++} , que originan pH sucesivamente más ácidos en ese orden. En la figura 10 se muestra el efecto de estos cationes sobre el tiempo de fractura medido por Thomas y col. (64), quienes lo atribuyen a fenómenos de superficie en los cuales la adsorción de los iones jugaría un papel importante.

- b) Que actúen sobre el potencial de corrosión, llevándolo a potenciales donde la aleación es susceptible a corrosión bajo tensión, si se trata de especies reducibles. Este sería el caso del Fe^{3+} que induce la fisuración del Zr en presencia de Cl^- (65).
- c) Que reaccionen con el metal produciendo especies complejas solubles, como es el caso del ión NH_4^+ que conduce a la corrosión bajo tensión de los latones- α en soluciones amoniaca-les (15).

La concentración del ión hidrógeno (o pH) del seno de la solución también tiene un efecto significativo sobre la corrosión bajo tensión de los materiales.

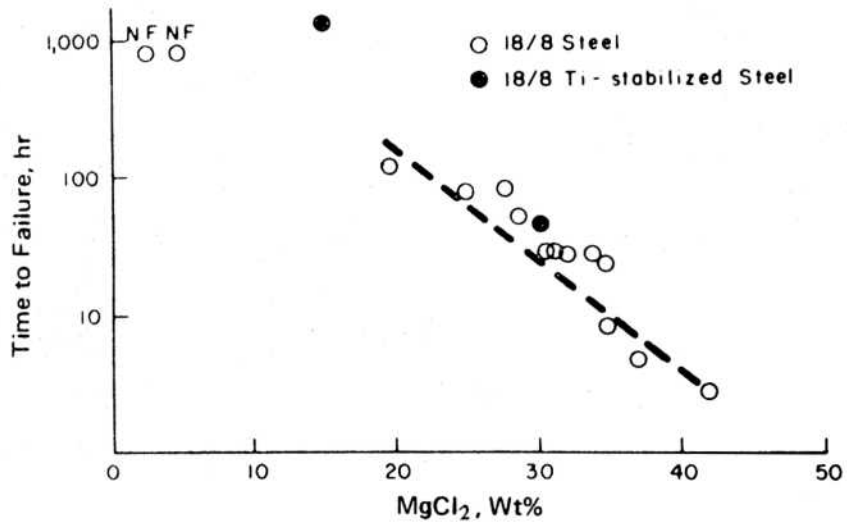


Fig-9: Efecto de la concentración de cloruro sobre el tiempo de fractura para aceros inoxidable 18-8 en soluciones de MgCl₂ a temperatura de ebullición. (Ref.: 55)

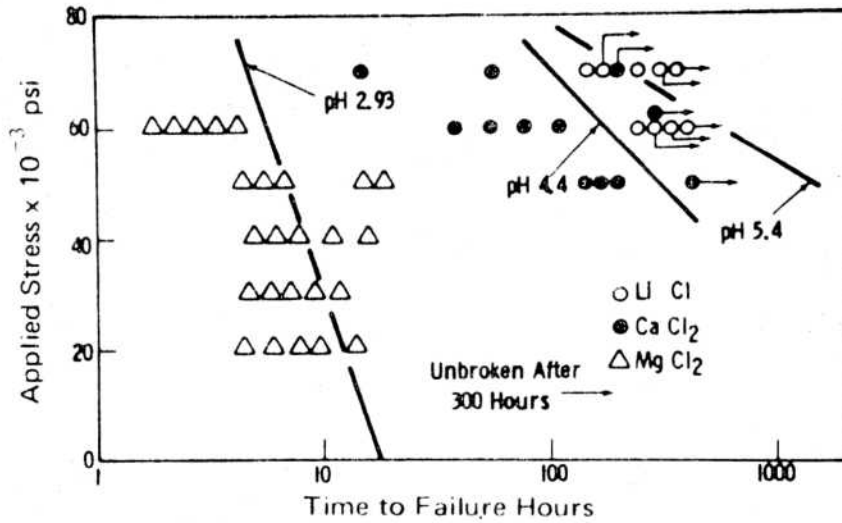


Fig-10: Efectos de diversos cationes sobre el tiempo de fractura del acero inoxidable AISI 304 en soluciones de cloruros a 125° C. Concentración de cloruro aproximadamente 27 % y pH tomado a 80° C. (Ref.: 64)

Su influencia puede ponerse de manifiesto mediante tres mecanismos diferentes:

- a) Por ser una especie reducible, lo mismo que el ión Fe^{3+} , puede modificar el potencial de corrosión de la aleación y llevarlo a zonas donde se produce el ataque localizado.
- b) Puede alterar la solubilidad de óxidos o hidróxidos pasivantes o desplazar el equilibrio de reacciones de formación de especies complejas, todo lo cual afecta la repasivación.
- c) Puede reducirse a hidrógeno atómico y penetrar en el metal dando lugar a la fragilización por hidrógeno. Este fenómeno está asociado a la precipitación de hidruros o desarrollo de presiones internas en microcavidades que promueven la fractura del metal solicitado por tensiones de tracción.

Además del protón existen otras especies no metálicas que son fácilmente reducibles y que pueden modificar el potencial de corrosión. Importantes son el oxígeno disuelto y el agua oxigenada. Numerosos autores han mostrado que un incremento en la cantidad de oxígeno disuelto, en medios acuosos conteniendo bajas concentraciones de Cl^- a alta temperatura, reduce el tiempo de fractura de los aceros sensitizados o aleaciones de base níquel (66). En la figura 11 puede verse un ejemplo del efecto combinado de las concentraciones de cloruro y oxígeno sobre el tiempo de fractura del acero inoxidable AISI 304 (67).

Un aspecto muy importante a recalcar aquí es que la mayor parte de la información respecto de la composición del medio, como la dada precedentemente, se refiere a la presencia y concentración de las diferentes especies en el seno de la solución. Al ser la fisura una zona de acceso restringido para el electrolito, las características locales del mismo en su interior pueden ser muy diferentes de las del seno de la solución. Este es un hecho que debe tenerse en cuenta cuando se desea interpretar el comportamiento anódico o catódico del material en cavidades de corrosión localizada.

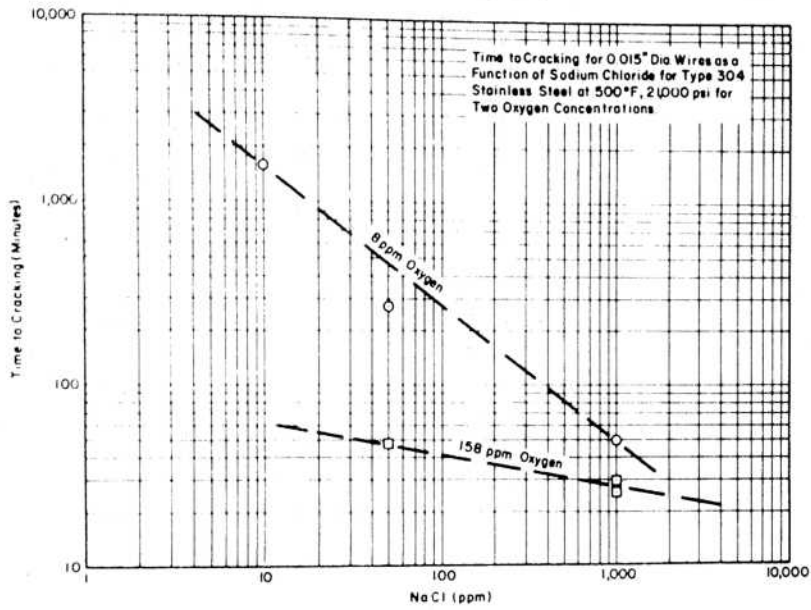


Fig-11: Efectos de las concentraciones de cloruro y oxígeno sobre el tiempo de fractura del acero inoxidable AISI 304 mantenido a carga constante en medios acuosos. (Ref.: 67)

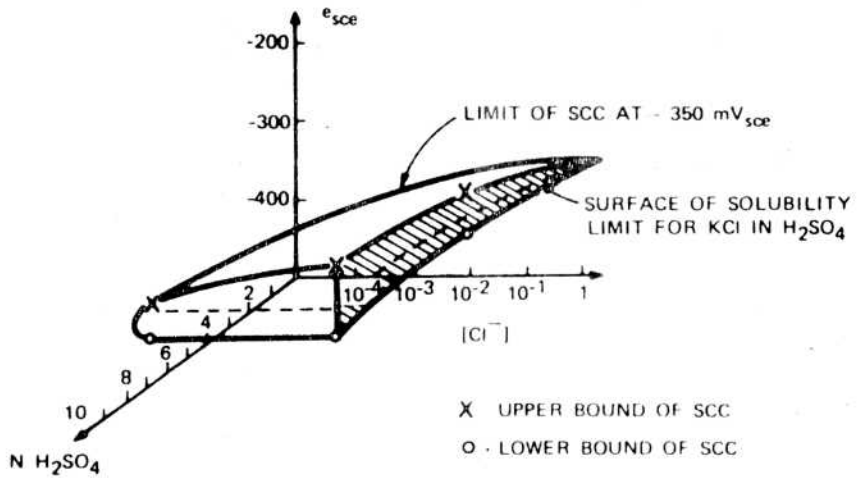


Fig-12: Volumen de susceptibilidad a la corrosión bajo tensión del acero inoxidable tipo 304L como una función de las concentraciones de KCl y H₂SO₄, y del potencial. (Ref.: 68)

El potencial electroquímico que adquiere un metal o aleación en un cierto medio es un factor determinante de su susceptibilidad a la corrosión bajo tensión.

De la información precedente puede inferirse que este tipo de ataque se presenta en los diversos sistemas para determinados rangos de potencial. Por ejemplo Morin (68) encuentra que el acero inoxidable tipo 304 se fisura a temperatura ambiente en una amplia variedad de combinaciones de $H_2SO_4 + KCl$, pero sólo en un rango muy angosto de potenciales (fig-12).

Las zonas de potencial donde comúnmente es encontrado el máximo de susceptibilidad a la corrosión bajo tensión (3), son las que se muestran sobre curvas de polarización esquemáticas en la figura 13. Una región adicional existe para algunos sistemas aleación-medio, sobre el lado catódico del pico activo (66).

Las dos regiones de potenciales anódicos, indicadas en la Fig-13, corresponden a zonas de inestabilidad de películas pasivantes donde, el filme está comenzando a formarse (zona inmediata superior al pico activo) o bien el filme está comenzando a degradarse (área inmediata inferior a la zona transpasaiva). Datos reales confirmando estas regiones de mayor susceptibilidad a la corrosión bajo tensión han sido publicados por numerosos autores (66).

Según Ford (3) la susceptibilidad a la fisuración en sistemas pobremente pasivantes (por ejemplo aceros inoxidables austeníticos en soluciones cáusticas a alta temperatura y aceros de bajo carbono en soluciones cáusticas, fosfato, etc.) incrementará por efecto de acciones que promuevan la pasivación. Así, en estos sistemas, la susceptibilidad será mayor a potenciales adyacentes al potencial de transición activo-pasivo sobre la curva de polarización, mientras que, en sistemas que exhiben una fuerte pasivación (aleaciones de aluminio, aceros inoxidables austeníticos en soluciones neutras, etc) se fisuraran más severamente bajo condiciones de potencial donde se produzca en forma incipiente la ruptura de la pasividad en presencia de aniones agresivos

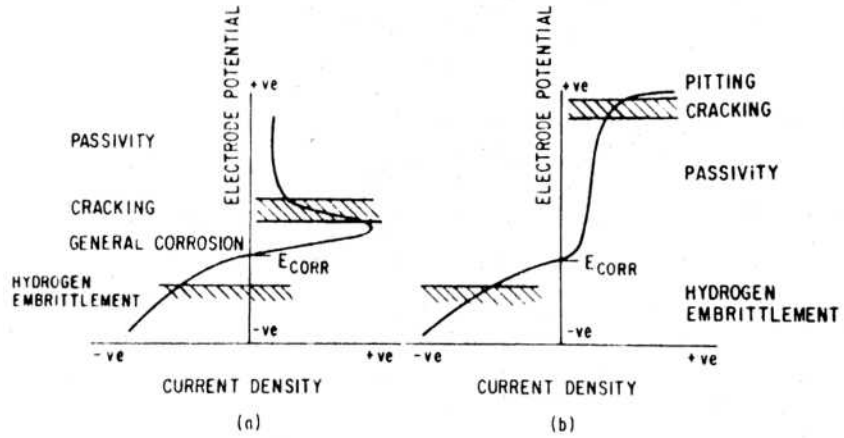


Fig-13: Curvas de polarización esquemáticas para: a) Sistemas pobremente pasivantes, y b) Sistemas fuertemente pasivantes; indicando en cada caso las regiones de potencial donde comúnmente es encontrada la mayor susceptibilidad a la corrosión bajo tensión en sistemas: Aleación dúctil-medio acuoso. (Ref.: 3)

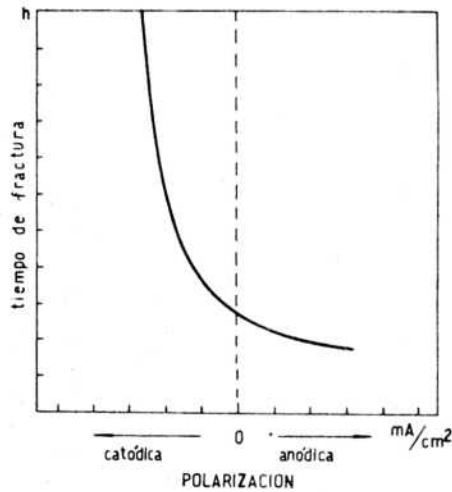


Fig-14: Efecto de la polarización catódica y anódica sobre el tiempo de fractura del acero inoxidable AISI 304 en $MgCl_2$ a ebullición. (Ref.: 73)

(por ejemplo Cl^-). Una muestra de esto último lo tenemos en el caso de las aleaciones Al-Cu donde el potencial debe superar el potencial de picado de una de las fases para que se produzca corrosión bajo tensión.

La fisuración a potenciales más negativos (zona de densidades de corriente catódicas en Fig-13) ha sido asociada con la fragilización por hidrógeno cuando la reducción de H^+ o H_2O es termodinámicamente posible y el cubrimiento por átomos adsorbidos es alto. Sin embargo, si se produce una acidificación localizada por hidrólisis en el fondo de la fisura, también es posible que el protón se reduzca conduciendo a adsorción y posterior absorción de hidrógeno atómico a pesar que el potencial de la superficie exterior sea positivo respecto del potencial reversible para la reacción H^+/H , asociado con el pH del seno de la solución (69,70).

Existen distintas maneras por las cuales un material puede acceder a potenciales donde presente susceptibilidad a la corrosión bajo tensión.

En primer lugar puede ocurrir que el potencial mixto de corrosión del sistema metal-medio corrosivo adquiriera un valor dentro de la zona de susceptibilidad. Hasta no hace mucho tiempo los ensayos para determinar la susceptibilidad a la corrosión bajo tensión se efectuaban al potencial de corrosión (mixto) del metal en el medio. De este hecho surgió la idea tan invocada de la especificidad del medio.

Sin embargo, como es sabido, este potencial depende de la presencia y concentraciones de aniones y cationes reducibles en el medio. Luego, alterando el potencial de corrosión con el agregado de distintas especies también puede llevarse un sistema, que al potencial libre no sufre corrosión bajo tensión, a la zona crítica de potenciales, donde sí es susceptible.

Teniendo en cuenta la ubicación de las zonas de potencial de máxima susceptibilidad puede verse que la presencia de especies

oxidantes (O_2 , H_2O_2 , dicromatos, Fe^{3+} , etc.) es pernicioso para los sistemas fuertemente pasivantes en soluciones de cloruros (Fig-13b). Tal es el efecto perjudicial que causa la aereación sobre el comportamiento a la corrosión bajo tensión de aleaciones de aluminio (71) y aceros inoxidable (72) en cloruros. Similares efectos fueron encontrados en sistemas pobremente pasivantes, tales como el efecto pernicioso de la adición de PbO a sistemas de acero de bajo carbono en $NaOH$ (16).

Otra manera de conducir un sistema a potenciales donde sufre fisuración es aplicando corrientes anódicas o catódicas.

Para el caso del acero inoxidable austenítico AISI 304 en soluciones de $MgCl_2$ a ebullición (73) se encontró que la susceptibilidad a la corrosión bajo tensión, medida por el tiempo de fractura, aumentaba con la aplicación de corrientes anódicas (Fig-14).

Para los aceros inoxidables martensíticos (74) se encontró que el tiempo de fractura disminuía tanto cuando se aplicaban corrientes anódicas como cuando se aplicaban corrientes catódicas (Fig-15).

El inconveniente de este tipo de ensayos es que al no controlarse el potencial no es posible correlacionar los resultados con los obtenidos en curvas de polarización potencioestáticas que dan información sobre el comportamiento anódico del material en el medio.

Por último un sistema puede llevarse a una zona de potenciales de susceptibilidad a la corrosión bajo tensión mediante una polarización potencioestática.

En la figura 16 se muestra un ejemplo del estudio de la velocidad de propagación de fisuras en función de la tensión y del potencial de electrodo para una aleación de aluminio (75).

La formación de un par galvánico tendría el mismo efecto que aplicar un determinado potencial, en el sentido que cambia los

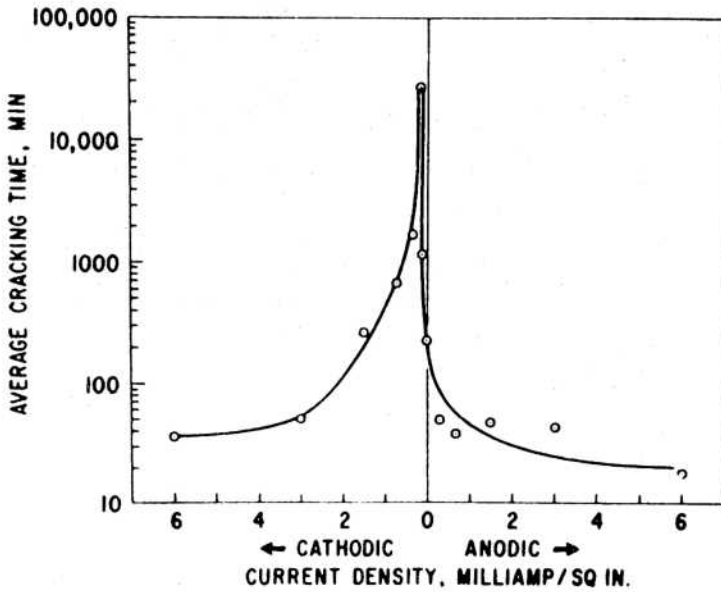
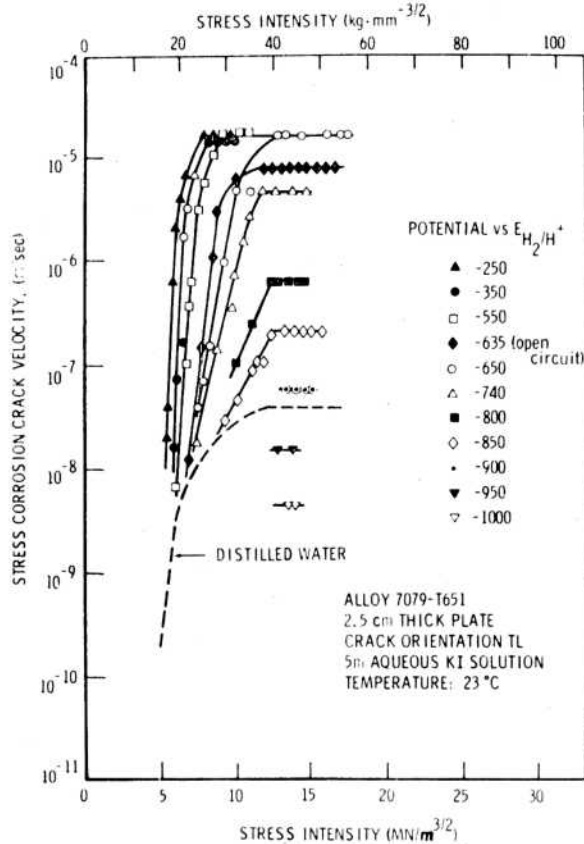


Fig-15: Efecto de la polarización catódica y anódica sobre el tiempo de fractura de aceros martensíticos en presencia de cloruros. (Ref.: 74)

Fig-16: Efecto del potencial de electrodo sobre la velocidad de propagación de fisuras para una aleación de aluminio en solución 5 M de KI. (Ref.: 75)



potenciales de los metales respecto de sus potenciales de corrosión cuando no están acoplados (66). La corrosión bajo tensiones ocurrirá cuando la cupla contiene una aleación susceptible y el potencial de la misma está dentro del rango de susceptibilidad. Por el contrario, una aleación que se fisura a potencial libre no sufrirá corrosión bajo tensión si el potencial es corrido hacia una zona de inmunidad por efecto de acoplamiento con otro metal. Como ejemplo puede mencionarse que la corrosión bajo tensión del I-600 en agua a 350° C puede evitarse acoplándolo a oro (66).

Las otras formas vistas de alterar el potencial de un sistema para llevarlo a una zona donde hay susceptibilidad a la corrosión bajo tensión, también pueden utilizarse, en algunos casos, para sacarlo de dicha zona y llevarlo a una de inmunidad.

La temperatura, por su parte puede influenciar la susceptibilidad y velocidad de la corrosión bajo tensión por su efecto sobre la cinética de los procesos electroquímicos, el movimiento de dislocaciones, el transporte de masa, la solubilidad de precipitados y la morfología de crecimiento de los filmes pasivantes.

El estudio del efecto de la temperatura en distintos sistemas metal-medio corrosivo, ha sido encarado por numerosos autores (42,66,32,75,76). Sin embargo muy pocas conclusiones claras han podido extraerse para relacionar mecanismos a la dependencia del fenómeno con la temperatura.

En general puede decirse que la corrosión bajo tensión es acelerada al aumentarse la temperatura, como ocurre con la mayoría de las reacciones químicas. Como ejemplo en la figura 17 se muestra el efecto de la temperatura sobre la velocidad de propagación de fisuras en una aleación de Al (75).

La mayor parte de las aleaciones susceptibles comienzan a fisurarse a temperaturas por encima de la ambiente. Sin embargo existen algunos sistemas en los cuales se producen fracturas a

temperatura ambiente. Entre estos están las aleaciones de Mg, de Al y los aceros inoxidable austeníticos, en cloruros; los latones en NaNO_2 y soluciones amoniacales, etc.

Generalmente en la industria, la corrosión bajo tensión de los aceros inoxidable austeníticos se presenta a temperaturas superiores a los 100°C , por ello la mayoría de las investigaciones se realizaron a estas temperaturas. Asimismo uno de los ensayos más empleado para determinar la susceptibilidad de los aceros inoxidable austeníticos en los medios que contienen Cl^- es la exposición de probetas en MgCl_2 a temperatura de ebullición.

Uno de los primeros trabajos publicados sobre la corrosión bajo tensión a temperatura ambiente de estas aleaciones, fue el realizado por Mazza y Greene (77) con probetas en soluciones de haluros que contienen ácido sulfúrico.

1.1.4 MECANISMOS DE CORROSION BAJO TENSION.

En los últimos años, poco a poco fue dejándose de lado la idea, largamente sustentada, de encontrar un mecanismo unificador que pueda explicar todos los casos conocidos de corrosión bajo tensión. Actualmente, la idea generalizada es que existiría una amplia variedad de mecanismos en los cuales los factores físico-metalúrgicos y electroquímicos interactuarían de distintas manera para promover la corrosión bajo tensión.

Uno de los primeros autores en visualizar este concepto fue Parkins (78). El clasificó los sistemas que sufren corrosión bajo tensión, según su comportamiento, en un amplio espectro donde en un extremo se encuentran aquellos sistemas en los cuales la disolución anódica sería el factor preponderante y en el otro extremo aquellos sistemas en los cuales dicho rol lo cumpliría la tensión aplicada o residual.

La posición relativa de los distintos sistemas dentro de este espectro puede modificarse alterando las condiciones electroquímicas o metalúrgicas.

Fuera del espectro estarían dos situaciones límites que son la corrosión intergranular en ausencia de tensiones (aceros inoxidables sensitizados) y la fractura frágil en ausencia de medios corrosivos específicos (aceros de alta resistencia mecánica).

Desde el punto de vista de los mecanismos que operan, Parkins (78), por conveniencia subdividió dicho espectro en tres regiones, no perfectamente delimitadas, correspondientes a situaciones en las cuales la fisuración estaría principalmente asociada con:

- a) Preexistencia de caminos activos de disolución.
- b) Generación de caminos activos de disolución, por la deformación.
- c) Adsorción específica en sitios donde la energía para producir la fractura es reducida.

Dentro de cada una de estas tres amplias categorías de mecanismos existe una gran variedad de mecanismos particulares. El objetivo aquí no es analizar cada uno de ellos sino revisar brevemente las bases fundamentales que sostienen cada uno de los grupos antes mencionados. Al respecto resulta interesante la revisión realizada por Ford (3), algunas de cuyas partes reseñaremos a continuación.

Los mecanismos basados en la preexistencia de caminos activos de disolución (18,79,80) han sido primariamente aplicados a la fisuración intergranular de aleaciones dúctiles en medios acuosos y relacionan la susceptibilidad a la corrosión bajo tensión con la actividad química de los bordes de grano. El ataque intergranular es atribuido a la mayor actividad natural de la estructura desordenada de los bordes de grano o, más generalmente, a la presencia de impurezas químicamente más activas en los bordes de grano, precipitados (por ej. fase β en aleaciones Al/Mg) o zonas empobrecidas en soluto adyacentes a los precipitados

(por ej: aleaciones Al/Cu y aceros inoxidable 18-8). Estos mecanismos se apoyan en el hecho que la susceptibilidad a la corrosión bajo tensión puede modificarse alterando el volumen de precipitados en los límites de grano (relación ánodo-cátodo), ya sea por medio de aleantes (por ej: Zn en aleaciones Al/Mg) o por tratamientos termomecánicos; o bien alterando las condiciones del medio de modo tal que resulte la región de los bordes de grano menos activa que la matriz adyacente (por ej: controlando el pH en aleaciones de aluminio).

En cuanto a mecanismos relacionados con la generación de caminos activos por deformación, numerosas teorías han sido propuestas. Por ejemplo la teoría de los "ligamentos de tracción" (81) para aleaciones de alta resistencia supone que el avance catastrófico de fisuras en ausencia de un medio corrosivo se ve limitada por la formación de ligamentos de tracción cerca del fondo de la fisura y que la introducción de un medio acuoso facilita la fractura subcrítica al reducir por corrosión la sección resistente de dichos ligamentos.

Alternativamente Hoar y colaboradores (73,82-85) proponen, para aleaciones dúctiles en medios acuosos, una aceleración de la disolución sobre el metal desnudo del fondo de la fisura por la deformación que produciría un incremento en el número de sitios activos. La idea original surge de la evidencia experimental que las dislocaciones móviles se disuelven preferencialmente debido a la natural actividad química de su núcleo o bien a la segregación de soluto que producen. Observaciones como ésta dan una posible explicación a la naturaleza cristalográfica de la corrosión bajo tensión transgranular y correlacionan la susceptibilidad en medios acuosos con la energía de fallas de apilamiento.

Las teorías anteriores fueron seguidas por otras (33,86-92) que proponen la ruptura de un filme pasivante en el fondo de la fisura. Esta modificación surge del pensamiento que fisuras de una alta relación longitud/ancho sólo son factibles si sus paredes están protegidas. Así las teorías de escalones de desliza-

Fig-17: Efecto de la temperatura sobre la velocidad propagación de fisuras para una aleación de aluminio en solución 3 M de KI. (Ref.: 75)

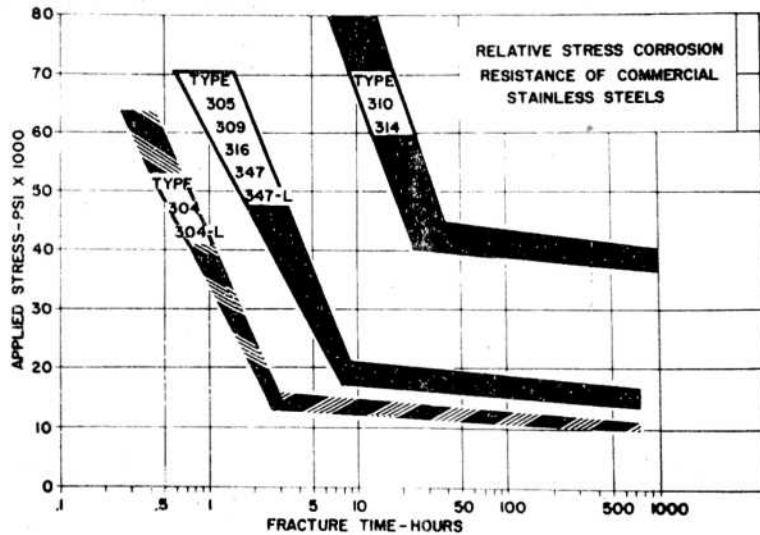
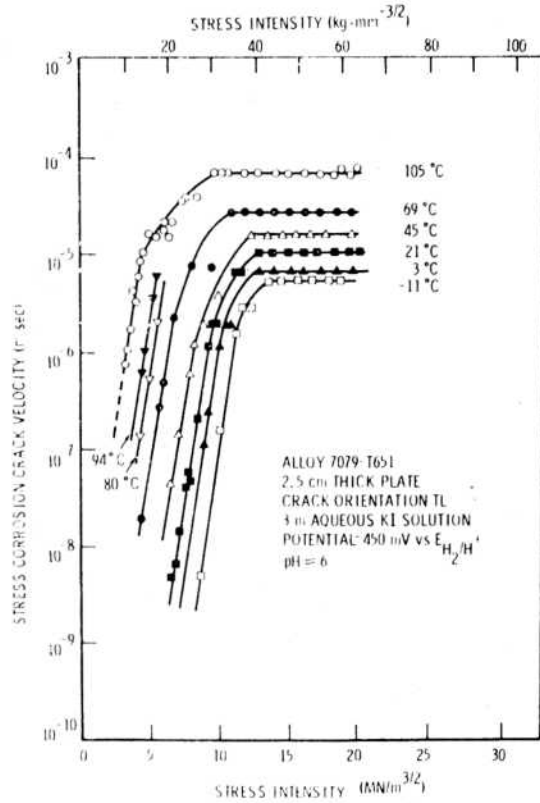


Fig-18: Efecto de la tensión aplicada sobre el tiempo de fractura de diferentes aceros inoxidable comerciales en solución de MgCl₂ al 42 % a temperatura de ebullición. (Ref.: 112)

miento y disolución (86), y de película frágil (24,93-97) asocian el avance de la fisura con ruptura mecánica de un filme protector y posterior penetración por disolución del metal expuesto y/o reformación del filme. Las películas propuestas fueron de diferentes tipos, entre ellos: óxidos, hidróxidos, sales, o metales más nobles dejados sobre la superficie por disolución selectiva.

Estos mecanismos se apoyaron en la evidencia experimental que muchas aleaciones son susceptibles a la corrosión localizada bajo condiciones de potencial, medio y pH en las cuales un filme pasivante es termodinámicamente estable, pero que, ante la ruptura del mismo es termodinámicamente posible la disolución del metal expuesto. Asimismo en muchos casos se observó que la velocidad de propagación de fisuras estaba en directa proporción con las velocidades de disolución medidas experimentalmente bajo las condiciones químicas y mecánicas esperadas en el fondo de las fisuras (98).

Mecanismos alternativos para la propagación subcrítica de fisuras se basan en un decremento de la integridad mecánica del material en el fondo de la fisura debido a la adsorción de especies específicas provenientes del medio. Estos mecanismos entran en el tercer grupo de Parkins (78).

Entre ellos se pueden mencionar dos tipos de relativa importancia: a) modelos de reducción de energía superficial (29,30,99-103) y b) modelos de decohesión (104-107).

Los modelos de reducción de energía de superficie proponen la reducción de la tensión local de fractura de la red metálica debida a una reducción del término de energía superficial inducida por la adsorción química de una especie del medio en el fondo de la fisura.

Tales argumentos fueron usados para la fragilización por hidrógeno, la fragilización por metal líquido y el efecto de aniones específicos en medios acuosos, donde el cubrimiento con átomos adsorbidos depende del potencial de electrodo (3).

Los modelos de decohesión han sido propuestos específicamente para fragilización por hidrógeno y fragilización por sensitizado, donde la ruptura de la unión átomo-átomo subsuperficial es facilitada por la concentración local de H o compuestos sensitizantes que modifican la estructura electrónica (capa d) o expanden la red (3). Estos efectos pueden conducir a una pérdida de ductilidad en tracción luego de una carga con hidrógeno (térmica o electroquímica) o tratamientos térmicos que permiten la segregación de compuestos sensitizantes en los bordes de grano.

Se ha señalado (105) que la diferencia en el mecanismo de ruptura de unión átomo-átomo en los modelos de energía superficial y de decohesión es insignificante, sin embargo la primera diferencia conceptual es que en el primer caso la ruptura ocurre en el fondo de la fisura, en cambio en el segundo la propagación subcrítica de la fisura se basa en la difusión del átomo agresivo a algún punto bajo la superficie, donde la ruptura ocurre. Por consiguiente, tal propagación subcrítica es específica del hidrógeno (o de medios en los cuales puede producirse hidrógeno en el fondo de la fisura, por reducción de H^+ , disociación de H_2 , etc.) debido a la alta movilidad del átomo de H.

El proceso de propagación es visualizado como un ciclo discontinuo de producción de átomos de H, adsorción, difusión superficial, absorción y difusión en la matriz a regiones interiores frente al vértice de la fisura donde ocurre la fractura mecánica cuando la concentración de hidrógeno alcanza un valor crítico.

Recientemente ha sido propuesto que los modelos de fragilización por hidrógeno podrían ser operativos en aleaciones de baja resistencia mecánica que tengan muchos sistemas activos de deslizamiento.

La evidencia experimental fue revisada por Thompson y Bernstein (108) quienes indicaron que la difusión de H podía ser marcadamente acelerada por transporte en las dislocaciones. Esto conduce a supersaturación de H en diversos sitios causando la

fractura local debido a formación de fases frágiles, restricción de la plasticidad, etc. Estas alternativas ofrecen una explicación a la diferente fractografía observada (3).

Antes de concluir cabría puntualizar, como señaló Parkins (78), que los factores que controlan los distintos tipos de mecanismos (camino activo, generación de caminos activos y adsorción específica) forman un espectro de efectos interrelacionados. A pesar de que, bajo ciertas condiciones particulares de ensayo, un mecanismo puede ser válido, una alteración de las variables del sistema (como ser: pH, potencial, resistencia mecánica, etc) puede bien conducir a la posibilidad de un mecanismo diferente. Asimismo pueden existir situaciones donde dos mecanismos puedan operar simultáneamente. Esta última posibilidad condujo a gran confusión en intentos de suscribir un mecanismo particular a ciertos sistemas fisurables. La confusión resulta del hecho que variables que aceleran la disolución también incrementan la velocidad de reducción de protones en regiones adyacentes para mantener la electroneutralidad del medio. Así dos alternativas diferentes pueden tener una etapa común controlante de la velocidad de fisuración.

1.1.5 TECNICAS PARA DETERMINAR SUSCEPTIBILIDAD A LA CORROSION BAJO TENSION.

Debido a que la teoría de la corrosión bajo tensión no se encuentra lo suficientemente desarrollada como para poder predecir el comportamiento de los distintos materiales cuando se los somete a la acción combinada de un medio corrosivo y tensiones, se hace necesario realizar experiencias cuando se desea tomar decisiones en la elección de materiales para componentes estructurales.

Con el objeto de evaluar la susceptibilidad a la corrosión bajo tensión se han empleado distintos tipos de ensayos. Una amplia variedad de probetas y métodos para tensionar, fueron diseñados. Algunos son simples, pero otros requieren complicados aparatos.

El hecho más importante es que la probeta debe estar sometida a tensiones con una componente efectiva de tracción, la cual es deseable conocer exactamente.

Para diseños simples, las tensiones son fáciles de calcular u obtener por medio de tablas, sin embargo en otros casos es necesario el uso de medidores de deformación (strain-gages). En el caso de tensiones residuales, debidas al trabajado en frío o soldadura, el cálculo del patrón de tensiones se hace muy difícil, no obstante a menudo es innecesario si el ensayo es para una aplicación específica y las condiciones pueden reproducirse en el laboratorio.

1.1.5.1 Ensayos con deformación impuesta.

Este tipo de ensayos es muy común y uno de los más simples cuando se desea detectar la presencia de corrosión bajo tensión en un sistema. El mismo consiste en aplicar a la probeta una determinada deformación y exponerla al medio corrosivo manteniendo la deformación constante hasta el término del ensayo, en que se hace el estudio metalográfico.

Las probetas utilizadas pueden adquirir distintas formas (109-111), siendo las más comunes las probetas dobladas en "U", los anillos abiertos "C" o las del tipo "herradura", cuyas ramas libres son tensionadas por medio de un bulón pasante u otro tipo de fijación para mantener una deformación constante. En la elección del material para la fijación debe tenerse cuidado de no formar pares galvánicos.

Las fibras exteriores de estas probetas están sometidas a las mayores tensiones de tracción y es allí donde se nuclean las fisuras. Dichas tensiones van reduciéndose hacia el interior y se hacen de compresión en las zonas próximas a la cara interna.

Las probetas pueden ensayarse tanto en el rango elástico como en el plástico.

Una desventaja de este tipo de probetas es que deberían ser relevadas de tensiones una vez conformadas y antes de tensionarlas para el ensayo, a fin de conocer las tensiones aplicadas.

Otro inconveniente que presentan es que las tensiones aplicadas van reduciéndose, durante el ensayo, a medida que las fisuras se propagan, pudiendo llegar a frenarse la corrosión bajo tensión antes del tiempo previsto para la culminación de la experiencia. Asimismo dichas tensiones pueden reducirse por fluencia térmica (creep) antes del ensayo si se prepara la probeta con mucha antelación.

1.1.5.2 Ensayos bajo carga constante.

En este tipo de ensayos, como su nombre lo indica, lo que se mantiene constante es la carga aplicada. También en este caso las probetas pueden adquirir distintas formas (110) siendo las más comunes las prismáticas o cilíndricas traccionadas por un peso muerto o algún dispositivo especial que mantenga la carga constante.

Una forma de utilizar estos ensayos para determinar susceptibilidades relativas a la corrosión bajo tensión de distintos materiales, es medir tiempos de fractura (t_f) en función de la tensión nominal aplicada (σ_t). Para diferentes aleaciones: aceros inoxidable en $MgCl_2$ a ebullición, latones- α en NH_3 , aleaciones de aluminio en presencia de iones Cl^- , se ha encontrado una relación del tipo: $\sigma_t = C_1 \log t_f + C_2$; donde C_1 y C_2 son constantes. La figura 18 muestra el efecto de la tensión mecánica aplicada sobre el tiempo de fractura para diferentes aceros inoxidable comerciales en soluciones de $MgCl_2$ al 42% a temperatura de ebullición (112). Aquí el valor de C_1 es mayor para tensiones más altas, presentándose un cambio notable de pendiente para tensiones próximas a las del límite de fluencia.

Hay casos donde se ha registrado una tensión umbral por debajo de la cual no se presenta fractura, aunque su significado es muy discutible teniendo en cuenta la duración limitada que pueden tener los ensayos.

Otra forma alternativa de medir susceptibilidades relativas a la corrosión bajo tensión, es suspender los ensayos para tiempos predeterminados, antes de la fractura, y comparar longitudes de fisura (velocidad media de propagación).

Los ensayos antes mencionados presentan dos objeciones importantes, en especial cuando a partir de ellos se pretende interpretar mecanismos. Ellas son:

- a) Una fisura en avance actúa como un intensificador de tensiones, de modo que la tensión nominal aplicada no es una variable que refleja realmente el campo de tensiones en torno al vértice de la misma.
- b) Del tiempo de fractura no puede deducirse el tiempo requerido para que se inicie la fisura (tiempo de incubación) y el tiempo requerido para el avance de la misma (tiempo de propagación).

El primer problema fue solucionado aplicando conceptos de una nueva disciplina desarrollada los últimos años: la fractomecánica. Mediante la aplicación de la teoría elástica del continuo a un material fisurado, es posible definir un parámetro K_I (113, 114) que representa la intensidad del campo de tensiones en el vértice de la fisura, cuando la probeta es solicitada normalmente al plano de propagación. Similares parámetros pueden definirse para otros modos de sollicitación (K_{II} y K_{III}).

El parámetro K_I es posible calcularlo en función de la profundidad de la fisura, de la tensión nominal aplicada y de la geometría de la probeta.

Para facilitar esto último se diseñaron probetas de características especiales que a su vez salvaban, en parte, la segunda objeción. Estas probetas de dimensiones estandarizadas contienen una entalladura y en su fondo una fisura creada por fatiga. Luego, con ellas, la etapa a estudiar queda reducida a la propagación de la fisura; por ejemplo: analizar la influencia del medio corrosivo sobre la velocidad de propagación de fisuras, para distintos valores iniciales de K_I . Estos últimos se logran variando la tensión nominal o la profundidad inicial de la fisura.

Dada la dependencia del parámetro K_I de la tensión aplicada y de la longitud de la fisura, su valor va creciendo a medida que avanza esta última. Esto sucede hasta que alcanza un valor crítico K_{IC} donde la probeta se fractura. Este valor determina la "tenacidad a la fractura" y es intrínseco de cada material. Por debajo del mismo no se produce la fractura en aire.

En presencia de un medio corrosivo adecuado, que de lugar a la propagación de fisuras, se define otro valor crítico de K_I por debajo del cual no se propagan las fisuras por corrosión bajo tensión: K_{ISCC} (valor crítico de intensidad de tensiones para la corrosión bajo tensión). Por supuesto $K_{ISCC} < K_{IC}$

En la figura 19 se muestra el significado de estas magnitudes y la evolución de K_I con la propagación de la fisura (para distintos valores iniciales)(115).

La utilidad del K_{ISCC} para evaluar la resistencia relativa de distintas aleaciones a la corrosión bajo tensión se hace evidente en la figura 20 (116).

1.1.5.3 Ensayos a velocidad de deformación constante.

Otra forma de ensayar materiales para estudiar su susceptibilidad a la corrosión bajo tensión y los mecanismos que operan, consiste en traccionar probetas planas o cilíndricas a distintas velocidades de tracción, en los medios corrosivos adecuados.

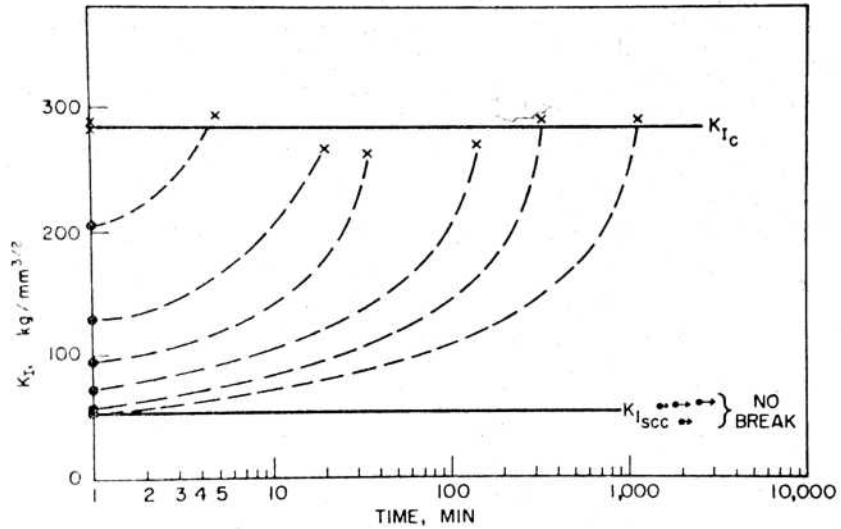


Fig-19: Efecto de K_I sobre la fisuración del acero AISI 4340 en solución de NaCl al 3,5 %. A medida que se propaga la fisura, el valor de K_I crece hasta alcanzar el valor crítico K_{IC} correspondiente a la fractura puramente mecánica, que no depende del medio (Ref.: 115)

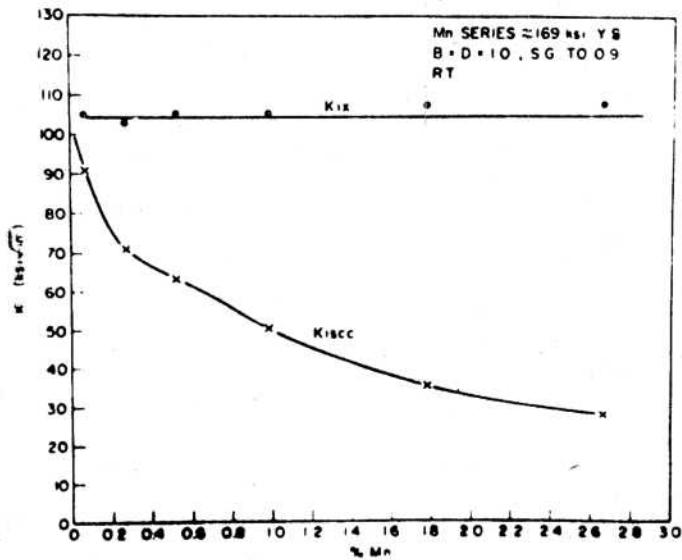


Fig-20: Efecto del contenido de Mn sobre K_{IC} Y K_{ISCC} para un acero martensítico en agua de mar. (Ref.: 116)

A pesar de que el uso ha hecho común la expresión "velocidad de deformación constante", en realidad, lo que se mantiene constante en estas experiencias, es la velocidad de elongación y por ende la velocidad de deformación respecto de la longitud inicial (l_0):

$$\dot{\epsilon}_0 = \frac{1}{l_0} \frac{dl}{dt} \quad [2]$$

que no es lo mismo que la velocidad de deformación instantánea ($\dot{\epsilon}$) que decrece con el tiempo al aumentar la longitud l de la probeta.

Pueden distinguirse tres tipos de ensayos según los rangos de velocidades de deformación que utilizan (117):

- Velocidad lenta de deformación: entre 10^{-4} y 10^{-8} seg^{-1} .
- Velocidad media de deformación: entre 5×10^{-3} y 5×10^{-2} seg^{-1} .
- Velocidad rápida de deformación: entre 5 y 60 seg^{-1} .

El objetivo de los ensayos a velocidad de deformación constante lenta es producir, en los materiales susceptibles, fisuras de corrosión bajo tensión que desde el punto, de vista metalográfico, son completamente indistinguibles de las producidas en experiencias a carga constante o deformación constante. Este tipo de ensayos fue principalmente desarrollado por Parkins (118, 119).

En la forma en que normalmente es empleado, el ensayo de tracción a velocidad lenta de deformación, concluye generalmente con la falla de la probeta en no mucho más de un par de días, ya sea por fractura dúctil o por corrosión bajo tensión, dependiendo de la susceptibilidad a esta última; y luego pueden establecerse parámetros metalúrgicos o de otro tipo para tasar la respuesta a la fisuración.

El hecho que los ensayos concluyan de esta manera positiva en un tiempo relativamente corto, constituye una de sus principales atracciones. Otra ventaja del método es que, en los materiales susceptibles, reduce notablemente la contribución del tiempo de iniciación de la fisura sobre el tiempo de fractura, ya que la deformación que se impone al material permite nuclear fácilmente un ataque localizado y por lo tanto hace factible considerar sólo el proceso de propagación.

En sus comienzos el fin de estos ensayos fue proveer datos con los cuales se pudieron comparar efectos de variables tales como composición de la aleación, estructura o presencia de agentes inhibidores en el medio, y también promover corrosión bajo tensión en sistemas aleación-medio corrosivo en los cuales no se podía causar la falla en laboratorio, bajo condiciones de carga o deformación constante. Así, ellos constituyen un tipo de ensayos relativamente severo, en el sentido que promueve la falla por corrosión bajo tensión donde otros tipos de ensayos no la producen. En este sentido ellos estarían en una categoría similar a los ensayos con probetas prefisuradas.

En tiempos recientes, el entendimiento de las implicaciones de la tracción dinámica se ha ido desarrollando, y hoy en día, parece que este tipo de experiencia tiene mayor relevancia que la que le asigna el mero hecho de ser un test rápido y efectivo. Existe una creciente cantidad de evidencias, sobre algunos sistemas, que sugieren que la función de la tensión en la corrosión bajo tensión es promover una deformación, la cual, en lugar de la tensión por sí misma, sería el parámetro que realmente gobierna la iniciación y propagación de fisuras.

Para tasar la susceptibilidad y severidad de la corrosión bajo tensión por medio de los ensayos de deformación a velocidad constante, pueden utilizarse distintos parámetros. Por ejemplo medidas de ductilidad, tales como el porcentaje de reducción de área o la elongación a la fractura, produciendo resultados como los indicados respectivamente en las figuras 21 y 22 (16,120). La carga máxima alcanzada también puede ser conveniente para expresar la susceptibilidad a la corrosión bajo tensión en algunos

sistemas. Sin embargo, las variaciones de la carga máxima en medios de distinta agresividad, no siempre son suficientemente amplias como para hacer diferenciaciones claras, y aun las medidas de ductilidad, como la reducción de área a la fractura, no siempre son fáciles de realizar, debido en algunos casos al camino tortuoso seguido por la fractura. En esos casos una combinación de carga y ductilidad puede proporcionar una base útil para la comparación, dado que el área bajo la curva tensión-deformación puede ser usada para tasar la susceptibilidad a la corrosión bajo tensión (121).

No obstante, es probable que el parámetro más fácil de medir, con relativa exactitud, sea el tiempo de fractura (correspondiente a la caída a cero de la carga sobre la probeta), que puede utilizarse directamente para comparar susceptibilidades a la corrosión bajo tensión. Un parámetro adimensional, para comparar agresividad de medios, puede también obtenerse dividiendo dicho tiempo por el tiempo de fractura en un medio inerte (por ejemplo: aire), a la misma temperatura.

Asimismo la susceptibilidad a la corrosión bajo tensión por medio de ensayos a velocidad lenta de tracción puede cuantificarse determinando velocidades medias de propagación de fisuras, mediante estudios metalográficos (118).

En el otro extremo, respecto de la velocidad de tracción, se encuentran los ensayos a velocidad rápida de tracción. Los mismos consisten en producir una determinada deformación de la probeta casi instantáneamente, para romper la película pasiva en distintos sectores y dejar metal desnudo expuesto al medio corrosivo a efectos de estudiar la evolución de la corriente de disolución con el tiempo. Estos ensayos principalmente se aplican a sistemas en los que se prevee un mecanismo de propagación de fisuras regulado por disolución anódica en caminos activos generados por deformación (escalones de deslizamiento, película frágil, etc). Su objetivo es estudiar cinéticas de electrodos en transitorios de corriente y medir velocidades de repasivación (122,123). Numerosas teorías han sido elaboradas para tratar de

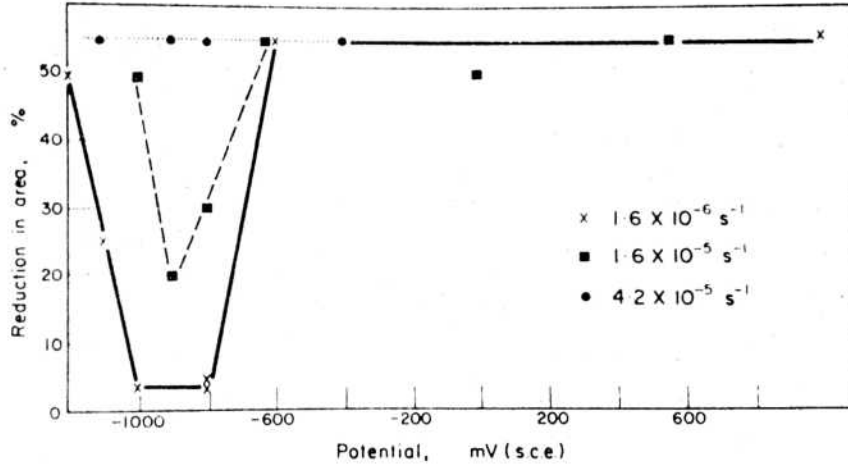


Fig-21: Efecto de la velocidad de tracción sobre la ductilidad a la fractura de un acero al carbono en solución de NaOH 35 % a diferentes potenciales controlados. (Ref.: 16)

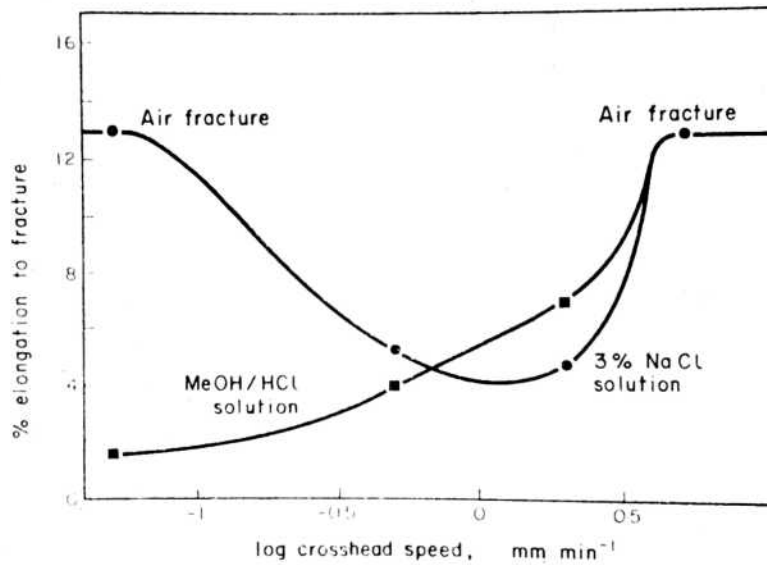


Fig-22: Elongación a la fractura de aleaciones de Ti, sumergidas en dos medios corrosivos diferentes, en función de la velocidad de tracción. (Ref.: 120)

relacionar la velocidad de repasivación con la susceptibilidad a la corrosión bajo tensión, siendo de las primeras las de Staehle y colaboradores (86,124,125).

Entre los dos tipos de ensayos vistos anteriormente se encuentran los que se realizan a velocidad media de deformación. En realidad este tipo de ensayo, introducido por Hoar y West (83) en 1958 es el que inicia la utilización de la deformación continua del metal para el estudio de la corrosión bajo tensión. Muestras cilíndricas (o alambres) son traccionados a velocidad de elongación constante en el medio corrosivo adecuado, con control potencioestático. Las velocidades de deformación $\dot{\epsilon}_0$ son mucho más rápidas que las empleadas en los ensayos a velocidad lenta (118,119), pero mucho más lentas que las empleadas en las experiencias de repasivación (122,123).

La idea original era reproducir macroscópicamente las condiciones de fluencia y el comportamiento anódico que se presentarían en el vértice de una fisura que se propaga por disolución del metal. Esta idea se basaba en el modelo de Hoar y Hines (82,126) que proponía una disolución más activa sobre el metal en deformación (del fondo de la fisura), que sobre el metal estático.

Numerosas experiencias fueron realizadas para observar el efecto de la deformación sobre la disolución anódica de probetas supuestamente creídas libres de películas pasivantes (85,127,128). Se observó que cuando una aleación era susceptible a corrosión bajo tensión se producían grandes incrementos de corriente al deformarla continuamente. Esto no ocurría con aleaciones no susceptibles.

En análisis posteriores, con probetas que se sabía estaban cubiertas por filmes pasivos, se encontró que incrementos de corriente estaban relacionados con la ruptura de la película y la exposición del metal desnudo a la solución. Hoar y Galvele (129) fueron los primeros en realizar este tipo de ensayos sobre metales pasivos, al estudiar la corrosión bajo tensión del acero de

bajo carbono en solución de nitrato a ebullición. Ellos establecieron una correlación cuantitativa entre la densidad de corriente sobre el metal expuesto y aquella requerida para la propagación de las fisuras.

El ensayo de tracción a velocidad media luego fue desarrollado como una técnica empírica para predecir susceptibilidad a la corrosión bajo tensión (9,12,131-133) y fue existósamente aplicado en esta forma a un gran número de sistemas en los que se presenta dicho tipo de ataque (117): I) Acero de bajo carbono en solución de nitrato a ebullición (129); II) Acero de bajo carbono en soluciones cáusticas a ebullición (130); III) AISI 304 en solución 1 M de HCl a temperatura ambiente (6,133); IV) AISI 304 en soluciones de HCl + NaCl a temperatura ambiente (6); V) AISI 304 en soluciones de H_2SO_4 + NaCl a temperatura ambiente (9); VI) AISI 304 en solución 20 N de NaOH a ebullición (134); VII) Incoloy 800 en solución 17,5 N de NaOH a ebullición (134); VIII) Inconel 600 en solución 17,5 de NaOH a ebullición (134); IX) AISI 304 en soluciones de $MgCl_2$, $CaCl_2$ y $LiCl$ (132,135); X) Latones- α en soluciones de $NaNO_2$ (136,137); XI) Cu de alta pureza en soluciones de $NaNO_2$ (137); XII) Latones- α en soluciones de Na_2SO_4 + tampón borato (138); XIII) Latones- α en soluciones de Na_2SO_4 + Na_2S (138).

La técnica se basa en la observación empírica que, para algunos sistemas, la velocidad de propagación de fisuras V_p en función del potencial podía calcularse a partir de la densidad de corriente media sobre el metal expuesto i_b , para una determinada deformación (entre 10 y 30 %), en probetas traccionadas a velocidad media de elongación:

$$V_p = \frac{i_b E}{F \delta} \quad [3]$$

Siendo F la constante de faraday, δ la densidad de la aleación y E su equivalente electroquímico, expresado en gramos.

La densidad de corriente media sobre el metal expuesto (i_b) para la deformación correspondiente, surge de la ecuación de la densidad de corriente media para toda la probeta (i_y):

$$i_y = A_s i_s + A_b i_b \quad [4]$$

donde i_s es la densidad de corriente sobre el metal pasivado y, A_b y A_s son respectivamente las fracciones de áreas de metal descubierto y cubierto por la película pasivante (para la deformación dada).

Estas últimas, calculadas de acuerdo a la ecuación teórica de Bubar y Vermilyea (139):

$$A_b = 1 - \left(\frac{l_0}{l}\right)^{1/2} \quad [5]$$

donde l_0 es la longitud inicial del espécimen y l es la longitud al tiempo en que se desea calcular A_b . Esta ecuación fue derivada con la suposición que los volúmenes de metal y película permanecen constantes durante la tracción y que el filme se rompe para $l = l_0$ manteniéndose adherido al sustrato a medida que el espécimen reduce su diámetro por la elongación. Porsupuesto:

$$A_s = 1 - A_b \quad [6]$$

Para calcular el valor del equivalente electroquímico de la aleación se utiliza la expresión:

$$E = \sum a_i \left(\frac{W_i}{v_i}\right) \quad [7]$$

donde a_i es la fracción atómica del elemento i , W_i es el peso atómico y v_i su valencia de disolución.

La técnica permite también predecir morfologías de fisuras, mediante la relación entre las densidades de corriente i_s e i_b (Aspect ratio = AR):

$$AR = \frac{i_b}{i_s} \quad [8]$$

Cuanto mayor es AR, tanto más agudas son las fisuras (133). Si la relación baja mucho es posible no encontrar corrosión bajo tensión, aun cuando la velocidad de propagación v_p (prevista por i_b) sea muy alta, debido a disolución generalizada o picado. Tampoco se encontraría corrosión bajo tensión, aun cuando AR fuera muy grande, si v_p resulta excesivamente lenta. Luego, se ha encontrado (117) que existen los siguientes límites para que se presente corrosión bajo tensión:

v_p > cierto valor crítico que depende del sistema. [9]

$$AR > 10$$

Cuando ambos valores, v_p y AR, están arriba de los límites críticos, es esperado que ocurra corrosión bajo tensión, de acuerdo a la teoría de la presente técnica.

Como puede verse esta técnica se aplicaría a sistemas en los cuales se presume que la propagación de fisuras se realizaría por mecanismos de disolución anódica a través de caminos activos generados por deformación (ruptura de filme).

A pesar de los buenos resultados encontrados en los sistemas mencionados, la debilidad que presenta la técnica es no poder dar, por el momento, una explicación científica clara de las relaciones que existirían entre los fenómenos que ocurren en los ensayos de tracción a velocidad media de elongación y los fenómenos que ocurren en el fondo de las fisuras en ensayos a carga constante o a velocidad de deformación mucho más lenta.

Algunas críticas, poniendo en duda los resultados, ya se han levantado por parte autores que sostienen, para algunos de los sistemas vistos, mecanismos de propagación discontinua de fisuras: clivaje inducido por película frágil (140).

Con el fin de colaborar al esclarecimiento del problema, en el tercer capítulo de la presente tesis se realiza un estudio simplificado de algunos de los fenómenos que tendrían lugar en las experiencias de tracción a velocidad constante media. En el mismo se analizan tres aspectos: la corriente de disolución, la caída óhmica, y la concentración iónica.

1.2 RELACIONES ENTRE LA CORROSION BAJO TENSION Y OTRAS FORMAS DE CORROSION LOCALIZADA.

Los principales tipos de corrosión localizada, corrosión bajo tensión (CBT), corrosión por picado (CP) y corrosión por rendijas (CR), cada vez más frecuentemente son considerados como procesos que tienen muchos aspectos en común, a pesar de que también presentan entre sí notables diferencias.

El propósito de esta sección es comparar especialmente las similitudes para hacer notar el hecho que, muchas veces se puede entender mucho sobre un tipo de corrosión localizada estudiando los fenómenos que ocurren en otro tipo más fácil de abordar.

Los aspectos más importantes que relacionan los tres tipos de corrosión localizada, señalados arriba, son los siguientes:

En primer lugar, ellos involucran el estado pasivo de un dado metal o aleación susceptible.

En segundo lugar, ellos ocurren, principalmente, dentro del rango anódico de sobrepotenciales de polarización.

En contraposición con estas dos características, la fragilización por hidrógeno, envuelve el estado activo del metal y se produce generalmente bajo condiciones de polarización catódica, aunque podría darse bajo condiciones de polarización anódica por acidificación localizada en celdas ocluidas (70).

Otro aspecto común de los procesos de corrosión localizada es que normalmente consisten de dos etapas claramente perceptibles: a) el período de incubación, iniciación, nucleación o inducción, y b) el período de crecimiento, propagación o desarrollo.

En la corrosión por picado y en la corrosión por rendijas, la naturaleza del período de incubación está claramente definido. En el caso del picado dura hasta que se alcanza cierta cantidad de daño en determinados sectores de la película pasivante. Las picaduras se nuclean en estos sitios y comienzan a crecer en profundidad y ancho. En el caso de la corrosión por rendijas su duración está determinada principalmente por el tiempo necesario para producir, por difusión y reacción, las condiciones necesarias (por ejemplo una diferencia suficiente de la concentración de oxígeno entre el electrolito de la cavidad y el del seno de la solución).

Ambos procesos indudablemente están controlados por difusión (CP y CR) pero evidentemente el rol de la difusión es menos perceptible en la corrosión por picado.

En el caso del picado la duración del tiempo de inducción puede ser sólo determinado a potenciales próximos al potencial de nucleación del picado (E_p). A potenciales mucho más anódicos las picaduras se nuclean inmediatamente.

En el caso de la corrosión bajo tensión la situación es más confusa. Técnicas especiales deben ser utilizadas para diferenciar el período de incubación del de crecimiento, y diferentes métodos dan resultados discordantes. Existen serias dudas acerca del significado físico del período de incubación en CBT. En experiencias a carga constante el período de nucleación estaría relacionado en parte con la respuesta del filme pasivo y del sustrato a la fluencia térmica (creep).

En cuanto al período de desarrollo, los procesos de disolución del metal dentro de picaduras, rendijas o fisuras deberían ser similares. La diferencia más importante sería el hecho que en el caso de la corrosión bajo tensión, los procesos electroquímicos en la cavidad son acompañados por un fenómeno de deformación plástica localizada.

Otro evento que se presenta en los tres tipos principales de corrosión localizada es la variación de concentración de las distintas especies en el interior de la cavidad. Desde mucho tiempo atrás ha sido reconocido que la concentración de las diferentes especies dentro de picaduras, rendijas o fisuras es diferente de la del seno de la solución (141). En particular la acidez (conc. de H^+) y la concentración de aniones agresivos (por ej: Cl^-) es mucho más alta en el fondo de la cavidad. Por ejemplo Smialowska y Mankowski (142) encontraron en picaduras crecidas naturalmente sobre acero inoxidable 18Cr - 12Ni - 2MoTi un pH = 1,3; cuando en el seno de la solución era 6,5. A su vez, Suzuki y colaboradores (143) encontraron pH aún inferiores (0,18 a 0,8) en picaduras artificiales sobre acero inoxidable 316 L en solución de NaCl 0,5 N; y una concentración de ión Cl^- dentro de la cavidad de 3,7 a 6,5 N. En las picaduras naturales sobre acero inoxidable 18Cr - 12Ni - 2MoTi en solución de 0,5 N NaCl + 0,1 N H_2SO_4 la concentración en el fondo de la picadura era tan alta como 12 N (142).

Por su parte Marek y Hochman (144) encontraron pH de 1 o menores cerca del fondo de fisuras activas en aceros inoxidables 304 expuestos a soluciones de $MgCl_2$ a ebullición ($154^{\circ}C$), a pH = 4,3. Asimismo, Baker y colaboradores (145) observaron pH entre 1,2 y 2 dentro de fisuras activas.

Otro punto donde se encuentran similitudes entre los distintos tipos de corrosión localizada es en la existencia de potenciales críticos. El potencial de electrodo es el factor más importante para la ocurrencia de corrosión por picado. Las picaduras sólo se nuclean por encima de un cierto valor crítico del potencial. Para la corrosión por rendijas este potencial crítico

puede reducirse notablemente y su valor depende de la geometría de la cavidad o rendija. Galvele (146, 147) explica este fenómeno por medio del mecanismo de propagación por acidificación localizada. Aplicando el mismo a un determinado sistema se llega a establecer un valor crítico del producto ($x \cdot i$), donde x es la profundidad de la cavidad e i es densidad de corriente en la misma, por encima del cual la corrosión localizada se propaga. Luego, a mayor x , menor será la densidad de corriente necesaria.

En la literatura también se encuentra documentado para muchos sistemas la existencia de potenciales críticos para la ocurrencia de corrosión bajo tensión. Tal el caso de los aceros inoxidables en soluciones de $MgCl_2$, estudiados por Uhlig (148).

Es necesario señalar que para muchos sistemas existe sólo un pequeño rango de potenciales en que ocurre corrosión bajo tensión.

En algunos casos, las condiciones de potencial que conducen a fisuración son similares a las que originan picado o corrosión intergranular, en ausencia de tensiones. Entre ellos pueden mencionarse los casos ya citados de las aleaciones termotratables de Al (por ej: Al - 4% Cu), o el caso del Zircaloy-4 en soluciones de cloruros.

Galvele (1,36) sugirió tres mecanismos por los cuales el picado puede conducir a corrosión bajo tensión.

- 1) Por disolución preferencial de una zona muy localizada de la aleación (Al - 4 % Cu y otras aleaciones termotratables de Al). La corrosión bajo tensión, en este caso intergranular, aparece cuando se expone el material a un potencial superior al potencial de picado de dicha zona, pero inferior al potencial de picado del resto de la aleación.
- 2) Por nucleación del picado sobre los escalones de deslizamiento producidos al deformar el metal. Sería el caso de los aceros inoxidables austeníticos, cuando se los expone a poten-

ciales algo superiores al de picado pero sin llegar a valores demasiado altos, donde el picado se generalizaría a toda la superficie del material.

- 3) Por variación local de la composición del electrolito en el interior de las picaduras. En estas condiciones se puede crear una acidificación localizada suficientemente alta como para que se produzca la reducción de protones (debido a su alta concentración) aún a potenciales anódicos, conduciendo a la fragilización del material por absorción de H atómico.

Para terminar, otro de los aspectos importante de mencionar, en el cual los tres tipos de corrosión localizada presentan similitudes, es el hecho observado que sitios como las inclusiones y partículas precipitadas, que representan lugares de fácil nucleación de picaduras y rendijas, también podrían en ciertos casos ser operativos para nuclear microfisuras que luego se propagarían hasta causar la falla del material por corrosión bajo tensión (149, 150).

Como se ve, con los ejemplos anteriores, los distintos procesos de corrosión localizada presentan muchos aspectos en común. De esto surge el hecho que, en muchos casos, los modelos diseñados para estudiar diferentes factores como ser concentración iónica, distribución del potencial, etc..., también son muy similares para los tres tipos de corrosión.

Esto permite, estudiando los casos más sencillos, ir extrapolando conclusiones para los casos más complejos. Esto es especialmente importante debido a que muchas veces no tiene sentido tratar de encarar el estudio de sistemas muy complejos, para dilucidar mecanismos de propagación, cuando en realidad a la fecha no se conocen las reacciones que ocurren en el fondo de una fisura o picadura en sistemas mucho más simples.

1.3 CONDICIONES ELECTROQUIMICAS EN CAVIDADES DE CORROSION LOCALIZADA.

Al intentar escudriñar en la complejidad de la corrosión bajo

tensión, es útil descomponer el problema en los factores primarios que determinan directamente el crecimiento de la fisura. Estos factores serán : las velocidades de las reacciones electroquímicas en el fondo de la fisura (disolución anódica, reducción de protones, etc...), la distribución de tensiones y deformaciones en la vecindad del vértice de la misma y los factores metalúrgicos en ese lugar. Estos factores primarios estarán relacionados al mecanismo de avance de la fisura y no serán independientes entre sí puesto que, por ejemplo, las condiciones de deformación en el fondo de una fisura pueden influenciar las velocidades de las reacciones de electrodo. Luego, un mejor entendimiento del proceso de corrosión bajo tensión puede obtenerse mejorando el conocimiento de las velocidades de las reacciones de electrodo, dentro de la fisura, y como éstas varían con las condiciones experimentales. Un inconveniente que se presenta cuando se desea estimar estas reacciones, es la carencia de conocimiento de: la composición local de la solución y el potencial de electrodo. Estas variables serán muy distintas de las del seno de la solución debido a que la geometría restringida de la cavidad dificulta la mezcla rápida (u homogeneización) del electrolito de la fisura con el del resto de la celda. Los cambios de concentración ocurrirán debido a la disolución y posterior hidrólisis del metal, mientras que las diferencias de potencial se establecerán por caídas óhmicas en el interior de la fisura. Luego, no es posible realizar predicciones, sobre la naturaleza y velocidad de las reacciones de electrodo, basadas solamente en el conocimiento de las condiciones externas. Esto mismo se aplica no sólo a las fisuras de corrosión bajo tensión, sino también a otras formas de corrosión localizada : corrosión por rendija, picado y fatiga, debido a las similitudes entre estos procesos.

Los problemas enunciados anteriormente impulsaron desde hace ya bastante tiempo un gran interés por mejorar el conocimiento de las condiciones electroquímicas en el interior de cavidades de corrosión localizada. Así, un gran número de técnicas y aparatos experimentales (en especial microelectrodos de prueba) fueron desarrollados, para extraer muestras de solución para su

posterior análisis y para medir potenciales y pH en el interior de las cavidades activas. Las dificultades más grandes que se encontraron fueron debidas a que las geometrías reducidas hacen difícil el acceso de los elementos de medida sin provocar grandes perturbaciones al sistema. Por ello también se han desarrollado un gran número de modelos teóricos de cálculo, para predecir las concentraciones y/o el potencial en esos lugares. Estos modelos se caracterizan por una creciente complejidad, a través del tiempo, en cuanto al número de variables que consideran.

Una gran parte del trabajo de la presente tesis consistió en el desarrollo y aplicación de uno de estos modelos. Los detalles del trabajo se encuentran incluidos en el Capítulo II. Antes de entrar al mismo, a continuación, se hace una breve descripción de las técnicas experimentales y de algunos de los más importantes modelos, desarrollados con anterioridad, para estudiar las condiciones electroquímicas en cavidades de corrosión localizada.

1.3.1 TECNICAS EXPERIMENTALES PARA MEDIR CONDICIONES ELECTROQUIMICAS EN CAVIDADES DE CORROSION LOCALIZADA

El propósito de salvar las dificultades asociadas con este tipo de mediciones ha favorecido el desarrollo de una gran variedad de técnicas para determinar la composición de la solución y el potencial en el interior de cavidades de corrosión localizada.

Dichas técnicas pueden clasificarse en cuatro grupos (151), aun cuando los límites de los mismos no están perfectamente definidos:

- 1) Métodos directos (in situ), utilizando técnicas de microelectrodos.
- 2) Métodos semidirectos, que comprenden:
 - a) Extracción de solución y análisis.
 - b) Técnicas de congelamiento, seguidas por análisis de la solución.

- 3) Métodos usando rendijas, picaduras o fisuras artificiales (incluyendo cavidades simuladas y macroceldas).
- 4) Métodos de simulación de la química de la corrosión localizada.

Una reciente revisión crítica de las distintas técnicas empleadas ha sido realizada por Turnbull (151). En ella se cita un gran número de referencias donde pueden encontrarse detalles de las mismas. Por esa razón, aquí no se intenta transcribir dicha revisión, sino solamente hacer una breve reseña de las principales características que presentan las técnicas englobadas en cada uno de los grupos.

1.3.1.1 Métodos directos (in situ).

Estos métodos consisten en la medición en el lugar de las distintas magnitudes; en especial pH y potencial haciendo uso de microelectrodos y microcapilares. Para ello se han desarrollado un gran número de estos instrumentos de medida.

El principal requisito que se trata de satisfacer, en este tipo de experiencias, es que la perturbación introducida al sistema, por los elementos de prueba, sea mínima. De allí que el tamaño de los mismos debe ser suficientemente pequeño.

Esto representa una seria restricción, y es el motivo principal de los cuestionamientos que presentan algunas mediciones.

El uso de micromanipuladores y micrómetros permite, con limitaciones, realizar medidas a distintas profundidades dentro de la cavidad. En oportunidades se realizan orificios a través de la muestra para acceder más fácilmente al interior de fisuras preformadas por fatiga.

Las técnicas de microelectrodos también han sido utilizadas para determinar acumulación de iones cloruro en rendijas en acero.

Las mediciones realizadas in situ, al igual que las realizadas por métodos semidirectos son de gran importancia para comprobar la validez de modelos teóricos.

1.3.1.2 Métodos semidirectos.

Las técnicas de extracción de solución consisten en sustraer electrolito del interior de la cavidad y realizar el posterior análisis para determinar cuali y cuantitativamente la presencia de las especies de interés. Las mediciones de pH y potencial de electrodo pueden realizarse en forma inmediata, si la solución extraída se aloja en lugares adyacentes a la cavidad donde se instalan microelectrodos o papeles indicadores.

Dispositivos especiales fueron diseñados con capilares para extraer microvolúmenes de solución del interior de rendijas. También, en algunos casos, la solución fue extraída abriendo la rendija, previo drenado del seno de la solución.

Los análisis de las muestras de solución, sustraídas de las cavidades, se realizan con la ayuda de microelectrodos, papeles indicadores, cromatografía, etc...

La desventaja que presenta este método es que la solución puede sufrir cambios durante la operación de removido; por ejemplo, debido a la interacción con el oxígeno de la atmósfera.

Además dependiendo del volumen de solución extraída, las mediciones pueden representar, en lugar de valores locales (puntuales), valores medios sobre toda la cavidad o por lo menos sobre una amplia región de la misma.

En las técnicas de congelamiento se trata de congelar rápidamente la solución en el interior de fisura, rendija o picadura activa para luego extraerla fracturando el material (o extrayendo la solución congelada de la picadura) para realizar su análisis en estado nuevamente líquido.

El objetivo es mantener las condiciones que tenía el electrodo en la cavidad, en el estado activo de crecimiento del defecto. El problema que se presenta con probetas y celdas grandes es que la solución del interior de la fisura puede sufrir cambios durante el tiempo perdido en desagotar el seno de la solución e introducir el refrigerante. También puede afectarla el hecho de descargar la probeta, previo a estas actividades.

Al fracturar la probeta y licuar nuevamente la solución debe tenerse cuidado de no exponer la misma al oxígeno de la atmósfera. Asimismo debe evitarse introducir errores en las concentraciones como resultado de evaporación o condensación de humedad durante el proceso.

1.3.1.3 Rendijas, picaduras y fisuras artificiales.

Para simplificar los problemas que aparecen en el análisis de la solución y medición del potencial en el interior de fisuras, rendijas y picaduras, se diseñaron numerosos modelos experimentales de cavidades artificiales.

Los tamaños varían desde los muy pequeños hasta llegar en algunos casos a ser macroceldas. En estos últimos casos se trata de establecer un transporte restringido entre un compartimiento aereado que representa el seno de la solución y un compartimiento deaereado que simula la cavidad.

El área expuesta al medio aereado es usualmente mucho mayor que la expuesta en el compartimiento deaereado, para simular las condiciones reales. A veces en el compartimiento deaereado se incluye una punta de diamante para raspar el metal.

En las cavidades artificiales, el problema del tamaño de los electrodos, generalmente no es tan crítico, en particular en las macroceldas. Esto favorece la posibilidad de realizar mediciones in situ. La colocación de varios electrodos a lo largo de la cavidad permite determinar distribuciones de pH y potencial. Para el análisis de la solución se pueden emplear técnicas de extracción.

Los cuestionamientos principales que aparecen respecto del uso de cavidades artificiales se refieren especialmente a la medida en que los resultados obtenidos pueden ser extrapolados a las cavidades reales.

Las cavidades artificiales son particularmente útiles para proporcionar datos para probar modelos teóricos, y también para estudiar el efecto de distintas variables, como ser, solución, potencial aplicado, temperatura, geometría, etc...

1.3.1.4 Simulación de la química de la corrosión localizada.

Estas técnicas consisten en simular en forma macroscópica las condiciones químicas que se suponen se establecen en el fondo de las cavidades de corrosión localizada y luego determinar el pH y el potencial de electrodo bajo esas condiciones.

También pueden estudiarse los efectos de la polarización del metal en esa solución, y determinar la naturaleza de productos sólidos.

La técnica de simulación fue utilizada durante el desarrollo de la presente tesis para determinar el potencial de corrosión del metal en las soluciones del fondo de cavidades de corrosión localizada. Las soluciones correspondientes fueron preparadas en base a los datos obtenidos por medio de los modelos teóricos.

1.3.2 MODELOS TEORICOS PARA DESCRIBIR CONDICIONES ELECTROQUIMICAS EN CAVIDADES DE CORROSION LOCALIZADA.

Como se vió anteriormente, la determinación experimental de las condiciones electroquímicas en el interior de cavidades es de difícil realización. Por otro lado los resultados que se obtienen, en algunos casos, pueden no ser muy confiables debido a las perturbaciones que se introducen a los sistemas que se desea

medir. Además con esas técnicas, por lo general se obtienen valores medios de concentraciones y potencial, pero es prácticamente imposible determinar los perfiles que presentan estas variables dentro de la cavidad.

Por estas razones es que se han desarrollado numerosos modelos matemáticos para poder predecir la composición de la solución y el potencial, en función de los muchos parámetros de los cuales dependen : potencial externo, concentraciones y pH en el seno de la solución, geometría de la cavidad, etc.

A pesar de que los modelos difieren en sus detalles, todos derivan de las mismas ecuaciones fundamentales que describen: el transporte de las especies en soluciones electrolíticas (por difusión, migración y convección) y las reacciones electroquímicas (heterogéneas y homogéneas).

Los factores limitantes en el modelado son: por un lado la complejidad de algunos problemas que hacen a veces imposible la obtención de soluciones numéricas, y por el otro lado, la falta de datos experimentales para los parámetros de entrada (como por ejemplo los coeficientes de difusión o de interacción entre especies), en especial para soluciones concentradas.

Turnbull (151), en su revisión, considera que la forma más apropiada de clasificar los distintos modelos es en términos de su campo de aplicación. Así el considera cuatro grupos, uno para cada tipo de corrosión localizada:

- 1) Corrosión bajo tensión.
- 2) Corrosión por rendijas.
- 3) Corrosión por picado.
- 4) Corrosión fatiga.

Sin embargo, en la práctica se encuentra que existe un alto grado de similitud, en muchos casos entre modelos de los tres primeros grupos y a veces las diferencias son nulas.

Luego, la naturaleza y extensión de las aproximaciones empleadas para simular la corrosión localizada también podría ser empleada para agrupar los distintos modelos.

En el presente trabajo, para clasificar los distintos modelos referidos a las tres primeras formas de corrosión localizada (no consideramos corrosión fatiga), se consideró principalmente el objetivo que persiguen. Así se distinguen tres grupos:

- 1) Modelos para predecir potencial.
- 2) Modelos para predecir concentraciones.
- 3) Modelos para predecir concentraciones y potencial.

Como veremos estos grupos están relacionados con la forma de transporte que consideran.

Un gran número de modelos (84,153-156) considera el transporte en las fisuras debido solamente a migración iónica. Estos modelos conducen esencialmente a predicciones de la variación de potencial. Las suposiciones básicas son que los gradientes de concentraciones y la velocidad del fluido son nulos en todas partes dentro de la fisura (no hay difusión ni convección). Las diferencias entre los distintos modelos se encuentran en la geometría, la distribución de las corrientes, anódicas y catódicas y las condiciones de contorno.

En todos esos modelos el problema se reduce a una sola dimensión, despreciando las variaciones en las otras dimensiones.

Hines (84,152) desarrolló un modelo para la corrosión bajo tensión de aceros auténticos Cr-Ni. Consideró que la disolución del metal se concentraba en el fondo de la fisura (debido a fluencia) y las reacciones catódicas ocurrían sólo sobre la superficie exterior del espécimen. Se asumió una fisura con forma de cuña con fondo redondeado, cuyo radio estaba determinado por la profundidad de la fisura, la tensión aplicada y la tensión efectiva en el fondo. Una expresión para la caída de potencial fue derivada en función de las corrientes anódicas en el fondo y

paredes, de la profundidad, del radio del fondo y de la apertura de la boca. Las predicciones fueron luego incluidas en un modelo más generalizado de propagación de fisura, pero no se hicieron medidas directas para verificar la formulación del modelo.

Gutman (153) también desarrolló un modelo para calcular el potencial en fisuras de corrosión bajo tensión. Adaptó ecuaciones derivadas para geometrías cilíndricas al caso rectangular. Consideró la corriente anódica concentrada en el fondo de la fisura, y la catódica distribuida sobre las paredes de la misma. Al potencial de corrosión libre la corriente anódica del fondo conduce a la protección catódica de las paredes, pero este efecto protector se pierde en la boca de la fisura. Un modelo unidimensional más simple fue desarrollado para el análisis del potencial a polarización catódica alta.

Una expresión para el valor límite de la polarización superpuesta en el fondo de la fisura (resultante de la polarización externa), fue derivada en función del largo y ancho de la fisura. Esto permitió una estimación de la profundidad crítica para protección catódica. Como conclusión ésta resultó muy pequeña para las dimensiones comunes de fisuras (es decir que la caída óhmica era grande). No hubo una verificación experimental directa de las predicciones.

Bignold (154) idealizó una fisura de caras paralelas donde la disolución anódica ocurre sólo en el fondo, mientras las reacciones catódicas ocurren sólo sobre las paredes. Considerando el problema unidimensional obtuvo expresiones teóricas para la variación del potencial a lo largo de la fisura (con respecto al valor en el fondo), y para la distribución de las corrientes catódicas al potencial de corrosión. A este potencial, la corriente anódica en la fisura fue considerada igual a la catódica, asumiéndose una fisura semi-infinita. También consideró la polarización anódica, en cuyo caso despreció las corrientes catódicas. Derivó una expresión para la caída de potencial que depende de la corriente anódica en el fondo y en las paredes y del ancho y el largo de la fisura. No hubo verificación experimental.

Doig y Flewitt (155) también asumieron fisuras de caras paralelas para su modelo. En el mismo las reacciones anódicas están confinadas al fondo activo, mientras las reacciones catódicas ocurren sobre las paredes de la fisura. Mediante el modelo predijeron la distribución del potencial a lo largo de la fisura en un espécimen polarizado potencioestáticamente, a partir de consideraciones sobre su comportamiento a la polarización y la conductividad de la solución. El análisis fue aplicado a la corrosión bajo tensión del acero de bajo carbono en solución de NaOH 8 M a 373° K. Según el mismo, el potencial en el fondo de la fisura se aproxima al potencial de corrosión cuando crece la longitud de la fisura. Este resultado fue interpretado como que el control potencioestático en el fondo de una fisura estaba sujeto a grandes errores sistemáticos no constantes. Consecuentemente se cuestionaba la validez de los mecanismos basados en medidas de crecimiento de la fisura bajo control potencioestático, que no tenían en cuenta dichos errores.

Melville (156) por su parte cuestiona el modelo anterior por considerar que las condiciones de contorno aplicadas en su deducción sólo son válidas para fisuras semi-infinitas. El elabora un modelo mejorado que incluye condiciones de contorno más generales. Para avalar su modelo mostró un conjunto de datos experimentales que presentaban una relativamente buena correlación con las predicciones del modelo. No obstante el mismo autor sugiere la posibilidad de una mera coincidencia.

Modelos similares a los desarrollados para fisuras, han sido elaborados para calcular el potencial en rendijas y picaduras.

Vicentini, Sinigaglia y Taccani (157) desarrollaron un modelo para describir las variaciones del potencial y la corriente a lo largo de una rendija de geometría cilíndrica (especimen colocado en un tubo). El modelo utiliza la ley de Ohm para relacionar el potencial y la corriente en la rendija. Otra vez se usa aproximación unidimensional, siendo la corriente normal al cilindro, promediada sobre el área entre el tubo y la probeta.

Por su parte, Vermilyea y Tedmon (158), confeccionaron un modelo para predecir variaciones de potencial en una rendija rectangular, asumiendo transporte por migración iónica en la dirección paralela a la profundidad. Otra vez la aplicación de la ley de Ohm, junto con la resistividad de la solución expresada en términos de concentraciones, fue la base para el modelo. El mismo predijo el potencial en la rendija en términos de la corriente y los cambios de concentración.

Por último, un modelo que puede citarse para la predicción del potencial (caída óhmica) en una picadura cilíndrica fue el llevado a cabo por Nisancioglu y Holton (159) asumiendo sólo disolución en el fondo de la cavidad, e ignorando el transporte por difusión y convección. Como en otros modelos, la caída de potencial fue expresada en función de la corriente por medio de una relación lineal (Ohm).

A diferencia de los modelos vistos hasta ahora, que están diseñados para calcular el potencial (o caída óhmica), existen otros modelos (160-166) destinados a predecir las concentraciones de las distintas especies en el interior de las cavidades. Generalmente estos modelos asumen que el transporte sólo se realiza por difusión, despreciando los efectos de la migración iónica y la convección. Para no tener en cuenta la influencia de la migración requieren la presencia de un electrolito soporte que facilite el flujo de las cargas.

Un modelo simple fue el desarrollado por Faita y colaboradores (160), en el cual una fisura con forma de cuña de paredes escalonadas fue dividida en paralelepípedos elementales donde se supone que la concentración es constante. La disolución del metal se asume que ocurre tanto sobre el fondo como sobre las paredes de la fisura, pero ninguna reacción catódica fue considerada.

Introduciendo una expresión simple para el flujo de masa a través de un elemento de fisura, en la primera ecuación de Fick, obtuvo la variación de concentración del ión metálico a través

de dicho elemento. Como condición de contorno asumió una concentración igual a cero en el seno de la solución. Mediante la ecuación obtenida calculó los perfiles de concentración del ión metálico para distintos ángulos de apertura de la fisura.

Shuck y Swedlow (161) desarrollaron un modelo basado en una reacción simple dentro de la fisura, para evaluar la relativa importancia de factores tales como la geometría y el modo de transporte en el control de la química de la solución y la velocidad de corrosión. La reacción elegida fue la de formación de un óxido, que representa una fuente de iones H^+ . Se consideró el problema unidimensional en una solución de NaCl. La reacción de producción de protones ocurre sobre las paredes y fondo de la fisura a velocidad constante. El efecto de la forma de la fisura, sobre la concentración, fue examinado para tres geometrías: a) rectangular; b) hiperbólica y c) triangular. Se consideraron ambos estados: transitorio y estacionario.

Una formulación bidimensional de las ecuaciones de transporte también fue planteada y resuelta para una fisura rectangular. Los resultados fueron comparados con las predicciones de la aproximación unidimensional. El transporte por convección junto con difusión, fue considerado con la aproximación unidimensional en dos casos: a) Para ver el efecto de la apertura del ángulo en fisuras triangulares (a longitud constante) y b) Para ver el efecto del aumento de longitud (a apertura angular constante). El tratamiento unidimensional también fue usado para analizar el efecto del transporte por migración iónica. Asimismo se estudió el efecto de la variación de la densidad de corriente y la aplicabilidad de la ley de Ohm.

Turnbull (162) también consideró el transporte de una sola especie, en este caso el oxígeno. El elaboró un modelo para evaluar la distribución de oxígeno en función del tiempo, a lo largo y a lo ancho de una fisura de caras paralelas. Como resultado obtuvo una solución analítica. Para demostrar su uso, la aplicó al caso del acero en solución de cloruro. Las predicciones del modelo fueron comparadas con las obtenidas usando un tratamiento unidimensional (promediando sobre el ancho) y el rango de aplicabilidad del mismo fue tasado.

También obtuvo una solución analítica, para el estado estacionario (problema unidimensional), de la concentración de oxígeno en una fisura de forma cuña (triangular) con fondo redondeado.

Un modelo mucho más elaborado para predecir concentraciones en fisuras fue el desarrollo por Turnbull y Thomas (163). El mismo fue planteado para el estado estacionario, y considera solamente el transporte por difusión. Fue aplicado al acero inoxidable estructural en solución de NaCl 3,5 %.

En la construcción del modelo se asumió una fisura de caras paralelas (sección rectangular). Las principales reacciones consideradas fueron : la disolución e hidrólisis de iones ferrosos, y la reducción catódica de iones H^+ y de H_2O . La reducción de oxígeno, reacción catódica más importante al potencial de corrosión, se asumió que ocurre afuera de la fisura.

Las reacciones anódicas y catódicas en el interior de la fisura pueden ocurrir tanto en el fondo como sobre las paredes de la cavidad. En las ecuaciones también se introdujo un parámetro para poder contemplar el posible efecto de la velocidad de deformación sobre las velocidades de las reacciones en el fondo de la fisura.

El problema fue reducido a una dimensión, mediante un tratamiento adecuado. Para obtener los perfiles de las distintas especies (Fe^{2+} , $FeOH^+$, H^+ , HO^-) se plantearon las ecuaciones de conservación de materia que fueron resueltas por métodos numéricos.

El modelo luego fue extendido para tomar en cuenta la disolución e hidrólisis de los elementos aleantes y el efecto regulador del pH del agua de mar.

La composición de la solución en la fisura fue evaluada en función del potencial, pH del seno de la solución, longitud y ancho de la fisura, y otros parámetros incluyendo la variación

de la velocidad de disolución del fondo de la fisura por efecto de la velocidad de deformación.

Algunos modelos, similares a los vistos anteriormente, fueron diseñados para estudiar concentraciones en el interior de picaduras (164, 146, 147).

Tester e Isaacs (164) obtuvieron expresiones para las concentraciones, en función del tiempo, de las especies disueltas en la superficie del electrodo en las etapas iniciales del picado (cuando la superficie de la picadura esta todavía a nivel con el resto del metal). Ellos utilizaron simetrías cilíndrica y hemisférica como aproximaciones al problema tridimensional, y asumieron recintos semi-infinitos para establecer las condiciones de contorno. Un modelo de transferencia de masa también fue desarrollado para el estado cuasi-estacionario del crecimiento de una picadura, controlado por difusión, bajo condiciones de saturación del ión metálico en el fondo de la cavidad. Tester indicó que el efecto de la interface móvil podía ser despreciado y expreso la densidad de corriente de disolución en términos del flujo por difusión.

Galvele (146), por su parte desarrolló un modelo basado en difusión para describir las concentraciones de las distintas especies en el estado estacionario de picaduras cuya sección longitudinal aproximó por un rectángulo. Para eliminar el efecto de la migración asumió la presencia en exceso de un electrolito soporte (por ej. NaCl). La disolución anódica supuso que ocurre sólo en el fondo de la cavidad, mientras las paredes se encuentran en estado pasivo (inertes). No consideró reacciones catódicas en el interior de la cavidad. Para elaborar el aparato matemático planteó las ecuaciones del flujo de las distintas especies incluyendo el solvente (Me^{n+} , $Me(OH)^{(n-1)+}$, H^+ , HO^- , H_2O).

El sistema de ecuaciones fue resuelto analíticamente. Como condiciones de contorno utilizó las concentraciones del seno de la solución, en la boca de la picadura ($x=0$).

Sobre la base de que una acidificación localizada está asociada a la iniciación del picado, el modelo fue usado para predecir los efectos del pH externo y de la presencia de sales de ácidos débiles, sobre el potencial de picado. Asimismo se consideró el significado del potencial de protección.

El modelo fue aplicado a diversos metales (Fe, Ni, Zn, Al, Cr). Las concentraciones de las distintas especies fueron expresadas en función del producto de la profundidad (medida desde la boca de la picadura) por la densidad de corriente (x.i).

En primera aproximación para la acidificación crítica se tomó el valor de pH correspondiente al equilibrio del óxido del filme pasivo con una solución que contiene trazas (10^{-6} moles/litro) de iones metálicos. El valor correspondiente de la concentración de protones determina un valor mínimo de x.i (x.i crítico), a partir del cual la picadura se propaga.

En un modelo posterior Galvele (147) incluyó todas las etapas de hidrólisis, considerando la presencia de especies sólidas. En este caso, propuso que el x.i crítico quedaba determinado, aproximadamente, por el punto a partir del cual la concentración de las especies solubles representaba más del 50 % de los productos de corrosión. Mediante este modelo, pudo explicar porque el potencial de picado, en metales bivalentes tales como hierro, níquel, cadmio, cinc y cobalto, era independiente del pH para soluciones no muy alcalinas (pH \leq 9 ó 10), y porque era independiente, aún para pH más altos, en aluminio.

Los modelos de difusión de Galvele (147) y Turnbull y Thomas (163) se encuentran entre los más elaborados y complejos, por el número de variables y fenómenos que consideran. El modelo de Galvele (147) es el único, para calcular concentraciones, que contempla todas las etapas de hidrólisis, incluyendo la producción de especies sólidas.

Sin embargo, una falencia que presentan estos modelos es que no consideran, al mismo tiempo, los efectos de la migración y

por ende no pueden predecir la distribución del potencial en el interior de la cavidad. Más aún, de hecho no pueden aplicarse a soluciones electrolíticas diluidas, en las cuales no se cumplen las condiciones de electrolito soporte.

De acuerdo a la subdivisión arbitraria que se adoptó, existe otro grupo de modelos destinados a calcular simultáneamente concentraciones y potencial. Estos modelos por lo general tienen en cuenta el transporte por difusión y migración, despreciando los efectos de la convección.

Uno entre los más antiguos y complejos es el modelo de Beck y Grens (165) para describir la variación de la composición de la solución y el potencial en fisuras de titanio en soluciones de haluros. El modelo asume una fisura de forma de cuña con un muy pequeño ángulo (1 a 4°) y fondo redondeado (radio de curvatura de dimensiones atómicas). Las variaciones de concentraciones y potencial en la dirección transversal al eje de la fisura son despreciados. Además sólo se considera el estado estacionario, suponiendo que la velocidad de propagación de la fisura es muy lenta comparada con la velocidad que se producen los cambios, de concentración y potencial, que ella provoca.

La fisura fue dividida en tres regiones, una zona del fondo donde se produce la propagación de la fisura ; una zona interior, a continuación, donde se forma una monocapa de óxido en las paredes, y una zona más exterior donde el óxido incrementa su espesor. En la zona del fondo se supone la formación de la sal del haluro de titanio, por disolución del metal, mientras que en el resto se supone la formación de óxido por la reacción directa de Ti con el agua. La reducción de H^+ se considera que ocurre en la zona de la monocapa de óxido.

Para construir el modelo se plantearon las ecuaciones de transporte y electroneutralidad considerando sólo tres especies: el anión haluro, el catión metálico y el protón.

El problema de las concentraciones y el potencial en función de la posición y otros parámetros, fue resuelto por métodos del cálculo numérico.

Pickering y Frankenthal (166) también desarrollaron un modelo para calcular concentraciones y potencial en cavidades de corrosión localizada, que aplicaron al caso del picado del Fe y acero inoxidable en una solución de moderada concentración de un ácido de un anión monovalente (HY). La picadura fue asumida de forma rectangular y la única reacción involucrada fue la disolución del metal en el fondo mediante una corriente constante. Para el transporte, por difusión y migración, sólo se consideraron tres especies : M^+ , Y^- y H^+ . La solución para el problema unidimensional, en el estado estacionario, fue obtenida analíticamente.

Los autores señalan que la caída óhmica calculada teóricamente no alcanza para explicar la medida experimentalmente. Luego, ellos suponen que esto se debe a la formación de burbujas de hidrógeno gaseoso que restringen la sección del electrolito para el pasaje de las cargas, aumentando la resistencia y por ende la diferencia de potencial experimental. Asimismo acotan que esto estaría avalado por la observación de H_2 evolucionando desde el interior de las picaduras.

Vetter y Strehblow (167,168) derivaron una expresión para la concentración de la especie disuelta en una picadura hemisférica en términos de la densidad de corriente y el radio de la picadura. La cavidad, con un radio de 1 a 5 μm , se supone que se corroe uniformemente.

Una expresión para la caída óhmica, también fue derivada tomando en cuenta la variación de conductividad de la solución con el cambio de concentración. Asimismo fue estimado el cambio de pH respecto del correspondiente al seno de la solución.

Ateya y Pickering (169) elaboraron un modelo para calcular concentraciones y potencial en una fisura de caras paralelas,

polarizada catódicamente, en un medio ácido, HY. La única reacción considerada fue la reducción de iones H^+ sobre el fondo y las paredes. En el planteo de las ecuaciones de transporte (por difusión y migración) y de electroneutralidad sólo se tuvo en cuenta dos especies : H^+ e Y^- .

Las ecuaciones para el estado estacionario fueron reducidas a la forma unidimensional y resueltas analíticamente para las concentraciones de las especies y la distribución del potencial. Estas variables fueron luego evaluadas en función de la corriente catódica de carga de H, de la longitud de la fisura y de su ancho.

Experimentos diseñados para probar el modelo con Fe, Ni y Cu, mostraron diferencias de potencial mucho más altas que las previstas teóricamente. Esto fue atribuido a la formación de burbujas de hidrógeno gaseoso. Experimentalmente se encontró que el potencial en el fondo de las fisuras estaba en la región de disolución anódica del metal, para el Fe y el Ni.

Alkire y colaboradores (170, 171) desarrollaron dos modelos para predecir las condiciones electroquímicas dentro de picaduras. En el primer modelo, Alkire, Ernsberger y Damon (170) adoptaron una picadura de geometría cilíndrica. La solución del interior de la cavidad contenía una sal soluble del metal que se disuelve (por ejemplo sulfato de cobre en el caso de disolución del cobre). La disolución del metal fue la única reacción considerada.

Para resolver el problema se usó la ecuación de transporte, para el caso no estacionario, despreciando los efectos de la convección. El término de migración no aparece explícitamente pues la concentración se refiere a la sal binaria neutra y no a las especies iónicas individualmente.

La concentración en el seno de la solución fue usada como condición inicial ($t=0$) en toda la cavidad, y como condición de contorno en la boca de la misma, para cualquier tiempo ($t > 0$).

La diferencia de potencial entre el ánodo y el electrodo de referencia fue descompuesta en cuatro sobrepotenciales, los que resultan de : la transferencia de carga, la diferencia de concentración y efectos de resistencia dentro y fuera de la cavidad. Fueron presentadas relaciones para cada uno de ellos.

La concentración para el estado no estacionario (que depende de la densidad de corriente y como consecuencia del potencial) y la distribución del potencial dentro de la picadura, durante la disolución, fueron evaluadas numéricamente por métodos iterativos y mostraron una buena correlación con los datos experimentales.

En el modelo posterior, Alkire y Siitari (171), consideraron una picadura en propagación. La geometría de la misma fue descrita por un término de área específica que representa la relación de la superficie reactiva al volumen, siendo el único requerimiento que el área específica sea uniforme a lo largo de la longitud de la picadura.

El proceso anódico se supuso que ocurre en el fondo de la picadura, mientras las paredes permanecen en estado pasivo. El ión metálico, por hidrólisis produce iones H^+ ; pero las reacciones de hidrólisis no son explícitamente consideradas.

La reducción catódica de iones H^+ ocurre sobre las paredes y en el exterior de la picadura. La resistencia al flujo de corriente entre las zonas anódicas y catódicas fue modelada por medio de una resistencia óhmica.

El modelo permite la evaluación de la concentración de protones en la picadura y la velocidad de reducción de dichos iones. La difusión de las otras especies, como ser productos de hidrólisis, no es considerada. El transporte de masa fue por difusión solamente puesto que la influencia de la variación del potencial sólo fue considerada con respecto a la velocidad de reacción de electrodo. Las conclusiones fueron que una reacción catódica ocurría dentro de la picadura y que podía tener apreciable efecto sobre la concentración de protones y la distribución del potencial en el interior de la cavidad.

Galvele (146) en un apartado del trabajo donde desarrolla el modelo de difusión, también presenta un modelo sencillo en el cual considera simultáneamente concentraciones y potencial. El objetivo era evaluar la concentración de iones cloruro en el interior de las picaduras y la caída óhmica.

En este caso considera el transporte por difusión y migración; sin embargo, para evitar la excesiva complicación del problema, elimina las reacciones de hidrólisis. Luego, sólo considera tres especies: el catión metálico y los iones de la sal, Cl^- y Na^+ . Los demás aspectos del modelo son similares a los utilizados en el de difusión (146). Las ecuaciones fueron resueltas analíticamente. Mediante este modelo obtuvo una ecuación para expresar el cambio de potencial en el interior de picaduras en función de la concentración del Cl^- en el seno de la solución.

También muestra que, de acuerdo al modelo, para las condiciones de iniciación del picado ($x \cong 10^{-6}$ cm), es mucho más fácil alcanzar la acidificación crítica que una variación apreciable en la concentración de Cl^- (se requiere una densidad de corriente mucho menor en el primer caso), en el fondo de la cavidad.

Por último puede mencionarse que Turnbull y Thomas (172) también desarrollaron un modelo para predecir simultáneamente perfiles de concentraciones y distribución del potencial en el interior de cavidades de corrosión localizada (fisura rectangular). Este modelo es una extensión del anterior (163) para considerar el transporte por difusión y migración, y fue aplicado al caso de la corrosión bajo tensión del acero estructural en solución de cloruros.

Las principales reacciones consideradas fueron: la disolución anódica y primera hidrólisis del metal base (Fe), y las reducciones de iones H^+ y H_2O , sobre las paredes y fondo de una fisura de caras paralelas.

El pH y la caída de potencial en la fisura fueron evaluados en función del potencial externo, de las dimensiones y de otros parámetros asumiendo una solución de 3,5 % de NaCl.

El efecto de la disolución e hidrólisis de los elementos aleantes y el efecto de tampones (en agua de mar), también fueron considerados, pero en este caso el transporte por migración fue despreciado.

Los autores señalan que las predicciones teóricas de caída de potencial y pH en el interior de la fisura mostraron una razonable correlación con los valores determinados experimentalmente en una rendija artificial con acero estructural B S 4360 50D en solución de 3,5 % de NaCl y en agua de mar artificial.

Un análisis de los modelos vistos anteriormente permite comprender que al tratar de predecir las concentraciones y potencial en soluciones diluidas (sin electrolito soporte), el problema se complica bastante por la necesidad de tener que contemplar, en las ecuaciones, tanto el transporte por difusión como por migración (generalmente la convección puede despreciarse).

La obtención de soluciones analíticas se hace muy difícil cuando no impracticable. Esto obligó en algunos casos al uso de procedimientos del cálculo numérico por computación. No obstante, en la mayoría de los modelos desarrollados para calcular concentraciones y potencial, se ve que, para simplificar el problema, sólo se considera un número muy limitado de especies y reacciones.

Este hecho reduce la aplicabilidad de los modelos a una pequeña variedad de sistema simples y no permite estudiar la influencia simultánea de factores muy importantes como pueden ser las reacciones de hidrólisis (en sus múltiples etapas), la formación de especies sólidas y complejos solubles, y el efecto de tampones o inhibidores. Por ello es que en la presente tesis, en su Capítulo II, se ha tratado de desarrollar un modelo que satisfaga en parte esas necesidades, es decir que permita contemplar, en forma aproximada, todos esos procesos interrelacionados.

Con respecto a los modelos anteriormente detallados, cabe aclarar aquí que no son los únicos desarrollados. Ellos son re-

representativos de los distintos grupos establecidos según su finalidad, pero existen muchos otros de similar factura.

Asimismo existen otros modelos que por su propósito no pueden ubicarse en ninguno de los tres grupos anteriores.

Entre ellos están por ejemplo, los de Newman y Smyrl (173, 174), diseñados para estudiar el efecto de la convección. El primero de los trabajos (173) es un detallado análisis de las condiciones de flujo y presión en el interior de una fisura con forma de cuña. El hecho más significativo encontrado con el mismo fue la presencia de una gran caída de presión cerca del fondo de la fisura para velocidades de propagación finitas.

En el otro trabajo, Smyrl, y Newman (174) identifican dentro de la fisura en propagación, las regiones donde los distintos procesos de transporte: difusión y migración, son dominantes. Según los autores, la región donde domina la difusión se extiende desde el fondo de la fisura hasta una distancia del orden de D/V , donde D es el coeficiente de difusión y V es la velocidad de propagación de la fisura.

1.4 CONCLUSIONES.

La corrosión bajo tensión es un tipo de corrosión localizada que se propaga en forma de fisuras.

El fenómeno ha sido asociado a complejas interacciones entre tensiones mecánicas, actividad del medio corrosivo y características microestructurales.

Los distintos factores metalúrgicos y electroquímicos interactúan de distinta manera para dar origen a una gran variedad de mecanismos de propagación.

Una amplia diversidad de técnicas se encuentra hoy disponible para detectar la susceptibilidad de un sistema a la corrosión

bajo tensión. Entre ellas se destacan los ensayos de tracción a velocidad constante de elongación que se han mostrado muy fructíferos en la determinación y predicción de : rangos de potencial donde hay susceptibilidad, velocidades de propagación de fisuras y morfologías del ataque.

Pese a ésto y a que se ha podido solucionar muchos problemas prácticos de corrosión bajo tensión, en la actualidad no puede predecirse teóricamente nuevos casos de este tipo de corrosión.

Esto se debe, especialmente, a la falta de conocimiento de que es lo que ocurre realmente en la interface del fondo de una fisura en avance, tanto del lado del metal como del lado del medio corrosivo.

Un mejor entendimiento de los procesos que ocurren en ese lugar puede obtenerse estudiando las condiciones electroquímicas en el interior de las fisuras. Sin embargo, los métodos experimentales son difíciles de aplicar y muchas veces sus resultados son deficientes o poco confiables a causa de las perturbaciones que introducen. Por ello se han desarrollado numerosos modelos teóricos para predecir condiciones electroquímicas en fisuras. Estos modelos por lo general no difieren mucho de los aplicados a otras formas de corrosión localizada (picado y rendijas), debido a las características comunes que presentan estos tipos de corrosión.

Las limitaciones principales que presentan los modelos están asociadas al grado de complejidad matemática que adquieren cuando se pretende considerar un número grande de variables y reacciones.

En la presente tesis se desarrolló un modelo teórico para calcular concentraciones y potencial en el interior de cavidades de corrosión localizada. El mismo considera el transporte por difusión y migración.

La diferencia con otros modelos previos, que tienen en cuenta estas formas de transporte, es que considera : las reacciones de

hidrólisis en todas sus etapas (incluyendo la formación de especies sólidas), la presencia de tampones o inhibidores y en algunos casos la formación de complejos.

El problema matemático fue resuelto con el auxilio de procedimientos del cálculo numérico, haciendo uso de computación.

El modelo se aplicó en primera instancia a metales puros (Zn, Fe) en medios donde sufren picado. Allí se calcularon las condiciones críticas para la propagación del ataque localizado, y se hicieron confrontaciones con datos experimentales. Posteriormente el modelo se aplicó a sistemas que sufren corrosión bajo tensión, como son los formados por Cu y Latón en NaNO_2 .

Asimismo se trató de estudiar que es lo que ocurre en torno de una probeta en un ensayo de tracción a velocidad constante media de elongación. Para ello se analizó, por medio de modelos matemáticos; la corriente de disolución, la caída óhmica y la concentración del ión metálico.

El estudio fue aplicado a distintos sistemas.

CAPITULO II

TRANSPORTE EN LA CORROSION LOCALIZADA

2.1 MODELO DE TRANSPORTE.

Con el fin de construir un modelo para calcular los perfiles de concentraciones de las distintas especies y la distribución del potencial en el interior de cavidades de corrosión localizada se realizaron en primera instancia una serie de suposiciones y aproximaciones generales que pudieran adecuarse con ligeras variantes particulares a cada uno de los sistemas a estudiar.

Este conjunto de suposiciones y aproximaciones principales incluye los siguientes puntos:

- a.- Como en muchos modelos previos, desarrollados por otros autores (146, 147, 155, 156, 161-164, 166, 169, 172), se considera una fisura o picadura de sección rectangular (Fig-23) cuya superficie interior es mucho menor que la exterior de modo tal que las variaciones en las condiciones internas no afectan el potencial del espécimen como un todo.
- b.- La propagación de la fisura o picadura es unidireccional (dirección x) y se realiza por disolución del metal en el fondo de la misma con una densidad de corriente constante i , mientras las paredes permanecen en estado pasivo.

Para una fisura esta densidad de corriente sería la correspondiente, por transformación faradaica, a la velocidad media de propagación de la misma. Es decir que no se tiene en cuenta la dependencia temporal que podría surgir si se considera el avance de la fisura discontinuo o continuo con velocidades variantes debido por ejemplo a la formación, disolución y repasivación sucesiva de escalones de deslizamiento (o ruptura, disolución y reparación de un film protector).

Para las picaduras que usualmente presentan forma hemisférica, las suposiciones realizadas representarían una transformación matemática a un problema plano equivalente lo cual según Vetter y Strehblow (168) involucraría un factor de corrección del orden de 3. En un diagrama en escala logarítmica, como los usados en este trabajo para representar las variaciones de concentraciones en función del producto $x.i$, este factor de corrección produciría, sólo un pequeño desplazamiento de las curvas en la dirección $x.i$.

- c.- El espécimen con la cavidad de corrosión localizada se encuentra sumergido en un medio que contiene la sal del anión agresivo. El pH del seno de la solución con cualquier valor preestablecido puede estar regulado por una mezcla de un ácido débil y su sal (tampón). Asimismo en algunos sistemas se admite la presencia de aniones complejantes.
- d.- La reacción de disolución del metal se supone que es seguida por reacciones de hidrólisis que ocurren por sucesivas pérdidas de protones. Este tipo de reacciones son muy rápidas (176) y las condiciones de equilibrio se alcanzan en sólo unos pocos microsegundos (177).

La formación de compuestos polinucleares es ignorada en este modelo en que se consideran especialmente las condiciones críticas en las primeras etapas de la propagación de la corrosión localizada; en primer lugar porque para esas etapas del proceso la concentración de catión es baja y en esas condiciones predominan las especies mononucleares (176), y en segundo lugar porque mientras la formación de especies mononucleares es muy rápida, la formación de especies polinucleares es un proceso mucho más lento (176,178).

- e.- La velocidad de propagación de la fisura o picadura es suficientemente lenta como para poder desprestigiar la convección inducida por el movimiento de avance. Además también se consideran despreciables los efectos de la convección natural debida a cambios de la densidad del medio en el interior de la cavidad.

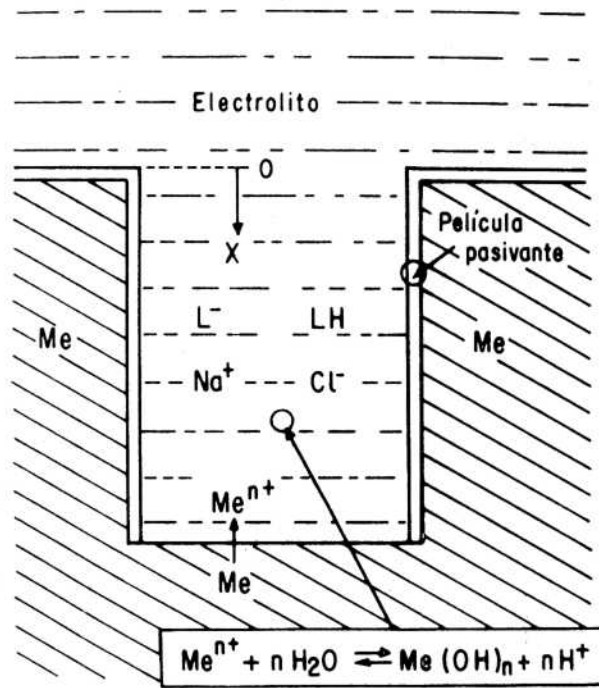


Fig-23: Modelo de fisura o picadura unidireccional

Teniendo en cuenta estas suposiciones el transporte de las especies se realiza por difusión y migración.

- f.- En el caso de una fisura, se asume la dimensión en la dirección normal a la sección mostrada en la figura 23 mucho más grande que la longitud de la misma, para evitar fenómenos de borde.

Luego, considerando despreciable la densidad de corriente sobre las paredes en estado pasivo, puede suponerse que no hay variaciones apreciables de concentraciones y potencial en las direcciones normales al eje de la cavidad. En consecuencia el problema se reduce a una dimensión, eje x en la figura 23. Dicho eje se ubicó con su origen en la boca de la fisura o picadura y con su semieje positivo dirigido hacia el fondo de la misma.

- g.- Para simplificar los cálculos se considera al sistema siempre en estado estacionario. Esta aproximación es válida para longitudes pequeñas de fisuras o picaduras como es el caso en la iniciación de la corrosión localizada. En estas condiciones el estado estacionario se alcanzaría en períodos de tiempo muy breves (147,179), en los cuales la propagación relativa del defecto sería despreciable.

- h.- Como condiciones de contorno se asume que los valores de las concentraciones de las distintas especies en la boca de la cavidad ($x=0$) son iguales a los del seno de la solución, y el valor del potencial en dicho punto es igual al valor que tiene en la solución en contacto con la superficie pasiva de la probeta, exterior a la cavidad.

- i.- Por último se suponen válidas las ecuaciones de transporte para soluciones diluidas, despreciando las interacciones entre las especies disueltas.

Esta suposición forma la base de casi todos los modelos teóricos (180), en primer lugar porque da buena cuenta de los procesos físicos involucrados sin excesiva complicación

y en segundo lugar por la carencia de medidas experimentales de los parámetros de entrada a utilizarse en la teoría de soluciones concentradas; sin embargo debería ser enfatizado que la misma es estrictamente válida sólo en soluciones diluidas (181).

Para plantear las ecuaciones de transporte que describen el modelo enunciado anteriormente se consideran dos situaciones:

En la primera se supone a todas las especies intervinientes en el transporte en estado soluble.

En la segunda se tiene en cuenta que a partir de cierta concentración pueden aparecer especies en estado sólido (precipitación).

2.1.1 TODAS LAS ESPECIES SOLUBLES.

2.1.1.1 Especies químicas y reacciones.

Para tener suficiente generalidad en el tratamiento matemático sin complicar demasiado el problema en primer término se considera el caso de una probeta de metal que se disuelve dando cationes bivalentes.

El medio en que está sumergida es una solución de una sal del anión agresivo, no complejante (por ej: NaCl), cuyo pH está fijado inicialmente por una mezcla de un ácido débil y su sal (como ser $H_3BO_3 + NaH_2BO_3$) que actúa como tampón.

La probeta tiene aplicado un cierto potencial anódico ϕ^0 y se encuentra en estado pasivo.

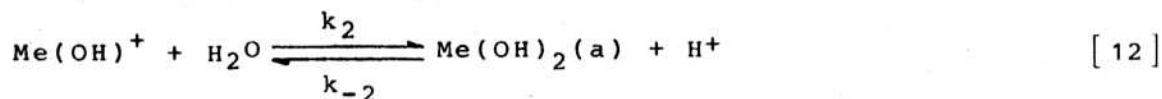
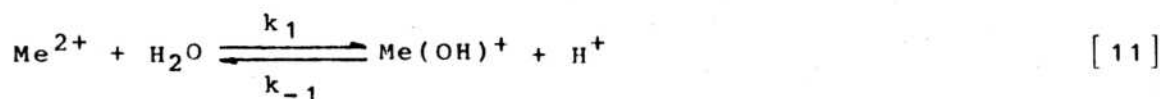
Al producirse, por razones que no analizaremos aquí, la ruptura de la película pasivante en algún lugar de la probeta suponemos que se establecen las condiciones enunciadas en el modelo alcanzándose tras un breve transitorio el estado pseudo-estacionario.

En este estado las reacciones en el interior de la fisura o picadura son las siguientes:

- Disolución del metal en el fondo:



- Hidrólisis del ión metálico:



- Disociación parcial del ácido débil:



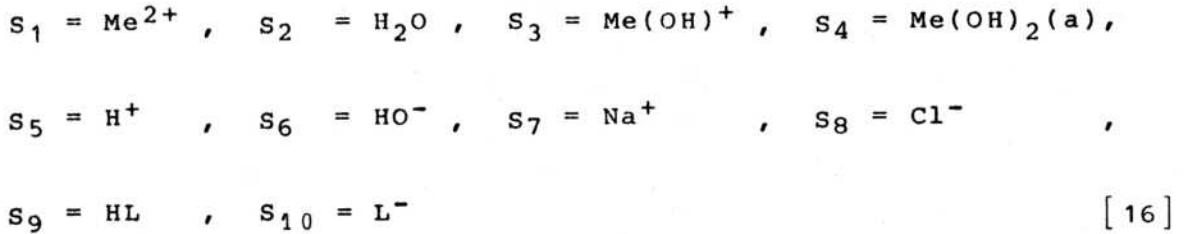
- Autoionización del agua:



y la disociación total de la sal del anión agresivo:



De las ecuaciones [10] a [15] surge que en el medio hay diez especies distintas.



donde $\text{Me}(\text{OH})_2(\text{a})$ es una especie soluble, HL es el ácido del tampón (por ej: H_3BO_3) y L^- es la base conjugada (H_2BO_3^-).

Los parámetros k_n y k_{-n} son las constantes de velocidad de reacción en los sentidos indicados por las flechas. Como todas las reacciones son muy rápidas, dichas constantes tienen valores muy grandes y además están relacionadas con las constantes de equilibrio de las ecuaciones correspondientes, mediante las siguientes expresiones:

$$K'_1 = \frac{k_1}{k_{-1}} = \frac{C_3 \cdot C_5}{C_1 \cdot C_2} = \frac{{}^*K_1}{{}^*C_2}
 \tag{17}$$

$$K'_2 = \frac{k_2}{k_{-2}} = \frac{C_4 \cdot C_5}{C_2 \cdot C_3} = \frac{{}^*K_2}{{}^*C_2}
 \tag{18}$$

$$K_a = \frac{k_3}{k_{-3}} = \frac{C_5 \cdot C_{10}}{C_9}
 \tag{19}$$

$$K'_w = \frac{k_4}{k_{-4}} = \frac{C_5 \cdot C_6}{C_2} = \frac{K_w}{{}^*C_2}
 \tag{20}$$

donde K'_1 , K'_2 y K'_w son las constantes de equilibrio de las reacciones [11], [12] y [14] divididas por la concentración del agua pura (aprox. ${}^*C_2 = 55,5 \text{ mol/l}$), y C_i son las concentraciones de las especies S_i .

2.1.1.2 Ecuaciones de flujo.

Para cada una de las especies S_i , despreciando la convección, el flujo estará dado por:

$$\vec{J}_i = - D_i \vec{\nabla} C_i - z_i \mu_i F C_i \vec{\nabla} \phi \quad [21]$$

donde D_i es el coeficiente de difusión, z_i el número de cargas, μ la movilidad, F es el Faraday (96.493 Coulomb/Eq.) y ϕ el potencial.

Utilizando la relación de Nernst-Einstein entre la movilidad y el coeficiente de difusión para soluciones diluidas, y reduciendo a una dimensión.

$$J_i = - D_i \left[\frac{\partial C_i}{\partial x} + \frac{z_i F}{RT} C_i \frac{\partial \phi}{\partial x} \right] \quad [22]$$

donde R es la constante universal de los gases (8,317 Joule.mol⁻¹.°K⁻¹) y T es la temperatura absoluta.

2.1.1.3 Ecuaciones de conservación de masa.

Conociendo las expresiones de los flujos, pueden escribirse las ecuaciones de conservación de las especies. La expresión general en el caso unidireccional es:

$$\frac{\partial C_i}{\partial t} = - \frac{\partial J_i}{\partial x} + R_i \quad [23]$$

donde t es el tiempo y R_i es la velocidad de producción o consumo por unidad de volumen de la especie S_i considerada, por reacciones homogéneas. Las reacciones heterogéneas tales como la disolución y/o reducción (en nuestro caso nula) sólo ocurren en

los bordes del dominio (sobre el metal en el fondo de la fisura) y son incluidas en las condiciones de contorno.

Teniendo en cuenta las reacciones [11] a [14] en [23] resultan las siguientes ecuaciones de conservación, para el estado estacionario.

$$0 = - \frac{\partial J_1}{\partial x} - k_1 C_1 C_2 + k_{-1} C_3 C_5 \quad [24]$$

$$0 = - \frac{\partial J_2}{\partial x} - k_1 C_1 C_2 + k_{-1} C_3 C_5 - k_2 C_2 C_3 + k_{-2} C_4 C_5 - \\ - k_4 C_2 + k_{-4} C_5 C_6 \quad [25]$$

$$0 = - \frac{\partial J_3}{\partial x} + k_1 C_1 C_2 - k_{-1} C_3 C_5 - k_2 C_2 C_3 + \\ - k_{-2} C_4 C_5 \quad [26]$$

$$0 = - \frac{\partial J_4}{\partial x} + k_2 C_2 C_3 - k_{-2} C_4 C_5 \quad [27]$$

$$0 = - \frac{\partial J_5}{\partial x} + k_1 C_1 C_2 - k_{-1} C_3 C_5 + k_2 C_2 C_3 - k_{-2} C_4 C_5 + \\ + k_4 C_2 - k_{-4} C_5 C_6 + k_3 C_9 - k_{-3} C_5 C_{10} \quad [28]$$

$$0 = - \frac{\partial J_6}{\partial x} + k_4 C_2 - k_{-4} C_5 C_6 \quad [29]$$

$$0 = - \frac{\partial J_7}{\partial x} \quad [30]$$

$$0 = - \frac{\partial J_8}{\partial x} \quad [31]$$

$$0 = - \frac{\partial J_9}{\partial x} - k_3 C_9 + k_{-3} C_5 C_{10} \quad [32]$$

$$0 = - \frac{\partial J_{10}}{\partial x} + k_3 C_9 - k_{-3} C_5 C_{10} \quad [33]$$

2.1.1.4 Ecuación de electroneutralidad.

A las ecuaciones de conservación de las especies se adiciona la ecuación de electroneutralidad que establece que la solución es eléctricamente neutra.

$$\sum_i z_i C_i = 2C_1 + C_3 + C_5 - C_6 + C_7 - C_8 - C_{10} = 0 \quad [34]$$

Para resolver las ecuaciones [24] a [34] es necesario determinar las condiciones de contorno que deben satisfacerse.

2.1.1.5 Condiciones de contorno.

Estas condiciones deben establecerse para $x = 0$ (boca de la cavidad) y $x = L$ (fondo de la cavidad).

En $x = 0$, de acuerdo a lo enunciado en el modelo, las condiciones de contorno son las concentraciones y el potencial del seno de la solución.

$$C_i(0) = C_i^0 \quad ; \quad 1 < i < 10 \quad [35]$$

$$\phi(0) = \phi^0 \quad [36]$$

En $x = L$, los flujos de las distintas especies deben compensarse de modo que ningún elemento, o grupo de elementos que funcione como tal (sin disociarse), atraviese la interfase metal/solución, con excepción del propio metal. Por lo tanto las condiciones de contorno en $x = L$ son :

- Flujo de las especies que transportan metal:

$$J_1 + J_3 + J_4 = - \frac{i}{2 F} \quad [37]$$

- Flujo de las especies que transportan H :

$$2J_2 + J_3 + 2J_4 + J_5 + J_6 + J_9 = 0 \quad [38]$$

- Flujo de las especies que transportan O (excepto el contenido en el ligando L) :

$$J_2 + J_3 + 2J_4 + J_9 = 0 \quad [39]$$

- Flujo de las especies que transportan el ligando L :

$$J_9 + J_{10} = 0 \quad [40]$$

- Flujo de los iones Na^+ y Cl^- :

$$J_7 = 0 \quad [41]$$

$$J_8 = 0 \quad [42]$$

2.1.1.6 Tratamiento matemático.

Las formas que presentan las ecuaciones [37] a [42], que establecen las condiciones de contorno en $x = L$; sugieren la conveniencia de producir una reestructuración del sistema de ecuaciones [24] a [34]. Operando matemáticamente se obtiene:

de [24], [26] y [27]:

$$\frac{d}{dx} (J_1 + J_3 + J_4) = 0 \quad [43]$$

de [25]-[29] y [32]:

$$\frac{d}{dx} (2J_2 + J_3 + 2J_4 + J_5 + J_6 + J_9) = 0 \quad [44]$$

de [25]-[27] y [29]:

$$\frac{d}{dx} (J_2 + J_3 + 2J_4 + J_6) = 0 \quad [45]$$

de [32] y [33]:

$$\frac{d}{dx} (J_9 + J_{10}) = 0 \quad [46]$$

de [30] y [31]:

$$\frac{dJ_7}{dx} = 0 \quad [47]$$

$$\frac{dJ_8}{dx} = 0 \quad [48]$$

de [24], usando [17]:

$$- \frac{1}{k_{-1}} \frac{dJ_1}{dx} = K' C_1 C_2 - C_3 C_5 \quad ;$$

y asumiendo k_{-1} muy grande, de acuerdo con lo enunciado en el punto d.- del modelo:

$$K'_1 C_1 C_2 - C_3 C_5 = 0 \quad [49]$$

Análogamente, de [27], usando [18] y asumiendo k_{-2} muy grande:

$$K'_2 C_2 C_3 - C_4 C_5 = 0 \quad [50]$$

de [32], usando [19] y asumiendo k_{-3} muy grande:

$$K_a C_9 - C_5 C_{10} = 0 \quad [51]$$

de [29], usando [20] y asumiendo k_{-4} muy grande:

$$K'_w C_2 - C_5 C_6 = 0 \quad [52]$$

Finalmente la ecuación [34] no se modifica:

$$2C_1 + C_3 + C_5 - C_6 + C_7 - C_8 - C_{10} = 0 \quad [53]$$

Es decir que del sistema [24]-[34] se pasó al sistema [43]-[53].

Las ecuaciones [49]-[52] establecen que, de acuerdo con las suposiciones realizadas, las concentraciones de las distintas especies en el interior de la fisura o picadura cumplirán las condiciones de equilibrio dadas por las ecuaciones [17]-[20]. Debe recalcar que se llega a esto porque se considera que las reacciones homogéneas involucradas son muy rápidas. Si dichas reacciones no fueran tan rápidas, lo mismo se llegaría a un estado pseudo-estacionario pero las concentraciones no cumplirían las condiciones de equilibrio.

Ahora, comparando las ecuaciones [43]-[48] con las condiciones de contorno [37]-[42], se observa que estas últimas no sólo se cumplen para $x = L$ sino para todo x . Luego las ecuaciones [43]-[48] pueden integrarse una vez y el sistema de ecuaciones queda:

$$J_1 + J_3 + J_4 = - \frac{i}{2 F} \quad [54]$$

$$2J_2 + J_3 + 2J_4 + J_5 + J_6 + J_9 = 0 \quad [55]$$

$$J_2 + J_3 + 2J_4 + J_6 = 0 \quad [56]$$

$$J_9 + J_{10} = 0 \quad [57]$$

$$J_7 = 0 \quad [58]$$

$$J_8 = 0 \quad [59]$$

$$K'_1 C_1 C_2 - C_3 C_5 = 0 \quad [60]$$

$$K'_2 C_2 C_3 - C_4 C_5 = 0 \quad [61]$$

$$K_a C_9 - C_5 C_{10} = 0 \quad [62]$$

$$K'_w C_2 - C_5 C_6 = 0 \quad [63]$$

$$2C_1 + C_3 + C_5 - C_6 + C_7 - C_8 - C_{10} = 0 \quad [64]$$

Las primeras ecuaciones [54]-[59] establecen que el flujo de un determinado elemento o grupo de elementos que funcione como tal (sin disociarse) no se anula sólo en el caso en que dicho elemento atraviese la interface metal/solución. El segundo grupo de ecuaciones [60]-[63] establece que en la cavidad las concentraciones de las especies cumplen las condiciones de equilibrio. Por último la ecuación [64] establece la electroneutralidad del medio.

Estas características de las ecuaciones son generales para cualquier sistema metal/medio bajo las mismas suposiciones y aproximaciones; y será útil para desarrollar las ecuaciones en otros casos distintos del considerado.

Las condiciones de contorno para el sistema de ecuaciones [54]-[64] serán las correspondientes en $x = 0$, ecuaciones [35] y [36].

Escribiendo en forma explícita los flujos J_i , según la expresión [22] para el estado estacionario, e integrando las ecuaciones [58] y [59], el sistema a resolver queda finalmente expresado de la siguiente manera:

$$D_1 \left(\frac{dC_1}{dx} + \frac{2F}{RT} C_1 \frac{d\phi}{dx} \right) + D_3 \left(\frac{dC_3}{dx} + \frac{F}{RT} C_3 \frac{d\phi}{dx} \right) + D_4 \frac{dC_4}{dx} = \frac{i}{2F} \quad [65]$$

$$2 D_2 \frac{dC_2}{dx} + D_3 \left(\frac{dC_3}{dx} + \frac{F}{RT} C_3 \frac{d\phi}{dx} \right) + 2 D_4 \frac{dC_4}{dx} + D_5 \left(\frac{dC_5}{dx} + \frac{F}{RT} C_5 \frac{d\phi}{dx} \right) + D_6 \left(\frac{dC_6}{dx} - \frac{F}{RT} C_6 \frac{d\phi}{dx} \right) + D_9 \frac{dC_9}{dx} = 0 \quad [66]$$

$$D_2 \frac{dC_2}{dx} + D_3 \left(\frac{dC_3}{dx} + \frac{F}{RT} C_3 \frac{d\phi}{dx} \right) + 2 D_4 \frac{dC_4}{dx} + D_6 \left(\frac{dC_6}{dx} - \frac{F}{RT} C_6 \frac{d\phi}{dx} \right) = 0 \quad [67]$$

$$D_9 \frac{dC_9}{dx} + D_{10} \left(\frac{dC_{10}}{dx} - \frac{F}{RT} C_{10} \frac{d\phi}{dx} \right) = 0 \quad [68]$$

$$C_7 = C_7^0 \exp \frac{F}{RT} (\phi^0 - \phi) \quad [69]$$

$$C_8 = C_8^0 \exp - \frac{F}{RT} (\phi^0 - \phi) \quad [70]$$

$$K'_1 C_1 C_2 - C_3 C_5 = 0 \quad [71]$$

$$K'_2 C_2 C_3 - C_4 C_5 = 0 \quad [72]$$

$$K_a C_9 - C_5 C_{10} = 0 \quad [73]$$

$$K'_w C_2 - C_5 C_6 = 0 \quad [74]$$

$$2C_1 + C_3 + C_5 - C_6 + C_7 - C_8 - C_{10} = 0 \quad [75]$$

El sistema anterior tiene once incógnitas que son las concentraciones de las distintas especies (C_i , $1 \leq i \leq 10$) y el potencial (ϕ) en función de la distancia (x).

Una observación importante es que fijado un valor de i la resolución de las ecuaciones permite resolver el problema para ese valor particular de la densidad de corriente, pero si se divide ambos miembros de las ecuaciones diferenciales por el valor de i y se hace el cambio de variable $x' = x \cdot i$, la solución que se obtenga $C_i = f(x')$ será independiente de la densidad de corriente y los gráficos así obtenidos pueden usarse para distintos valores de i . Luego al resolver el sistema es conveniente poner i

igual a la unidad y suponer a la variable x como el producto de una densidad de corriente arbitraria por la distancia medida desde la boca de la cavidad.

Asimismo se debe notar que para una dada corriente lo importante para fijar las concentraciones dentro de la cavidad no es el valor absoluto del potencial ϕ sino el gradiente de potencial, por lo tanto el valor ϕ^0 puede elegirse arbitrariamente, por ejemplo $\phi^0 = 0$ con lo cual $\phi(x)$ representaría la diferencia de potencial en el interior de la cavidad ($\Delta\phi$).

El conjunto de ecuaciones [65]-[75] no tiene una solución analítica simple, luego se hace necesaria la utilización del cálculo numérico para su resolución en forma aproximada. Con este propósito y para extender la aplicabilidad de los cálculos, es conveniente escribir las ecuaciones en forma adimensional.

2.1.1.7 Adimensionalización.

Los parámetros adimensionados elegidos en este trabajo son similares a los utilizados por Turnbull y Thomas (163,175) en sus modelos.

Se establecen las siguientes igualdades:

$$A = \frac{D_1 \cdot C_1}{D_5 \cdot C_5^0} ; B = \frac{D_2 \cdot C_2}{D_5 \cdot C_5^0} ; C = \frac{D_3 \cdot C_3}{D_5 \cdot C_5^0} ; D = \frac{D_4 \cdot C_4}{D_5 \cdot C_5^0} ;$$

$$E = \frac{C_5}{C_5^0} ; F = \frac{D_6 \cdot C_6}{D_5 \cdot C_5^0} ; P = \frac{D_7 \cdot C_7}{D_5 \cdot C_5^0} ; Q = \frac{D_8 \cdot C_8}{D_5 \cdot C_5^0} ;$$

$$R = \frac{D_9 \cdot C_9}{D_5 \cdot C_5^0} ; S = \frac{D_{10} \cdot C_{10}}{D_5 \cdot C_5^0} ; \psi = \frac{F}{R T} \phi \quad [76]$$

y se realiza el siguiente cambio de variable:

$$x = \frac{x}{l}, \text{ con lo cual } \frac{d}{dx} = \frac{1}{l} \frac{d}{dx} \quad [77]$$

donde l es una longitud arbitraria que podría ser la profundidad de la fisura o picadura L .

Con esto las ecuaciones expresadas en forma adimensional quedan:

$$\frac{d}{dx}(A + C + D) + (2A + C) \frac{d\psi}{dx} = I_a \quad [78]$$

$$\frac{d}{dx}(2B + C + 2D + E + F + R) + (C + E - F) \frac{d\psi}{dx} = 0 \quad [79]$$

$$\frac{d}{dx}(B + C + 2D + F) + (C - F) \frac{d\psi}{dx} = 0 \quad [80]$$

$$\frac{d}{dx}(R + S) - S \frac{d\psi}{dx} = 0 \quad [81]$$

$$P - P^0 \exp(\psi^0 - \psi) = 0 \quad [82]$$

$$Q - Q^0 \exp -(\psi^0 - \psi) = 0 \quad [83]$$

$$K_1 \cdot A \cdot B - C \cdot E = 0 \quad [84]$$

$$K_2 \cdot B \cdot C - D \cdot E = 0 \quad [85]$$

$$K_3 \cdot R - E \cdot S = 0 \quad [86]$$

$$K_4 \cdot B - E \cdot F = 0 \quad [87]$$

$$2A + cC + eE - fF + pP - qQ - sS = 0 \quad [88]$$

donde:

$$I_a = \frac{i \cdot l}{2FD_5C_5^0} ; K_1 = K'_1 \frac{D_3 \cdot D_5}{D_1 \cdot D_2} ; K_2 = K'_2 \frac{D_4 \cdot D_5}{D_2 \cdot D_3} ;$$

$$K_3 = K_a \frac{D_{10}}{D_9 \cdot D_5} ; K_4 = K'_w \frac{D_6}{D_2 \cdot D_5} ; c = \frac{D_1}{D_3} ; e = \frac{D_1}{D_5} ;$$

$$f = \frac{D_1}{D_6} ; p = \frac{D_1}{D_7} ; q = \frac{D_1}{D_8} ; s = \frac{D_1}{D_{10}} \quad [89]$$

Las condiciones de contorno en $X = 0$ son:

$A(0) = A^0, B(0) = B^0, \dots, \psi(0) = \psi^0$; siendo A^0, B^0, \dots, ψ^0 , las concentraciones y el potencial adimensionales en el seno de la solución.

2.1.1.8 Discretización.

Para tratar el problema mediante el cálculo numérico, el paso siguiente fue discretizar el dominio de aplicación de las ecuaciones y escribir las mismas para cada punto de la malla, utilizando aproximaciones en diferencias finitas para representar las derivadas. Con este propósito se subdividió la longitud de la cavidad en M segmentos, no necesariamente iguales, de longitud Δx_j . La figura 24 muestra esquemáticamente la discretización del modelo de fisura o picadura unidireccional.

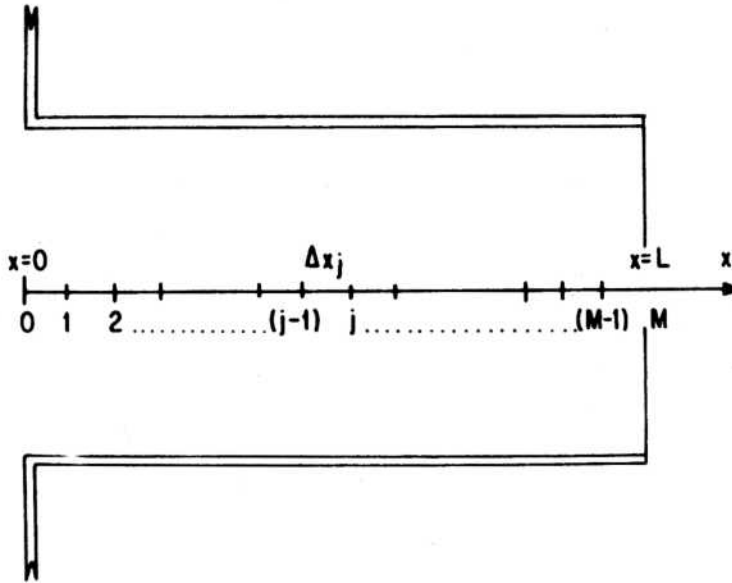


Fig-24: Discretización del modelo de fisura o picadura unidireccional.

Para expresar las derivadas se utilizó la aproximación en "diferencias finitas hacia atrás", que para una función arbitraria $u(x)$ en un punto genérico j , tiene la siguiente expresión:

$$u'(j) = \frac{u(j) - u(j-1)}{\Delta x_j} \quad [90]$$

Aplicando [90], el sistema de ecuaciones a resolver, expresado en forma discreta, para el punto genérico j es :

$$A_j + C_j + D_j + (2A_j + C_j)(\psi_j - \psi_{j-1}) - (A_{j-1} + C_{j-1} + D_{j-1} + \Delta X_j \cdot I_a) = 0 \quad [91]$$

$$2B_j + C_j + 2D_j + E_j + F_j + R_j + (C_j + E_j - F_j)(\psi_j - \psi_{j-1}) - (2B_{j-1} + C_{j-1} + 2D_{j-1} + E_{j-1} + F_{j-1} + R_{j-1}) = 0 \quad [92]$$

$$B_j + C_j + 2D_j + F_j + (C_j - F_j)(\psi_j - \psi_{j-1}) - (B_{j-1} + C_{j-1} + 2D_{j-1} + F_{j-1}) = 0 \quad [93]$$

$$R_j + S_j - S_j (\psi_j - \psi_{j-1}) - (R_{j-1} + S_{j-1}) = 0 \quad [94]$$

$$P_j - P^0 \exp (\psi^0 - \psi_j) = 0 \quad [95]$$

$$Q_j - Q^0 \exp (\psi_j - \psi^0) = 0 \quad [96]$$

$$K_1 \cdot A_j \cdot B_j - C_j \cdot E_j = 0 \quad [97]$$

$$K_2 \cdot B_j \cdot C_j - D_j \cdot E_j = 0 \quad [98]$$

$$K_3 \cdot R_j - E_j \cdot S_j = 0 \quad [99]$$

$$K_4 \cdot B_j - E_j \cdot F_j = 0 \quad [100]$$

$$2A_j + cC_j + eE_j - fF_j + pP_j - qQ_j - sS_j = 0 \quad [101]$$

$$\text{donde } \Delta x_j = \frac{\Delta x_j}{1}$$

Analizando el sistema de ecuaciones discretizadas se observa que las concentraciones y el potencial en un punto j sólo dependen de las concentraciones y el potencial en el punto anterior $(j-1)$, y de las condiciones de contorno. Este esquema explícito resulta de haber elegido diferencias finitas hacia atrás para representar las derivadas, y permite conocer los perfiles de concentraciones y potencial dentro de la cavidad resolviendo el problema por puntos, es decir, conociendo los valores de las concentraciones y el potencial en el punto 0 (seno de la solución \equiv condiciones de contorno) se pueden calcular los valores correspondientes al punto 1; luego con los valores de este punto se pueden calcular los del punto 2 y así sucesivamente hasta el punto M (fondo de la cavidad).

Esto posibilita reducir convenientemente el espaciado de la malla Δx_j , en los lugares en que sea necesario, sin requerirse la prohibitiva cantidad de memoria computacional que se necesitaría para resolver el problema con un esquema implícito. Dado que la representación de las derivadas por diferencias finitas hacia atrás tiene un error del orden de Δx_j (182), el valor de dicho espaciado debe elegirse suficientemente pequeño como

para obtener una aceptable calidad en la aproximación sin incrementar excesivamente el tiempo de computación.

Para cada punto j se debe resolver un sistema de once ecuaciones con once incógnitas $(A_j, B_j, \dots, S_j, \psi_j)$.

2.1.1.9 Resolución numérica.

Para obtener la solución numérica de las ecuaciones [91]-[101], se construyó un programa de computación mediante el cual se accede a una subrutina HARWELL, denominada VA07AD, apta para resolver sistemas de ecuaciones algebraicas no lineales. Dicha subrutina, elaborada por R. Fletcher (183), se basa en un algoritmo debido a D.W. Marquard (184) que interpola entre el método del gradiente y el método de Newton-Raphson (o de expansión de Taylor hasta términos lineales), pero tiene modificaciones que mejoran la eficiencia del mismo.

Su función es minimizar la suma de los cuadrados de m funciones algebraicas no lineales de n variables; es decir, encontrar un conjunto de valores para las variables x_i , $1 \leq i \leq n$, que minimicen:

$$\sum_{i=1}^m [f_i(x_1, x_2, \dots, x_n)]^2 \quad [102]$$

Aplicada a nuestro caso, las funciones f_i son las ecuaciones [91]-[101] y las variables x_1, x_2, \dots, x_n , son las concentraciones y el potencial adimensionales en el punto en consideración. Luego en este caso: $m = n = 11$.

El método de cálculo es iterativo, por ello al empezar a calcular cada punto el programa principal debe proveer a la subrutina un conjunto de valores iniciales $\{x_i\}$ como primera aproximación. Asimismo debe proporcionarle, las tolerancias permitidas en la aproximación final de cada variable para que la

subrutina de por terminada su labor cuando los resultados de dos iteraciones sucesivas difieran en menos de dichas tolerancias.

Dado que las concentraciones y el potencial de dos puntos contiguos no deben ser muy diferentes, si la subdivisión es la adecuada, como primera aproximación para el cálculo de cada punto j se tomó el conjunto de valores obtenidos en el punto anterior ($j-1$), y las tolerancias se fijaron como una fracción pequeña de esos valores.

Como elemento de control la subrutina posee un parámetro mediante el cual se puede fijar el número máximo de iteraciones para obtener cada punto. Si la subrutina alcanza ese número sin encontrar la aproximación requerida, detiene la búsqueda y da un mensaje de error. Esta facilidad se utilizó para evitar el excesivo gasto de computación si la subdivisión no es la adecuada. El problema surge especialmente en sectores dentro de la cavidad donde hay cambios pronunciados en las concentraciones y para subdivisiones grandes las diferencias finitas dejan de ser una buena aproximación. El conflicto se soluciona refinando la subdivisión.

En vista de que algunas especies sufren los mayores cambios de concentración en proximidades de la boca de la cavidad, se encontró conveniente utilizar en primera instancia una subdivisión pseudo-logarítmica comenzando con valores de 10^{-11} cm en $x = 0$ y multiplicando por 10 dicho segmento cada vez que se alcanzaba un nuevo orden de magnitud en x . Luego en caso de inconvenientes la subdivisión era modificada en los sectores críticos de grandes cambios, por lo tanto el proceso requiere un trabajo de prueba y error.

Además del programa principal, mencionado en primer término, se construyeron otras dos subrutinas que necesita la subrutina VA07AD para operar, y que calculan los valores de las funciones f_i y sus derivadas parciales para el conjunto de valores $\{x_i\}$ propuesto para cada iteración.

Como resultado de este sistema de computación se obtienen las concentraciones y el potencial adimensionales correspondientes al punto j considerado, que mejor aproximan al mínimo bajo las especificaciones establecidas, y la suma de los cuadrados de los residuos [102] mediante la cual se puede tener una idea de la bondad de la aproximación. Luego de estos resultados se pasa a valores dimensionales.

2.1.1.10 Verificación del método de cálculo.

Para probar el método y los programas de cálculo, el modelo se aplicó para obtener los perfiles de concentraciones y potencial en el caso del picado del Fe en una solución de NaCl 1 M con trazas de tampón borato ($H_3BO_3 + NaH_2BO_3$), a $pH = 10$ y $T = 298^\circ K$.

Se eligió este sistema metal/medio corrosivo para comparar los resultados con los obtenidos por J.R.Galvele (147), en el mismo medio pero sin tampón, con un modelo que consideraba el transporte sólo por difusión. Los resultados determinados con el nuevo modelo deberían ser congruentes con los anteriores si se reduce la concentración del tampón a un valor muy pequeño ($L^- < 10^{-5} M$). En este caso la sal NaCl actuaría como un electrolito soporte y los efectos de migración sólo aparecerían para altas concentraciones del catión metálico.

Las proporciones del ácido débil y su sal elegidos para tener $pH = 10$, fueron: $[H_3BO_3] = 1,7 \times 10^{-7} M$ y $[NaH_2BO_3] = 10^{-6} M$.

Los valores de los coeficientes de difusión usados fueron:

$$D_1 = D_2 = D_3 = D_4 = D_7 = D_8 = D_9 = D_{10} = 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{seg} , \quad [103]$$

$$D_5 = 9,3 \times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{seg} \quad \text{y} \quad D_6 = 5,3 \times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{seg}$$

Las magnitudes de las constantes de equilibrio fueron extraídas de los datos compilados por Smith y Martell (185):

$$\beta_1 = 10^{4,5} \text{ l/mol} \quad \text{y} \quad \beta_2 = 10^{7,4} \text{ l}^2/\text{mol}^2 \quad [104]$$

donde β_1 y β_2 son respectivamente las constantes de las reacciones:



Luego, las constantes de equilibrio de las reacciones [11] y [12] están dadas por:

$$*K_1 = \beta_1 \cdot K_w \quad \text{y} \quad *K_2 = \frac{\beta_2}{\beta_1} K_w \quad [107]$$

donde $K_w = 10^{-14} \text{ mol}^2/\text{l}^2$.

Además para la constante de equilibrio de la reacción [13] se adoptó el valor (146):

$$K_a = 10^{-9,23} \text{ mol/l}$$

Los valores dados concuerdan con los utilizados en el trabajo anterior de Galvele (147).

La presencia de Fe^{3+} y sus productos de hidrólisis, como se señala en el mismo trabajo, no fue considerada puesto que ha sido demostrado por varios autores (186,187) que sólo ión ferroso se forma en el interior de picaduras de hierro.

Para fijar las concentraciones de las especies que contienen metal, en el seno de la solución, se asumió que la especie en mayor proporción al pH de la solución (pH = 10), tendría una concentración ínfima de 10^{-9} mol/l , y las restantes concentraciones se calcularon mediante las condiciones de equilibrio.

Con el fin de poder construir los gráficos de las concentraciones o del potencial en función del producto $x.i$, se puso $i = 1 \text{ Amp/cm}^2$ y $l = 1 \text{ cm}$. Además como tolerancias para el cálculo se estableció la siguiente relación:

$$\Delta C_j = 10^{-8} C_{j-1} \quad [108]$$

donde C_j representa aquí el valor adimensional de la concentración de cualquier especie o del potencial, en el punto j .

En la figura 25 se muestran los perfiles de concentraciones en función de $x.i$. Los valores de C_2 y C_6 han sido omitidos ya que C_2 es prácticamente constante y C_6 resulta evidente de C_5 y del producto iónico del agua.

Comparando este diagrama con el obtenido por Galvele (147) se observa, como se esperaba, que los mismos coinciden en su mayor parte y sólo aparecen diferencias para valores altos de $x.i$ ($x.i > 10^{-4} \text{ Amp/cm}$) en los cuales se hace grande la concentración del catión Fe^{2+} y aparecen los efectos de migración.

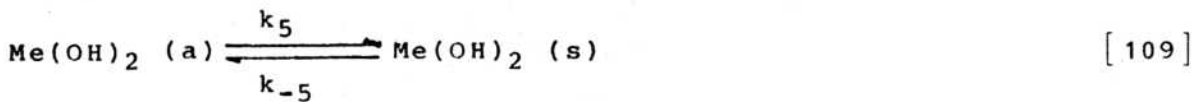
En la figura 26 puede verse que para esos $x.i$ comienza a apreciarse una diferencia de potencial en el interior de la pincadura.

2.1.2 PRECIPITACION DE LA ESPECIE SOLIDA.

2.1.2.1 Especies químicas y reacciones.

Hasta este momento hemos ignorado la formación de productos de hidrólisis sólidos, sin embargo se sabe que la concentración de $\text{Me}(\text{OH})_2$ (a) puede aumentar sólo hasta cierto valor límite C_4^* a partir del cual comenzará la precipitación de $\text{Me}(\text{OH})_2$ sólido.

Para tener en cuenta este hecho se debe agregar una reacción más a las enumeradas [10]-[15]. Esta reacción es la del equilibrio (188):



con una constante de equilibrio:

$$K_{S2} = C_4^* \quad [110]$$

que puede calcularse conociendo el producto de solubilidad, K_{S0} :

$$K_{S2} = \beta_2 \cdot K_{S0} \quad [111]$$

donde K_{S2} da el valor máximo que puede alcanzar la concentración de $\text{Me(OH)}_2 \text{ (a)}$. Arriba de este valor una nueva especie debe ser considerada en el planteo de las ecuaciones:

$$S_{11} = \text{Me(OH)}_2 \text{ (s)} \quad [112]$$

2.1.2.2 Dominio de la especie sólida.

Para determinar el dominio en el cual se presenta la especie sólida deben tenerse en cuenta las siguientes consideraciones.

En la boca de la cavidad ($x = 0$) se tienen las condiciones del seno de la solución. Para x crecientes, considerando un valor fijo de densidad de corriente la concentración C_4 crece (ver Fig-25), pero mientras no se alcance el valor límite C_4^* , la concentración C_{11} será nula. Luego, si en $x = x_1$ (Fig-27) se cumple que $C_4 = C_4^*$, en el intervalo $0 < x < x_1$ serán válidas las ecuaciones aplicadas al caso de todas las especies solubles.

En efecto, en ese intervalo $C_{11} = 0$, su flujo es nulo y además en x_1 se cumplen las condiciones de contorno [37]-[42] puesto que, en el estado estacionario, el hidróxido que entre al intervalo en cuestión sólo lo hará en forma soluble ya que allí $C_4 < C_4^*$.

Fig-25: Perfiles de concentraciones de las especies químicas en función del producto de la profundidad x por la densidad de corriente i en una picadura unidireccional de hierro en solución de NaCl 1 M, con tampón borato $1,17 \times 10^{-6}$ M a pH = 10 y temperatura ambiente (25° C). Todas las especies solubles.

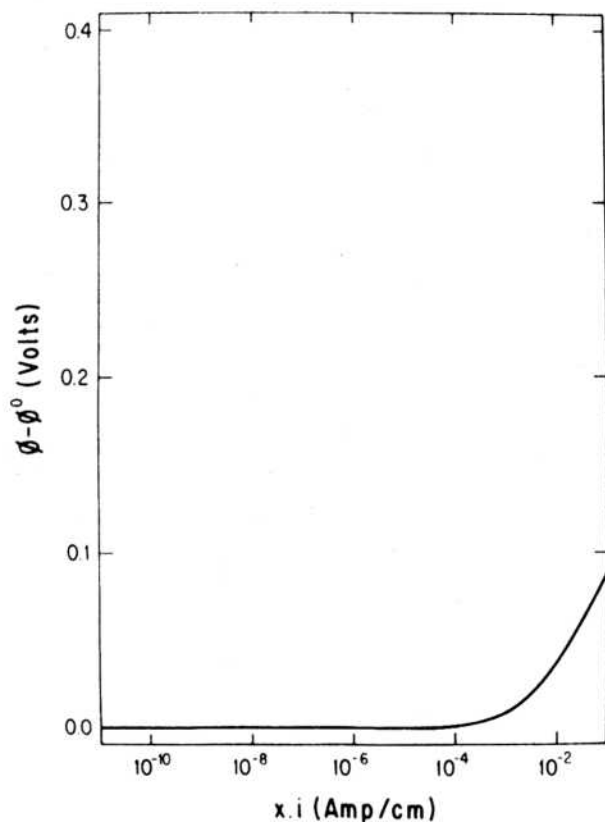
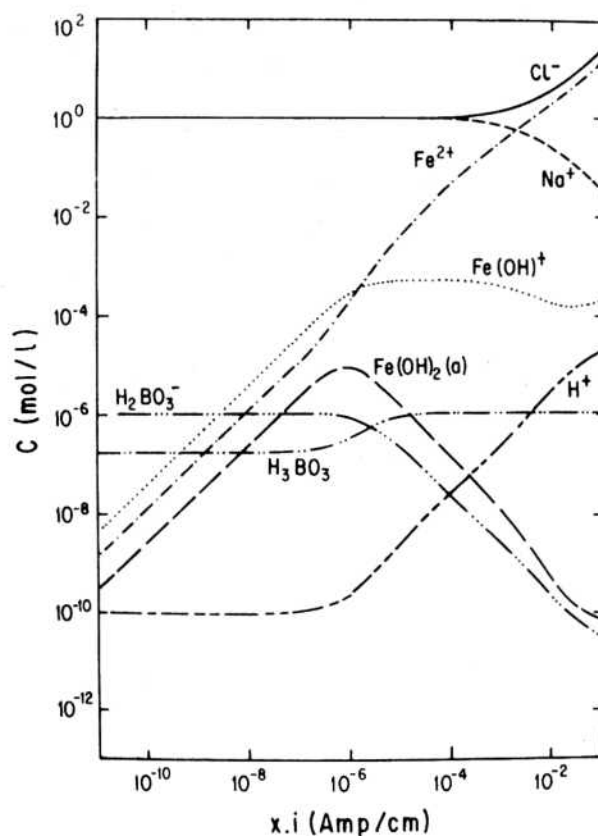


Fig-26: Diferencia de potencial en función del producto de la profundidad x por la densidad de corriente i en una picadura unidireccional de hierro en solución de NaCl 1 M, con tampón borato $1,17 \times 10^{-6}$ M a pH = 10 y temperatura ambiente (25° C).

Es decir que sólo para $x > x_1$ (Fig-27) hay que considerar la presencia de la especie sólida, y eventualmente hasta un punto x_2 en el cual la concentración C_{11} podría reducirse nuevamente a cero. Si esto ocurriera, a partir de x_2 volvería a ser válido el tratamiento con todas las especies solubles.

2.1.2.3 Sistema de ecuaciones y condiciones de contorno.

Entre x_1 y x_2 , las ecuaciones equivalentes a las obtenidas para el caso de todas las especies solubles, ecuaciones [54] - [64] son las siguientes:

$$J_1 + J_3 + J_4 + J_{11} = - \frac{i}{2 F} \quad [113]$$

$$2J_2 + J_3 + 2J_4 + 2J_{11} + J_5 + J_6 + J_9 = 0 \quad [114]$$

$$J_2 + J_3 + 2J_4 + 2J_{11} + J_6 = 0 \quad [115]$$

$$J_9 + J_{10} = 0 \quad [116]$$

$$J_7 = 0 \quad [117]$$

$$J_8 = 0 \quad [118]$$

$$K'_1 \cdot C_1 \cdot C_2 - C_3 \cdot C_5 = 0 \quad [119]$$

$$K'_2 \cdot C_2 \cdot C_3 - C_4 \cdot C_5 = 0 \quad [120]$$

$$K_a \cdot C_9 - C_5 \cdot C_{10} = 0 \quad [121]$$

$$K'_w \cdot C_2 - C_5 \cdot C_6 = 0 \quad [122]$$

$$K_{S2} = C_4 \quad [123]$$

$$2C_1 + C_3 + C_5 - C_6 + C_7 - C_8 - C_{10} = 0 \quad [124]$$

Doce ecuaciones con doce incógnitas ($C_1, C_2, \dots, C_{11}, \phi$). Las condiciones de contorno serán las concentraciones y el potencial en el punto $x = x_1$:

$$C_i(x_1) = C_i^1 \quad ; \quad 1 \leq i \leq 11 \quad [125]$$

$$\phi(x_1) = \phi^1 \quad [126]$$

Estos valores surgen al resolver el sistema de ecuaciones para todas las especies solubles en el intervalo $0 \leq x \leq x_1$.

Teniendo en cuenta que entre x_1 y x_2 , C_4 es constante (ec. [123]), el sistema de ecuaciones [113]-[124] puede reducirse a once ecuaciones con once incógnitas, reemplazando C_4 de [123] en [120] y eliminando los términos que contienen J_4 , en las ecuaciones [113]-[115], por ser nulos.

2.1.2.4 Adimensionalización.

Luego de escribir explícitamente los flujos para el estado estacionario e integrar las ecuaciones [117] y [118] el sistema puede expresarse en forma adimensional utilizando los mismos parámetros que en el caso soluble, con el agregado de los siguientes:

$$T = \frac{D_{11} \cdot C_{11}}{D_5 \cdot C_5^0} \quad ; \quad K_S = \frac{K'_2}{K_{S2}} \frac{D_5^2 \cdot C_5^0}{D_2 \cdot D_3} \quad [127]$$

Con esto las ecuaciones quedan:

$$\frac{d}{dx}(A + C + T) + (2A + C) \frac{d\psi}{dx} = I_a \quad [128]$$

$$\frac{d}{dx}(2B + C + 2T + E + F + R) + (C + E - F) \frac{d\psi}{dx} = 0 \quad [129]$$

$$\frac{d}{dx}(B + C + 2T + F) + (C - F) \frac{d\psi}{dx} = 0 \quad [130]$$

$$\frac{d}{dx}(R + S) - S \frac{d\psi}{dx} = 0 \quad [131]$$

$$P - P^1 \exp(\psi^1 - \psi) = 0 \quad [132]$$

$$Q - Q^1 \exp(\psi - \psi^1) = 0 \quad [133]$$

$$K_1 \cdot A \cdot B - C \cdot E = 0 \quad [134]$$

$$K_5 \cdot B \cdot C - E = 0 \quad [135]$$

$$K_3 \cdot R - E \cdot S = 0 \quad [136]$$

$$K_4 \cdot B - E \cdot F = 0 \quad [137]$$

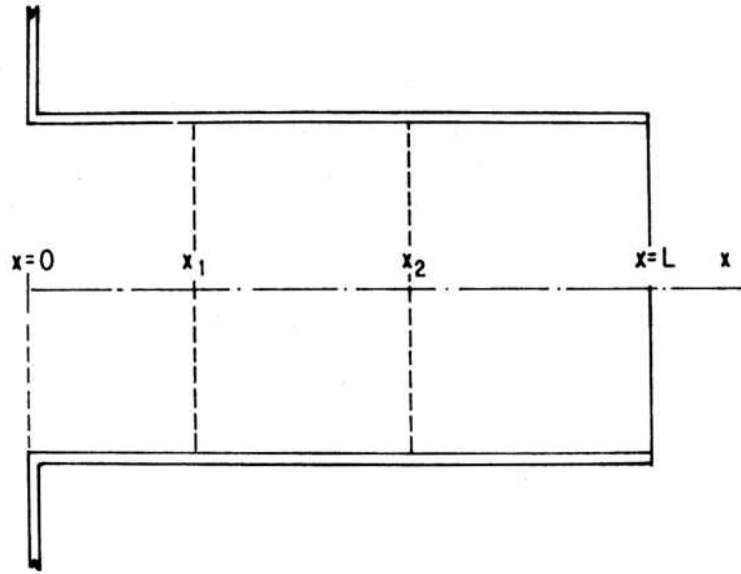
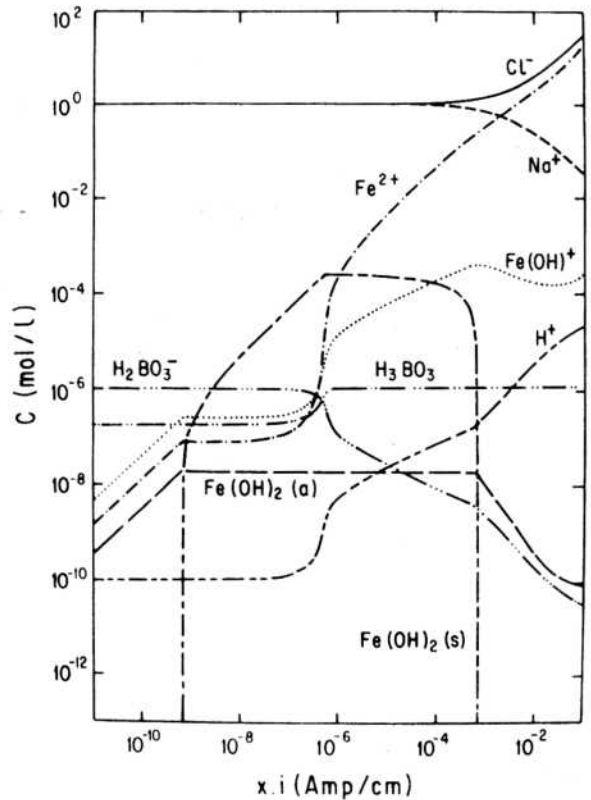


Fig-27: Dominio de todas las especies solubles (x_0 a x_1 y x_2 a x_L) y dominio de especie s3lida (x_1 a x_2) en el modelo unidireccional.

Fig-28: Perfiles de concentraciones de las especies qu3micas en funci3n del producto de la profundidad x por la densidad de corriente i en una picadura unidireccional de hierro en soluci3n de NaCl 1 M, con tamp3n borato $1,17 \times 10^{-6}$ M a pH = 10 y temperatura ambiente (25° C). Con especie s3lida.



$$2A + cC + eE - fF + pP - qQ - sS = 0 \quad [138]$$

Mientras que las condiciones de contorno son:

$A^1, B^1, \dots, T^1, \psi^1$; las concentraciones y el potencial adimensionales en x_1 . En este punto $T^1 = 0$.

2.1.2.5 Discretización y resolución numérica.

Para escribir las ecuaciones en forma discreta se sigue el procedimiento descrito en el sistema sin sólido, de tal manera que el problema puede, como antes, ser resuelto por puntos.

De la solución con todas las especies solubles se determina el punto x_1 (Fig-27), donde la concentración C_4 alcanza el valor límite $C_4^* = K_{S2}$.

Luego, teniendo x_1 , de las curvas de concentraciones de las restantes especies y del potencial se obtiene los valores que corresponden a ese punto. Para mayor precisión se interpola con los valores obtenidos por computación para los puntos próximos a x_1 (anterior y posterior), al resolver en forma discreta.

Con el conjunto de valores en x_1 (condiciones de borde), se inicia el cálculo por puntos del intervalo donde se presenta la especie sólida. Para resolver numéricamente se utiliza el mismo conjunto de programas de computación, con las modificaciones pertinentes. Esto se continúa hasta que la concentración C_{11} cae nuevamente a cero, en x_2 (Fig-27).

Conociéndose este punto, análogamente a lo realizado en x_1 , se determinan los valores de las distintas concentraciones y del potencial a fin de utilizarlos como condiciones de contorno en x_2 al continuar nuevamente con la resolución del problema sin sólido.

2.1.2.6 Verificación del método de cálculo. Con precipitación.

Para probar la eficiencia del modelo con precipitación, también se aplicó al picado del Fe en solución de NaCl 1 M y tampón borato, a pH = 10 y temperatura ambiente (25° C), como en el caso de todas las especies solubles.

Las concentraciones en el seno de la solución, los coeficientes de difusión y las constantes de equilibrio fueron las mismas.

Además se usaron los siguientes parámetros (6):

$$D_{11} = 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{seg} \quad ; \quad K_{S0} = 10^{-15,1} \text{ mol}^3/\text{l}^3 \quad [139]$$

En la figura 28 se muestra el diagrama de concentraciones en función de producto $x.i$, obtenido. Como ya ha sido notado en el trabajo previo de Galvele (147) estos diagramas describen la distribución de concentraciones en las etapas iniciales de la precipitación. A medida que crecen las partículas precipitadas, se agrupan en partículas coloidales, como fue puntualizado por Matijevic (189), pero desafortunadamente su cinética de precipitación no es posible describir por falta de datos.

Probablemente, la precipitación se realice más fácilmente sobre la interfase metal-solución y no en el seno de la picadura, ya sea por nucleación heterogénea de $\text{Me}(\text{OH})_2$ (s) o por descarga directa de iones HO^- sobre la superficie del metal. Por lo tanto el diagrama dará las condiciones para la estabilidad termodinámica de la película de $\text{Me}(\text{OH})_2$ formada. Si se forma un filme continuo el metal se repasivará; si el filme no se forma la picadura se propagará.

Una comparación del diagrama de Fig-28 con el obtenido en referencia (147) muestra que ambos son coincidentes para valores chicos de $x.i$ ($\ll 10^{-4}$ Amp/cm) y sólo aparecen diferencias, aunque no muy grandes, para $x.i$ mayores debido a que allí se notan

los efectos de la migración. Los más importantes entre ellos son: la separación de los valores de las concentraciones de los iones de la sal del anión agresivo (Na^+ y Cl^-) y la aparición de una diferencia de potencial en el interior de la cavidad.

La distribución de esta diferencia de potencial en función de $x.i$ es la misma que para el caso de todas las especies solubles (Fig-26).

Los valores de $x.i$ entre los cuales se presenta la especie sólida resultaron ser, aproximadamente: $6,6 \times 10^{-10}$ y 7×10^{-4} Amp/cm.

En la figura 29 se graficaron las proporciones de las distintas especies que contienen metal en función de $x.i$. Aproximadamente, a partir de 2×10^{-9} Amp/cm el principal producto de corrosión es el $\text{Fe}(\text{OH})_2$ sólido (supera el 50%). El predominio de esta fase se mantiene para un cierto rango de $x.i$, en donde llega a alcanzar porcentajes tan altos que superan el 99%. Sin embargo, a partir de $x.i = 5 \times 10^{-7}$ Amp/cm la proporción de la especie sólida comienza a descender marcadamente y para $x.i = 10^{-6}$ Amp/cm es de alrededor del 50%, similar a la proporción de la especie disuelta Fe^{2+} . Para $x.i$ del orden de 10^{-6} Amp/cm podría suponerse que la capa pasivante sobre el metal dejaría de ser estable y se iniciaría el picado ($x.i$ crítico).

Si bajo condiciones de iniciación de picado se asume una densidad de corriente del orden de 1 Amp/cm^2 sobre el metal desnudo, un defecto en la capa pasivante que dé un camino de transporte del orden de 10^{-6} cm sería suficiente para que la propagación de la picadura comience.

Todos estos resultados concuerden con los obtenidos por Galvele (147) con su modelo.

Teniendo en cuenta que para el sistema considerado, los efectos de migración aparecen a partir de $x.i = 10^{-4}$ Amp/cm, el presente modelo nos señala a ese valor como el límite de $x.i$

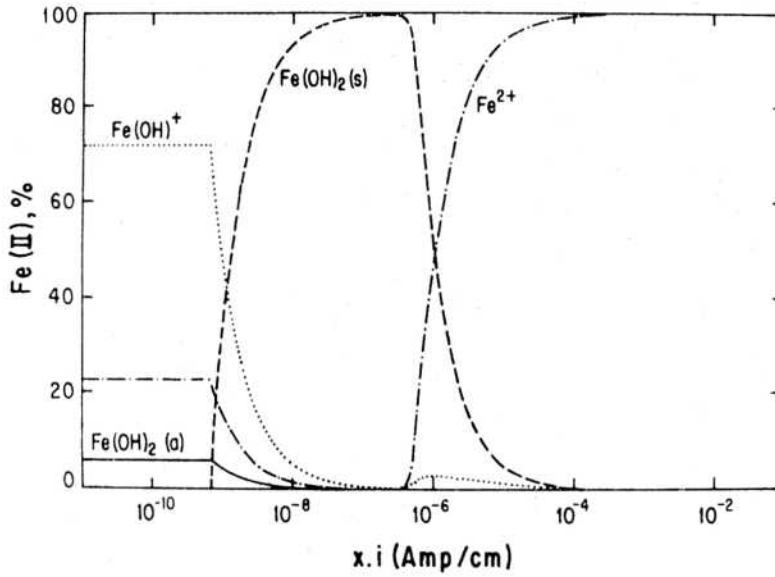
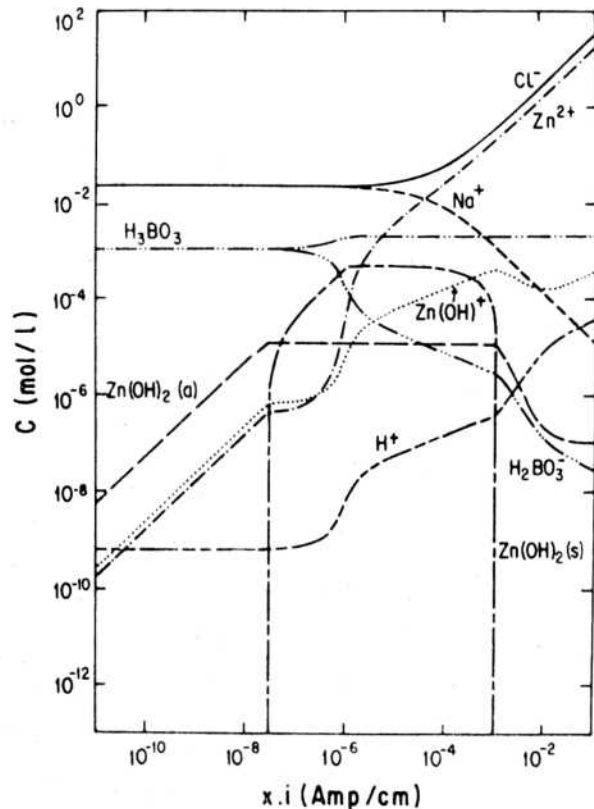


Fig-29: Proporciones de las especies de corrosión conteniendo hierro en función del producto de la profundidad x por la densidad de corriente i en una picadura unidireccional de hierro en solución de NaCl 1 M con tampón borato $1,17 \times 10^{-6}$ M a pH = 10 y temperatura ambiente (25° C).

Fig-30: Perfiles de concentraciones de las especies químicas en función del producto de la profundidad x por la densidad de corriente i en una picadura unidireccional de Zn en solución de NaCl 2×10^{-2} M, con tampón borato 2×10^{-3} M, a pH = 9,2 y $T = 25^{\circ}$ C (solución I).



hasta el cual es completamente válida la hipótesis de electrolito soporte y los cálculos pueden realizarse considerando el transporte sólo por difusión.

2.2 Zn en soluciones de NaCl y tampón borato.

En esta parte del trabajo, el modelo con precipitación se aplicó al estudio de la ruptura de la pasividad del Zn en soluciones diluidas de NaCl (2×10^{-2} M) y tampón borato a distintas concentraciones, que van desde 2×10^{-3} M a 2×10^{-1} M (borato total : $H_3BO_3 + NaH_2BO_3$), a pH = 9,2 y temperatura ambiente (25° C).

En estos casos como la concentración de la sal del anión agresivo es baja y la concentración del tampón borato puede ser más importante que aquella, se hace indispensable considerar la migración dado que la sal del ácido fuerte no actúa como electrolito soporte.

La tabla I muestra las composiciones de las soluciones consideradas.

Los mismos sistemas fueron estudiados con anterioridad, por Augustynski, Dalard y Sohm (190) quienes midieron lo que ellos denominaron "Tensión de ruptura de la pasividad (E_r)", y que definieron como el potencial para el cual la densidad de corriente anódica era de $250 \mu\text{Amp}/\text{cm}^2$; valor este que corresponde, aproximadamente, a un orden de magnitud mayor que la densidad de corriente observada en el rango pasivo de potenciales.

Dichos autores encontraron que estos potenciales E_r (que pueden ser considerados como aproximaciones a los potenciales de picado, a pesar de que por su propia definición corresponden más bien a etapas de crecimiento y no de iniciación del picado) seguían, en función del logaritmo de la concentración de borato (C_B), una ley lineal del tipo:

$$E_r = a + b \log C_B \quad ; \quad a, b : \text{constantes}$$

TABLA I . COMPOSICIONES DE LAS SOLUCIONES

| Solución Nº | NaCl mol.l ⁻¹ | H ₃ BO ₃ +NaH ₂ BO ₃ mol.l ⁻¹ | pH |
|----------------|-----------------------------|---|-----|
| I | 2 x 10 ⁻² | 2 x 10 ⁻³ | 9,2 |
| II | 2 x 10 ⁻² | 1 x 10 ⁻² | 9,2 |
| III | 2 x 10 ⁻² | 5 x 10 ⁻² | 9,2 |
| IV | 2 x 10 ⁻² | 1 x 10 ⁻¹ | 9,2 |
| V | 2 x 10 ⁻² | 2 x 10 ⁻¹ | 9,2 |

con una pendiente dada (b), para valores bajos de C_B , pero con otra mayor para valores más altos.

Algo similar también lo observaron en NaClO_4 . En ambos casos notaron que la transición de un valor de pendiente a otro ocurría, aproximadamente, cuando se cumplía la relación:

$$\frac{\text{Concent. anión agresivo}}{\text{Concent. borato total}} \cong \frac{1}{2} \quad [141]$$

pero no dieron una explicación de este comportamiento.

Por otro lado, en ciertos trabajos (146,147,191,192), se ha señalado que el potencial de picado (E_p), en sistemas como los descritos aquí, sería el resultado de la contribución de los siguientes términos:

$$E_p = E_c^* + \eta + \Delta\phi \quad [142]$$

siendo E_c^* el potencial de corrosión del metal en la solución del fondo de la picadura, η la polarización requerida para alcanzar el valor x.i crítico y $\Delta\phi$ la diferencia de potencial en el interior de la cavidad.

De esto se deduce que conociendo cada uno de los términos de la ecuación [142] y su dependencia con la concentración de borato se podría llegar a un entendimiento de los resultados experimentales obtenidos por Augustynski y col. [190]. Sin embargo en ningún sistema, hasta el presente, se ha determinado la totalidad de los términos debido a la falta de conocimiento de la composición del medio y del potencial en el interior de las picaduras para las condiciones críticas de iniciación de la corrosión localizada.

El modelo desarrollado en este trabajo permite salvar dichos inconvenientes. En efecto, mediante el mismo se puede calcular directamente el término $\Delta\phi$ y las concentraciones de todas las

especies en el fondo de la picadura para las condiciones críticas de iniciación del picado (x_i crítico). Luego, el conocimiento de la composición del medio en ese punto permite preparar la solución acorde para medir por métodos experimentales los términos E_c^* y η .

De esta manera por medio del modelo es posible verificar la ecuación [142] comparando el resultado de la suma de los términos con los potenciales de picado experimentales y a su vez comprender los resultados experimentales de Augustynski y col. (190).

Con este objetivo en primer lugar se procedió a calcular y analizar los perfiles de concentraciones y potencial para picaduras de Zn en las soluciones indicadas en la tabla I.

2.2.1 PERFILES DE CONCENTRACIONES Y POTENCIAL.

Las reacciones involucradas en estos sistemas son las mismas que en el caso del Fe (ec. [10]-[15] y [109]) por lo tanto se utilizaron los mismos sistemas de ecuaciones desarrollados para ese caso.

Los valores de los coeficientes de difusión también fueron los mismos.

Los de las constantes de equilibrio expresadas según las ecuaciones [17]-[20] y [110], fueron los siguientes:

$$\begin{aligned} K'_1 &= 1,802 \times 10^{-11} & ; & \quad K'_2 = 2,268 \times 10^{-10} ; \\ K_a &= 6,309 \times 10^{-13} \text{ mol/cm}^3 & ; & \quad K'_w = 1,802 \times 10^{-19} \text{ mol/cm}^3 ; \\ K_{S2} &= 1,259 \times 10^{-8} \text{ mol/cm}^3 & . & \quad [143] \end{aligned}$$

Siendo K'_1 , K'_2 y K_{S2} calculados en base a los datos compilados por Smith y Martell (185):

$$\beta_1 = 10^5 \text{ l/mol} , \beta_2 = 10^{11,1} \text{ l}^2/\text{mol}^2 \text{ y } K_{S0} = 10^{-16} \text{ mol}^3/\text{l}^3 \quad [144]$$

Para fijar las concentraciones de las especies que contienen metal, en el seno de la solución, se asumió que la especie Zn(OH)_2 (a), en mayor proporción a $\text{pH} = 9,2$, tendría una concentración ínfima de 10^{-9} mol/l, y las concentraciones de las demás especies quedarían definidas por las condiciones de equilibrio.

Como antes, para el cálculo se puso $i = 1 \text{ Amp/cm}^2$ y $l = 1 \text{ cm}$. Además las tolerancias se fijaron en:

$$\Delta C_j = 10^{-10} C_{j-1} \quad [145]$$

para las soluciones I y II, y:

$$\Delta C_j = 10^{-12} C_{j-1} \quad [146]$$

para las soluciones III, IV y V.

En las figuras 30 a 34 se muestran los diagramas de concentraciones de las distintas especies en función del producto $x.i$.

La forma de los diagramas para los valores pequeños de $x.i$, hasta 10^{-8} Amp/cm, tiene poca importancia debido a que está fuertemente influenciada por las concentraciones, en el seno de la solución, de las especies que contienen metal, y éstas son muy reducidas. Por el contrario, a partir de $x.i = 3 \times 10^{-8}$ Amp/cm, la especie sólida Zn(OH)_2 se torna termodinámicamente estable y luego de un pequeño incremento en $x.i$ se transforma en el principal producto de corrosión, indicando así que el metal en estas condiciones se encontraría en estado pasivo. Mayores incrementos en $x.i$ conducen a más altas concentraciones de Zn(OH)_2 (s) en el interior de la picadura.

La producción de esta especie sólida requiere una creciente consumición de iones HO^- . Estos iones son proporcionados por

el seno de la solución; sin embargo, el pH en la cavidad no cambia apreciablemente debido a que los protones libres son consumidos por el anión L^- del tampón, de modo de satisfacer el equilibrio de la reacción [13]. Esto se mantiene hasta que el consumo de L^- se vuelve importante, entonces sí el pH en el interior de la picadura comienza a bajar y nuevos incrementos en x.i son seguidos por importantes cambios en la naturaleza de los productos de corrosión. Así se observa que, mientras la concentración total de las especies conteniendo metal continua creciendo, la del sólido $Zn(OH)_2$ primero permanece prácticamente constante y luego cae a cero. Al mismo tiempo la concentración de la especie soluble Zn^{2+} crece marcadamente y pasa a ser el principal producto de corrosión. Este cambio en la naturaleza de los productos de corrosión es más significativo desde el punto de vista de la corrosión. La producción de tan alta proporción de especies solubles indetermina la película pasivante, conduciendo a la despasivación del metal.

Todos estos fenómenos pueden ser mejor visualizados en las figuras 35 a 39 donde se grafican las proporciones de las especies que contienen metal en función de x.i. En ellas se observa que para cada solución hay valor de x.i arriba del cual la pasividad se vuelve inestable; es decir, que un incremento en x.i conduce a regiones donde la proporción de la especie soluble crece abruptamente a expensas de una reducción en la proporción de la especie sólida. Este proceso podría desestabilizar la película pasiva e incrementar la velocidad de corrosión, es decir producir la ruptura de la pasividad.

Con el fin de comparar los resultados para las distintas soluciones, se consideró que el x.i crítico para la ruptura de la pasividad estaría dado por el punto en el cual se hacen iguales las concentraciones de Zn^{2+} y $Zn(OH)_2$ (s).

Estos valores de x.i son aproximadamente aquellos para los cuales la especie sólida cae al 50% del total de los productos de corrosión, lo cual significa que para x.i mayores predominan las especies solubles.

Fig-31: Perfiles de concentraciones de las especies químicas en función del producto de la profundidad x por la densidad de corriente i en una picadura unidireccional de Zn en solución de NaCl 2×10^{-2} M, con tampón borato 1×10^{-2} M, a pH = 9,2 y T = 25° C (solución II).

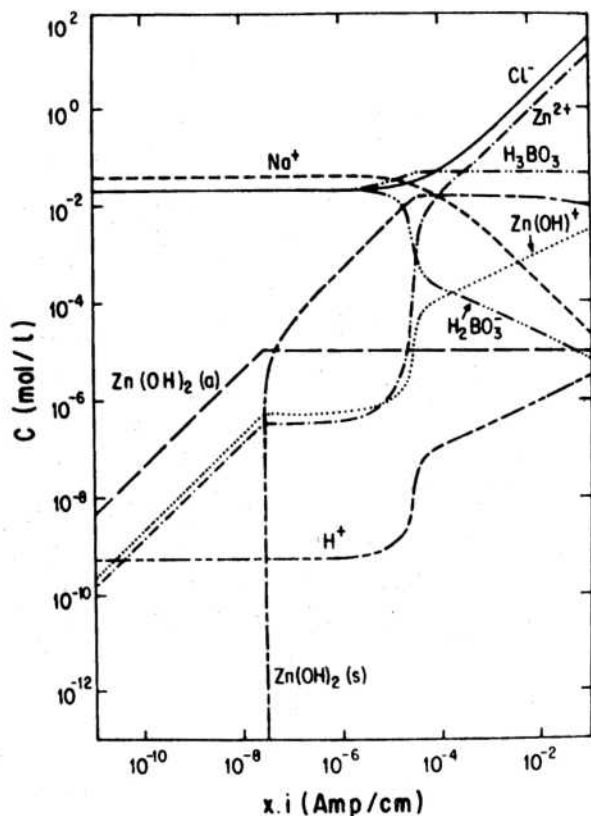
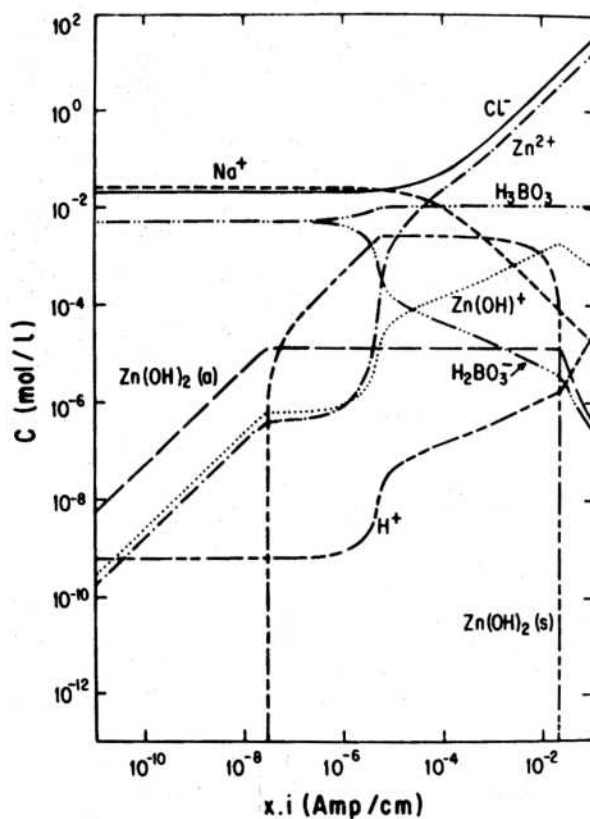


Fig:-32: Perfiles de concentraciones de las especies químicas en función del producto de la profundidad x por la densidad de corriente i en una picadura unidireccional de Zn en solución de NaCl 2×10^{-2} M, con tampón borato 5×10^{-2} M, a pH = 9,2 y T = 25° C (solución III).

Fig-33: Perfiles de concentraciones de las especies químicas en función del producto de la profundidad x por la densidad corriente i en una picadura unidireccional de Zn en solución de NaCl 2×10^{-2} M, con tampón borato 1×10^{-1} M a pH = 9,2 y $T = 25^{\circ}$ C (solución IV).

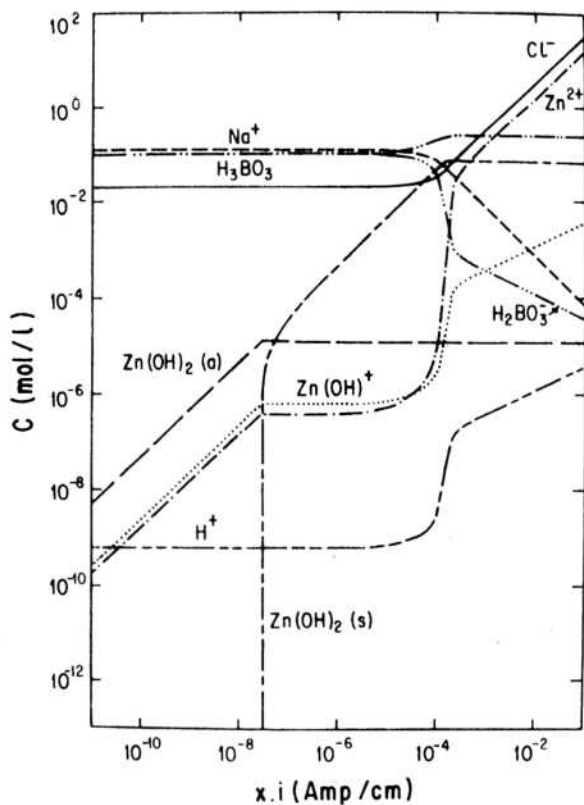
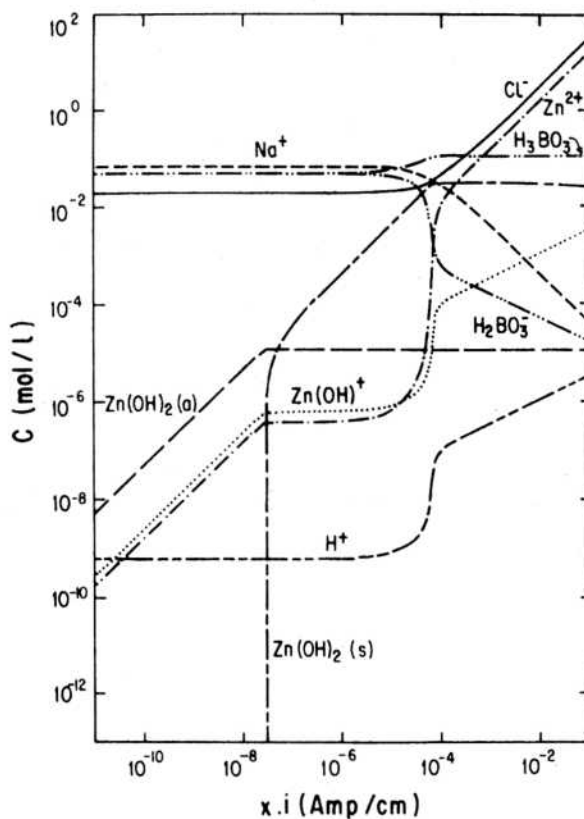


Fig-34: Perfiles de concentraciones de las especies químicas en función del producto de la profundidad x por la densidad de corriente i en una picadura unidireccional de Zn en solución de NaCl 2×10^{-2} M, con tampón borato 2×10^{-1} M, a pH = 9,2 y $T = 25^{\circ}$ C (solución V).

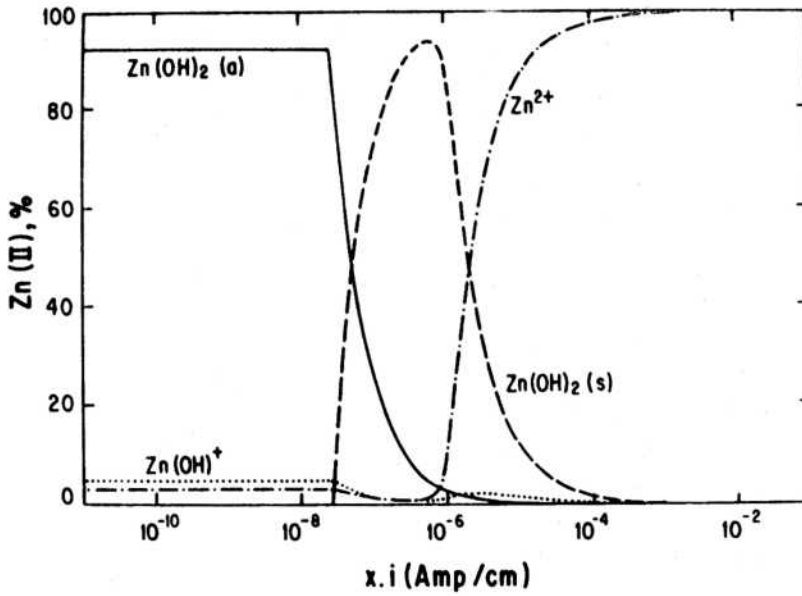


Fig-35: Proporciones de las especies de corrosión conteniendo Zn en función de producto de la profundidad x por la densidad de corriente i en una picadura unidireccional de Zn en solución de NaCl 2×10^{-2} M, con tampón borato 2×10^{-3} M, a pH = 9,2 y T = 25° C (solución I).

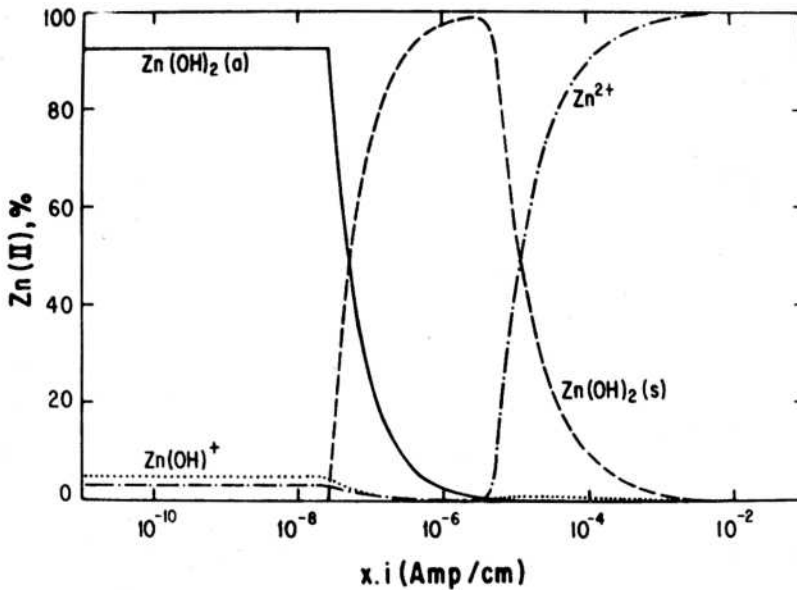


Fig-36: Proporciones de las especies de corrosión conteniendo Zn en función del producto de la profundidad x por la densidad de corriente i en una picadura unidireccional de Zn en solución de NaCl 2×10^{-2} M, con tampón borato 1×10^{-2} M, a pH = 9,2 y T = 25° C (solución II).

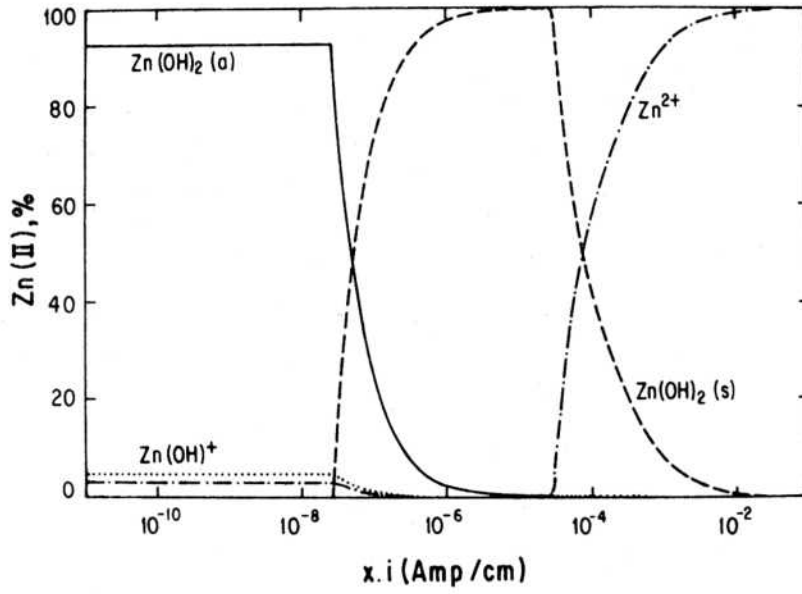


Fig-37: Proporciones de las especies de corrosión conteniendo Zn en función del producto de la profundidad x por la densidad de corriente i en una picadura unidireccional de Zn en solución de NaCl 2×10^{-2} M, con tampón borato 5×10^{-2} M, a pH = 9,2 y $T = 25^{\circ}$ C (solución III).

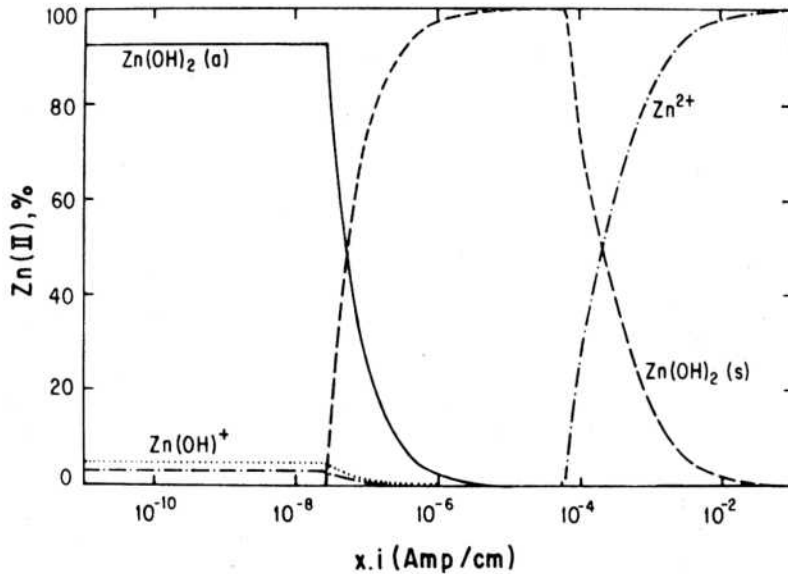


Fig-38: Proporciones de las especies de corrosión conteniendo Zn en función del producto de la profundidad x por la densidad de corriente i en una picadura unidireccional de Zn en solución de NaCl 2×10^{-2} M, con tampón borato 1×10^{-1} M, a pH = 9,2 y $T = 25^{\circ}$ C (solución IV).

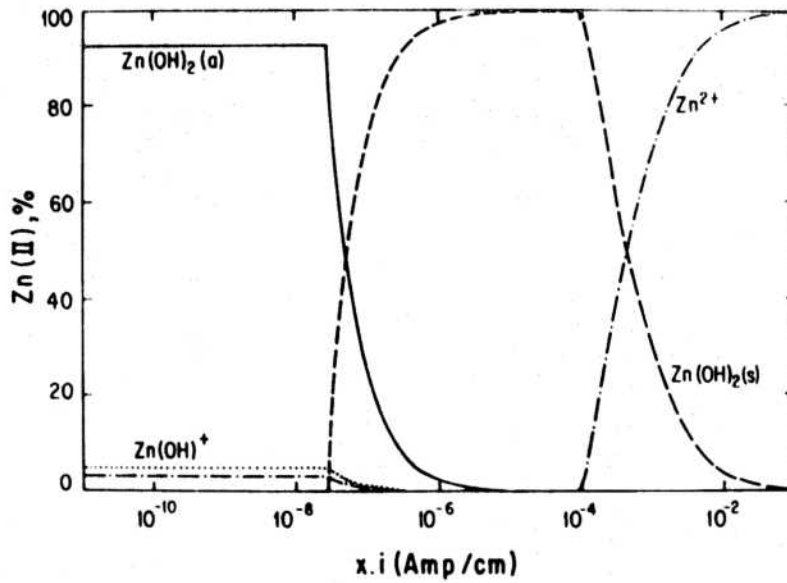


Fig-39: Proporciones de las especies de corrosión conteniendo Zn en función del producto de la profundidad x por la densidad de corriente i en una picadura unidireccional de Zn en solución de NaCl 2×10^{-2} M, con tampón borato 2×10^{-1} M, a pH = 9,2 y $T = 25^{\circ}$ C (solución V).

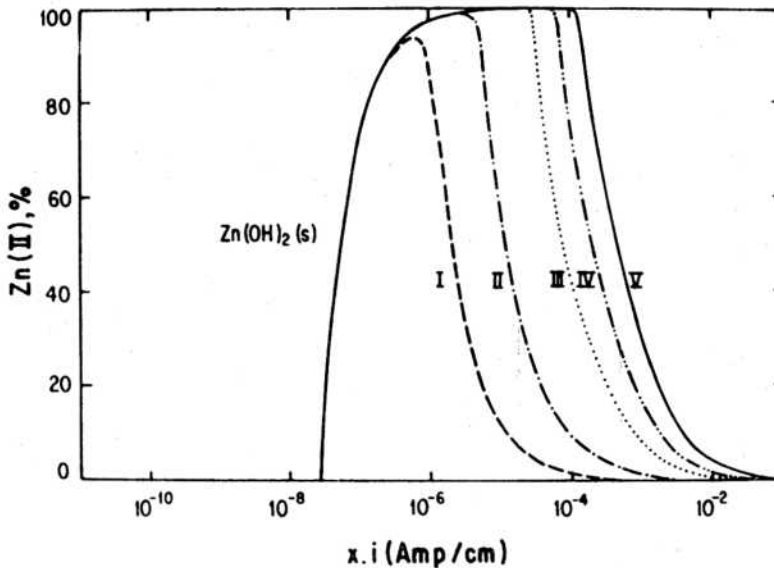


Fig-40: Efecto de la concentración de tampón sobre la proporción de la especie sólida Zn(OH)₂ en función del producto de la profundidad x por la densidad de corriente i en una picadura unidireccional de Zn en soluciones de NaCl 2×10^{-2} M, con tampón borato, a pH = 9,2 y $T = 25^{\circ}$ C (Soluciones I a V).
Concentración de tampón: I) 2×10^{-3} M, II) 1×10^{-2} M, III) 5×10^{-2} M, IV) 1×10^{-1} M y V) 2×10^{-1} M.

La concentración de la base conjugada del tampón, L^- , juega un importante papel en la determinación del x.i crítico. Cuanto más alta es la concentración de L^- (para $pH = 9,2$, en el seno de la solución $[L^-] = [HL] = 1/2$ concentración de borato total), más alto es el valor de x.i para el cual $Zn(OH)_2 (s)$ deja de ser el principal producto de corrosión. En la figura 40 se muestra la proporción de la especie sólida para las soluciones I a V en función de x.i.

Allí se observa que un incremento en la concentración de tampón conduce a una ampliación de la región donde prevalece la especie sólida y por consiguiente a un incremento en el valor del x.i crítico, haciendo más difícil la iniciación del picado. Como fue puntualizado en (146), el tampón es un inhibidor del picado.

Otro hecho importante en los diagramas de las figuras 30 a 34 es el cambio de concentraciones de los iones Cl^- y Na^+ . Hasta valores de x.i del orden de 10^{-6} Amp/cm la concentración de ambos permanece prácticamente constante pero para valores superiores la concentración de Cl^- aumenta mientras la de Na^+ decrece. Es a partir de estos valores de x.i que la contribución al transporte de la migración se vuelve significativa, apareciendo un crecimiento con x.i de la diferencia de potencial en el interior de la picadura (Fig-41). El valor de x.i al cual comienza este incremento de la diferencia de potencial depende de la concentración de tampón. Cuanto más alta es la concentración de tampón, más tardío (x.i mayores) es el comienzo del crecimiento. Esto se debe a que el ión L^- contribuye en parte al transporte de la corriente. El hecho de que la concentración de borato no tenga mayor influencia en la diferencia de potencial para x.i grandes (desaparecen las diferencias entre las soluciones I a V) es debido a que para esos valores de x.i el ión L^- se encuentra muy consumido.

Los diagramas de las figuras 30 a 34 y 41 no sólo dan información acerca del valor del x.i crítico, sino también de las concentraciones de las distintas especies y de la diferencia de potencial para ese punto correspondiente a la ruptura de la pasividad. Todos estos valores fueron reunidos en la tabla II.

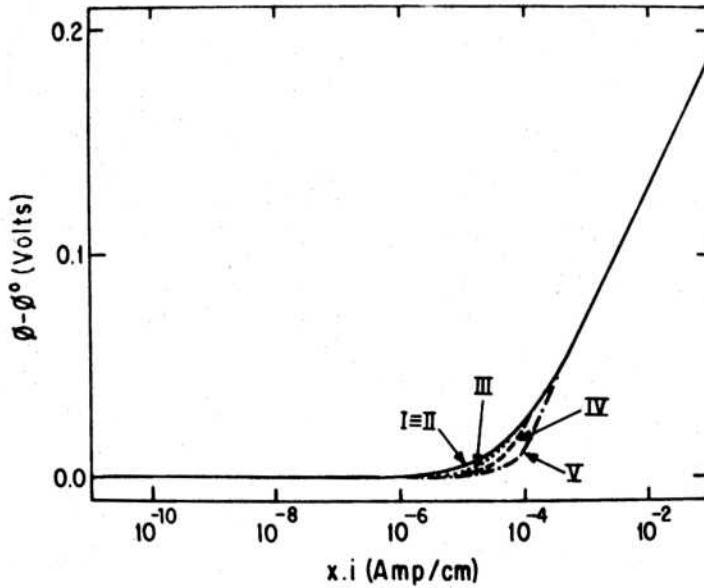


Fig-41: Valor de la diferencia de potencial $\Delta\phi$ en función del producto de la profundidad x por la densidad de corriente i en una picadura unidireccional de Zn en soluciones de NaCl 2×10^{-2} M, con tampón borato, a pH = 9,2 y T = 25° C (Soluciones I a V).

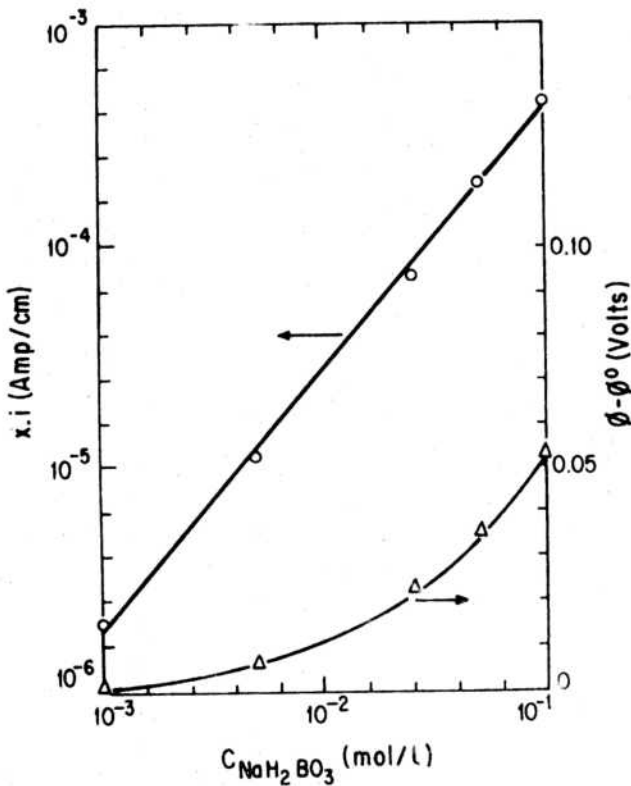


Fig-42: Efecto de la concentración de tampón sobre el valor del $x.i$ crítico y sobre la diferencia de potencial $\Delta\phi$ en una picadura unidireccional de Zn en soluciones de NaCl 2×10^{-2} M, a pH = 9,2 y T = 25° C.

TABLA II . PARAMETROS CRITICOS EN PICADURAS DE CINCO, EN EL PUNTO DE RUPTURA DE LA PASIVIDAD .

Sistemas : Zn en NaCl y tampón borato , a pH = 9,2 y T = 25°C

| Solución Nº | x _i Crítico A/cm | Concentración (mol . l ⁻¹) | | | | Δφ mV | pH |
|----------------|-----------------------------------|--|-------------------------|--------------------------------|----------------------------------|----------|------|
| | | Zn ²⁺ | Cl ⁻ | H ₃ BO ₃ | NaH ₂ BO ₃ | | |
| I | 2,06 x 10 ⁻⁶ | 5,10 x 10 ⁻⁴ | 2,10 x 10 ⁻² | 1,96 x 10 ⁻³ | 5,49 x 10 ⁻⁵ | 1,2 | 7,65 |
| II | 1,12 x 10 ⁻⁵ | 2,67 x 10 ⁻³ | 2,52 x 10 ⁻² | 1,01 x 10 ⁻² | 1,25 x 10 ⁻⁴ | 5,9 | 7,29 |
| III | 7,31 x 10 ⁻⁵ | 1,52 x 10 ⁻² | 4,88 x 10 ⁻² | 5,50 x 10 ⁻² | 2,81 x 10 ⁻⁴ | 23 | 6,91 |
| IV | 1,90 x 10 ⁻⁴ | 3,21 x 10 ⁻² | 8,15 x 10 ⁻² | 1,15 x 10 ⁻¹ | 4,09 x 10 ⁻⁴ | 36 | 6,75 |
| V | 4,34 x 10 ⁻⁴ | 7,32 x 10 ⁻² | 1,61 x 10 ⁻¹ | 2,43 x 10 ⁻¹ | 5,67 x 10 ⁻⁴ | 53 | 6,57 |

Cabe señalar aquí que en el modelo simplificado previo de Galvele (146) (difusión solamente) se había concluido, analizando los valores de x_i críticos, que debía existir una relación lineal entre el potencial de picado y el logaritmo de la concentración de tampón. Lo anterior es cierto si existe una relación de Tafel entre el potencial de electrodo y la densidad de corriente de disolución dentro de la picadura. Si no se cumple esta condición podrían esperarse otras relaciones. La figura 42 muestra que una relación lineal similar es encontrada con el modelo desarrollado en este trabajo. Sin embargo una confrontación de las figuras 40 y 41 indica que existe otro parámetro que debe ser tenido en cuenta para soluciones con altas concentraciones de tampón. En estas soluciones los valores críticos de x_i son empujados a una región donde la contribución de $\Delta\phi$ se torna importante, y esta contribución produce un consecuente incremento en el potencial de picado. Esto se aprecia claramente en la figura 42. Hasta una concentración de L^- de 10^{-2} mol/l la diferencia de potencial en el interior de la picadura es menor de 10 mV, y su peso en el potencial de picado puede ser ignorado. Por el contrario para más altas concentraciones de $H_2BO_3^-$ la contribución de $\Delta\phi$ debería ser notada en las medidas del potencial de picado. Esto explicaría el cambio de pendiente en la curva de la tensión de ruptura de la pasividad (E_r) en función de la concentración de tampón, encontrada por Augustynski y col. (190).

2.2.2 DETERMINACION EXPERIMENTAL DE E_p Y E_c^* .

2.2.2.1 Descripción de las probetas.

Las probetas de 1,0 x 2,0 x 0,1 cm fueron preparadas de barras de Zn de alta pureza, "Leico" 99,9995 %, por laminado en caliente.

En la secuencia de preparación fueron intercalados lavados y decapados con HNO_3 al 25 % para minimizar la contaminación del metal. Luego de pulirles una de sus caras, con papel de SiC 600

los especímenes fueron recocidos durante dos horas a 370°C en una atmósfera inerte de argón. Para el contacto eléctrico se les soldó un alambre de cobre a la cara no pulida. Luego de pasar dicho alambre por un tubo aislante delgado de vidrio, el contacto, la cara no pulida y los bordes de la probeta fueron cubiertos con resina epoxi curada en estufa a 70°C , dejando expuesta una superficie de alrededor de 1 cm^2 .

Previo a las mediciones electroquímicas, los especímenes fueron pulidos químicamente en una solución acuosa de 200 g/l de CrO_3 , 10 g/l de Na_2SO_4 y 85 g/l de HNO_3 concentrado. Las superficies pulidas fueron lavadas en ultrasonido con agua destilada, enjuagadas en alcohol etílico y secadas en aire caliente.

2.2.2.2 Soluciones.

Los potenciales de picado del Zn de alta pureza fueron medidos en las soluciones I a V indicadas en la tabla I.

En soluciones de este tipo el Zn muestra una ruptura de la pasividad cuando tiene lugar un vaciamiento de iones HO^- (acidificación localizada) en la interface metal-solución (193).

Los potenciales de corrosión de la zona ácida del interior de las picaduras, E_c^* , fueron medidos en las soluciones de la tabla II, correspondientes a los respectivos x_i críticos de las soluciones I a V. Para preparar cada una de estas soluciones se siguió el procedimiento detallado a continuación.

El total de iones Cl^- fue introducido como una solución concentrada de ZnCl_2 . Luego fue agregada la cantidad apropiada de borax ($\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$) y ácido bórico, y el balance de iones Na^+ fue alcanzado por la adición de solución concentrada de NaOH , permitiendo la precipitación del exceso de Zn^{2+} como hidróxido de cinc. La solución concentrada resultante fue llevada al volumen final con agua destilada. Los pH de las soluciones

de los x.i críticos, así obtenidas, fueron: I) 7,7; II) 7,3; III) 6,9; IV) 6,7 y V) 6,3 mostrando una muy buena correlación con los valores esperados según la tabla II.

Todas las soluciones fueron preparadas con reactivos de pureza para análisis.

2.2.2.3. Equipos y técnicas experimentales.

Las experiencias se realizaron en una celda de vidrio Pyrex (Fig-43) de paredes dobles, para permitir la circulación de agua termostatzada a $25^{\circ} \text{C} \pm 0,5^{\circ} \text{C}$ mediante un equipo Haake modelo FS.

Como contraelectrodo se utilizó un arrollamiento helicoidal de alambre de platino y la medición de potenciales se realizó a través de un capilar de Luggin, usando un electrodo de referencia de Calomel saturado. Todos los valores fueron luego referidos a la escala normal de hidrógeno (enh).

En todas las experiencias las soluciones fueron deaireadas, desde dos horas antes de comenzar el ensayo y hasta la finalización del mismo, mediante el burbujeo de nitrógeno 99,99 % pre-purificado siguiendo el método de Gilroy y Mayne (194).

En las experiencias potenciostatizadas el potencial se controló con un potenciostato Lyp y se midió con un milivoltímetro Lyp M2. Las corrientes fueron relevadas con un registrador Taccussel TI 20 G.

Los potenciales de picado fueron medidos mediante la técnica del tiempo de repasivación descrita por Pessal y Liu (195). Esta consiste en raspar la superficie de la probeta, mantenida a potencial constante, y medir el tiempo necesario para que la corriente vuelva a su valor inicial. Para el raspado se utilizó una punta de carburo de silicio adosada al extremo del capilar de Luggin.

Fig-43: Celda de Polarización. 1) Entrada de portaprobeta, 2) Electrodo de referencia y Luggin, 3) Contraelectrodo, 4) Entrada de nitrógeno, 5) Salida de nitrógeno, 6-6) Circulación de líquido termostatan- te.

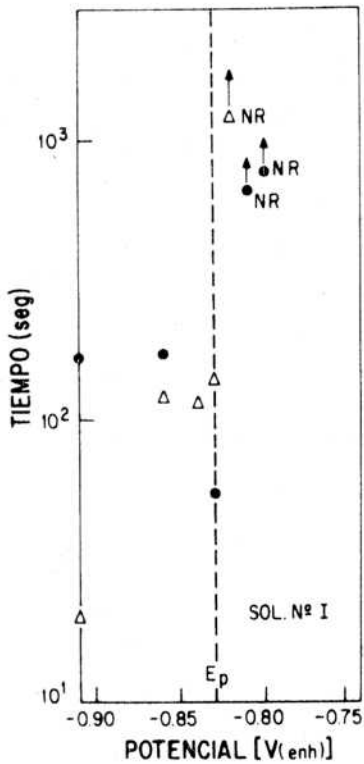
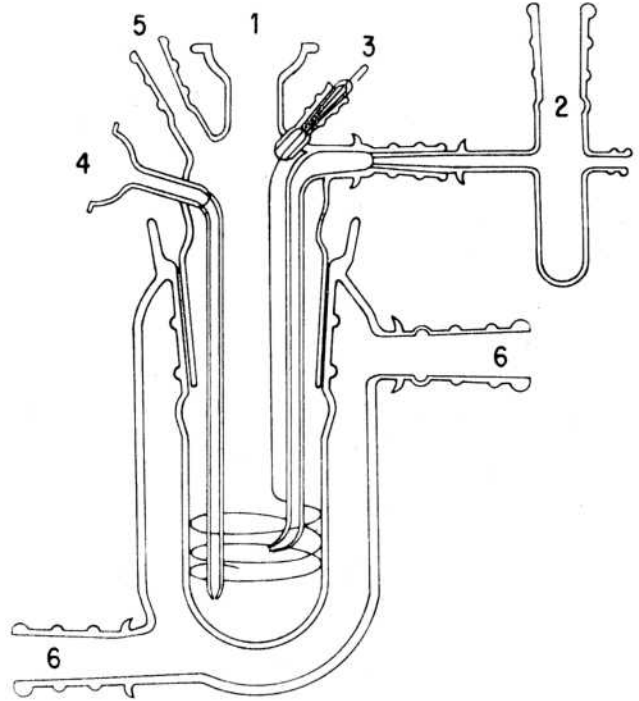


Fig-44: Tiempo de repa- sivación después del raspado, en función del potencial, para el Zn de alta pureza en la solución I. Resultados para dos experiencias independientes. NR: no repasivada.

Previo al ensayo la muestra era polarizada catódicamente por 20 minutos a $-1,2$ V para reducir el óxido formado fuera de la solución, y luego se permitía al sistema alcanzar el potencial de corrosión. Esto último tomaba alrededor de 10 minutos.

A partir de allí el potencial era cambiado por escalones. Estos se hicieron más pequeños a medida que se avanzaba con el potencial anódico aplicado, y en proximidades de E_p resultaron ser de 10 o 20 mV. En cada potencial se esperaba 10 minutos para permitir a la corriente alcanzar un valor cuasi-estacionario, antes de raspar la superficie metálica. De la gráfica del decaimiento de la corriente en función del tiempo después del raspado, se extraía el tiempo de repasivación. El ensayo era terminado cuando se alcanzaban potenciales para los cuales los tiempos de repasivación eran mucho más grandes o la repasivación no ocurría para tiempos relativamente largos. Para cada experiencia se utilizaba una nueva probeta.

Los potenciales de corrosión en las soluciones ácidas del interior de las picaduras comenzaban a medirse inmediatamente después de sumergirse la probeta en la solución de aireada correspondiente. En todos los casos se encontró que los mayores cambios ocurrían en los primeros 30 minutos y que dos horas eran más que suficientes para obtener el valor del estado estacionario.

En estas últimas experiencias no se hicieron tratamientos catódicos previos, para evitar la electrodeposición del cinc de la solución.

2.2.2.4. Potenciales de picado, E_p .

Como se mencionó anteriormente, para medir los potenciales del Zn en las soluciones I a V, se utilizó la técnica de raspado. Dicha técnica fue elegida para mejorar los resultados obtenidos por Augustynski, Dalard y Sohm (190) dado que el método potenciodinámico usado por ellos da, generalmente, valores muy altos

debido a la influencia del tiempo de inducción para la nucleación de picaduras en las mediciones (196-198).

Comenzando a variar el potencial por escalones a partir del potencial de corrosión (aprox.-0,9 voltios), para todos los muros se encontró un rango pasivo en el cual la densidad de corriente registrada era del orden de 10^{-6} Amp/cm² o menor. Dentro de este rango de potenciales la recuperación de la corriente estacionaria inicial, luego del raspado se obtenía para tiempos de repasivación cortos de 1 a 2 minutos. La figura 44 muestra valores típicos de tiempos repasivación encontrados en estas experiencias.

Arriba del potencial de picado, -0,83 voltios en el caso de la figura 44, el tiempo de repasivación era al menos un orden de magnitud mayor que el encontrado a potenciales más bajos, y su incremento era acompañado por un cambio en la forma de las curvas de decaimiento de la corriente en función del tiempo posterior al raspado. La figura 45 muestra este fenómeno en las curvas obtenidas para la solución III.

Por debajo del potencial de picado, la corriente crecía abruptamente como consecuencia del raspado, pero luego de aproximadamente dos minutos retornaba nuevamente al valor típico del rango pasivo. Por el contrario, cuando el raspado era realizado sólo 10 mV por encima del potencial de picado, la corriente crecía y permanecía en ese valor de alrededor de un orden de magnitud mayor de la del rango pasivo por un tiempo mucho más largo. Ese tiempo era mayor cuanto más alto era el potencial. La recuperación del valor inicial de la corriente, después de estos largos períodos de tiempo, como fue puntualizado por Alvarez y Galvele (193), se debe a la obstrucción mecánica de las zonas raspadas por abundantes productos de corrosión y no a un verdadero proceso de repasivación.

La dispersión encontrada en los valores de los tiempos de repasivación, a potenciales inferiores al potencial de picado, es atribuida a diferencias en las geometrías de las raspaduras, longitud y profundidad (193).

Las características descritas, fueron comunes para todas las soluciones ensayadas. En todas las mediciones, realizadas como mínimo por duplicado, se obtuvo muy buena reproducibilidad encontrándose valores de potenciales reproducibles dentro de un margen de $\pm 10\text{mV}$. Los valores obtenidos se muestran en la tabla III. Allí se observa que el potencial de picado, para una concentración de NaCl y pH constantes, es función de la concentración de tampón borato, como fue informado por Augustynski y colaboradores (190). Cuando más alta es la concentración de borato, mayor es el potencial de picado. Asimismo con los valores de la tabla III se encontró el mismo tipo de dependencia, entre el potencial de picado y el logaritmo de la concentración del tampón borato, que el hallado por los autores mencionados; es decir de relaciones lineales. Para bajas concentraciones de borato (hasta aproximadamente $2,5 \times 10^{-2}$ M de NaH_2BO_3), la relación fue la siguiente:

$$E_p = - 0,605 + 0,075 \log C_{L^-} \quad [147]$$

$$(2,0 \times 10^{-2} \text{ M NaCl ; pH} = 9,2 \text{ ; } C_{HL} = C_{L^-} < C_{\text{NaCl}})$$

O sea que la ecuación [147] se aplica a soluciones de NaCl 2×10^{-2} M, cuando la concentración del ión borato es menor que la del anión agresivo. Cuando la concentración es mayor se encuentra un cambio en la dirección de la curva y la relación lineal, pasa a ser la siguiente:

$$E_p = - 0,471 + 0,158 \log C_{L^-} \quad [148]$$

$$(2,0 \times 10^{-2} \text{ M NaCl ; pH} = 9,2 \text{ ; } C_{HL} = C_{L^-} > C_{\text{NaCl}})$$

Es decir que la recta que relaciona los potenciales de picado con el logaritmo de la concentración de borato, se torna más empinada.

La morfología de las picaduras presenta las mismas características para las cinco soluciones ensayadas. Las picaduras muestran facetas irregulares y se desarrollan siempre sobre las

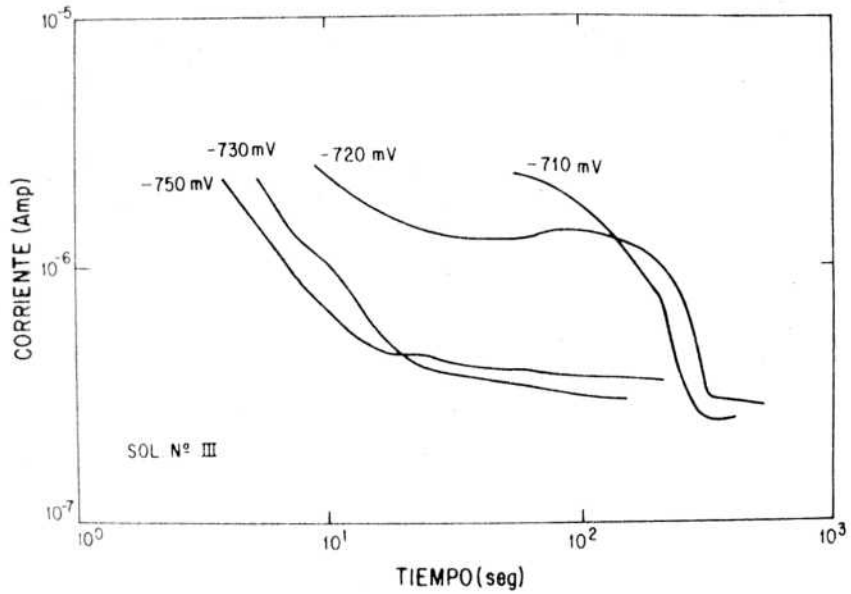


Fig-45: Curvas corriente-tiempo a potencial constante encontradas usando la técnica de raspado para determinar el potencial de picado. Zn de alta pureza en solución III.

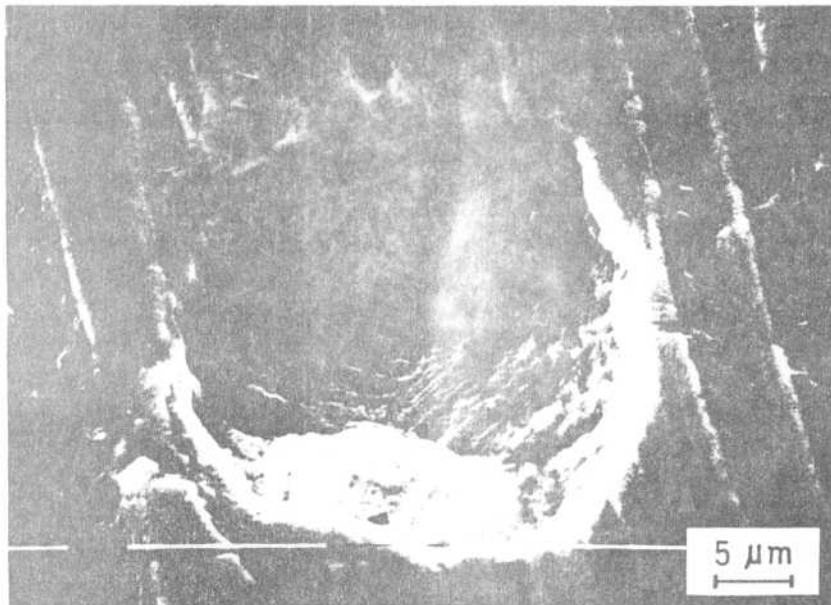


Fig-46: Ejemplo típico de las picaduras desarrolladas después del raspado del Zn de alta pureza, a potenciales superiores a los de picado, en las soluciones I a V. (Fotografía obtenida con microscopio electrónico de barrido).

TABLA III . VALORES DE POTENCIALES DE PICADO MEDIDOS PARA EL CINC DE ALTA PUREZA EN SOLUCIONES DEAERADAS DE $\text{NaCl } 2,0 \times 10^{-2} \text{ M}$ Y VARIAS CONCENTRACIONES DE TAMPON BORATO , A $\text{pH} = 9,2$ y $T = 25^\circ \text{C}$.

| Solución N ^o | Potencial de picado V(enh) |
|----------------------------|-------------------------------|
| I | -0,830 |
| II | -0,770 to -0,780 |
| III | -0,720 to -0,730 |
| IV | -0,670 to -0,680 |
| V | -0,620 to -0,640 |

raspaduras aunque en algunos casos iniciándose sobre ellas pueden extenderse en su crecimiento hacia otras zonas. La figura 46 muestra un ejemplo típico de las picaduras desarrolladas sobre cinc, luego del raspado a un potencial por encima del potencial de picado.

2.2.2.5 Potenciales de corrosión, E_c^*

Los potenciales de corrosión del cinc de alta pureza en el interior de las picaduras, para las condiciones críticas de iniciación de la picadura, se midieron en las soluciones descritas en la tabla II para cada uno de los x.i críticos.

Dichos potenciales fueron registrados en función del tiempo desde el momento de la inmersión de la probeta en la solución y hasta alcanzar valores prácticamente estacionarios.

Las experiencias se repitieron como mínimo por duplicado, encontrándose muy poca dispersión en los valores finales obtenidos con una misma solución. En la tabla IV se muestran, como ejemplo, los registros de las cuatro experiencias realizadas en una de las soluciones.

En la tabla V se indican los valores medios, de los potenciales E_c^* , obtenidos para las distintas soluciones.

2.2.3 EVALUACION DEL SOBREPOTENCIAL, η .

Para poder verificar la ecuación [142] el único término que resta evaluar es la polarización necesaria para producir la densidad de corriente suficiente para alcanzar el x.i crítico de picado; donde x es el camino de difusión e i es la densidad de corriente.

A pesar de que no existen datos disponibles de x y de i para las condiciones críticas en cada solución, una aproximación razonable es suponer que x tiene prácticamente el mismo valor en

TABLA IV. MEDICIONES TÍPICAS DEL POTENCIAL DE CORROSIÓN, E_c^* . (MEDICIONES POR CUADRUPPLICADO EN LA SOLUCIÓN DEL x_c CRÍTICO CORRESPONDIENTE AL MEDIO IV).

| Tiempo min | Potencial de corrosión ; mV (enh) | | | |
|---------------|-----------------------------------|------------|-------------|------------|
| | Muestra I | Muestra II | Muestra III | Muestra IV |
| 0 | -787 | -783 | -795 | -795 |
| 1 | -790 | -786 | -794 | -790 |
| 2 | -791 | -787 | -793 | -791 |
| 3 | -792 | -788 | -794 | -794 |
| 15 | -800 | -795 | -802 | -802 |
| 30 | -804 | -797 | -805 | -805 |
| 60 | -807 | -800 | -807 | -807 |
| 90 | -808 | -801 | -809 | -808 |
| 120 | -809 | -801 | -810 | -809 |
| 150 | -809 | -801 | -811 | -810 |

TABLA V . VALORES TEORICOS DE POTENCIALES DE PICADO Y SUS COMPONENTES , PARA EL CINC DE ALTA PUREZA EN SOLUCIONES DE NaCl $2,0 \times 10^{-2}$ M MAS TAMPON BORATO A DISTINTAS CONCENTRACIONES . (SEGUN ECUACION [142]) .

| Solución N ^o | E_c^* V(enh) | + | n V | + | $\Delta\phi$ V | = | E_p V(enh) |
|----------------------------|-------------------|---|--------|---|-------------------|---|-----------------|
| I | -0,845 | | 0,014 | | 0,001 | | -0,830 |
| II | -0,832 | | 0,036 | | 0,006 | | -0,790 |
| III | -0,818 | | 0,060 | | 0,023 | | -0,735 |
| IV | -0,808 | | 0,072 | | 0,036 | | -0,700 |
| V | -0,807 | | 0,083 | | 0,054 | | -0,670 |

las cinco soluciones, dado que las condiciones experimentales son similares; así cualquier cambio en $x.i$ debe ser atribuido a un cambio en el valor de i .

Como mostró Hurlen (199) en la disolución anódica del cinc, existe la siguiente relación entre la densidad de corriente y el potencial del electrodo.

$$\eta = a + b \ln i \quad [149]$$

donde a y b son constantes.

De acuerdo a Hurlen el valor de b , para el cinc, es:

$$b = \frac{RT}{2F} \quad [150]$$

Siendo R la constante universal de los gases, T la temperatura absoluta y F la constante de Faraday. Para temperatura ambiente (25° C) poniendo la expresión [149] en logaritmos decimales, queda:

$$\eta = a + 0,0296 \log i \quad [151]$$

A partir de esta ecuación puede escribirse una expresión para calcular los cambios en η al pasar de una solución a otra:

$$\Delta\eta_{(2-1)} = 0,0296 \log \frac{i_2}{i_1} = 0,0296 \log \frac{(x.i)_2}{(x.i)_1} \quad [152]$$

En ausencia de mediciones directas de la densidad de corriente i , ningún valor absoluto de los potenciales de picado teóricos puede ser calculado mediante la ecuación [142]. Sin embargo, es posible probar si dicha ecuación da cuenta correcta de los cambios en los valores de los potenciales de picado debidos a cambios en el seno de la solución.

Colocando en la ecuación [142] los valores de E_c^* y $\Delta\phi$ disponibles para la solución I puede apreciarse que el valor de η necesario para alcanzar el potencial de picado experimental, debería ser:

$$\eta = 0,014 \text{ Voltios} \quad [153]$$

Un valor tan pequeño de η es razonable, dado que se sabe que en ausencia de inhibidores los potenciales de picado del hierro (70), del cinc (193) y del cadmio (200) son cercanos a los respectivos potenciales de corrosión en la zona ácida del fondo de la picadura, E_c^* .

Asumiendo el valor de η dado por la ecuación [153] para la solución I, los otros valores de polarización fueron calculados por medio de la ecuación [152]) y se muestran en la tabla V.

Cabe aclarar aquí que en publicaciones previas (146,147,191, 201,202) se hizo una distinción formal entre la polarización necesaria en ausencia de inhibidores y la polarización extra requerida por la presencia de ellos, E_{inh} .

En este trabajo, por la forma que se ha utilizado para determinarla, la polarización η , incluye ambos términos.

2.2.4 ESTIMACION TEORICA DE LOS POTENCIALES DE PICADO.

Contando con todos los términos del segundo miembro de la ecuación [142]:

$$E_p = E_c^* + \eta + \Delta\phi$$

puede hacerse una estimación teórica de los potenciales de picado en las soluciones I a V.

En la tabla V se indican los distintos sumandos y los valores estimados para los potenciales de picado.

2.2.5 DISCUSION.

La comparación de los resultados indicados en las tablas III y V muestra que existe una muy buena correspondencia entre las estimaciones teóricas de los potenciales de picado, dadas por ecuación [142], y los valores obtenidos experimentalmente. En la figura 47 puede observarse la contribución relativa de cada término al valor del potencial de picado.

Un cambio en la composición del seno de la solución produce cambios en la solución ácida del fondo de la picadura en las condiciones críticas. Estos cambios a su vez tienen un efecto, pequeño pero no despreciable, sobre el potencial de corrosión del metal en dicha solución, E_C^* . El mismo se manifiesta como un aumento aproximadamente lineal de E_C^* en función del logaritmo de la concentración de borato del seno de la solución (fig-47) y da cuenta de un incremento de cerca de 40 mV en el valor de E_p entre las soluciones I y V, es decir de alrededor de 20 mV por década de concentración de borato.

Por otro lado, asumiendo que la disolución anódica del cinc en el interior de la picadura sigue el mecanismo descrito por Hurlen (199), el incremento en el valor del $x.i$ crítico con la concentración de borato también produce un aumento lineal de la contribución de la polarización η al potencial de picado en función del logaritmo de la concentración de borato. Este incremento en η da cuenta de cerca de 70 mV de diferencia entre las soluciones I y V, es decir de alrededor de 35 mV por década.

Por último la contribución de $\Delta\phi$, que no cumple una relación lineal con el logaritmo de la concentración de borato, da cuenta de más de 50 mV entre las soluciones I y V, y está relacionada directamente con la concentración deficiente de electrolito soporte del medio. Como fue indicado por Galvele (146) para una concentración de electrolito soporte (NaCl) 10^{-4} M el valor de $\Delta\phi$ será significativo para $x.i = 10^{-7}$ Amp/cm mientras que para una concentración 1 M será significativo sólo para $x.i$ mayores

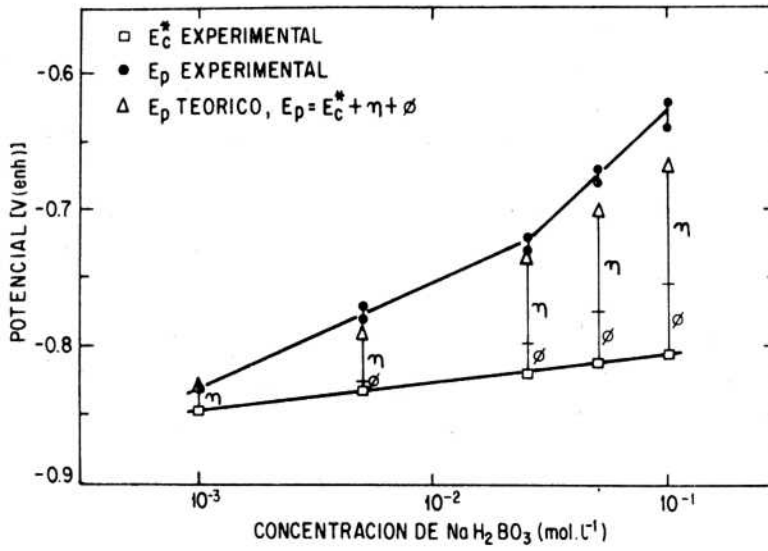


Fig-47: Efecto de la concentración de la base conjugada del tampón sobre el valor del potencial de picado del cinc de alta pureza en soluciones de $\text{NaCl } 2 \times 10^{-2} \text{ M}$, a $\text{pH} = 9,2$ y $T = 25^\circ \text{C}$. ● : Valores de potenciales de picado experimentales; △ : Valores de potenciales de picado teóricos, calculados por ecuación [122]; □ : Potenciales de corrosión del Zn en las soluciones acidificadas de los x.i críticos.

de 10^{-3} Amp/cm. En el presente trabajo, con una solución 2×10^{-2} M de NaCl, para bajas concentraciones de tampón el valor crítico de $x.i$ se ubica en regiones donde $\Delta\phi$ es pequeño, mientras que para altas concentraciones de borato el valor del $x.i$ crítico es corrido a regiones donde la contribución de $\Delta\phi$ se torna importante (Fig-42).

La figura 47 muestra que de los 200 mV de diferencia que existen entre los potenciales de picado experimentales de las soluciones I y V, 160 mV son tenidos en cuenta por los términos de la ecuación [142]. Además se observa que los valores teóricos siguen la misma tendencia de los valores experimentales. Esta similitud es remarcable teniendo en cuenta las diversas simplificaciones que se han realizado para desarrollar y aplicar el modelo; siendo las más importantes la adopción del tratamiento para soluciones diluidas y la suposición que la disolución anódica sigue una ley de Tafel ideal (ecuación [149]). La desviación de la condición de soluciones diluidas será mayor cuanto más grande sea el valor de $x.i$, puesto que en estas situaciones se tienen soluciones más concentradas. Otro tanto ocurrirá con la desviación de la condición del cumplimiento de la ley de Tafel dado que para altas corrientes es más probable que se requieran sobrepotenciales mayores que los predichos por dicha ley. Estas desviaciones podrían explicar la creciente diferencia entre los valores teóricos y experimentales con el incremento de la concentración de borato. Asimismo otra probable contribución a esta creciente diferencia podría ser, en alguna medida, la acumulación de errores debida al método de cálculo de los perfiles de concentraciones y potencial por puntos, que daría mayores errores para los $x.i$ más grandes.

No obstante esto, la buena correspondencia entre los resultados teóricos y experimentales permite concluir que, en el caso del picado del cinc en soluciones de NaCl con tampón borato, el valor correspondiente del potencial de picado está exclusivamente definido por acidificación localizada, o vaciamiento de iones HO^- (147), en la interfase metal/solución más migración iónica dentro de la picadura; y que la ecuación [142] da completa cuenta de los factores que contribuyen al mismo.

2.3 FE EN SOLUCIONES DE NaCl Y DE Na₂SO₄ CON TAMPON BORATO.

En esta parte de trabajo se calcularon los perfiles de concentraciones y distribución del potencial en el interior de cavidades de corrosión localizada para el Fe en soluciones de NaCl a distintas concentraciones entre 10^{-2} M y 1 M, y tampón borato entre 2×10^{-3} M y 2×10^{-1} M (borato total: $H_3BO_3 + NaH_2BO_3$), a pH=9,2; y en soluciones de Na_2SO_4 $2,5 \times 10^{-2}$ M con tampón borato en el mismo rango de concentraciones y pH.

Asimismo se determinaron las condiciones críticas para la propagación del picado en dichos medios: x_i críticos y los valores correspondientes a esa situación de las concentraciones y del potencial.

De acuerdo a la evidencia experimental disponible (146,147, 191,212,229) la ruptura de la pasividad en estos sistemas, metal/medio corrosivo, se produciría por el mecanismo de acidificación localizada descrito en el caso del cinc.

El objetivo fue analizar la influencia sobre los parámetros críticos, de las siguientes variables:

- Concentración de tampón
- Concentración de anión agresivo
- Tipo de anión agresivo.

2.3.1 FE EN SOLUCIONES DE NaCl CON TAMPON BORATO.

2.3.1.1 Antecedentes.

El comportamiento anódico y la ruptura de la pasividad del Fe en soluciones conteniendo cloruros han sido estudiados por numerosos autores (70,146,147,166-168,187,203-212).

Entre sus trabajos podemos mencionar los siguientes:

Pickering y Frankenthal (166,203,204) estudiaron el picado del Fe en distintos electrolitos con cloruros en medio ácido. A partir de sus resultados concluyeron que el potencial de la interface metal/solución del fondo de una picadura o rendija corresponde a la zona de disolución del metal, aún cuando la probeta este polarizada a potenciales mucho más altos. Para explicar la gran caída óhmica necesaria en el interior de la cavidad, propusieron un modelo en el cual la gran resistencia al pasaje de la corriente transportada por los iones cargados se debería a la estrechamiento del camino de transporte por burbujas de gas H_2 que se producirían como consecuencia de la reducción de protones. Este modelo conduciría a un incremento del pH en el interior de la picadura, por lo cual no podría aplicarse a todos los casos de picado.

Vetter y Strehblow (167,168,205) a partir de resultados obtenidos en el estudio del picado del Fe en soluciones de NaCl (con o sin el agregado de sulfato) tamponadas con ftalato a pH=5, proponen la existencia en el fondo de las picaduras de una capa salina de 10 a 100 Å formada por el ión agresivo y el ión del metal cuya velocidad de disolución determinaría la velocidad de corrosión dentro de la picadura. Este hecho según ellos estaría avalado por la observación de un enriquecimiento en ión agresivo, de la superficie interna de las picaduras en hierro, determinado por microsonda electrónica. Según este modelo el potencial de picado estaría dado por la condición de estabilidad termodinámica de la capa salina en presencia del óxido pasivante. Sin embargo no se ha encontrado ninguna relación entre los valores de potenciales de picado y los potenciales termodinámicos de formación de sales (213).

Estos autores se oponen a la idea de un mecanismo basado en variaciones locales de composición de la solución (como sería el de acidificación localizada) o del potencial (como el de Pickering y Frankenthal) pues consideran que esas variaciones no serían significativas en las etapas iniciales del picado,

cuando las picaduras son muy pequeñas. Sin embargo Galvele (146,147), mediante sus modelos simples de transporte iónico dentro de la picadura, ha demostrado que la acidificación crítica puede alcanzarse aún con cavidades muy pequeñas, y que con este criterio es posible explicar muchas de las observaciones experimentales relacionadas con la influencia de las distintas variables, como ser: pH externo, concentración del anión agresivo, tipo de anión, concentración de inhibidores, etc...; sobre el potencial de picado, cosa que no puede hacerse con otros modelos.

McBee y Kruger (206) estudiaron por elipsometría las características de los filmes pasivos formados sobre Fe en soluciones de tampón borato a pH 8,4, y la ruptura de la pasividad por el agregado de NaCl a una concentración final de 5×10^{-3} M. Entre otras cosas encontraron que el tiempo de inducción de picado en cloruro aumenta con el incremento en el espesor del filme. Luego ellos atribuyen la ruptura de la pasividad a la penetración del cloruro a través de los defectos de la película pasiva hasta el metal. Sin embargo este modelo, como otros similares sostenidos por otros autores no tendría una explicación al hecho observado en muchos sistemas que aún exponiendo metal libre de óxido a la solución (por raspado o ruptura de la película mediante deformación rápida) el mismo no se pica a potenciales inferiores al de picado (11,36,212, 214-216). Este hecho estaría demostrando que la película actúa solamente como barrera mecánica pues aún en su ausencia no hay picado si el potencial aplicado no es suficientemente alto. De esta manera los procesos de penetración o contaminación del óxido, si bien podrían ser importantes en cuanto a la facilidad con que se nuclean las picaduras, no sería una condición necesaria para la iniciación del picado.

Para estudiar el efecto de la concentración de cloruro, Czachor (207) estudió la corrosión por picado del hierro de alta pureza en soluciones de cloruros, tamponadas con borato ($0,11 \text{ M H}_3\text{BO}_3 + 0,023 \text{ M Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$) a pH=8,4 por métodos electroquímicos y microscópicos. Los potenciales de picado

fueron determinados por mediciones galvanostáticas, potencios-táticas y potenciodinámicas. Se encontró que el efecto producido por un incremento en la concentración de Cl^- entre 0,01 y 0,5 M fue reducir el potencial de picado en alrededor de 100 mV por cada década de aumento de la concentración del Cl^- .

Heusler y Fischer (187) estudiaron el proceso de picado del hierro por medio de experiencias realizadas con electrodos de disco y anillo en los cuales el disco era de hierro y el anillo de acero inoxidable para detectar los iones ferrosos producidos en el disco durante el picado. El potencial de iniciación de picado podía ser determinado debido a que el Fe en las superficies pasivas se disuelve como iones férricos, mientras que dentro de las picaduras lo hace como iones ferrosos. Las soluciones utilizadas fueron de NaCl 0,01 M, a pH = 7,6 con las siguientes concentraciones de tampón borato:

a) HL = 0,203 M, L^- = 0,006 M; b) HL = 0,406 M, L^- = 0,012 M
y c) HL = 0,609 M, L^- = 0,018 M.

Ellos encontraron que en estos medios el potencial de picado decrecía con el incremento en la concentración de tampón. Este resultado fue señalado por Czachor, Wood y Thompson (217) como estando en contradicción con las predicciones del modelo de picado por acidificación localizada. Sin embargo mediciones realizadas por Alvarez y Galvele (212) en los mismos medios, utilizando las técnicas de raspado y de corriente-tiempo a potencial constante, mostraron que los valores de E_p obtenidos por Heusler y Fischer eran anormalmente altos y no guardaban relación con las curvas de polarización potencioestáticas. Según estos autores esos valores anormales podrían deberse a dos causas: a haber utilizado probetas prepasivadas y/o a errores sistemáticos introducidos por la técnica de electrodo de disco y anillo. Además Alvarez y Galvele (212) concluyeron que no debía esperarse que los resultados en los sistemas de Heusler y Fischer siguieran las predicciones del mecanismo de adificación localizada puesto que el pH de esas soluciones estaba fuera del rango de máxima capacidad reguladora del tampón.

Asimismo señalaron que en los casos mencionados el picado ocurría por depasivación química (o del tipo HCl-acero inox. (191,202)) en lugar de depasivación electroquímica.

Por su parte Semino y Galvele (70) estudiaron el comportamiento anódico y catódico del hierro de alta pureza y del acero de alta resistencia AISI 4340 en soluciones deaireadas de NaCl 0,5 M sin tampón, a 25° C. En sus mediciones encontraron que el potencial de picado del hierro en solución neutra es aproximadamente igual al potencial de corrosión en una solución más ácida (pH=3). Este hecho estaría de acuerdo con el mecanismo que atribuye la iniciación del picado al establecimiento de una determinada acidificación localizada en la interfase metal/solución.

Finalmente Alvarez y Galvele (212) estudiaron el picado del hierro de alta pureza a temperatura ambiente en soluciones, con y sin tampón, de iones Cl^- a concentraciones entre 10^{-2} M y 1 M, y a distintos pH. Ellos encontraron que a bajos potenciales de picado, en soluciones alcalinas donde $\text{Fe}(\text{OH})_2$ es la especie pasivante inicial, la acidificación localizada o carencia de iones HO^- es una condición necesaria y suficiente para la ruptura de la pasividad. A potenciales más altos, donde la presencia de una capa adsorbida de $\text{Fe}(\text{OH})_3$ conduce a la pasividad, la carencia de iones HO^- parecería ser una condición necesaria pero no suficiente para la ruptura de la pasividad. Pasos intermedios de adsorción de aniones específicos tienen que ser asumidos para explicar la especificidad de los aniones agresivos (a esos potenciales) y la ausencia de especies con Fe(III) en los productos de corrosión dentro de la picadura.

En el presente trabajo, para complementar los estudios de Galvele y colaboradores (70,146,147,212,214), se decidió analizar, mediante el modelo teórico desarrollado precedentemente, la influencia de las variaciones de concentraciones de ión Cl^- (como NaCl) y tampón borato sobre los parámetros críticos de iniciación del picado (x_i crítico, concentraciones de

las distintas especies en el fondo de la cavidad y $\Delta\phi$ correspondiente) del Fe, en soluciones alcalinas de pH=9,2 (máxima capacidad reguladora del tampón, $L^- = HL$) y a temperatura ambiente (25° C). No se hicieron consideraciones respecto de la influencia del pH, lo que fue previamente estudiado por Galvele (147) en soluciones sin tampón, con su modelo de transporte por difusión.

2.3.1.2 Perfiles de concentraciones y potencial.

Las soluciones en las cuales se estudió la ruptura de la pasividad del Fe se eligieron de la siguiente manera:

Para estudiar la influencia de la concentración del ión Cl^- , los valores adoptados para la concentración de NaCl fueron: 2×10^{-2} M, 2×10^{-1} M y 1 M. Y para analizar el efecto del tampón, en cada uno de los valores asignados al NaCl, se establecieron los siguientes valores para la concentración de borato total ($H_3BO_3 + NaH_2BO_3$, a pH = 9,2): 2×10^{-3} M, 1×10^{-2} M, 2×10^{-2} M, 5×10^{-2} M, 1×10^{-1} M y 2×10^{-1} M.

Para estos sistemas metal/medio corrosivo, las especies consideradas fueron las mismas que se tuvieron en cuenta en la prueba del modelo (Fe en solución de NaCl 1 M, con trazas de tampón borato a pH = 10), ecuaciones [10] a [15] y [109], por lo tanto se utilizaron los mismos sistemas de ecuaciones. Los valores de las constantes de equilibrio y coeficientes de difusión también fueron los mismos, excepto que se tomó $K_a = 10^{9,2}$ mol/l (como en el caso del Zn).

Asimismo, para establecer las concentraciones de las especies que contienen metal en el seno de la solución, se asumió que la especie en mayor proporción a pH = 9,2 Fe^{2+} , está presente en una concentración ínfima de 10^{-9} mol/l y las concentraciones de las restantes especies quedaron definidas por las condiciones de equilibrio.

Como siempre, para el cálculo se puso $i = 1 \text{ Amp/cm}^2$ y $l = 1 \text{ cm}$ mientras que las tolerancias se fijaron en:

$$\Delta C_j = 10^{-12} C_{j-1} \quad [154]$$

En las figuras 48 a 65 se muestran los diagramas de concentraciones de las diversas especies, en función del producto $x.i$, para los distintos sistemas.

Como en el caso del Zn, la forma de los diagramas del Fe para valores pequeños de $x.i$, menores de 10^{-8} Amp/cm , tiene poca significancia debido a que está fuertemente influenciada por las concentraciones en el seno de la solución. Es a partir de $(x.i) \cong 9,2 \times 10^{-9} \text{ Amp/cm}$ (x_1 de fig-27) que la especie sólida Fe(OH)_2 se hace termodinámicamente estable y luego de un pequeño incremento en $x.i$ se transforma en el principal producto de corrosión. Este valor de $x.i$, a partir del cual aparece la especie sólida, prácticamente no es afectado por la concentración de ión Cl^- y sólo es alterado en forma despreciable por la concentración de borato. Para cada concentración de cloruro se encontró en los cálculos que $(x.i)_1$ variaba entre $9,245 \times 10^{-9}$ y $9,197 \times 10^{-9} \text{ Amp/cm}$ al pasar la concentración de borato total de $2 \times 10^{-3} \text{ M}$ a $2 \times 10^{-1} \text{ M}$. En cuanto al punto $(x.i)_2$ (x_2 de fig-27), a partir del cual vuelve a desaparecer la especie sólida y que determina con $(x.i)_1$, el rango de estabilidad de dicha especie, puede observarse que es afectado sólo en pequeña medida por la variación de ión Cl^- en el seno de la solución, pero es fuertemente afectado por cambios de la concentración de borato total. En ambos casos un aumento de la concentración, de Cl^- o borato, produce un incremento en el valor de $(x.i)_2$. Comparando las figuras 48, 54 y 60, para sistemas con la misma concentración de borato total, igual a $2 \times 10^{-3} \text{ M}$, puede verse que $(x.i)_2$ pasa de $1,2 \times 10^{-3}$ a $1,8 \times 10^{-3}$ y $2,3 \times 10^{-3} \text{ Amp/cm}$ para incrementos correspondientes en la concentración de NaCl de $2 \times 10^{-2} \text{ M}$ a $2 \times 10^{-1} \text{ M}$ y 1 M . Algo similar ocurre para una concentración de borato total igual a $1 \times 10^{-2} \text{ M}$, aunque en este caso, en los gráficos en escala logarítmica, el efecto pasa desapercibido debido a que los valores

Fig-48: Perfiles de concentraciones de las especies químicas en función del producto de la profundidad x por la densidad de corriente i en una picadura unidireccional de Fe en solución de NaCl 2×10^{-2} M, con tampón borato 2×10^{-3} M, a pH = 9,2 y $T = 25^{\circ}$ C.

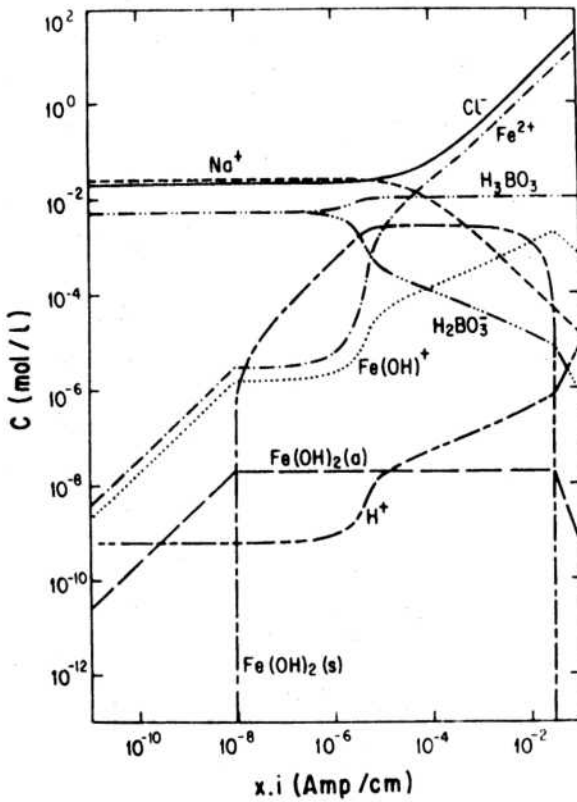
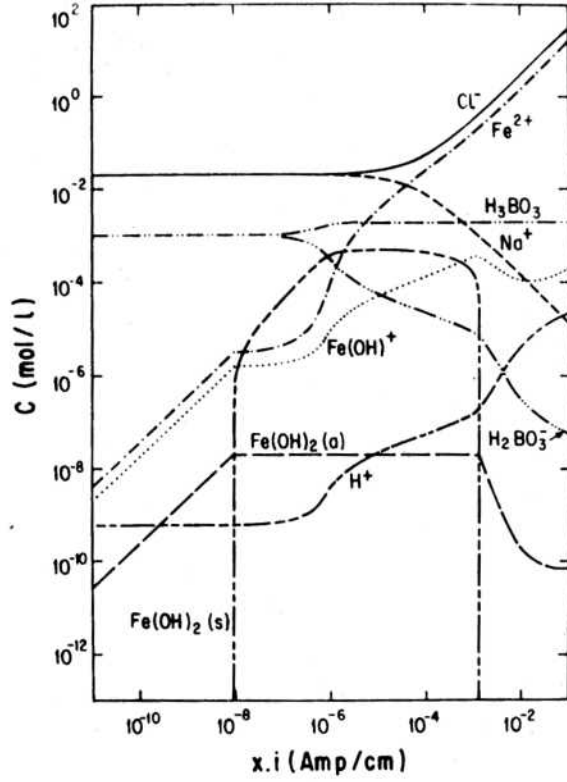


Fig-49: Perfiles de concentraciones de las especies químicas en función del producto de la profundidad x por la densidad de corriente i en una picadura unidireccional de Fe en solución de NaCl 2×10^{-2} M, con tampón borato 1×10^{-2} M, a pH = 9,2 y $T = 25^{\circ}$ C.

Fig-50: Perfiles de concentraciones de las especies químicas en función del producto de la profundidad x por la densidad de corriente i en una picadura unidireccional de Fe en solución de NaCl 2×10^{-2} M, con tampón borato 2×10^{-2} M, pH = 9,2 y $T = 25^{\circ}$ C.

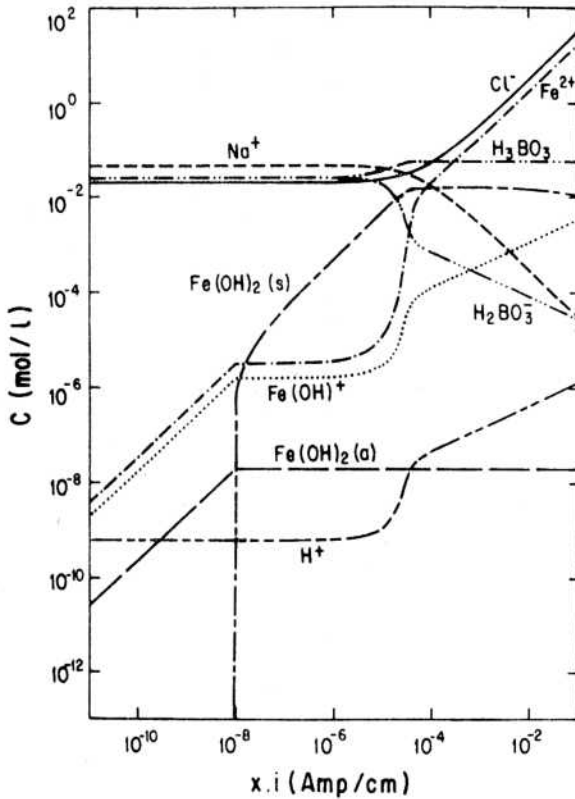
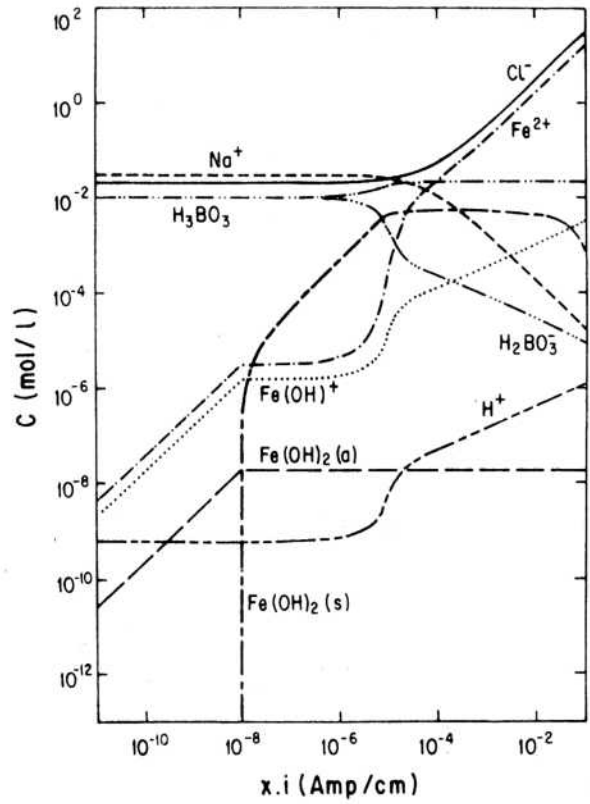


Fig-51: Perfiles de concentraciones de las especies químicas en función del producto de la profundidad x por la densidad de corriente i en una picadura unidireccional de Fe en solución de NaCl 2×10^{-2} M, con tampón borato 5×10^{-2} M, a pH = 9,2 y $T = 25^{\circ}$ C.

Fig-52: Perfiles de concentraciones de las especies químicas en función del producto de la profundidad x por la densidad de corriente i en una picadura unidireccional de Fe en solución de NaCl 2×10^{-2} M, con tampón borato 1×10^{-1} M, a pH = 9,2 y T = 25°C.

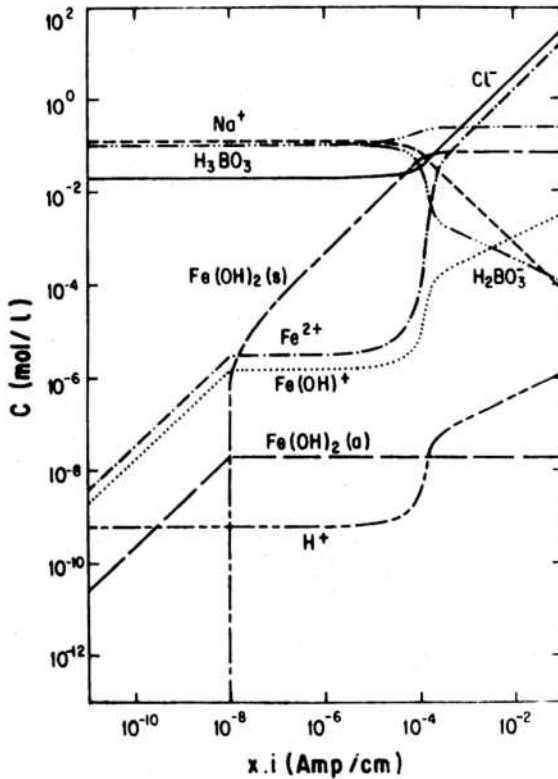
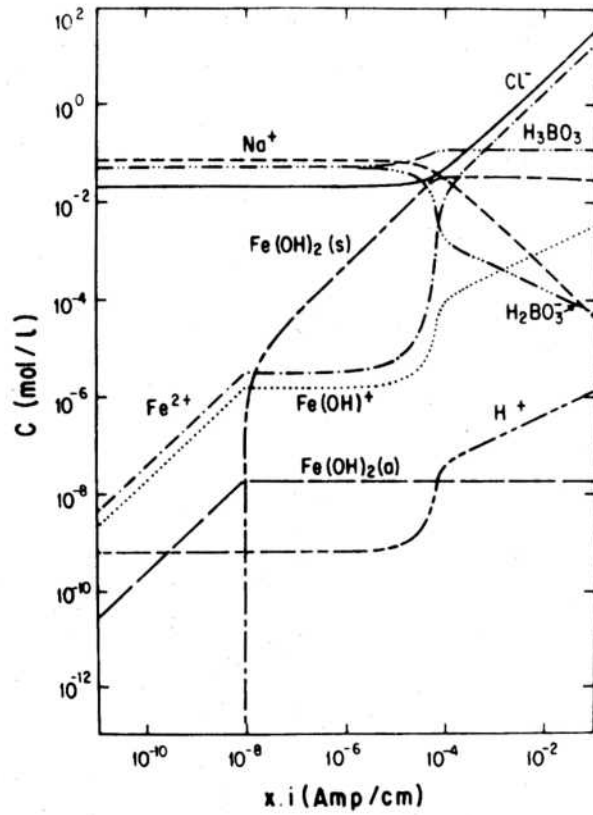


Fig-53: Perfiles de concentraciones de las especies químicas en función del producto de la profundidad x por la densidad de corriente i en una picadura unidireccional de Fe en solución de NaCl 2×10^{-2} M, con tampón borato 2×10^{-1} M, a pH = 9,2 y T = 25°C.

Fig-54: Perfiles de concentraciones de las especies químicas en función del producto de la profundidad x por la densidad de corriente i en una picadura unidireccional de Fe en solución de NaCl 2×10^{-1} M, con tampón borato 2×10^{-3} M, a pH = 9,2 y T = 25°C.

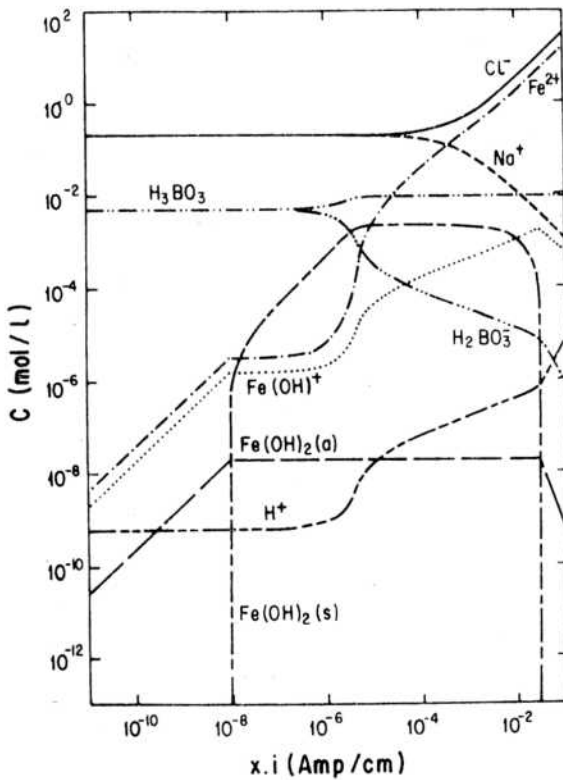
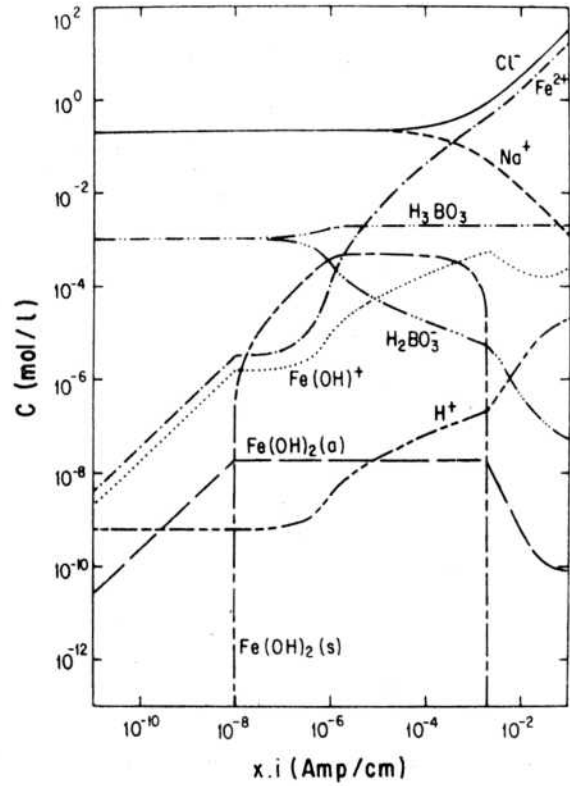


Fig-55: Perfiles de concentraciones de las especies químicas en función del producto de la profundidad x por la densidad de corriente i en una picadura unidireccional de Fe en solución de NaCl 2×10^{-1} M, con tampón borato 1×10^{-2} M, a pH = 9,2 y T = 25°C.

Fig-56: Perfiles de concentraciones de las especies químicas en función del producto de la profundidad x por la densidad de corriente i en una picadura unidireccional de Fe en solución de NaCl 2×10^{-1} M, con tampón borato 2×10^{-2} M, a pH = 9,2 y T = 25°C.

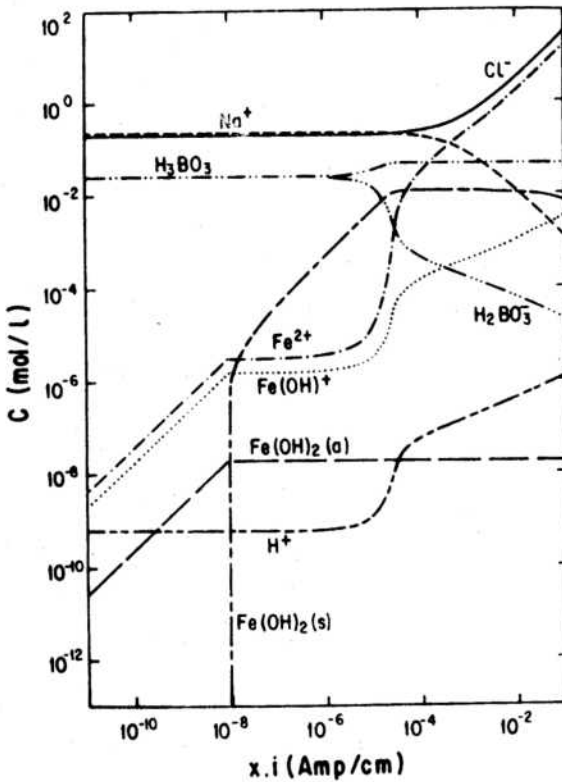
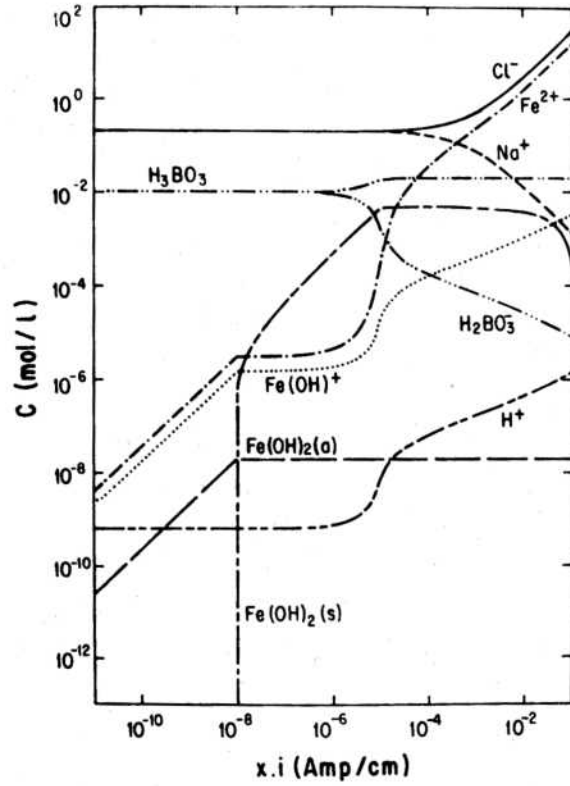


Fig-57: Perfiles de concentraciones de las especies químicas en función del producto de la profundidad x por la densidad de corriente i en una picadura unidireccional de Fe en solución de NaCl 2×10^{-1} M, con tampón borato 5×10^{-2} M, a pH = 9,2 y T = 25°C.

Fig-58: Perfiles de concentraciones de las especies químicas en función del producto de la profundidad x por la densidad de corriente i en una picadura unidireccional de Fe en solución de NaCl 2×10^{-1} M, con tampón borato 1×10^{-1} M, a pH = 9,2 y $T = 25^{\circ}\text{C}$.

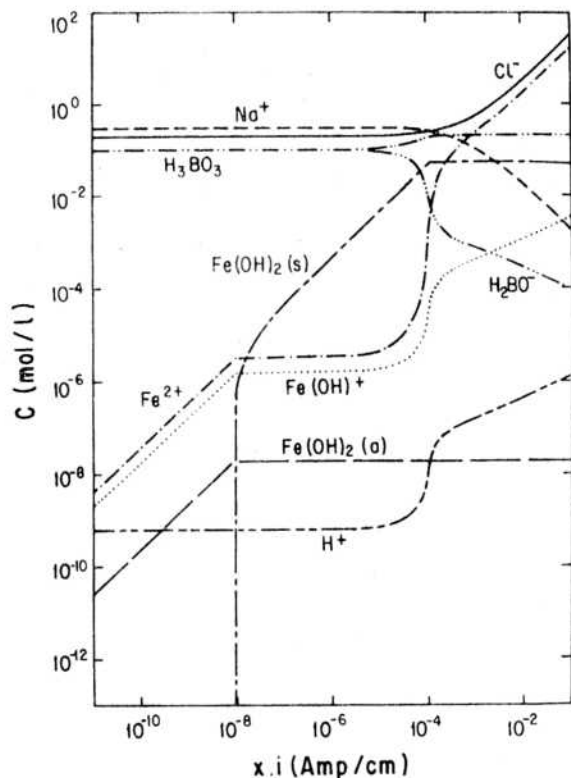
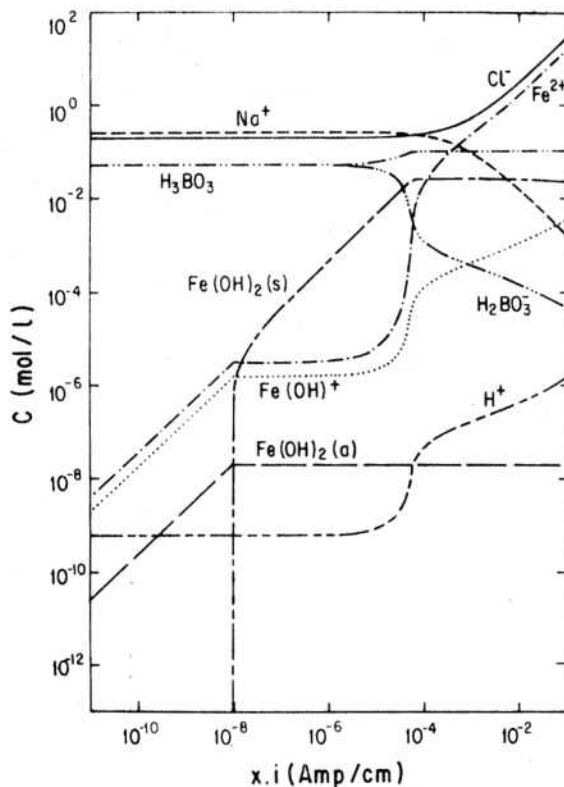


Fig-59: Perfiles de concentraciones de las especies químicas en función del producto de la profundidad x por la densidad de corriente i en una picadura unidireccional de Fe en solución de NaCl 2×10^{-1} M, con tampón borato 2×10^{-1} M, a pH = 9,2 y $T = 25^{\circ}\text{C}$.

Fig-60: Perfiles de concentraciones de las especies químicas en función del producto de la profundidad x por la densidad de corriente i en una picadura unidireccional de Fe en solución de NaCl 1 M, con tampón borato 2×10^{-3} M, a pH = 9,2 y T = 25° C.

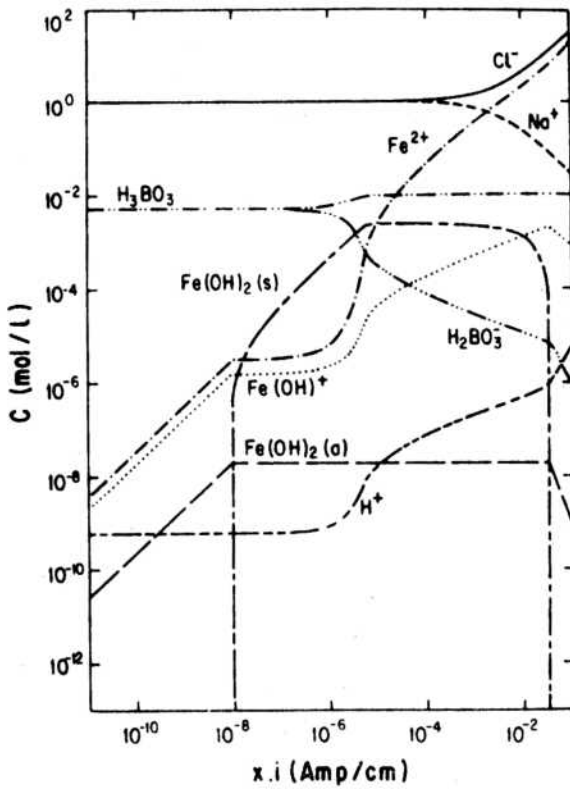
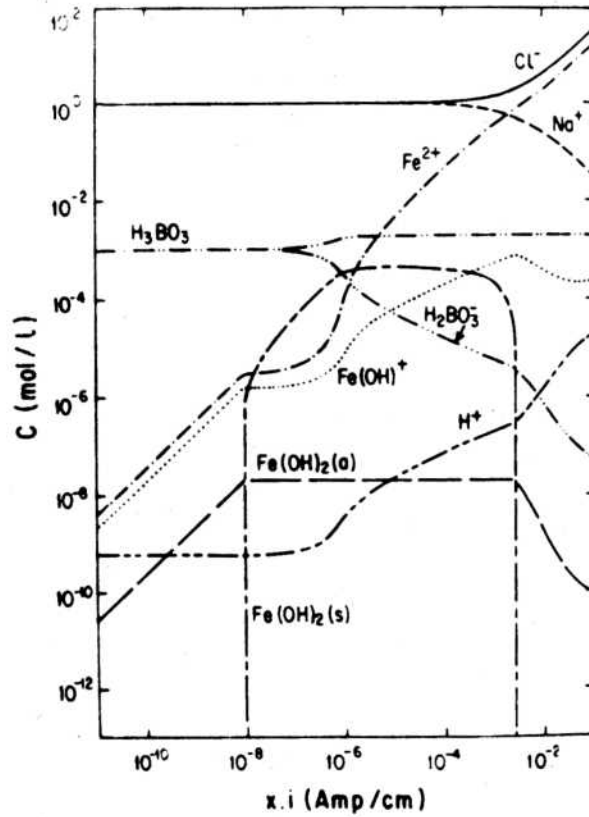


Fig-61: Perfiles de concentraciones de las especies químicas en función del producto de la profundidad x por la densidad de corriente i en una picadura unidireccional de Fe en solución de NaCl 1 M, con tampón borato 1×10^{-2} M, a pH = 9,2 y T = 25° C.

Fig-62: Perfiles de concentraciones de las especies químicas en función del producto de la profundidad x por la densidad de corriente i en una picadura unidireccional de Fe en solución de NaCl 1 M, con tampón borato 2×10^{-2} M, a pH = 9,2 y T = 25° C.

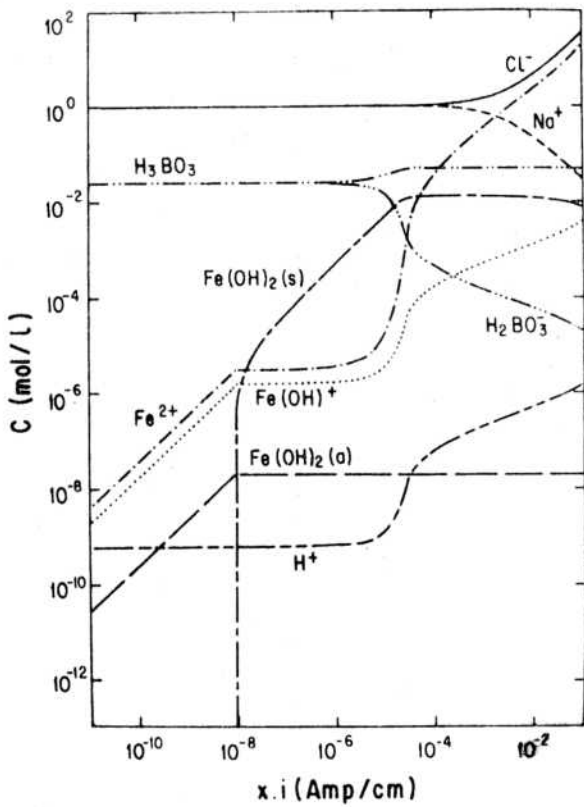
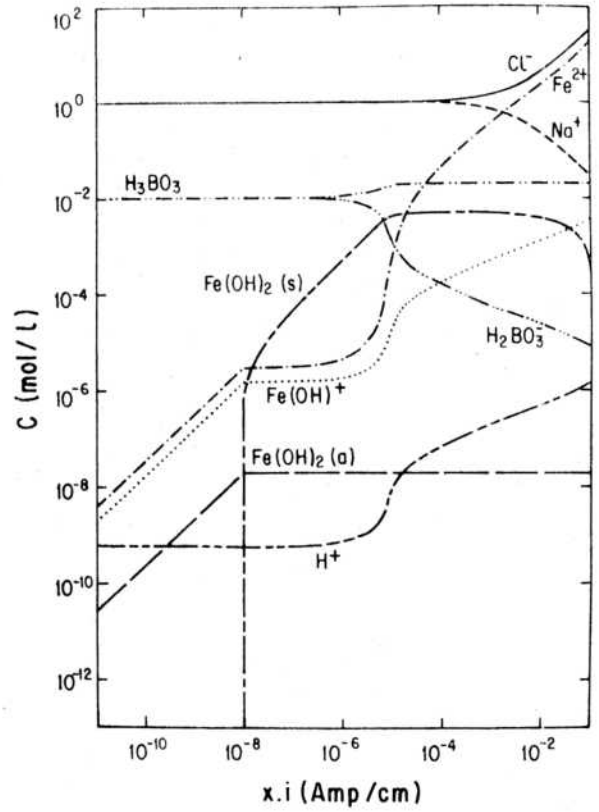


Fig-63: Perfiles de concentraciones de las especies químicas en función del producto de la profundidad x por la densidad de corriente i en una picadura unidireccional de Fe en solución de NaCl 1 M, con tampón borato 5×10^{-2} M, a pH = 9,2 y T = 25° C.

Fig-64: Perfiles de concentraciones de las especies químicas en función del producto de la profundidad x por la densidad de corriente i en una picadura unidireccional de Fe en solución de NaCl 1 M, con tampón borato 1×10^{-1} M, a pH = 9,2 y T = 25° C.

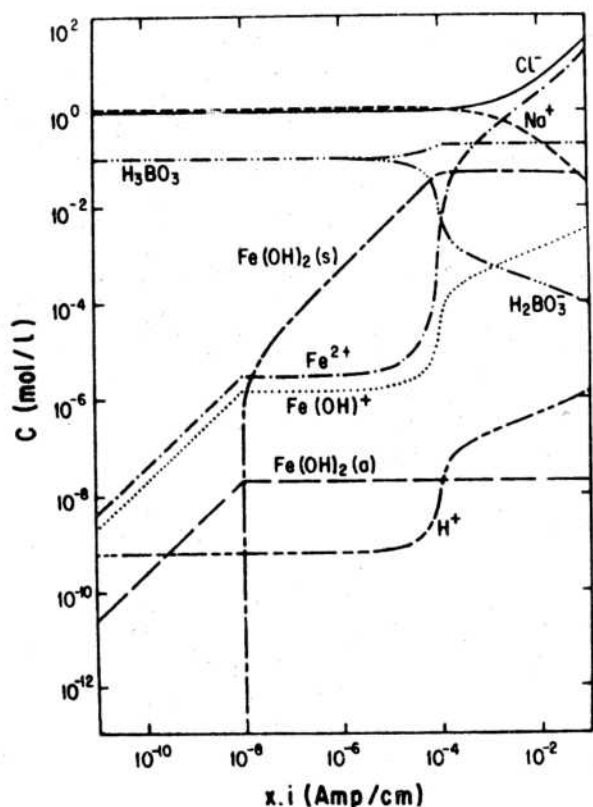
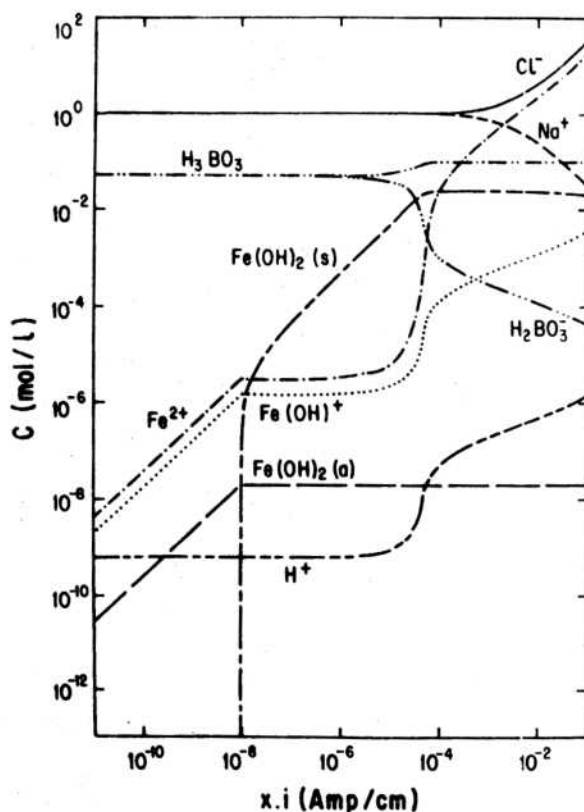


Fig-65: Perfiles de concentraciones de las especies químicas en función del producto de la profundidad x por la densidad de corriente i en una picadura unidireccional de Fe en solución de NaCl 1 M, con tampón borato 2×10^{-1} M, a pH = 9,2 y T = 25° C.

de $(x.i)_2$ son mucho mayores. Para concentraciones más grandes de borato total los $(x.i)_2$ caen fuera del rango de $x.i$ utilizado para los cálculos.

En cuanto al efecto de la concentración de borato, comparando entre sí las figuras 48 y 49, 54 y 55, y 60 y 61 puede observarse que un incremento en la misma de 2×10^{-3} M a 1×10^{-2} M produce un aumento de más de un orden de magnitud en $(x.i)_2$ para todas las concentraciones de NaCl consideradas.

Asimismo, comparando los sistemas correspondientes a una misma concentración de Cl^- , por ejemplo figuras 48 a 53, puede observarse el efecto inhibitor del tampón borato. Una mayor concentración del mismo empuja el punto donde comienza a aumentar la acidificación a valores más altos de $x.i$. Algo parecido sucede con las curvas correspondientes a las especies solubles Fe^{2+} y $Fe(OH)^+$, retardándose su incremento hacia $x.i$ mayores. Teniendo en cuenta que los $x.i$ críticos quedan determinados por el punto a partir del cual comienzan a prevalecer las especies solubles sobre la especie sólida, puede verse que el aumento en la concentración de borato determina $x.i$ críticos más grandes. Es decir que para iguales caminos de transporte, se requerirían corrientes (o potenciales) más grandes para alcanzar dichas situaciones. Lo dicho puede ser mejor visualizado en la figura 66 donde se reunieron en un mismo gráfico las curvas de las concentraciones de Fe^{2+} y H^+ correspondientes a las distintas concentraciones de borato consideradas para la concentración de NaCl igual a 2×10^{-1} M. Sobre las curvas del ión Fe^{2+} se han marcado los puntos de intersección con las curvas de la especie sólida $Fe(OH)_2$ y que por convención determinarían los $x.i$ críticos.

Los puntos en los cuales comienzan a crecer las curvas de $[Fe^{2+}]$ y $[H^+]$, y las partes ascendentes de las mismas hasta alcanzar el $x.i$ crítico, prácticamente no se ven alteradas para concentraciones mayores de Cl^- (las curvas de Fig-66 son aproximadamente iguales a las obtenidas con NaCl = 1 M), pero si son alteradas aunque levemente para concentraciones menores de

Fig-66: Perfiles de concentraciones de las especies Fe^{2+} y H^+ en función del producto $x.i$ en una picadura unidireccional de Fe en soluciones de $\text{NaCl } 2 \times 10^{-1} \text{ M}$ con tampón borato: a) $2 \times 10^{-3} \text{ M}$, b) $1 \times 10^{-2} \text{ M}$, c) $2 \times 10^{-2} \text{ M}$, d) $5 \times 10^{-2} \text{ M}$, e) $1 \times 10^{-1} \text{ M}$, f) $2 \times 10^{-1} \text{ M}$; y $\text{NaCl } 2 \times 10^{-2} \text{ M}$ con tampón borato: a') $2 \times 10^{-3} \text{ M}$, f') $2 \times 10^{-1} \text{ M}$. $\text{pH} = 9,2$; $T = 25^\circ \text{ C}$. ●) Intersección con la curva de la especie $\text{Fe}(\text{OH})_2 (\text{s})$.

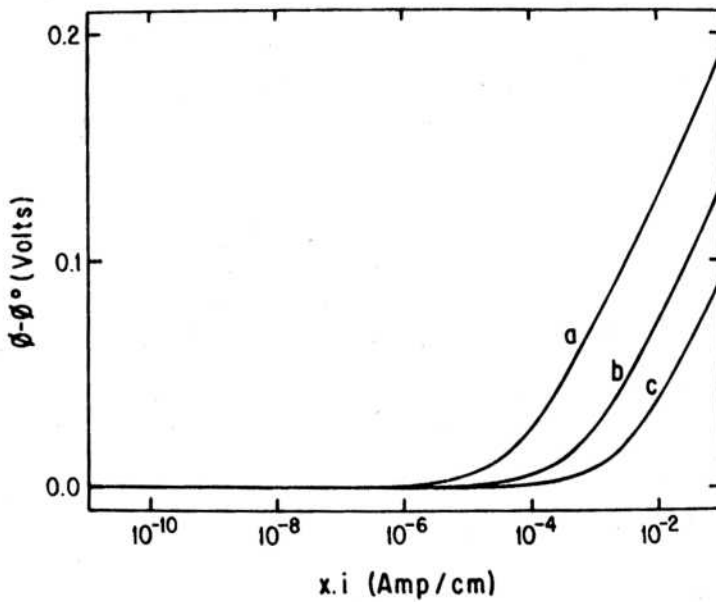
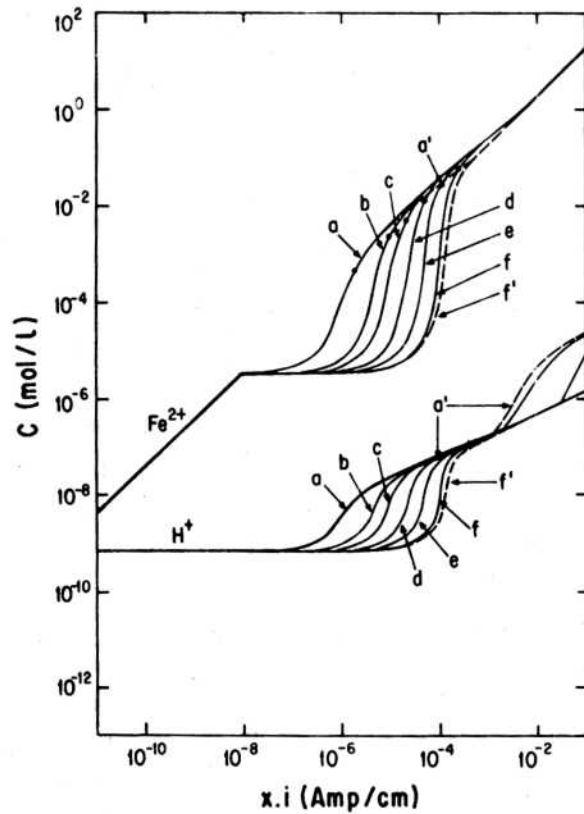


Fig-67: Diferencia de potencial en función del producto $x.i$ en una picadura unidireccional de Fe en soluciones con tampón borato $2 \times 10^{-3} \text{ M}$ y NaCl en las siguientes concentraciones: a) $2 \times 10^{-2} \text{ M}$, b) $2 \times 10^{-1} \text{ M}$ y c) 1 M ; $\text{pH} = 9,2$; $T = 25^\circ \text{ C}$.

Cl^- , notándose un corrimiento de las partes ascendentes de las curvas hacia valores de $x.i$ más grandes. Este fenómeno puede apreciarse en la misma Fig-66 donde también se incluyeron las concentraciones de Fe^{2+} y H^+ para las soluciones de NaCl 2×10^{-2} M con los valores extremos de concentración de tampón borato: 2×10^{-3} M y 2×10^{-1} M. El efecto de la concentración de Cl^- sobre las curvas es mayor cuanto más grande es la concentración de borato total.

Otro efecto importante, sobre la forma de los diagramas, de la concentración del anión agresivo (Cl^-) en el seno de la solución está relacionado con el transporte por migración de aniones hacia el fondo de la cavidad para mantener la electroneutralidad. Este fenómeno se manifiesta, a partir de cierto valor de $x.i$, por un incremento paulatino en la concentración de cloruro y una disminución de la concentración del ión Na^+ hacia el fondo de la cavidad, al mismo tiempo que crece la diferencia de potencial con respecto a la boca de la misma.

El valor de $x.i$ mencionado depende de la concentración de la sal del anión agresivo de ácido fuerte (NaCl en el caso que nos ocupa) y en menor medida de la concentración de otros aniones de ácidos débiles presentes en la solución, como ser el ión borato. Comparando las figuras correspondientes a sistemas con la misma concentración de borato total puede observarse que cuanto más grande es la concentración de NaCl , mayor es el valor de $x.i$ en que comienza a aumentar la concentración de Cl^- y disminuir la de Na^+ . Lo mismo ocurre con la diferencia de potencial que comienza a crecer simultáneamente. Esto puede observarse en la figura 67 donde se graficaron las diferencias de potenciales en función del producto $x.i$ para los distintos valores de concentración de NaCl en el seno de la solución y el mismo valor de concentración de borato total, igual a 2×10^{-3} M.

Como se insinuó más arriba, el efecto de la migración del anión H_2BO_3^- es mucho menor. Para concentraciones altas de NaCl (2×10^{-1} M y 1 M) pasa desapercibido, es decir que las curvas

para las distintas concentraciones de tampón son iguales a las graficadas en la figura 67. En cambio para la concentración más baja ($\text{NaCl} = 2 \times 10^{-2} \text{ M}$) sí se notó la contribución del anión borato para mantener la electroneutralidad de la solución. Este hecho se presenta solamente para las concentraciones más grandes de tampón borato, a partir de $5 \times 10^{-2} \text{ M}$ ($2,5 \times 10^{-2} \text{ M}$ de H_2BO_3^-) y se manifiesta como un retardo hacia x.i mayores del crecimiento de la diferencia de potencial con x.i (Fig-68). Además, como puede observarse, este efecto se mantiene para un reducido rango de valores de x.i puesto que para x.i más grandes el anión borato se encuentra prácticamente exhausto y su contribución se hace despreciable comparada con la del cloruro.

2.3.1.3 Condiciones críticas para la ruptura de la pasividad.

Para determinar los x.i críticos se procedió en forma similar al caso del cinc. Sobre las gráficas de los porcentajes de las especies conteniendo metal se determinaron los puntos de intersección de la curva correspondiente a la especie sólida $\text{Fe}(\text{OH})_2 (\text{s})$ con la especie soluble Fe^{2+} . Estos puntos marcan aproximadamente los valores de x.i a partir de los cuales las concentraciones de las especies disueltas prevalecen sobre la especie sólida, es decir que para ese punto representan aproximadamente el cincuenta por ciento de los productos de corrosión (debe tenerse en cuenta que las contribuciones de las especies solubles $\text{Fe}(\text{OH})^+$ y $\text{Fe}(\text{OH})_2 (\text{a})$ son despreciables en comparación con la de Fe^{2+} para ese rango de x.i).

Los valores de los x.i críticos obtenidos, se muestran en la tabla VI donde también se indican las concentraciones de las principales especies, el pH y la diferencia de potencial, correspondientes.

En la figura 69 se graficaron los valores de los x.i críticos y la diferencias de potenciales ($\phi - \phi^0$) correspondientes para las distintas concentraciones de NaCl , en función de la concentración de borato (NaH_2BO_3) en el seno de la solución. En

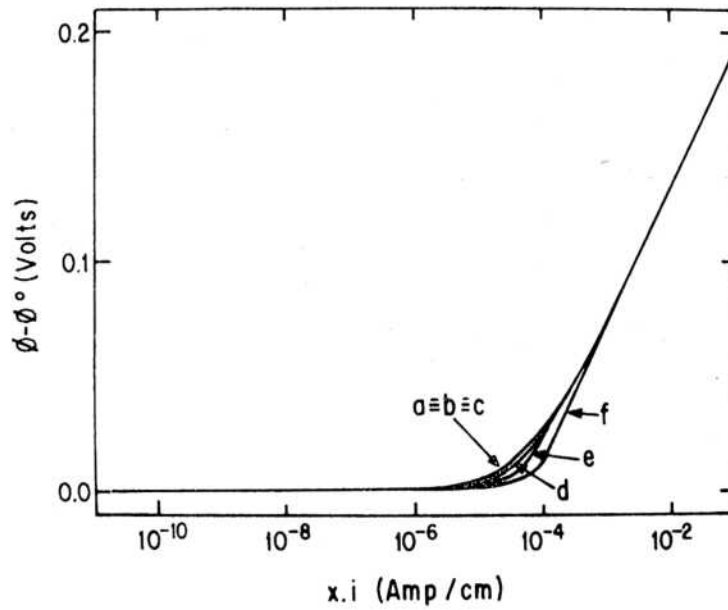


Fig-68: Diferencia de potencial en función del producto $x.i$ en una picadura unidireccional de Fe en soluciones de NaCl 2×10^{-2} M y tampón borato en las siguientes concentraciones: a) 2×10^{-3} M, b) 1×10^{-2} M, c) 2×10^{-2} M, d) 5×10^{-2} M, e) 1×10^{-1} M y f) 2×10^{-1} M; pH = 9,2; T = 25° C.

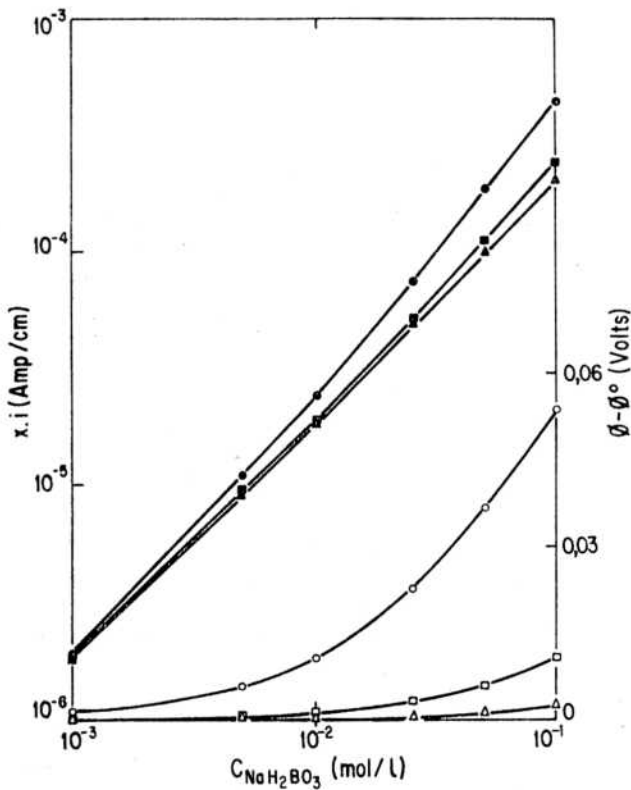


Fig-69: Valores de los $x.i$ críticos y diferencias de potenciales correspondientes, en función de la concentración de borato (NaH_2BO_3) en el seno de la solución, para el Fe en soluciones de NaCl y tampón borato a pH = 9,2 y T = 25° C. $x.i$ críticos: ●) 2×10^{-2} M NaCl, ■) 2×10^{-1} M NaCl y ▲) 1 M NaCl. Diferencias de potenciales: ○) 2×10^{-2} M NaCl, □) 2×10^{-1} M NaCl y △) 1 M NaCl.

dicha figura puede observarse que para las distintas concentraciones de NaCl utilizadas existe una relación aproximadamente lineal entre el logaritmo del x.i crítico y el logaritmo de la concentración de borato, aunque habría una ligera desviación o cambio de pendiente para las concentraciones más altas de borato. Esta desviación es más notoria cuanto menor es la concentración de NaCl.

También se observa que para concentraciones iguales de borato existe una dependencia del x.i crítico con la concentración de NaCl. A menor concentración de NaCl mayor el x.i crítico. Como fue previsto al analizar los perfiles de concentraciones de las especies Fe^{2+} y H^+ (Fig-66), este efecto del cloruro sobre el x.i crítico tendería a hacerse despreciable para altas concentraciones de NaCl o bajas concentraciones de NaH_2BO_3 .

En cuanto a la diferencia de potencial, como en el caso del cinc, se observa que un aumento en la concentración de borato empuja el x.i crítico a valores en los cuales la contribución de $(\phi - \phi^0)$ al potencial de picado (ec. [142]) es mayor. Al reducirse la concentración de NaCl disminuye la conductividad de la solución y el efecto es más notable. Comparando los valores de $\Delta\phi$ en Fe con los obtenidos para el Zn en las mismas soluciones de NaCl 2×10^{-2} M (tablas II y VI) se observa que no hay variaciones apreciables, es decir que los distintos valores de las constantes de hidrólisis no tienen mayor influencia sobre dicho parámetro.

Por otro lado los pH correspondientes a los x.i críticos, para una concentración de NaCl de 2×10^{-2} M, son aproximadamente media unidad más altos para el Fe que para el Zn (tablas II y VI).

El efecto del tampón es similar al encontrado en el caso del cinc, produciéndose una reducción aproximada del pH de una unidad al pasarse de la menor concentración de tampón (2×10^{-3} M) a la mayor (2×10^{-1} M). El efecto de la concentración de Cl^- sobre este parámetro crítico es muy pequeño como puede verse en la tabla VI.

TABLA VI. PARAMETROS CRITICOS EN PICADURAS DE HIERRO EN EL PUNTO DE RUPTURA DE LA PASIVIDAD.

Sistemas : Fe en NaCl y tampón borato.

Concentraciones en [moles/litro].

| SISTEMAS | | | | x . i crítico [Amp/cm] | CONCENTRACIONES, pH y ΔV EN EL x . i CRITICO | | | | | | |
|----------|--------------------|--------------------|-----|------------------------------|--|------------------------|-----------------------------------|--|------|-----------------------|--|
| Nº | [NaCl] | borato total | pH | | [Fe ²⁺] | [Cl ⁻] | [H ₃ BO ₃] | [H ₂ BO ₃ ⁻] | pH | $\Delta \phi$ [mV] | |
| 1 | 2x10 ⁻² | 2x10 ⁻³ | 9,2 | 1,91x10 ⁻⁶ | 4,873x10 ⁻⁴ | 2,091x10 ⁻² | 1,858x10 ⁻³ | 1,581x10 ⁻⁴ | 8,11 | 1,15 | |
| 2 | 2x10 ⁻² | 1x10 ⁻² | 9,2 | 1,08x10 ⁻⁵ | 2,616x10 ⁻³ | 2,498x10 ⁻² | 9,954x10 ⁻³ | 3,560x10 ⁻⁴ | 7,75 | 5,68 | |
| 3 | 2x10 ⁻² | 2x10 ⁻² | 9,2 | 2,41x10 ⁻⁵ | 5,551x10 ⁻³ | 3,045x10 ⁻² | 2,062x10 ⁻² | 5,083x10 ⁻⁴ | 7,58 | 10,74 | |
| 4 | 2x10 ⁻² | 5x10 ⁻² | 9,2 | 7,35x10 ⁻⁵ | 1,520x10 ⁻² | 4,836x10 ⁻² | 5,478x10 ⁻² | 7,924x10 ⁻⁴ | 7,36 | 22,66 | |
| 5 | 2x10 ⁻² | 1x10 ⁻¹ | 9,2 | 1,84x10 ⁻⁴ | 3,389x10 ⁻² | 8,409x10 ⁻² | 1,155x10 ⁻¹ | 1,168x10 ⁻³ | 7,19 | 36,45 | |
| 6 | 2x10 ⁻² | 2x10 ⁻¹ | 9,2 | 4,40x10 ⁻⁴ | 7,356x10 ⁻² | 1,608x10 ⁻¹ | 2,441x10 ⁻¹ | 1,614x10 ⁻³ | 7,02 | 53,40 | |
| 7 | 2x10 ⁻¹ | 2x10 ⁻³ | 9,2 | 1,85x10 ⁻⁶ | 4,881x10 ⁻⁴ | 2,009x10 ⁻¹ | 1,840x10 ⁻³ | 1,618x10 ⁻⁴ | 8,11 | 0,12 | |
| 8 | 2x10 ⁻¹ | 1x10 ⁻² | 9,2 | 9,51x10 ⁻⁶ | 2,480x10 ⁻³ | 2,048x10 ⁻¹ | 9,687x10 ⁻³ | 3,471x10 ⁻⁴ | 7,75 | 0,61 | |
| 9 | 2x10 ⁻¹ | 2x10 ⁻² | 9,2 | 1,96x10 ⁻⁵ | 5,116x10 ⁻³ | 2,099x10 ⁻¹ | 1,962x10 ⁻² | 5,117x10 ⁻⁴ | 7,60 | 1,24 | |
| 10 | 2x10 ⁻¹ | 5x10 ⁻² | 9,2 | 5,16x10 ⁻⁵ | 1,322x10 ⁻² | 2,254x10 ⁻¹ | 5,002x10 ⁻² | 7,777x10 ⁻⁴ | 7,39 | 3,07 | |
| 11 | 2x10 ⁻¹ | 1x10 ⁻¹ | 9,2 | 1,12x10 ⁻⁴ | 2,773x10 ⁻² | 2,528x10 ⁻¹ | 1,018x10 ⁻¹ | 1,135x10 ⁻³ | 7,24 | 5,98 | |
| 12 | 2x10 ⁻¹ | 2x10 ⁻¹ | 9,2 | 2,44x10 ⁻⁴ | 5,703x10 ⁻² | 3,082x10 ⁻¹ | 2,091x10 ⁻¹ | 1,614x10 ⁻³ | 7,08 | 11,05 | |
| 13 | 1,0 | 2x10 ⁻³ | 9,2 | 1,82x10 ⁻⁶ | 4,775x10 ⁻⁴ | 1,001 | 1,835x10 ⁻³ | 1,656x10 ⁻⁴ | 8,12 | 0,023 | |
| 14 | 1,0 | 1x10 ⁻² | 9,2 | 9,27x10 ⁻⁶ | 2,405x10 ⁻³ | 1,005 | 9,656x10 ⁻³ | 3,511x10 ⁻⁴ | 7,76 | 0,12 | |
| 15 | 1,0 | 2x10 ⁻² | 9,2 | 1,93x10 ⁻⁵ | 5,143x10 ⁻³ | 1,010 | 1,950x10 ⁻² | 5,235x10 ⁻⁴ | 7,60 | 0,25 | |
| 16 | 1,0 | 5x10 ⁻² | 9,2 | 4,87x10 ⁻⁵ | 1,277x10 ⁻² | 1,025 | 4,938x10 ⁻² | 7,840x10 ⁻⁴ | 7,40 | 0,63 | |
| 17 | 1,0 | 1x10 ⁻¹ | 9,2 | 9,89x10 ⁻⁵ | 2,567x10 ⁻² | 1,050 | 9,954x10 ⁻² | 1,107x10 ⁻³ | 7,24 | 1,25 | |
| 18 | 1,0 | 2x10 ⁻¹ | 9,2 | 2,05x10 ⁻⁴ | 5,276x10 ⁻² | 1,102 | 2,009x10 ⁻¹ | 1,571x10 ⁻³ | 7,09 | 2,50 | |

2.3.2 FE EN SOLUCIONES DE Na_2SO_4 CON TAMPON BORATO.:

2.3.2.1 Antecedentes.

Al igual que en el caso del cloruro, muchos investigadores (207,218-229) han sido los que se han dedicado al estudio de la influencia del sulfato (con o sin otros agregados) sobre la corrosión del hierro.

Entre ellos Freiman y Kolotyrkin (218) encontraron que en soluciones neutras de Na_2SO_4 se observaban dos transiciones activo-pasivo (dos potenciales de pasivación) en la curva de polarización del Fe. El primero de estos potenciales era dependiente del contenido de Na_2SO_4 y de un número de otras sales en la solución; y como fue establecido por Nagajama y Cohen (230) el mismo era corrido hacia potenciales más negativos con el aumento del pH. Luego de esta pasivación el Fe era activado por los iones $\text{SO}_4^{=}$ (picado). Sin embargo continuando con el aumento del potencial se llegaba a un segundo potencial de pasivación. Ellos mostraron que este segundo potencial de transición activo-pasivo era independiente del pH en el rango 2-12, en soluciones 0,5 M de Na_2SO_4 con o sin tampón.

Más tarde Vetter y Strehblow (205) mostraron que la segunda transición era debida a la inestabilización del proceso de picado e identificaron la misma con el potencial de inhibición descrito por Schwenk (197). Ellos reportaron $E_i = + 480$ mV(enh) en 0,5 M Na_2SO_4 a pH 4,6; 8,0 y 9,3 con tampón ftalato o borato.

Gibbs y Cohen (219) trabajando con soluciones de Na_2SO_4 0,15 N a pH = 8,4 observaron la influencia del estado inicial de oxidación de la superficie en aire, y del tiempo de polarización sobre la forma de la curva de polarización. Con electrodos catódicamente reducidos no obtenían la repasivación a potenciales altos, en cambio si la obtenían con especímenes prepasivados y picados. Para probetas completamente reducidas catódicamente, en

solución con tampón borato a pH = 8,4 encontraron un potencial de picado igual a -385 mV(enh). A potenciales más altos las picaduras eran tan numerosos que asemejaban un ataque generalizado.

Geana y colaboradores (221,222) y Dobson y colaboradores (226) estudiaron el comportamiento electroquímico del Fe en Na_2SO_4 , a distintas concentraciones y temperaturas, por medio de voltametría cíclica. Como otros autores encontraron que los resultados dependían del pretratamiento de polarización y del estado de activación de la superficie de las probetas, como así también de la velocidad de polarización.

Smialowska y Mrowczyński (223) analizaron, por medio de elipsometría, las propiedades ópticas y las cinéticas de crecimiento de los filmes formados sobre Fe en soluciones deaireadas de Na_2SO_4 0,05 M a pH entre 6 y 12, al potencial de circuito abierto y en el rango de potenciales de polarización anódicos. Ellos encontraron que dependiendo del potencial de electrodo y del pH de la solución se formaban diversas películas. La naturaleza de los filmes tenía un marcado efecto sobre el comportamiento anódico del Fe. Los cambios de pH en el rango 6 a 10 no afectaban los procesos anódicos que ocurrían sobre el hierro en soluciones de Na_2SO_4 . Además, al igual que Gibbs y Cohen (219), encontraron que las condiciones iniciales de oxidación tienen una gran influencia sobre la forma de la curva de polarización.

Los mismos autores (224) y separadamente Szauer y Brandt (228) estudiaron las propiedades inhibitorias de distintos compuestos orgánicos sobre la corrosión anódica del Fe en soluciones de sulfato de sodio.

Asimismo Smialowska (227) examinó la nucleación y propagación de picaduras en Na_2SO_4 0,5 M a pH = 7. El rango de potenciales donde observó picado fue de -50 mV a +475mV(enh). Una prolongada polarización en esta región de potenciales producía la integración de las picaduras y corrosión generalizada. A más altos potenciales se obtenía la pasivación.

Por otro lado Kodama (225), trabajando con Na_2SO_4 sobre el rango de concentraciones de 10^{-4} M a 10^{-1} M en soluciones con tampón borato a $\text{pH} = 8,45$; encontró que los potenciales de picado se tornan menos nobles y las corrientes más altas con el incremento de la concentración de sulfato.

Finalmente Keitelman y Galvele (229) estudiaron el comportamiento anódico del Fe de alta pureza en solución de Na_2SO_4 0,5 M. Ellos realizaron experiencias en soluciones ácidas y alcalinas ($\text{pH} = 2,7$, 9 y 10 sin tampón y $\text{pH} = 9,2$ con tampón borato). Las curvas de polarización anódica y experiencias raspando mecánicamente la superficie de las probetas mostraron potenciales de picado en Na_2SO_4 0,5 M a $\text{pH} = 9$ y 10. Los valores obtenidos fueron cercanos al potencial de corrosión en solución ácida de Na_2SO_4 0,5 M ($\text{pH} = 2,7$). A su vez, el potencial de picado en solución con tampón borato fue 50 mV más alto que en la solución sin tampón.

Por otro lado el potencial de inhibición medido en solución de $\text{pH} = 10$ fue muy cercano al potencial de pasivación encontrado en la misma solución ácida anterior.

Todos estos hechos pueden ser explicados por el mecanismo de acidificación localizada. De acuerdo al mismo, el potencial de picado es el mínimo potencial al cual una solución acidificada puede ser producida y mantenida en contacto con el metal en disolución en el fondo de la cavidad. En forma similar, el potencial de inhibición es el potencial de electrodo al cual el metal se vuelve pasivo en la solución más ácida del interior de la picadura.

En el presente trabajo, teniendo en cuenta las consideraciones del mecanismo de acidificación localizada, se procedió a calcular las condiciones críticas (x.i, concentraciones y diferencia de potencial) bajo las cuales se estabilizaría la propagación de las picaduras en Fe sumergido en soluciones de Na_2SO_4 $2,5 \times 10^{-2}$ M con distintas concentraciones de tampón borato a $\text{pH} = 9,2$.

Para las concentraciones de borato los valores elegidos fueron los mismos que los utilizados en el caso del Fe en NaCl. Asimismo el valor de concentración de Na_2SO_4 fue aproximadamente similar a la menor de NaCl en el caso anterior para ver la diferencia entre los dos tipos de aniones agresivos para soluciones en las cuales es importante el efecto de la migración.

2.3.2.2 Perfiles de concentraciones y potencial.

Para calcular los perfiles de concentraciones y potencial en el interior de picaduras de Fe en sulfato con tampón borato se consideraron las mismas reacciones que en el caso del cloruro (ecuaciones [10] a [15]) con excepción de la reacción [15] que fue reemplazada por la siguiente:



La especie S_8 pasa a ser aquí el anión $\text{SO}^{=2}$ que posee dos cargas elementales en lugar de una. Para tener en cuenta este hecho deben realizarse ligeras modificaciones a las ecuaciones obtenidas en aquel caso, para adecuarlas al presente. Efectuando los desarrollos correspondientes se llega a que dichas modificaciones consisten, para el dominio de todas las especies solubles (ec. [65] a [75]), en el reemplazo de las ecuaciones [70] y [75] por las dos dadas continuación:

$$C_8 = C_8^0 \exp - \frac{nF}{RT} (\phi^0 - \phi) \quad [156]$$

$$2C_1 + C_3 + C_5 - C_6 + C_7 - nC_8 - C_{10} = 0 \quad [157]$$

donde n es el número de cargas elementales del anión agresivo; para el caso en cuestión ($S_8 = \text{SO}^{=2}$), $n = 2$.

Luego, para adimensionalizar el sistema, se procede como antes resultando las ecuaciones [83] y [88] reemplazadas por:

$$Q - Q^0 \exp -n(\psi^0 - \psi) \quad [158]$$

$$2A + cC + eE - fF + pP - nqQ - sS = 0 \quad [159]$$

En las ecuaciones [128] a [138], correspondientes al dominio de la especie sólida $x_1 < x < x_2$ (fig-5), también deben efectuarse los reemplazos análogos de las ecuaciones [133] y [138] para considerar la carga del anión agresivo. Las nuevas ecuaciones serán iguales a las [158] y [159] pero con los valores de contorno Q^1 y ψ^1 correspondientes al punto x_1 de la figura 5.

Sobre los nuevos sistemas de ecuaciones obtenidos, el tratamiento para obtener las soluciones es igual al empleado en el caso anterior.

Los valores de los coeficientes de difusión, de las constantes de equilibrio de las reacciones de hidrólisis y de las concentraciones de las especies conteniendo metal en el seno de la solución también fueron iguales a los utilizados en el caso del Fe en cloruro.

Para el cálculo nuevamente se asumió $i = 1 \text{ Amp/cm}^2$, $l = 1 \text{ cm}$ y las tolerancias se fijaron mediante la ecuación [154].

En las figuras 70 a 75 se muestran los diagramas de concentraciones de las distintas especies en el interior de la picadura en función del producto $x.i$ para los sistemas considerados.

Al igual que en el caso del Fe en NaCl, en Na_2SO_4 la especie sólida $\text{Fe}(\text{OH})_2$ (s) se hace termodinámicamente estable aproximadamente a partir de $x.i \cong 9,2 \times 10^{-9} \text{ Amp/cm}$ (x_1 de Fig-27) valor éste que no es afectado prácticamente por la concentración de tampón.

El punto $(x.i)_2$ (x_2 de Fig-27) que determina el límite superior del rango de estabilidad de la especie sólida pasa de $1,9 \times 10^{-3}$ a $3,6 \times 10^{-2} \text{ Amp/cm}$ al aumentar la concentración

Fig-70: Perfiles de concentraciones de las especies químicas en función del producto de la profundidad x por la densidad de corriente i en una picadura unidireccional de Fe en solución de Na_2SO_4 $2,5 \times 10^{-2}$ M, con tampón borato 2×10^{-3} M, a $\text{pH} = 9,2$ y $T = 25^\circ \text{C}$.

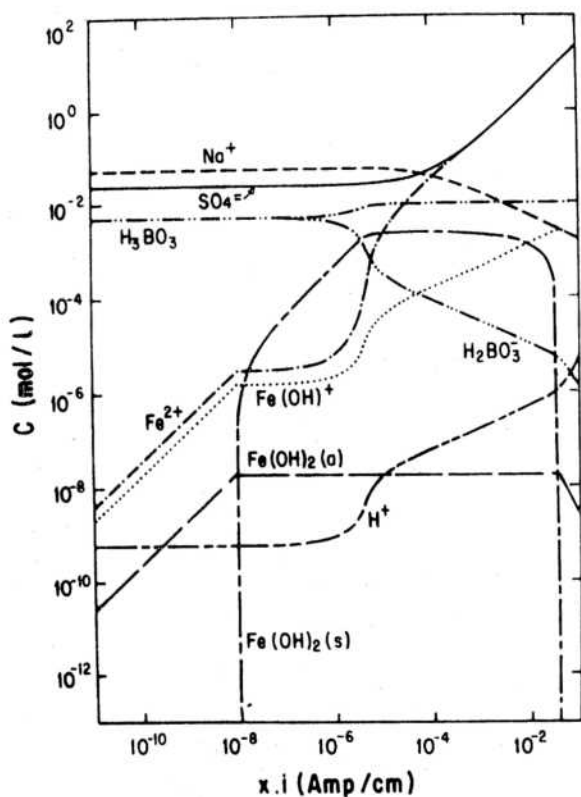
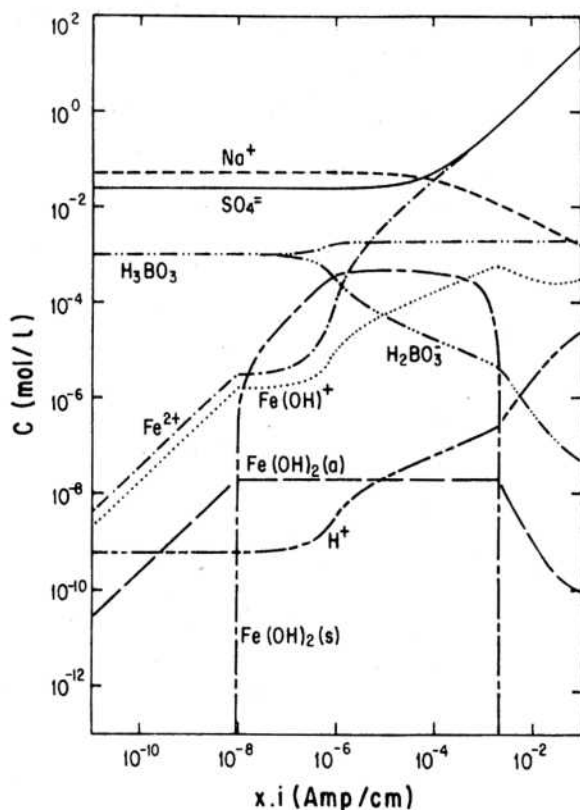


Fig-71: Perfiles de concentraciones de las especies químicas en función del producto de la profundidad x por la densidad de corriente i en una picadura unidireccional de Fe en solución de Na_2SO_4 $2,5 \times 10^{-2}$ M, con tampón borato 1×10^{-2} M, a $\text{pH} = 9,2$ y $T = 25^\circ \text{C}$.

Fig-72: Perfiles de concentraciones de las especies químicas en función del producto de la profundidad x por la densidad de corriente i en una picadura unidireccional de Fe en solución de Na_2SO_4 $2,5 \times 10^{-2}$ M, con tampón borato 2×10^{-2} M, a pH = 9,2 y $T = 25^\circ \text{C}$.

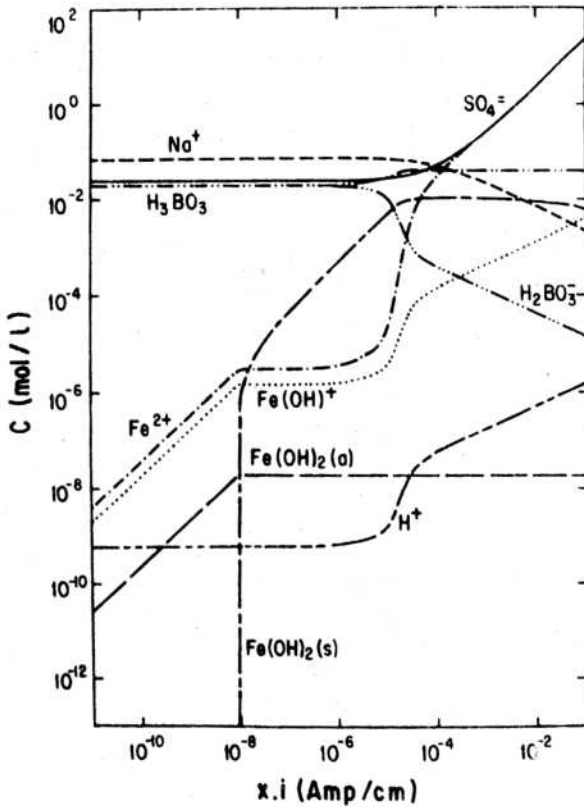
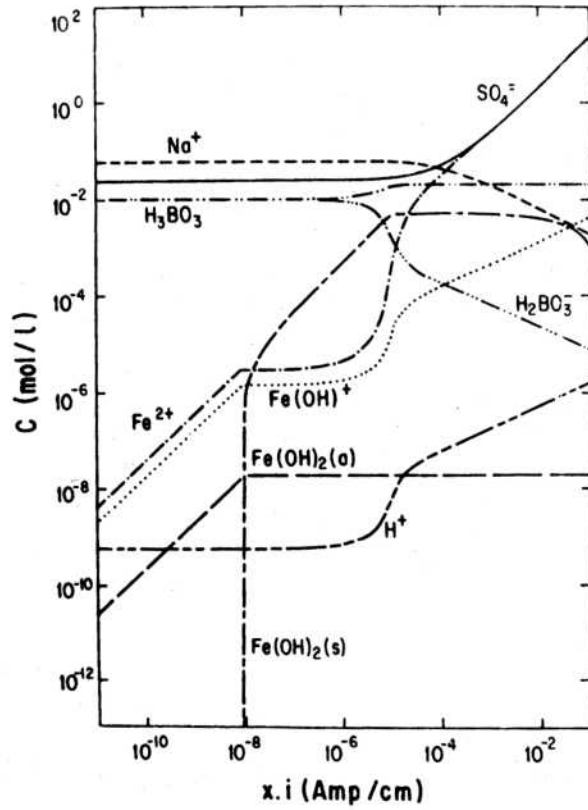


Fig-73: Perfiles de concentraciones de las especies químicas en función del producto de la profundidad x por la densidad de corriente i en una picadura unidireccional de Fe en solución de Na_2SO_4 $2,5 \times 10^{-2}$ M, con tampón borato 4×10^{-2} M, a pH = 9,2 y $T = 25^\circ \text{C}$.

Fig-74: Perfiles de concentraciones de las especies químicas en función del producto de la profundidad x por la densidad de corriente i en una picadura unidireccional. Fe en solución de Na_2SO_4 $2,5 \times 10^{-2}$ M, con tampón borato 1×10^{-1} M, a $\text{pH} = 9,2$ y $T = 25^\circ \text{C}$.

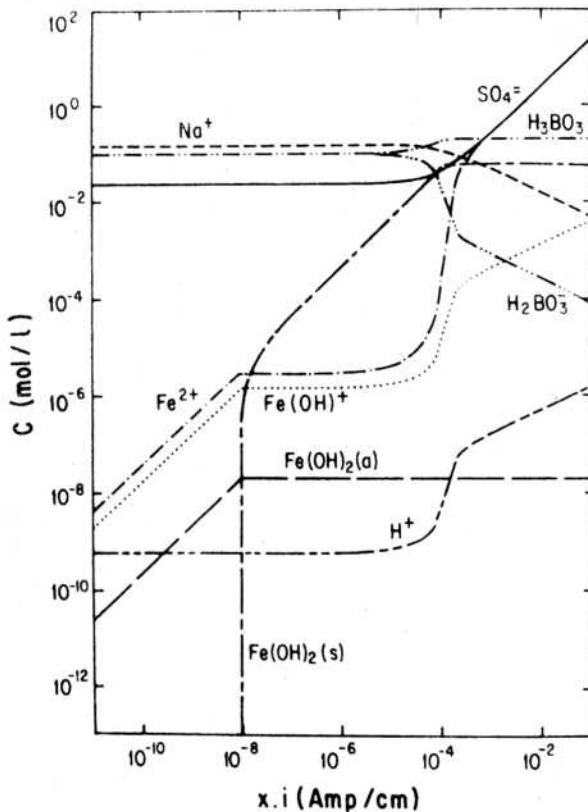
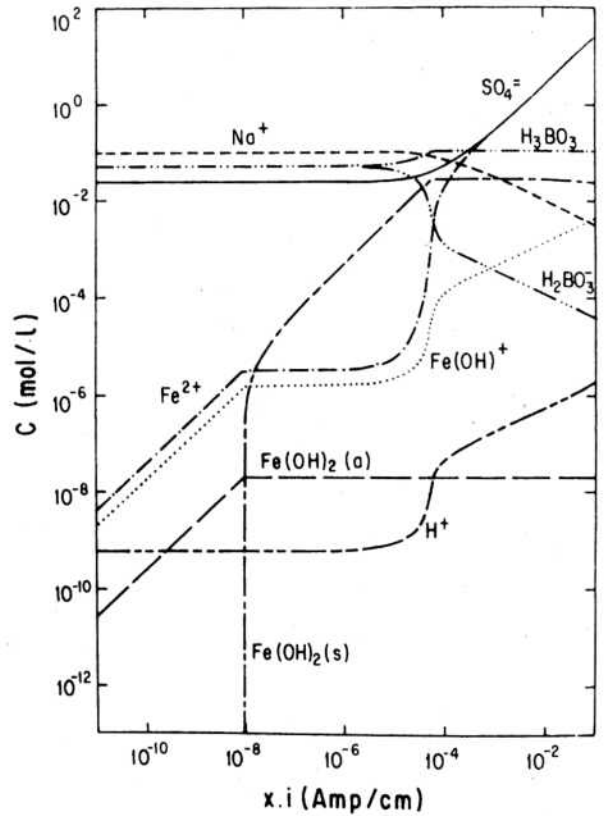


Fig-75: Perfiles de concentraciones de las especies químicas en función del producto de la profundidad x por la densidad de corriente i en una picadura unidireccional de Fe en solución de Na_2SO_4 $2,5 \times 10^{-2}$ M, con tampón borato 2×10^{-1} M, a $\text{pH} = 9,2$ y $T = 25^\circ \text{C}$.

de borato de 2×10^{-3} a 1×10^{-2} M (Fig-70 y 71). Estos valores son del mismo orden de magnitud de los encontrados en NaCl para las mismas concentraciones de tampón borato aunque resultarían ligeramente más grandes con Na_2SO_4 para igual molaridad (y aún para igual normalidad) de anión agresivo en el seno de la solución. Para mayores concentraciones de tampón el $(x.i)_2$ cae fuera de rango de x.i utilizados para los cálculos (Fig-72 a 75).

En cuanto a su forma en general los diagramas del Fe en Na_2SO_4 son similares a los obtenidos en NaCl, pero aparecen algunas diferencias entre sus curvas. Para analizar estas diferencias se pueden confrontar los diagramas obtenidos con Na_2SO_4 $2,5 \times 10^{-2}$ M con los obtenidos en NaCl a la concentración parecida de 2×10^{-2} M. Por ejemplo comparando las figuras 48 y 70 correspondientes a la concentración de borato total igual a 2×10^{-3} M puede verse que la forma y los valores de las curvas correspondientes a los dos tipos de aniones (Cl^- y SO_4^{2-}) son bastante parecidos aunque se nota que la acumulación de aniones en el fondo de la cavidad para x.i grandes ($x.i \gg 10^{-4}$ Amp/cm) es ligeramente menor en el caso del sulfato, aún cuando su concentración en el seno de la solución es algo mayor que la del Cl^- . Esto se debe especialmente a que los iones SO_4^{2-} contribuyen con el doble de cargas que los iones Cl^- para mantener la electroneutralidad. Esta mayor disponibilidad de cargas negativas en el caso del sulfato hacen que a partir del x.i en que comienzan a notarse los efectos de la migración ($x.i$ del orden de 10^{-6} Amp/cm) en general las curvas de las especies cargadas positivamente se van desplazando ligeramente hacia valores de concentraciones más grandes, respecto de las obtenidas en cloruro, mientras que las correspondientes a especies negativas lo hacen hacia concentraciones más bajas. Este efecto debido al diferente número de cargas del anión, que es similar para todas las concentraciones de tampón consideradas, se nota especialmente en la parte descendente de la curva del ión Na^+ cuyo descenso es menos marcado en sulfato.

En la figura 76 se muestra la diferencia de potencial en función del producto $x.i$ para una picadura de Fe en Na_2SO_4 $2,5 \times 10^{-2}$ M y tampón borato 2×10^{-3} M. Comparando con la curva a) de la figura 67 que corresponde al caso con NaCl 2×10^{-2} M e igual concentración de tampón borato (2×10^{-3} M), vemos que con sulfato el incremento de la diferencia de potencial con $x.i$ es mucho menor. Esto se debe en primer lugar a que la concentración en el seno de la solución de Na_2SO_4 es levemente mayor que la de NaCl pero también y principalmente a lo ya dicho que a igual concentración el sulfato contribuye con el doble de cargas a mantener la electroneutralidad. Esto reduce el efecto de la migración.

En cuanto al efecto de la concentración del tampón borato en el seno de la solución sobre la curva de la diferencia de potencial, notado en el caso del Zn (Fig-41) y del Fe (Fig-69) en NaCl a bajas concentraciones (2×10^{-2} M), en el caso del Fe en Na_2SO_4 $2,5 \times 10^{-2}$ M es muy pequeño, por lo cual las curvas correspondientes a los restantes concentraciones de tampón son prácticamente iguales a la de la figura 76. Recién es apreciable un muy pequeño desplazamiento de la parte donde comienza a levantarse la curva, hacia $x.i$ mayores, para las más altas concentraciones de tampón consideradas.

2.3.2.3 Condiciones críticas para la ruptura de la pasividad.

En la tabla VII se muestran los parámetros críticos obtenidos en los sistemas de Fe en Na_2SO_4 y tampón borato estudiados. Comparando los valores de los $x.i$ críticos con los correspondientes a los sistemas con NaCl 2×10^{-2} M (Tabla VI) puede observarse que son ligeramente menores los de sulfato y que la diferencia entre ellos aumenta a medida que crece la concentración de tampón. Esto se debe a la elevación de las curvas de concentración del ión Fe^{2+} , debido al mayor número de cargas del ión sulfato, que hace que las mismas intersecten las curvas de la especie sólida $\text{Fe}(\text{OH})_2$ (s) en $x.i$ menores.

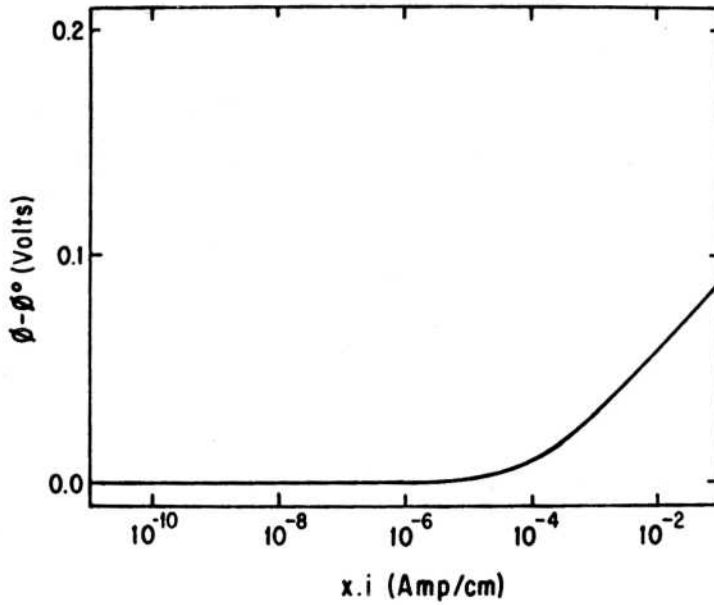


fig-76: Valor de la diferencia de potencial $\Delta\phi$ en función del producto de la profundidad x por la densidad de corriente i en una picadura unidireccional de Fe en solución de Na_2SO_4 $2,5 \times 10^{-2}$ M, con tampón borato 2×10^{-3} M, a $\text{pH} = 9,2$ y $T = 25^\circ \text{C}$.

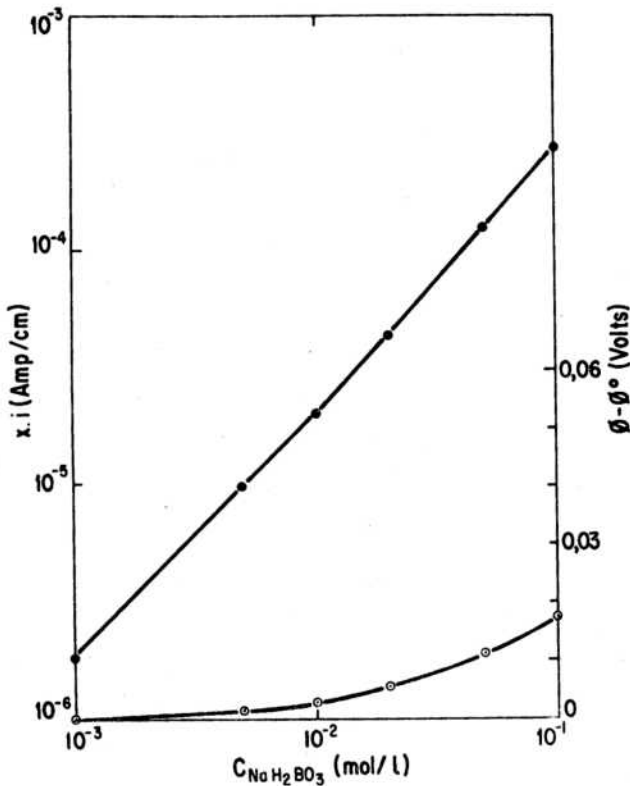


Fig-77: Valores de los $x \cdot i$ críticos y diferencias de potenciales correspondientes, en función de la concentración de borato (NaH_2BO_3) en el seno de la solución para el Fe en solución de Na_2SO_4 $2,5 \times 10^{-2}$ M y tampón borato, a $\text{pH} = 9,2$ y $T = 25^\circ \text{C}$. ●) $x \cdot i$ críticos; ○) diferencias de potenciales ($\phi - \phi^0$).

TABLA VII : PARAMETROS CRITICOS EN PICADURAS DE HIERRO EN EL PUNTO DE RUPTURA DE LA PASIVIDAD

Sistemas : Fe en Na₂SO₄ y tampón borato .

Concentraciones en [moles/litro] .

| Nº | SISTEMAS | | | x. i Crítico [Amp/cm] | CONCENTRACIONES, pH Y ΔV EN EL x. i CRITICO | | | | | |
|----|------------------------------------|--------------------|-----|-----------------------------|---|---------------------------------|-----------------------------------|--|------|---------|
| | [Na ₂ SO ₄] | Borato total | pH | | [Fe ²⁺] | [SO ₄ ⁻] | [H ₃ BO ₃] | [H ₂ BO ₃ ⁻] | pH | ΔV [mV] |
| 1 | 2,5x10 ⁻² | 2x10 ⁻³ | 9,2 | 1,86x10 ⁻⁶ | 4,873x10 ⁻⁴ | 2,561x10 ⁻² | 1,843x10 ⁻³ | 1,613x10 ⁻⁴ | 8,11 | 0,31 |
| 2 | 2,5x10 ⁻² | 1x10 ⁻² | 9,2 | 9,70x10 ⁻⁶ | 2,491x10 ⁻³ | 2,822x10 ⁻² | 9,739x10 ⁻³ | 3,481x10 ⁻⁴ | 7,75 | 1,56 |
| 3 | 2,5x10 ⁻² | 2x10 ⁻² | 9,2 | 2,02x10 ⁻⁵ | 5,115x10 ⁻³ | 3,159x10 ⁻² | 1,984x10 ⁻² | 4,950x10 ⁻⁴ | 7,60 | 3,00 |
| 4 | 2,5x10 ⁻² | 4x10 ⁻² | 9,2 | 4,30x10 ⁻⁵ | 1,065x10 ⁻² | 3,854x10 ⁻² | 4,053x10 ⁻² | 7,061x10 ⁻⁴ | 7,44 | 5,55 |
| 5 | 2,5x10 ⁻² | 1x10 ⁻¹ | 9,2 | 1,25x10 ⁻⁴ | 2,954x10 ⁻² | 6,137x10 ⁻² | 1,051x10 ⁻¹ | 1,172x10 ⁻³ | 7,23 | 11,30 |
| 6 | 2,5x10 ⁻² | 2x10 ⁻¹ | 9,2 | 2,72x10 ⁻⁴ | 6,163x10 ⁻² | 9,891x10 ⁻² | 2,183x10 ⁻¹ | 1,616x10 ⁻³ | 7,06 | 17,54 |

Al igual que en el caso con cloruro, el logaritmo del x.i crítico en función del logaritmo de la concentración de borato (NaH_2BO_3) sigue una ley aproximadamente lineal. Esto puede observarse en la figura 77 donde también se graficaron las contribuciones correspondientes de $\Delta\phi$ a los potenciales de picado, de acuerdo a la ecuación [142]. Estas contribuciones son mucho menores en sulfato que en cloruro 2×10^{-2} M, para las mismas concentraciones de borato (ver figura 69), debido al menor efecto de la migración.

En cuanto a la acidificación crítica, comparando los valores de pH críticos de la tabla VII con los de la tabla VI puede verse que son similares, es decir que este parámetro tampoco es mayormente afectado por el tipo de anión agresivo (Cl^- o SO_4^{2-}).

2.3.3 DISCUSION.

Del análisis de los resultados obtenidos en los sistemas de hierro en cloruro de sodio y tampón borato, pueden resumirse las siguientes observaciones importantes:

Un incremento en la concentración del tampón borato amplía el rango de x.i de estabilidad de la especie sólida, $\text{Fe}(\text{OH})_2$ (s). Asimismo corre hacia x.i mayores el incremento de la acidificación y de las concentraciones de las especies solubles (Fig-66).

Este efecto inhibitor del borato se manifiesta en los valores de los x.i críticos que son mayores cuanto más grande es la concentración del tampón en el seno de la solución (Fig-69).

Por su parte una reducción en la concentración de NaCl también desplaza (aunque en menor medida) hacia x.i más grandes, el crecimiento de las concentraciones de H^+ y especies solubles con metal. Este efecto que es más apreciable entre las menores concentraciones de NaCl (2×10^{-2} M y 2×10^{-1} M, Fig-66),

es mayor cuanto más grande es la concentración de borato. El fenómeno también se refleja en los x.i críticos que se desplazan hacia valores más altos al reducirse la concentración de NaCl (Fig-69).

Asimismo, a menor concentración de NaCl los efectos de la migración (acumulación de iones Cl^- , disminución de la concentración de Na^+ y crecimiento de la diferencia de potencial) se corren hacia x.i menores (Fig-67).

Con la menor concentración de NaCl (2×10^{-2} M), el anión H_2BO_3^- a concentraciones altas ($> 2,5 \times 10^{-2}$ M) también tiene influencia en los efectos de la migración, pero en un rango reducido de x.i (Fig-68).

Los efectos antes mencionados del NaCl y del tampón borato sobre los x.i críticos y sobre la curva de la diferencia de potencial en función de x.i, hacen que la contribución de $\Delta\phi$ al potencial de picado (ecuación[142]) sea mayor cuanto menor es la concentración de NaCl y mayor la concentración de tampón borato (Fig-69).

Por último, referido a la concentración de protones en el x.i crítico, puede afirmarse que al igual que en el caso del Zn se requieren pH críticos más ácidos para obtener la ruptura de la pasividad cuanto mayor es la concentración de tampón (tabla VI).

En el caso del Fe en Na_2SO_4 y tampón borato, las observaciones que se sacan de los resultados en función de la concentración de borato son similares a las obtenidas con NaCl.

Las diferencias principales que producen los dos aniones agresivos están relacionados con la distinta cantidad de carga que transportan. Así la diferencia de potencial en función de x.i es menor en sulfato por su mayor conductividad (Fig-76). Como consecuencia, la contribución de $\Delta\phi$ al potencial de picado es también menor (Fig-77).

Mientras tanto, el pH crítico no es afectado por el distinto tipo de anión agresivo.

Todas las observaciones enunciadas anteriormente ayudan a entender el carácter agresivo de los aniones Cl^- y SO_4^{2-} , y el carácter inhibitor del tampón borato.

Suponiendo iguales caminos críticos de transporte para todos los sistemas con un dado anión agresivo, es fácil comprender que cuanto mayor es el valor del x.i crítico, más alta es la densidad de corriente requerida para obtener la ruptura de la pasividad.

El potencial aplicado, para dicha condición, debe ser tal que el sobrepotencial η en el fondo de la cavidad sea suficiente para extraer la densidad de corriente necesaria.

Si el sobrepotencial está relacionado con la densidad de corriente por medio de una ley de Tafel con pendiente reducida, el valor de η suficiente puede ser pequeño. Sin embargo puede ocurrir que aún para altos sobrepotenciales no se alcance la densidad de corriente necesaria para el x.i crítico. Esto depende de la forma de la curva de polarización del metal en la solución acidificada del fondo de la cavidad. Incluso puede suceder que al elevarse el sobrepotencial se alcance el potencial de Flade del metal en el medio mencionado, produciéndose la pasivación.

En estos casos no se obtendría el picado de material. Un ejemplo lo constituiría el Fe en Na_2SO_4 $2,5 \times 10^{-2}$ M a altas concentraciones de tampón borato ($L^- = \text{HL} > 10^{-1}$ M, pH = 9,2) como se verá más adelante.

Para los sistemas de Fe en Na_2SO_4 y en NaCl, con tampón borato; no se realizó, como en el cinc, un estudio completo de los valores experimentales de los potenciales de picado y de los potenciales de corrosión en las soluciones acidificadas del interior de las picaduras. No obstante, se cuenta con algunos resultados experimentales, con los cuales se pueden discutir los resultados teóricos.

En la figura 78 debida a Keitelman (231) se muestran reunidos algunos valores de potenciales de picado del Fe en soluciones de Na_2SO_4 y NaCl , con tampón borato, medidos por diferentes autores (212,231).

Keitelman y colaboradores (231) determinaron los potenciales de picado para los sistemas de Fe en Na_2SO_4 de la tabla VIII, cuyos resultados se encuentran incluidos en la figura 78. Estos autores hallaron una relación aproximadamente lineal entre el potencial de picado (E_p) y la concentración de ión borato (C_{L^-}), para valores bajos de esta última (hasta sistema 3 de la tabla VII); que expresaron de la siguiente manera:

$$E_p = 0,190 + 0,030 \log C_{L^-} \quad [160]$$

$$(\text{Na}_2\text{SO}_4 \text{ } 2,5 \times 10^{-2} \text{ M; pH} = 9,2; C_{HL} = C_{L^-} < 1 \times 10^{-2} \text{ M})$$

Para la concentración de H_2BO_3 siguiente (sistema 4 de la tabla VII), encontraron que el efecto del tampón borato, incrementando el potencial de picado, se hacía más fuerte que el previsto por la ecuación (160), y para concentraciones superiores (sistemas 5 y 6) no obsevaron picado a potenciales tan altos como los correspondientes a la evolución de O_2 (ca. + 1200 mV(enh)).

En el mismo trabajo (231), para los sistemas 1 y 6 de la tabla VII, también se midieron los potenciales de corrosión (E_c^*) del metal en las soluciones acidificadas del fondo de las picaduras para el punto de ruptura de la pasividad ($x.i$ crítico y se trazaron las curvas de polarización en dichos medios (Fig-79), que fueron preparados de acuerdo a las concentraciones dadas en la tabla antes mencionada.

Los valores de E_c^* obtenidos fueron $E_c^*(1) = -480$ mV(enh) y $E_c^*(6) = -420$ mV(enh). Como puede observarse hay una diferencia de 60 mV entre los potenciales de corrosión correspondientes a las dos soluciones acidificadas que difieren a su vez en, prácticamente, una unidad de pH (tabla VII). Luego

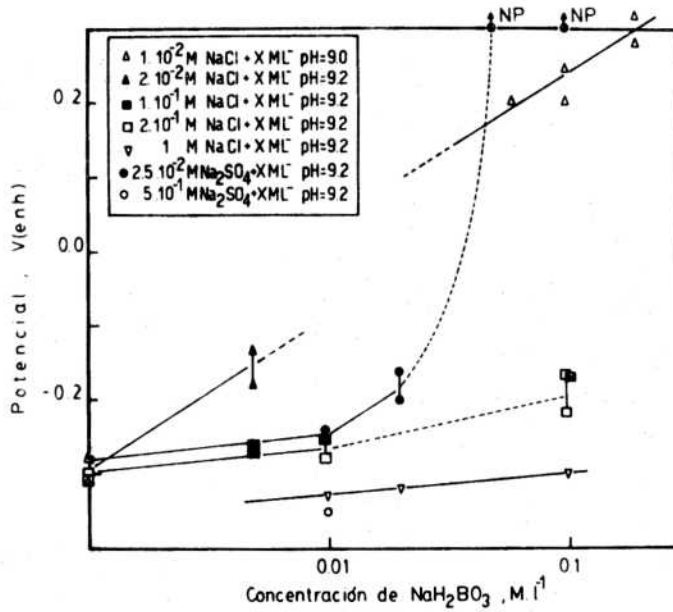


Fig-78: Potenciales de picado del hierro de alta pureza en soluciones de NaCl o Na₂SO₄, tamponadas con borato. Δ , \blacksquare , ∇ : Ref. 212; \blacktriangle , \square , \bullet , \circ : Ref. 231. Gráfico de referencia 231.

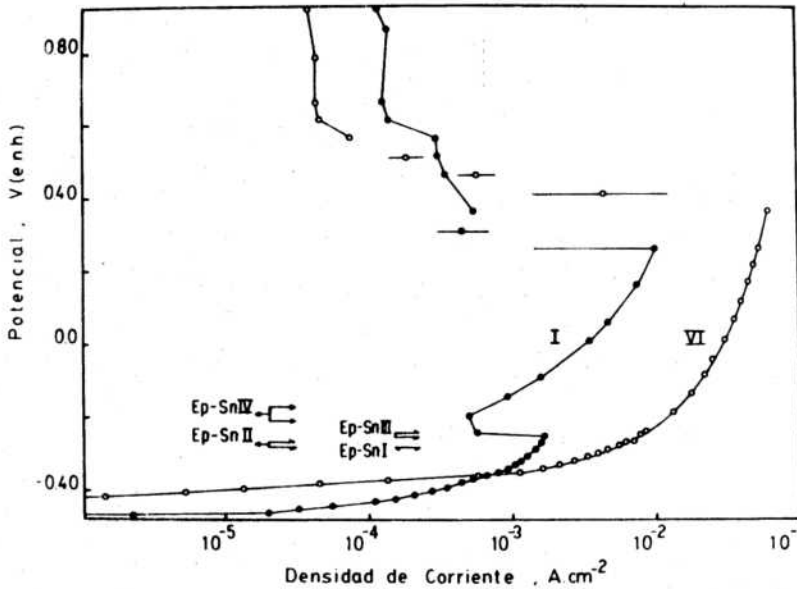


Fig-79: Curvas de polarización anódica del hierro de alta pureza en las soluciones acidificadas del fondo de la picadura en el punto de ruptura de la pasividad (x_i crítico). También se indican los potenciales de picado. Los números romanos indican las soluciones (Sn) correspondientes a los distintos sistemas de la tabla VII. (Ref.: 231).

TABLA VIII : VALORES DE POTENCIALES DE PICADO Y SUS COMPONENTES , PARA EL HIERRO EN SOLUCIONES DE Na_2SO_4 $2,5 \times 10^{-2}$ M MAS TAMPON BORATO A DISTINTAS CONCENTRACIONES. (SEGUN ECUACION [142]).

| Sistemas (de tabla VII) | E_c^* mV(enh) | + η mV | + $\Delta\phi$ mV | = E_p mV(enh) |
|----------------------------|------------------------|----------------------|----------------------|---------------------|
| 1 | - 480,0 ^(e) | 199,7 ^(t) | 0,3 ^(t) | -280 ^(e) |
| 2 | -458,8 ^(t) | 192,2 ^(t) | 1,6 ^(t) | -265 ^(e) |
| 3 | -450,0 ^(t) | 202,0 ^(t) | 3,0 ^(t) | -245 ^(e) |
| 4 | -440,5 ^(t) | 254,9 ^(t) | 5,6 ^(t) | -180 ^(e) |
| 5 | -428,1 ^(t) | ----- | 11,3 ^(t) | NP ^(e) |
| 6 | -420,0 ^(e) | ----- | 17,5 ^(t) | NP ^(e) |

(e) : Promedio de valores medidos experimentalmente (Fig-78). (Ref: 231).

(t) : Valores previstos por cálculos teóricos .

NP(e): No se observaron picaduras para potenciales de hasta +1200 mV(enh) (Fig-78). (Ref:231). -

aquí también puede asumirse que se cumple la relación encontrada para el hierro, en soluciones más ácidas de ión sulfato y sin tampón (232):

$$\frac{\partial E_{\text{corr}}}{\partial \log C_{\text{H}^+}} = 2,303 \frac{RT}{F} = 0,059 \text{ Voltios} \quad [161]$$

Por consiguiente, para los sistemas intermedios (2,3,4 y 5 de la tabla VII), los valores de E_c^* pueden calcularse usando esta relación a partir de un valor de E_c^* conocido (por ejemplo: E_c^* (1)). Los resultados así obtenidos se muestran en la tabla VIII.

Luego, teniendo los valores de E_p , E_c^* y $\Delta\phi$ para los distintos sistemas, se pueden calcular mediante la ecuación [142], las magnitudes correspondientes a los sobrepotenciales (η) en el interior de la cavidad, previsto para alcanzar la ruptura de la pasividad por el mecanismo de acidificación localizada. Todos los valores mencionados fueron incluidos en la tabla VIII. Porsupuesto los sobrepotenciales para los sistemas 5 y 6 no se calcularon pues en esas condiciones el metal no sufre picado.

Los valores de η para los tres primeros sistemas son prácticamente iguales. Luego teniendo en cuenta que para esos sistemas la caída óhmica es muy pequeña, puede afirmarse que los potenciales de picado varían, prácticamente, como varía el potencial de corrosión en la solución acidificada.

Para el sistema 4, en cambio, el sobrepotencial aumenta más de 50 mV respecto de los valores anteriores.

Esto se debería a que, a partir del sistema 4, los cambios relativos en los x.i críticos serían cada vez más grandes respecto de los cambios relativos que se producen en la densidad de corriente, a sobrepotencial constante, sobre las curvas de polarización al pasar de un sistema a otro con mayor cantidad de

borato (las curvas de polarización faltantes se consideran intermedias a las graficadas). Luego cada vez se hace necesario aumentar más el sobrepotencial para alcanzar el $x.i$ crítico. Esto se vería acentuado por el cambio de pendiente de la curva de polarización, que es mayor cuanto más alto es el potencial (Fig-79) en la zona activa.

Así, para el sistema 4 no bastaría el cambio de potencial producido por el cambio en E_c^* .

Para los sistemas 5 y 6 el efecto sería aún mayor. La diferencia en $x.i$ crítico entre los sistemas 1 y 6 es de más de dos órdenes de magnitud (tabla VII). Luego, suponiendo un x de aproximadamente la misma dimensión, se requeriría una densidad de corriente más de dos órdenes de magnitud mayor para satisfacer la condición crítica en el sistema 6. Sin embargo, en la figura 79, puede apreciarse que para ningún potencial puede encontrarse una densidad de corriente dos órdenes de magnitud superior que la correspondiente al potencial de picado del sistema 1. Más aún, aumentando mucho el potencial se llega a la pasivación del metal en la solución del interior de la picadura ($\sim 0,40$ V), reduciéndose drásticamente la densidad de corriente.

Este hecho explicaría porque el metal no se pica en la solución correspondiente al sistema 6.

En la solución acidificada del sistema 5, aún cuando no se conoce la curva de polarización, puede suponerse que ocurre algo similar. La diferencia entre los $x.i$ críticos de los sistemas 1 y 5 es de casi dos órdenes de magnitud y tal diferencia relativa en densidad de corriente no podría ser alcanzada debido a que la curva de polarización en la solución acidificada del sistema 5 debería ser intermedia respecto de las curvas de los sistemas 1 y 6 (Fig-79), es decir con densidades de corrientes menores que las del último sistema mencionado en la zona del pico activo.

Para el sistema 1, a partir del valor de la densidad de corriente correspondiente al potencial de picado, extraído de la

curva de polarización (Fig-79), puede deducirse el valor correspondiente de x para alcanzar el x_i crítico. Este cálculo da un valor aproximado $x \cong 10^{-3}$ cm, medida que es muy grande para tomarse como defecto que induce la propagación de la corrosión localizada.

Esto puede deberse al hecho que, probablemente, la densidad de corriente sobre el metal desnudo en el potencial de picado esté subestimada por la curva de polarización, ya que ésta mide el valor promedio de densidad de corriente sobre toda la probeta, y no contempla la posibilidad que la mayor parte de la corriente podría ser liberada por sectores reducidos de metal expuesto, picaduras o placas, existentes aún a potenciales más bajos que el de picado.

Una relación de área de corrosión localizada 1 a 100 daría una densidad de corriente para esa superficie dos órdenes de magnitud mayor que la medida sobre toda la probeta y por lo tanto reduciría el camino crítico en la misma proporción dando valores de x crítico más aceptables.

Para discutir los resultados en NaCl se utilizaron los datos experimentales de las figuras 80 y 81, obtenidos por Alvarez y Galvele (212). En dichas figuras se observa que, a pH constante, la variación de NaCl o tampón borato en la solución no tiene, prácticamente, ninguna influencia sobre el potencial de corrosión.

Por otro lado Bockris y colaboradores (233) encontraron para el hierro, en presencia de iones Cl^- , una relación entre el potencial de corrosión y el pH similar a la encontrada en sulfato (ecuación [161]).

Luego de esto se deduce que conociendo el valor del potencial de corrosión en una de las soluciones acidificadas, se pueden obtener los valores en las otras por medio de la ecuación [161])

Se comenzó por analizar los sistemas con la concentración 0,2 M de NaCl (sistemas 7 a 12). Entre estos sistemas se observa que

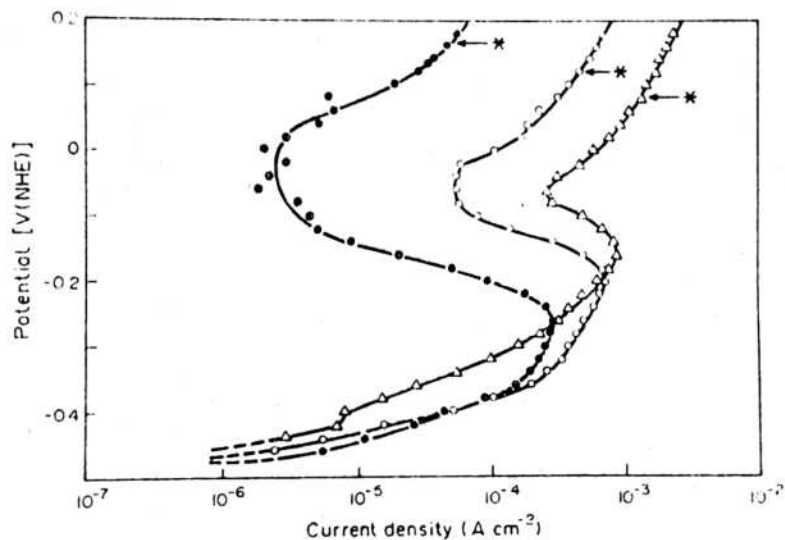


Fig-80: Efecto de la concentración de borato sobre la curva de polarización potencioestática anódica del hierro de alta pureza en solución deaireada de NaCl 0,01 M con tampón borato a pH = 7,6. ● : 0,197 M H_3BO_3 + 0,003 borax ($Na_2B_4O_7 \cdot 10 H_2O$); ○ : 0,394 M H_3BO_3 + 0,006 M borax; ▲ : 0,591 M H_3BO_3 + 0,009 M borax. (Ref.: 212).

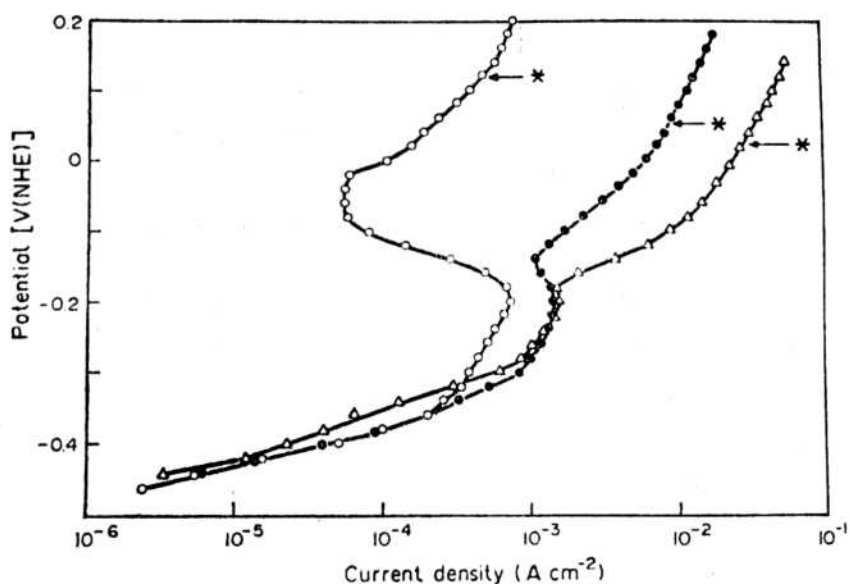


Fig-81: Efecto de la concentración del ión cloruro sobre la curva de polarización potencioestática anódica del hierro de alta pureza en soluciones deaireadas de NaCl y tampón borato: 0,394 M + 0,006 M borax a pH = 7,6. ○ : 0,01 M NaCl; ● : 0,1 M NaCl; ▲ : 0,2 M NaCl. (Ref.:212)

la solución acidificada del sistema 9 tiene el mismo pH que las soluciones de las figuras 80 y 81, y por lo tanto tendrá el mismo potencial de corrosión, $E_C^* = -480$ mV(enh).

A partir de este dato se calcularon los valores de E_C^* para los otros sistemas, utilizando el hecho que se conocen los distintos pH (tabla VI).

Luego, como en sulfato, conociendo E_p , E_C^* y $\Delta\phi$, se calcularon los valores de η necesarios para alcanzar las condiciones críticas de acuerdo al mecanismo de acidificación localizada. Los resultados obtenidos, al igual que los restantes datos, se incluyeron en la tabla IX. Los valores de η para los sistemas 10 y 11 no se calcularon pues no se contaba con los respectivos valores de los potenciales de picado.

Observando los valores de η , se ve que para los tres primeros sistemas (sistemas 7,8 y 9) los sobrepotenciales no varían, al igual que en sulfato. Luego al ser despreciables los $\Delta\phi$, los E_p varían como los potenciales de corrosión en la solución acidificada (E_C^*).

Por otro lado para el sistema de mayor concentración de borato (sistema 12), se nota un marcado incremento de η .

Para este sistema tomamos como aproximación de curva de polarización en la solución del interior de la picadura ($\text{NaCl} = 3,082 \times 10^{-1}$ M, $\text{H}_2\text{BO}_3^- = 1,614 \times 10^{-3}$ M) la curva de triángulos de la figura 81 ($\text{NaCl} = 2 \times 10^{-1}$ M, $\text{H}_2\text{BO}_3^- = 1,2 \times 10^{-2}$ M). Dicha aproximación se utilizó pensando que la mayor concentración de NaCl sólo producirá un pequeño corrimiento de la zona de transición activo-pasivo hacia densidades de corriente mayores (Fig-81) y que el efecto de la diferencia en ión borato será despreciable debido a la alta relación $C_{\text{NaCl}}/C_{\text{H}_2\text{B}_3^-}$.

A partir de la curva de polarización elegida se puede deducir que el incremento de η , en el sistema 12, se produce para llevar

TABLA IX : VALORES DE POTENCIALES DE PICADO Y SUS COMPONENTES, PARA EL HIERRO EN SOLUCIONES DE NaCl $2,0 \times 10^{-1}$ M MAS TAMPON BORATO A DISTINTAS CONCENTRACIONES (SEGUN ECUACION [142]).

| Sistemas (de tabla VI) | E_c^* mV(enh) | + η mV | + $\Delta\phi$ mV | = E_p mV(enh) |
|----------------------------|--------------------|----------------|----------------------|--------------------|
| 7 | -510,1(t) | 215,0(t) | 0,1(t) | -295(e) |
| 8 | -488,9(t) | 223,3(t) | 0,6(t) | -265(e) |
| 9 | -480,0(a) | 218,8(t) | 1,2(t) | -260(e) |
| 10 | -467,6(t) | | 3,1(t) | |
| 11 | -458,8(t) | | 6,0(t) | |
| 12 | -449,3(t) | 243,2(t) | 11,1(t) | -195(e) |

(e) : Promedio de valores medidos experimentalmente (Fig-78). (Ref : 231)

(t) : Valores previstos por cálculos teóricos .

(a) : Potencial de corrosión del Fe en NaCl 2×10^{-1} M , H_3BO_3 0,394 M y borax 0,006 M , pH 7,6 (Ref : 212). -

el potencial a la zona donde pueden obtenerse corrientes más altas, zona de transición activo-pasivo o superiores, para lograr el $x.i$ crítico mucho más alto. Debe tenerse en cuenta que en la zona de transición pueden tenerse ya algunas picaduras que en realidad presenten una densidad de corriente mucho más alta que la media medida sobre toda la probeta.

Para los sistemas con concentración de NaCl 1 M y 2×10^{-2} M los potenciales de corrosión en las soluciones acidificadas serán iguales a los anteriores, correspondiéndose uno a uno para los sistemas con la misma concentración de tampón en el seno de la solución, debido a que presentan prácticamente el mismo pH.

Para NaCl 1 M se tienen los potenciales de picado de los sistemas 15 y 18 de la tabla VI, siendo respectivamente $E_p(15) = -330$ mV(enh) y $E_p(18) = -300$ mV(enh) (Fig-78). Los E_C^* de estos sistemas son $E_C^*(15) = -480$ mV(enh) y $E_C^*(18) = -450$ mV(enh) con lo cual se obtienen sobrepotenciales (η), prácticamente iguales, de 150 mV (los $\Delta\phi$ son despreciables).

Observando la figura 81 y pensando que al aumentar la concentración de NaCl a 1M, el pico activo de la curva de triángulos se desplazaría hacia mayores densidades de corriente a la vez que se borraría aún más la zona de transición, es aceptable que los η sean menores debido a que los E_p caen en las zonas activas de la curva donde la pendiente aún es relativamente baja. Luego también es comprensible que la elevación del potencial por la diferencia en E_C^* sea suficiente para alcanzar el nuevo valor del $x.i$ crítico. Así, los potenciales de picado en estos sistemas varían como varían los E_C^* .

Finalmente para la menor concentración de NaCl (2×10^{-2} M) se tienen los valores de E_p de los sistemas 1 y 2 de la tabla VI (fig-78), siendo los promedios respectivos $E_p(1) = -285$ mV(enh) y $E_p(2) = -150$ mV(enh). Los valores de E_C^* para estos sistemas serían aproximadamente $E_C^*(1) \cong -510$ mV(enh) y $E_C^*(2) \cong -489$ mV(enh). Con estos valores y teniendo en cuenta los $\Delta\phi$ (tabla VI) se obtienen los sobrepotenciales: $\eta_1 = 224$ mV y $\eta_2 = 324$ mV.

Tomando como aproximación de curva de polarización en la solución acidificada, para los dos sistemas, la curva de círculos llenos de la figura 80 se ve que el potencial de picado en el sistema 1 cae en la zona activa de la curva de polarización mientras que el del sistema 2 cae en la zona de transición activo-pasivo donde comienza el picado y por lo tanto la densidad corriente sobre los sectores de metal desnudo puede ser mucho mayor que la indicada por la curva de polarización.

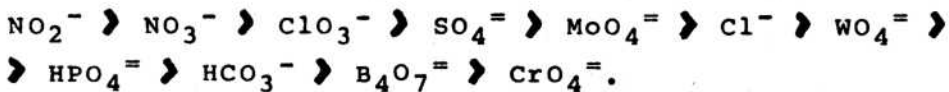
Los altos potenciales de picado en los sistemas de NaCl 0,01 M y tampón borato, a pH = 9 (Fig-78) se deberían a que las densidades de corriente necesarias para alcanzar los $x.i$ críticos en estos sistemas sobrepasan los valores del pico activo de la curva de polarización en la solución acidificada, luego los sobrepotenciales deben aumentarse hasta alcanzar estas corrientes en la parte superior de la curva de polarización (rama de densidades de corriente crecientes, posterior a la pseudo pasivación) (Fig-80). Las densidades de corriente efectivas sobre el metal desnudo para estos potenciales es en realidad mucho mayor que la indicada en la curva de polarización debido a la presencia de ataque localizado en la solución acidificada (picado) (212). Las curvas deben ser corregidas calculando la verdadera densidad de corriente en las picaduras, como en el trabajo de Galvele, Lumsden y Staehle (202) para el acero inoxidable ferrítico con 18% Cr y Mo entre 0 y 5 %, en peso.

Como conclusión, de todo el análisis efectuado, puede decirse que existe una relativamente buena correlación entre los resultados teóricos y los resultados experimentales.

2.4 Cu Y LATON EN NaNO_2 .

Mientras la susceptibilidad a la corrosión bajo tensión de los latones (Cu-Zn) en medios amoniacales ha sido estudiada en numerosos trabajos (234-240), menos ha sido lo investigado respecto del comportamiento de dichas aleaciones de Cu en medios no amoniacales.

En trabajos recientes se encontró que los latones también podían sufrir corrosión bajo tensión en muchos de estos últimos medios (241-246). Por ejemplo, Kawashima (244) estudiando los susceptibilidad del "latón del almirantazgo" por medio de la técnica de deformación lenta a velocidad constante en diversas soluciones no amoniacaes a $\text{pH} \approx 8$, temperatura ambiente (25°C) y al potencial controlado de 300 mV(enh) (potencial cercano al equilibrio $\text{CuO}/\text{Cu}_2\text{O}$ en soluciones neutras $6 < \text{pH} < 8$, sobre el diagrama potencial-pH del Cu) encontró que la severidad de la fisuración, observada en algunos medios, dependía del tipo de anión presente en la solución. De acuerdo a esto ubicó los aniones estudiados en orden decreciente de intensidad, como promotores de corrosión bajo tensión, de la siguiente manera:



Los valores de velocidad de propagación de fisuras (siempre transgranulares) iban desde el valor más alto del orden de 10^{-7} m/seg para el NO_2^- a nula (sin fisuración) para el $\text{HPO}_4^{=}$ y los demás aniones siguientes en la serie dada. Por otro lado también se encontró que el cobre no aleado presentaba corrosión bajo tensión tanto en medios amoniacaes (20) como en medios no amoniacaes (21), contrariamente a lo que se pensaba que los metales puros eran inmunes a ese tipo de ataque.

Las causas que provocan la corrosión bajo tensión (mecanismos) y la forma de propagación de las fisuras en estos sistemas aún no han sido dilucidadas. En particular sobre el último punto existen dos teorías principales, una que supone la propagación de la fisura en forma discontinua por sucesivas rupturas frágiles y otra que asume la propagación continua por disolución anódica. Si bien algunas fractografías muestran las características de rupturas frágiles discontinuas (planos de clivaje y marcas de presumibles arrestos de las fisuras paralelas al frente de avance) existen también numerosas evidencias experimentales que relacionan las velocidades de propagación de fisuras con las den-

sidades de corriente de disolución medidas en experiencias electroquímicas lo cual apoyaría la hipótesis de que la velocidad de propagación estaría al menos regulada por la disolución anódica. Al respecto resulta de interés mencionar el trabajo de Alvarez y col. (247) quienes estudiaron la susceptibilidad del latón (aprox. 63 % Cu - 37 % Zn, en peso) en solución de NaNO_2 1 M a temperatura ambiente.

Para detectar la disolución anódica como paso controlante y predecir velocidades de propagación de fisuras realizaron mediciones electroquímicas utilizando la técnica de tracción a velocidad constante media de deformación, introducida por Hoar y col. (128-130) y posteriormente desarrollada por Galvele y col. (6,9,131-138,248). Las velocidades de propagación predichas por este método fueron comparadas con las encontradas por la técnica de deformación a velocidad constante lenta desarrollada por Parkins (119).

Ellos encontraron una muy buena correlación entre los valores de las velocidades predichas y los medidos experimentalmente. Según los autores esta correlación mostró que las fisuras transgranulares del latón en soluciones de NaNO_2 se propagan en forma continua controlada por la disolución anódica en el fondo. Además concluyeron que para este sistema la aparente propagación discontinua propuesta por Pugh y col. (240,249,250) podría ser el resultado de la ruptura mecánica de ligamentos metálicos dejados atrás por el frente de la fisura al avanzar en forma continua por disolución anódica.

En el presente trabajo, con el fin de agregar un nuevo elemento de juicio a la suma de conocimientos sobre el tema, se trató de estudiar, suponiendo un conjunto de reacciones sencillas, los perfiles de concentraciones y potencial en el interior de fisuras de cobre y latón (70 % Cu - 30 % Zn, en peso) en NaNO_2 . Cabe aclarar aquí que como reacciones homogéneas sólo se consideró la disolución anódica del metal para dar los iones bivalentes correspondientes Zn^{2+} y/o Cu^{2+} , es decir que no se consideró la posibilidad de tener iones monocargados en la

solución (Cu^+), ni tampoco se consideraron reacciones catódicas como la de reducción del ión NO_2^- propuesta por Newman y Burstein (251).

El trabajo fue realizado por pasos complicando paulatinamente el sistema a efectos de estudiar sucesivamente el peso de cada variable.

Para comenzar se consideró el problema del cobre puro en un medio similar a los estudiados en el caso del Zn y del Fe, es decir, en una solución de una sal (NaX) de un anión (X^-) no complejante de un ácido fuerte (a concentración alta para reducir los efectos de migración), con trazas de tampón borato para fijar el pH del seno de la solución ($\text{pH}=10$). Luego se reemplazó el tampón borato por el NaNO_2 (primero a bajas concentraciones) y se consideró la formación de complejos del cobre con el ión nitrito. Finalmente se calcularon las concentraciones y el potencial para el caso del Cu en NaNO_2 solamente, es decir eliminando la presencia del electrolito soporte (NaX). Para estudiar el latón en NaNO_2 previamente se analizó también el caso del Zn en NaNO_2 para observar las diferencias entre las curvas obtenidas para las distintas especies cuando los metales están solos o aleados.

2.4.1 Cu EN SOLUCION DE NaX Y TAMPON BORATO:

2.4.1.1 Características del sistema.

Las concentraciones elegidas para el seno de la solución fueron NaX 1 M, H_3BO_3 $1,585 \times 10^{-7}$ M y NaH_2BO_3 1×10^{-6} M ($\text{pH} = 10$); donde el elemento X representa un anión arbitrario, de un ácido fuerte, no complejante.

El sistema es similar al del Fe estudiado en la verificación del método de cálculo del modelo (2.1.1.10 y 2.1.2.6) con la diferencia que el metal (Me) en este caso es el Cu y el anión agresivo X^- , por lo tanto las reacciones y ecuaciones utilizadas son las mismas, reacciones [10] a [15] y [109] reemplazando

Cl^- por X^- , y ecuaciones [78] a [88] y [128] a [138] para las regiones sin y con especie sólida $\text{Cu}(\text{OH})_2$ (s) respectivamente. También se utilizaron los mismos coeficientes de difusión.

Los valores utilizados para las constantes de equilibrio expresadas según las ecuaciones [17] a [20] y [110] fueron:

$$\begin{aligned} K'_1 &= 3,595 \times 10^{-10} \\ K'_2 &= 5,698 \times 10^{-10} \\ K_a &= 6,3096 \times 10^{-13} \text{ mol/cm}^3 \\ K'_w &= 1,802 \times 10^{-19} \text{ mol/cm}^3 \\ K_{S2} &= 3,020 \times 10^{-10} \text{ mol/cm}^3 \end{aligned} \quad [162]$$

donde K'_1 , K'_2 y K_{S2} fueron calculadas (con ayuda de las ecuaciones [107] y [111] en base a los datos siguientes, compilados por Smith y Martell (185):

$$\begin{aligned} \beta_1 &= 10^{6,3} \text{ l/mol} \\ \beta_2 &= 10^{12,8} \text{ l}^2/\text{mol}^2 \\ K_{SO} &= 10^{-19,3} \text{ mol}^3/\text{l}^3 \end{aligned} \quad [163]$$

Para establecer las concentraciones de las especies conteniendo metal en el seno de la solución se fijó arbitrariamente la concentración de $\text{Cu}(\text{OH})_2$ (a) (especie en mayor proporción a $\text{pH} = 10$) en 10^{-9} mol/l. Las restantes especies se calcularon mediante las condiciones de equilibrio.

También como en los casos anteriores, para el cálculo se puso $i = 1 \text{ Amp/cm}^2$ y $l = 1 \text{ cm}$. Las tolerancias se fijaron según la ecuación [154].

Desde el punto de vista matemático las diferencias, entre el presente sistema y el del Fe en NaCl 1 M con la misma concentración de tampón borato, residen en los distintos valores de las constantes de equilibrio resultantes de haber reemplazado el Fe por Cu.

2.4.1.2 Perfiles de concentraciones y potencial.

En la figura 82 se muestran los perfiles de concentraciones de las distintas especies en función del producto $x.i$. El diagrama es similar al obtenido con el Zn y el Fe. Para $x.i$ pequeños se presenta una zona influenciada por las concentraciones en el seno de la solución donde todas las especies son solubles. Es a partir de $x.i \cong 6 \times 10^{-10}$ Amp/cm que aparece la especie sólida $\text{Cu}(\text{OH})_2$ (s) y tras un pequeño incremento en $x.i$ se transforma en el principal producto de corrosión. Luego continúa creciendo hasta $x.i$ del orden de 10^{-7} Amp/cm con una ley aproximadamente lineal entre el logaritmo de la concentración de $\text{Cu}(\text{OH})_2$ (s) y el logaritmo de $x.i$, mientras las restantes especies se mantienen prácticamente constantes.

A partir de $x.i \cong 5 \times 10^{-7}$ Amp/cm la especie sólida permanece aproximadamente constante mientras se produce un marcado incremento de las especies solubles Cu^{2+} y $\text{Cu}(\text{OH})^+$ pasando rápidamente la especie Cu^{2+} a ser el principal producto de corrosión. Simultáneamente se produce un pronunciado aumento en la concentración de protones y una reducción en la del anión borato.

El cambio de pH en el interior de la cavidad es mucho más dramático en este caso que en los considerados anteriormente, alcanzándose pH menores de 5 para $x.i > 1 \times 10^{-4}$ Amp/cm. Los efectos de la migración, como el aumento de la concentración del anión X^- y el crecimiento de $\Delta\phi$, comienzan a aparecer recién a partir de $x.i \cong 10^{-4}$ Amp/cm.

La curva de la diferencia de potencial $\phi - \phi^0$ en función de $x.i$ no difiere de la obtenida con Fe en el mismo medio (Fig-26).

2.4.1.3 Condiciones críticas para la ruptura de la pasividad.

Siguiendo la metodología empleada anteriormente, para determinar el $x.i$ crítico se graficaron los porcentajes de las espe-

Fig-82: Perfiles de concentraciones de las especies químicas en función del producto de la profundidad x por la densidad de corriente i en una cavidad unidireccional de Cu en solución de NaX 1 M, H_3BO_3 $1,585 \times 10^{-7}$ M y NaH_2BO_3 10^{-6} M, a pH = 10 y T = 25° C.

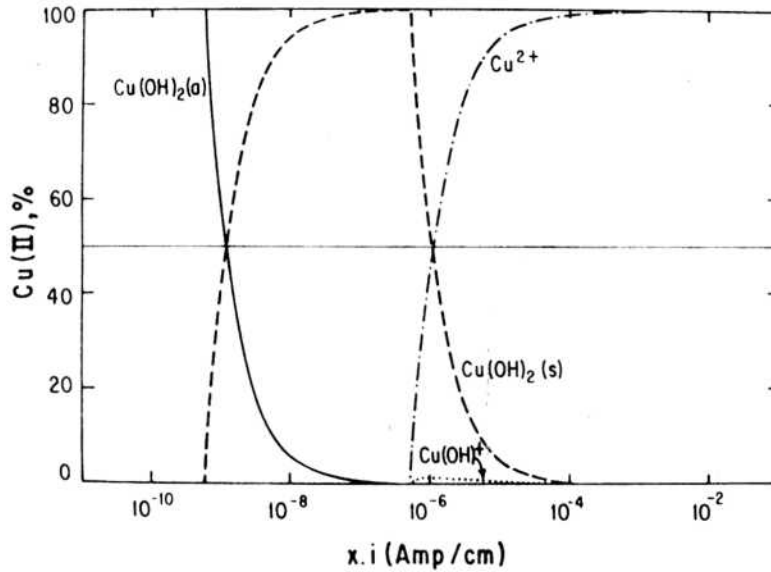
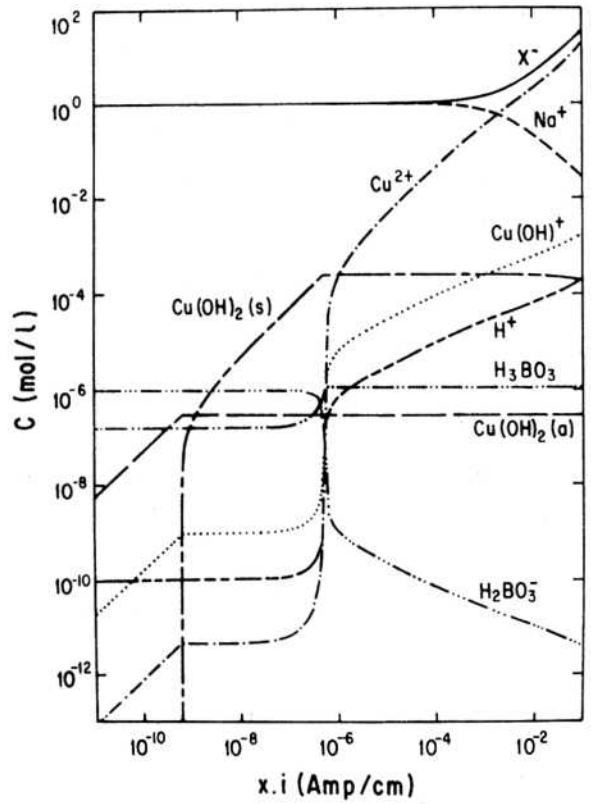


Fig-83: Proporciones de las especies de corrosión conteniendo Cu en función del producto de la profundidad x por la densidad de corriente i en una cavidad unidireccional de Cu en solución de NaX 1 M, H_3BO_3 $1,585 \times 10^{-7}$ M y NaH_2BO_3 1×10^{-6} M, a pH = 10 y T = 25° C.

cies conteniendo metal en el interior de la cavidad en función del producto $x.i$. La figura 83 muestra el diagrama correspondiente.

Puede observarse en dicha figura que entre $x.i \cong 1 \times 10^{-9}$ y 1×10^{-6} Amp/cm el principal producto de corrosión es la especie sólida $\text{Cu}(\text{OH})_2$ (s). En estas condiciones podría esperarse que el metal se encuentre en estado pasivo. A partir del punto en el cual la curva del porcentaje de la especie sólida interseca la línea horizontal del 50 % comienzan a prevalecer las especies solubles: Cu^{2+} , $\text{Cu}(\text{OH})^+$ y en proporción despreciable $\text{Cu}(\text{OH})_2$ (a).

Este punto puede considerarse como el $x.i$ crítico para la ruptura de la pasividad y su valor es $x.i$ crítico = $1,02 \times 10^{-6}$ Amp/cm. Como se ve su valor difiere muy poco del correspondiente a la intersección de la curva de la especie sólida $\text{Cu}(\text{OH})_2$ (s) con la curva de la especie soluble en mayor proporción Cu^{2+} ($x.i = 1,04 \times 10^{-6}$ Amp/cm) y que se ha adoptado antes arbitrariamente para determinar el valor del $x.i$ crítico. Ello es debido a que para ese punto prácticamente el porcentaje total de especies solubles conteniendo metal está casi exclusivamente formado por Cu^{2+} . Sin embargo en otros sistemas pueden aparecer más de una especie soluble importante, por lo tanto en lo que sigue para evaluar el $x.i$ crítico se utilizó el criterio del 50 % de especies sólidas (puede haber más de una).

En la tabla X se indican los valores de las concentraciones de las distintas especies, de la diferencia de potencial y del pH correspondientes al $x.i$ crítico. Puede observarse en este sistema que en el punto de ruptura de la pasividad, la caída de potencial en el interior de la cavidad es despreciable y el pH alcanzado es inferior al de todos los sistemas hasta aquí considerados. En el caso de una picadura en este sistema la contribución del término $\Delta\phi$ al potencial de picado (ecuación [142]) sería insignificante.

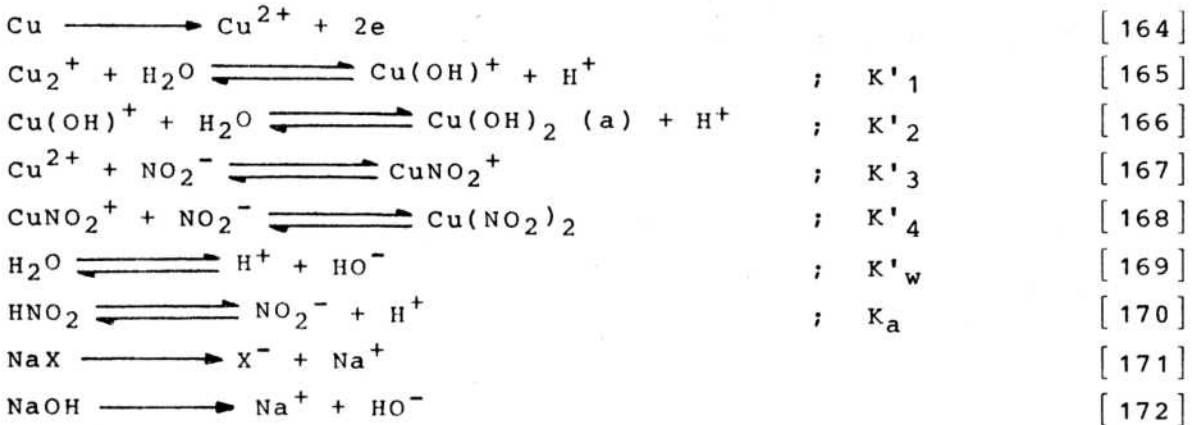
2.4.2 Cu EN SOLUCIONES DE NaX y NaNO₂.

2.4.2.1 Características de los sistemas.

La diferencia principal respecto del sistema anterior es el reemplazo del tampón borato por NaNO₂. Las soluciones estudiadas fueron de NaX 1 M y NaNO₂ en concentraciones de 10⁻² y 1 M, a temperatura ambiente (25° C). El pH del seno de la solución se consideró fijado por el agregado de NaOH en exceso, en el valor de pH=10.

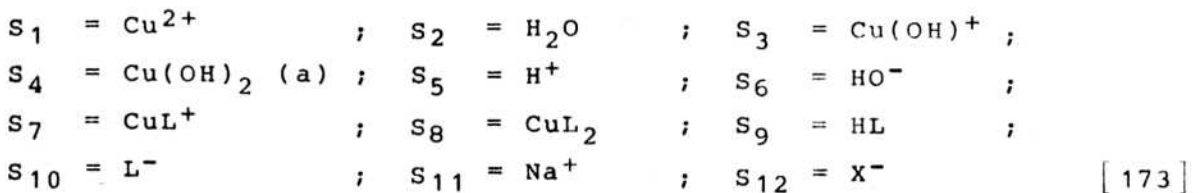
En estos sistemas, aún cuando se siguió manteniendo la presencia de un electrolito soporte (NaX 1 M) para reducir los efectos de la migración, aparece la complicación debida a la formación de complejos entre el Cu²⁺ y el NO₂⁻ lo cual hace que aumente el número de reacciones a considerar.

Las reacciones contempladas, para el dominio de todas las especies solubles, fueron las siguientes:



donde K'₁, K'₂, ..., K_a son las respectivas constantes de equilibrio.

Las especies involucradas en este caso son:

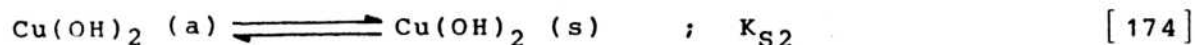


donde L^- es ahora el anión NO_2^- .

O sea que se debió resolver un sistema de 13 ecuaciones con 13 incógnitas, que son las respectivas concentraciones y el potencial en función del producto x.i.

La forma de plantear y operar las ecuaciones fue similar a los casos anteriores.

Para el dominio de la especie sólida se debió considerar también la reacción de precipitación con su correspondiente constante de equilibrio:



Para realizar los cálculos los valores adoptados para los coeficientes de difusión fueron, como en los otros sistemas, de 10^{-5} cm^2/seg para todas las especies, excepto para los iones H^+ y HO^- cuyos valores fueron respectivamente: $D_5 = 9,3 \times 10^{-5}$ cm^2/seg y $D_6 = 5,3 \times 10^{-5}$ cm^2/seg .

Las magnitudes de las constantes de equilibrio de las reacciones [165] a [170] expresadas en la forma que se indica a continuación fueron establecidas también a partir de los datos compilados por Smith y Martell (185):

$$K'_1 = \frac{C_3 \cdot C_5}{C_1 \cdot C_2} = 3,595 \times 10^{-10}$$

$$K'_2 = \frac{C_4 \cdot C_5}{C_2 \cdot C_3} = 5,698 \times 10^{-10}$$

$$K'_3 = \frac{C_7}{C_1 \cdot C_{10}} = 1,047 \times 10^{-5} \text{ cm}^3/\text{mol}$$

$$K'_{4} = \frac{C_8}{C_7 \cdot C_{10}} = 1,023 \times 10^{-4} \text{ cm}^3/\text{mol} \quad [175]$$

$$K'_{w} = \frac{C_5 \cdot C_6}{C_2} = 1,082 \times 10^{-19} \text{ mol/cm}^3$$

$$K_a = \frac{C_5 \cdot C_{10}}{C_9} = 7,079 \times 10^{-7} \text{ mol/cm}^3$$

$$K_{S2} = C_4^* = 3,020 \times 10^{-10} \text{ mol/cm}^3$$

Para calcular las concentraciones de las distintas especies conteniendo metal en el seno de la solución se asumió que la especie $\text{Cu}(\text{OH})_2$ (a) en mayor proporción al pH considerado (pH = 10) estaba presente en una concentración de 10^{-9} mol/l.

El resto de las especies se calcularon mediante las ecuaciones de equilibrio [175].

2.4.2.2 Perfiles de concentraciones y potencial.

En las figuras 84 y 85 se muestran los diagramas correspondientes a las dos concentraciones de NaNO_2 estudiadas (10^{-2} M y 1 M).

Las curvas de las especies conteniendo metal para x.i $\ll 10^{-7}$ Amp/cm, son iguales a las obtenidas con Cu en NaX y también borato, aunque con NaNO_2 aparecen dos curvas más correspondientes a los complejos CuNO_2^+ y $\text{Cu}(\text{NO}_2)_2$. Para ese rango de x.i la concentración de los mismos es mayor para la concentración más grande de NaNO_2 (1 M) pero el orden de abundancia de los dos tipos de complejos se invierte con respecto al obtenido con la concentración más chica de NaNO_2 (10^{-2} M).

Fig-84: Perfiles de concentraciones de las especies químicas en función del producto de la profundidad x por la densidad de corriente i en una cavidad unidireccional de Cu en solución de NaX 1 M y NaNO_2 1×10^{-2} M, a $\text{pH} = 10$ y $T = 25^\circ \text{C}$.

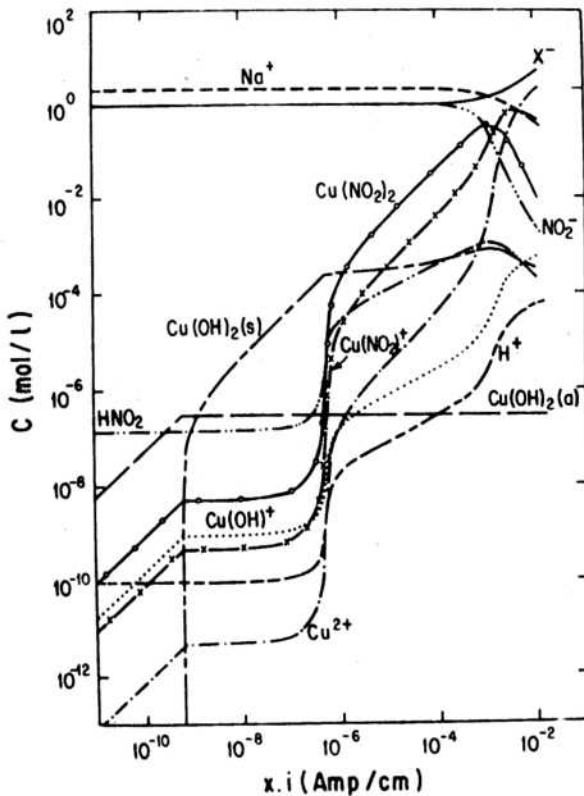
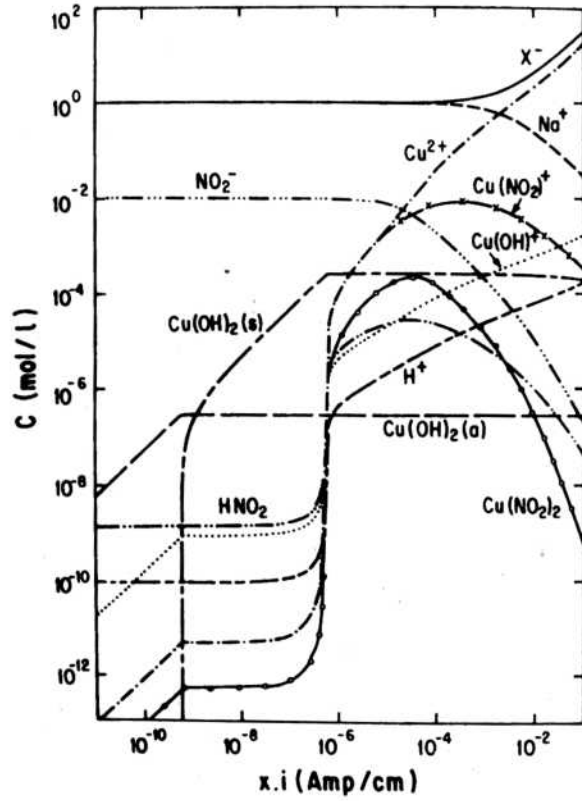


Fig-85: Perfiles de concentraciones de las especies químicas en función del producto de la profundidad x por la densidad de corriente i en una cavidad unidireccional de Cu en solución de NaX 1 M y NaNO_2 1M, a $\text{pH} = 10$ y $T = 25^\circ \text{C}$.

En $x.i$ aproximadamente igual a 5×10^{-7} Amp/cm se produce un marcado incremento de las especies solubles conteniendo metal, pasando a ser los principales productos de corrosión. A partir de ese punto la especie sólida $\text{Cu}(\text{OH})_2$ (s) permanece prácticamente constante para NaNO_2 10^{-2} M mientras que para NaNO_2 1 M luego crece lentamente con $x.i$ hasta pasar por un máximo en $x.i$ del orden de 10^{-3} Amp/cm.

Para $x.i > 5 \times 10^{-7}$ Amp/cm los diagramas correspondientes a las dos concentraciones de nitrito presentan marcadas diferencias entre sí. Por ejemplo, mientras para la concentración de NaNO_2 10^{-2} M la especie Cu^{2+} pasa a ser el principal producto de corrosión, como en el caso con borato; para la concentración mayor de NaNO_2 (1 M), el principal producto de corrosión es primero el complejo $\text{Cu}(\text{NO}_2)_2$ (entre $x.i \cong 1,2 \times 10^{-6}$ y 1×10^{-3} Amp/cm), luego el complejo CuNO_2^+ (entre $x.i \cong 1 \times 10^{-3}$ y 4×10^{-3} Amp/cm y finalmente el Cu^{2+} (para aprox. $x.i > 4 \times 10^{-3}$ Amp/cm).

Esto puede verse también con claridad en las figuras 86 y 87 donde se graficaron los porcentajes relativos de las especies con metal.

Por otro lado se observa que las concentraciones de los complejos CuNO_2^+ y $\text{Cu}(\text{NO}_2)_2$ pasan por respectivos máximos cuya ubicación se corre a valores mayores de $x.i$ cuanto más grande es la concentración de NaNO_2 (Fig-84 y 85). Este fenómeno puede explicarse de la siguiente manera. Analizando la figura 84 correspondiente a la menor concentración de NaNO_2 se observa que las concentraciones de los complejos crecen con $x.i$ a medida que aumenta la cantidad de Cu disuelto en la solución. Mientras la concentración total de los complejos se mantiene baja no hay problemas pero cuando se acerca a la del anión NO_2^- , la consumición del mismo comienza a ser importante.

Como el camino de difusión aumenta con $x.i$ y la fuerza impulsora de migración es despreciable, pues $\Delta\phi$ es pequeño, debido a la presencia del electrolito soporte NaX , se le hace muy difícil

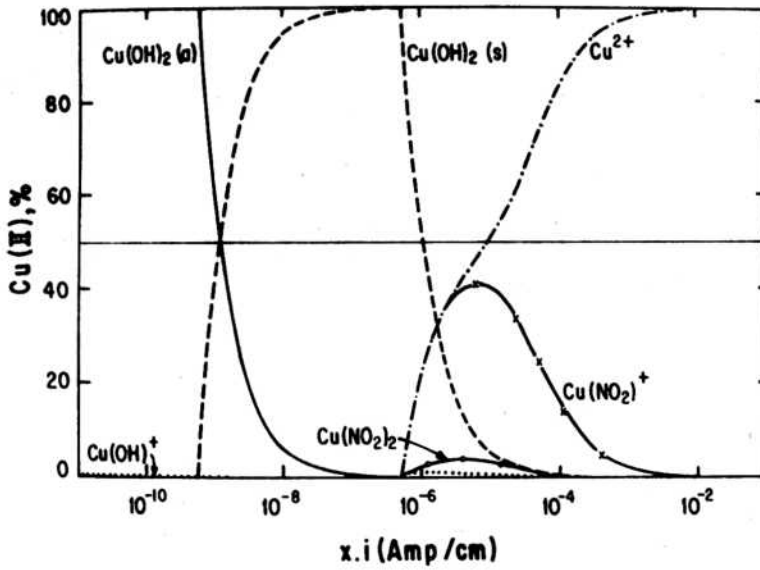


Fig-86: Proporciones de las especies de corrosión conteniendo Cu en función del producto de la profundidad x por la densidad de corriente i en una cavidad unidireccional de Cu en solución de NaX 1 M y NaNO₂ 1 x 10⁻² M, a pH = 10 y T = 25° C.

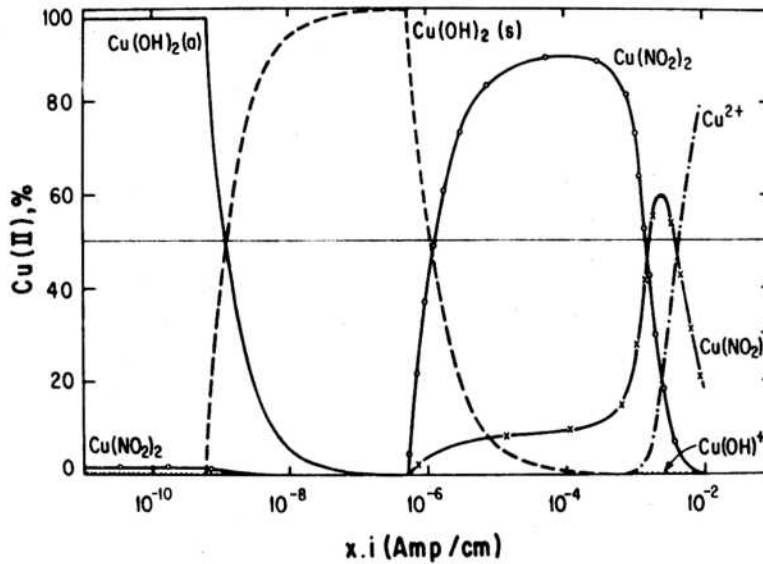


Fig-87: Proporciones de las especies de corrosión conteniendo Cu en función del producto de la profundidad x por la densidad de corriente i en una cavidad unidireccional de Cu en solución de NaX 1 M y NaNO₂ 1 M, a pH = 10 y T = 25° C.

a los iones mencionados llegar hasta el fondo y entonces la concentración de complejos decae con x.i crecientes.

Aumentado la concentración de NaNO_2 de 10^{-2} M a 1 M, se retarda a x.i mayores la reducción citada, corriendo los máximos de las curvas en esa dirección (Fig-85).

Otra diferencia notable entre los diagramas de figuras 84 y 85 está en la curva correspondiente a la concentración de protones. Entre x.i $\cong 5 \times 10^{-7}$ y 5×10^{-4} Amp/cm las concentraciones de iones H^+ difieren en más de un orden de magnitud. Esto daría una diferencia de pH entre ambos sistemas de aproximadamente una unidad y media, siendo más ácido el que tiene la menor concentración de nitrito (10^{-2} M). Luego, para x.i mayores, esta diferencia va decreciendo hasta que prácticamente se anula para x.i del orden de 10^{-2} Amp/cm. La curva de concentración de protones en NaNO_2 10^{-2} M es similar a la obtenida con tampón borato.

En cuanto al efecto de la migración, traducido en la diferencia de potencial en función de x.i a lo largo de la cavidad, es prácticamente el mismo para las dos concentraciones de nitrito e igual al obtenido para Cu y Fe en tampón borato (Fig-26). Sólo un apenas perceptible desplazamiento, hacia x.i mayores, del punto donde empieza a levantarse la curva se nota con la mayor concentración de NaNO_2 .

2.4.2.3 Condiciones críticas para la ruptura de la pasividad.

En las figuras 86 y 87 se muestran los porcentajes de las distintas especies conteniendo metal en función de x.i, para los dos sistemas.

Los valores de los x.i críticos para la ruptura de la pasividad, determinados por el punto de intersección de la curva correspondiente a la única especie sólida con la horizontal del 50 %, se muestran en la tabla X, junto con los valores de las concentraciones, diferencia de potencial y pH en dicho punto.

En la figura 86, correspondiente a la concentración de NaNO_2 10^{-2} M, se observa que para el x.i crítico los porcentajes aproximados son 50 % Cu(OH)_2 (s), 23 % Cu^{2+} , 23 % CuNO_2^+ y completando el 4 % restante $\text{Cu(NO}_2)_2$, Cu(OH)^+ y Cu(OH)_2 (a) en ese orden de importancia. Aquí se da lo señalado antes de que hay más de una especie soluble importante para el x.i crítico, Cu^{2+} y CuNO_2^+ .

En este caso para el punto de intersección de la curva de la especie sólida con la de la especie soluble en mayor proporción se tiene aproximadamente el 31,7 % de cada una de las siguientes especies: Cu(OH)_2 (s), Cu^{2+} y CuNO_2^+ , es decir más de un 63,4 % de especies solubles si se consideran también las contribuciones de las restantes especies en menor proporción.

En la tabla X se observa que no obstante que los x.i críticos son muy parecidos, el pH crítico en el sistema con la concentración 1 M de NaNO_2 es casi una unidad y media más alcalino que el correspondiente al sistema con la concentración menor de nitrito (10^{-2} M).

En cuanto a la diferencia de potencial en el x.i crítico, su valor es despreciable para las dos concentraciones de nitrito, como en el caso con tampón borato.

2.4.3 Cu EN SOLUCIONES DE NaNO_2 .

2.4.3.1 Características de los sistemas.

Las concentraciones de NaNO_2 elegidas para estos sistemas fueron las mismas que en la sección anterior (2.4.2), es decir 10^{-2} M y 1 M. El pH de la solución también fue ajustado al valor de pH = 10 con el agregado de NaOH.

La principal diferencia reside, en este caso, en que se suprimió la presencia del electrolito soporte, lo cual hace que los efectos de la migración se manifiesten ahora sobre el anión NO_2^- .

TABLA X : PARAMETROS CRITICOS EN EL PUNTO DE RUPTURA DE LA PASIVIDAD . SISTEMAS Cu , Zn y Latón (70%Cu-30%Zn) EN DISTINTOS MEDIOS . -

| Nº | S I S T E M A S | | | | | x . i Crítico [Amp/cm] | C O N C E N - | | | | | |
|----|-----------------|-----|--------------------|--------------------------------|----------------------------------|------------------------------|---------------|------------------------|-----------------------|------------------------|------------------------------|--------------------------------|
| | Metal | NaX | NaNO ₂ | H ₃ BO ₃ | NaH ₂ BO ₃ | | pH | X ⁻ | Na ⁺ | HNO ₂ | NO ₂ ⁻ | H ₃ BO ₃ |
| 1 | Cu | 1,0 | ----- | 1,585x10 ⁻⁷ | 1x10 ⁻⁶ | 10 | 1,0 | 9,997x10 ⁻¹ | ----- | ----- | 1,16x10 ⁻⁶ | 1,01x10 ⁻⁹ |
| 2 | Cu | 1,0 | 1x10 ⁻² | ----- | ----- | 10 | 1,0 | 1,01 | 7,15x10 ⁻⁶ | 9,84x10 ⁻³ | ----- | ----- |
| 3 | Cu | 1,0 | 1,0 | ----- | ----- | 10 | 1,0 | 2,0 | 3,07x10 ⁻⁵ | 9,996x10 ⁻¹ | ----- | ----- |
| 4 | Cu | --- | 1x10 ⁻² | ----- | ----- | 10 | --- | 9,769x10 ⁻³ | 7,29x10 ⁻⁶ | 1,016x10 ⁻² | ----- | ----- |
| 5 | Cu | --- | 1,0 | ----- | ----- | 10 | --- | 9,997x10 ⁻¹ | 3,11x10 ⁻⁵ | 9,998x10 ⁻¹ | ----- | ----- |
| 6 | Zn | --- | 1,0 | ----- | ----- | 10 | --- | 9,998x10 ⁻¹ | 2,09x10 ⁻⁵ | 1,0 | ----- | ----- |
| 7 | Latón 70/30 | --- | 1,0 | ----- | ----- | 10 | --- | 9,998x10 ⁻¹ | 1,85x10 ⁻⁵ | 1,0 | ----- | ----- |

| Nº | T R A C I O N E S [mol . l ⁻¹] | | | | | | | | | | pH | Δφ [mV] | |
|----|--|-----------------------|-----------------------|-------------------------|-------------------------|--------------------------------|-----------------------------------|-----------------------|-----------------------|-------------------------|-----------------------|------------|-------------------------|
| | H ⁺ | Cu ²⁺ | Cu(OH) ⁺ | Cu(OH) ₂ (a) | Cu(OH) ₂ (s) | CuNO ₂ ⁺ | Cu(NO ₂) ₂ | Zn ²⁺ | Zn(OH) ⁺ | Zn(OH) ₂ (a) | | | Zn(OH) ₂ (s) |
| 1 | 7,27x10 ⁻⁷ | 2,56x10 ⁻⁴ | 6,95x10 ⁻⁶ | 3,02x10 ⁻⁷ | 2,65x10 ⁻⁴ | ----- | ----- | ----- | ----- | ----- | ----- | 6,14 | 6,73x10 ⁻³ |
| 2 | 5,14x10 ⁻⁷ | 1,27x10 ⁻⁴ | 4,91x10 ⁻⁶ | 3,02x10 ⁻⁷ | 2,68x10 ⁻⁴ | 1,31x10 ⁻⁴ | 1,31x10 ⁻⁵ | ----- | ----- | ----- | ----- | 6,29 | 8,36x10 ⁻³ |
| 3 | 2,17x10 ⁻⁸ | 2,34x10 ⁻⁷ | 2,08x10 ⁻⁷ | 3,02x10 ⁻⁷ | 2,79x10 ⁻⁴ | 2,45x10 ⁻⁵ | 2,50x10 ⁻⁴ | ----- | ----- | ----- | ----- | 7,66 | 441x10 ⁻³ |
| 4 | 5,07x10 ⁻⁷ | 1,27x10 ⁻⁴ | 4,84x10 ⁻⁶ | 3,02x10 ⁻⁷ | 2,69x10 ⁻⁴ | 1,35x10 ⁻⁴ | 1,41x10 ⁻⁵ | ----- | ----- | ----- | ----- | 6,29 | 8,58x10 ⁻¹ |
| 5 | 2,20x10 ⁻⁸ | 2,42x10 ⁻⁷ | 2,10x10 ⁻⁷ | 3,02x10 ⁻⁷ | 2,79x10 ⁻⁴ | 2,54x10 ⁻⁵ | 2,60x10 ⁻⁴ | ----- | ----- | ----- | ----- | 7,66 | 9,05x10 ⁻³ |
| 6 | 1,48x10 ⁻⁸ | ----- | ----- | ----- | ----- | ----- | ----- | 2,19x10 ⁻⁴ | 1,48x10 ⁻⁵ | 1,25x10 ⁻⁵ | 2,54x10 ⁻⁴ | 7,83 | 7,42x10 ⁻³ |
| 7 | 1,31x10 ⁻⁸ | 8,25x10 ⁻⁸ | 1,25x10 ⁻⁷ | 3,02x10 ⁻⁷ | 2,57x10 ⁻⁴ | 8,64x10 ⁻⁶ | 8,84x10 ⁻⁵ | 1,29x10 ⁻⁴ | 9,80x10 ⁻⁶ | 9,40x10 ⁻⁶ | ----- | 7,88 | 7,53x10 ⁻³ |

Las reacciones contempladas fueron las descritas en el punto 2.4.2.1, con la excepción que se eliminó la reacción [171] por no haber presente en estos sistemas sal de ácido fuerte. Como consecuencia, entre las especies consideradas en [173], en este caso se eliminó la especie S_{12} . Luego el problema a resolver involucró doce incógnitas C_i con $1 < i < 11$ y ϕ , en función de $x.i$.

Los valores de los coeficientes de difusión y constantes de equilibrio fueron los dados anteriormente. Para establecer las concentraciones de las especies en el seno de la solución (condiciones de contorno) también se procedió en forma similar.

2.4.3.2 Perfiles de concentraciones y potencial.

En la figura 88 se graficaron las curvas de las concentraciones de las distintas especies en función de $x.i$ para el sistema con la menor concentración de NaNO_2 (10^{-2} M).

La primera parte del diagrama, hasta $x.i$ del orden de 10^{-6} Amp/cm, es similar al obtenido con la presencia del electrolito soporte (Fig-84). A partir de ese punto empiezan a notarse las diferencias. Debido a la ausencia del anión X^- , el anión NO_2^- no sólo debe satisfacer la demanda para formar complejos sino que también debe migrar hacia el fondo de la fisura para mantener la electroneutralidad.

Dado que la concentración de NaNO_2 es baja la capacidad del anión correspondiente para cumplir con los requerimientos anteriores es limitada. Esto produce que para iguales $x.i$ las concentraciones de algunas de las especies positivamente cargadas sean menores en este caso que con electrolito soporte. Es así que a partir de un cierto valor de $x.i$ se observa una marcada reducción en la concentración de Na^+ .

La fuerza impulsora para acumular aniones NO_2^- hacia el fondo de la cavidad y reducir la presencia de iones positivos en

Fig-88: Perfiles de concentraciones de las especies químicas en función del producto de la profundidad x por la densidad de corriente i en una cavidad unidireccional de Cu en solución de NaNO_2 1×10^{-2} M, a $\text{pH} = 10$ y $T = 25^\circ \text{C}$.

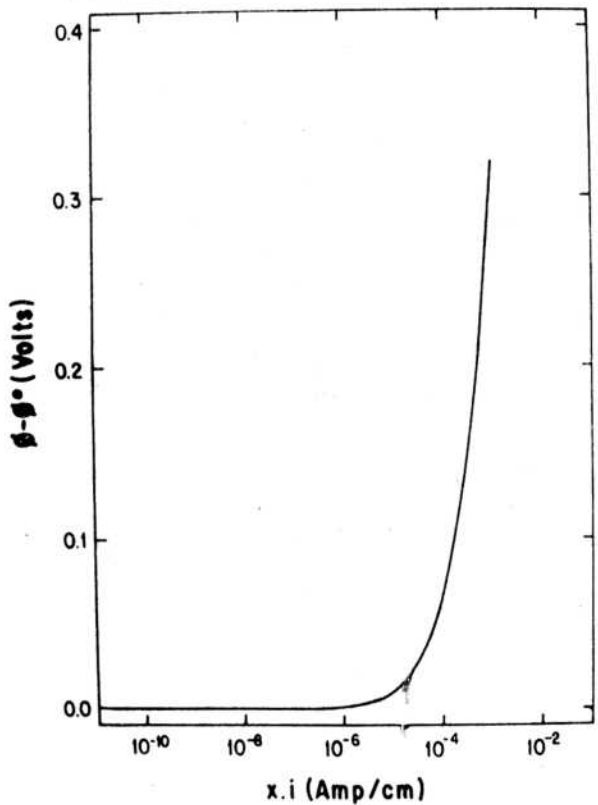
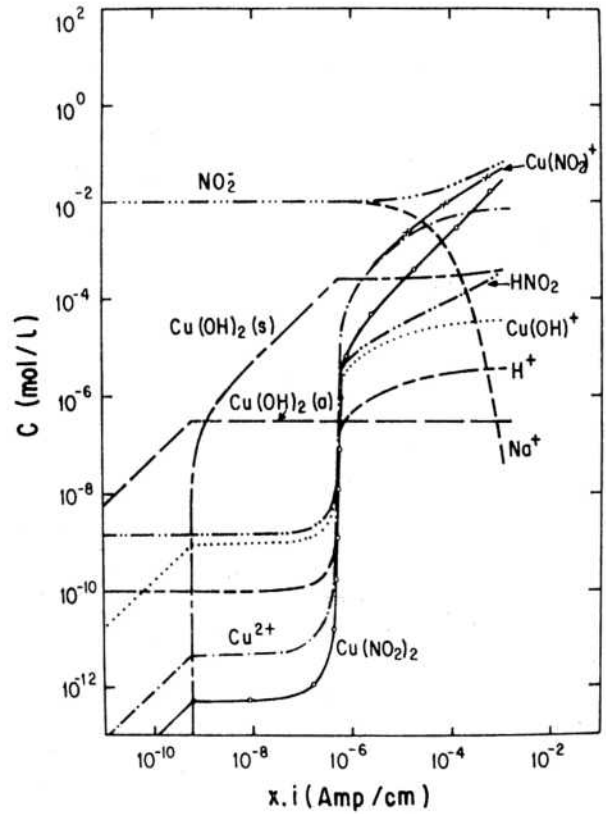


Fig-89: Valor de la diferencia de potencial $\Delta\phi$ en función del producto de la profundidad x por la densidad de corriente i en una cavidad unidireccional de Cu en solución de NaNO_2 1×10^{-2} M, a $\text{pH} = 10$ y $T = 25^\circ \text{C}$.

esa zona (en especial Na^+) se manifiesta por la aparición de una gran diferencia de potencial que crece rápidamente con $x.i$ (Fig-89).

La acumulación de aniones NO_2^- con $x.i$ crecientes (Fig-88) hace que se mantenga también un continuo incremento de las concentraciones de los complejos (con NaX pasaban por un máximo y luego decrecían), para mantener las condiciones de equilibrio.

Como uno de los complejos transporta carga positiva, esto también contribuiría a la pronunciada caída de la concentración del catión Na^+ .

Otra de las especies cargada positivamente que ve reducida su concentración respecto del caso anterior es el ión H^+ (comparar Fig-88 y 85).

Cabe aclarar aquí que los cálculos de las curvas no se extendieron más allá de $x.i \cong 10^{-3}$ Amp/cm debido a problemas que se presentaron en la resolución numérica de las ecuaciones, causados justamente por las variaciones abruptas de la concentración de Na^+ y de la diferencia de potencial.

En la figura 90 se muestra el diagrama correspondiente al segundo sistema, con la mayor concentración de NaNO_2 (1 M). En este caso la similitud del diagrama respecto del obtenido con electrolito soporte (Fig-85) persiste aún para $x.i$ más grandes del orden de 10^{-4} Amp/cm. Recién allí comienzan a notarse las diferencias.

En este sistema, al ser mayor la concentración de NaNO_2 , hay disponible una mayor cantidad de aniones NO_2^- por lo tanto la reducción de la concentración de los cationes Na^+ y el crecimiento de ϕ se retardan hacia $x.i$ mayores.

Como la concentración de la principal especie cargada positivamente (en $x.i$ grandes), CuNO_2^+ , se mantiene por debajo de la del anión NO_2^- , esta última especie puede sostener la

Fig-90: Perfiles de concentraciones de las especies químicas en función del producto de la profundidad x por la densidad de corriente i en una cavidad unidireccional de Cu en solución de NaNO_2 1 M, a $\text{pH} = 10$ y $T = 25^\circ \text{C}$.

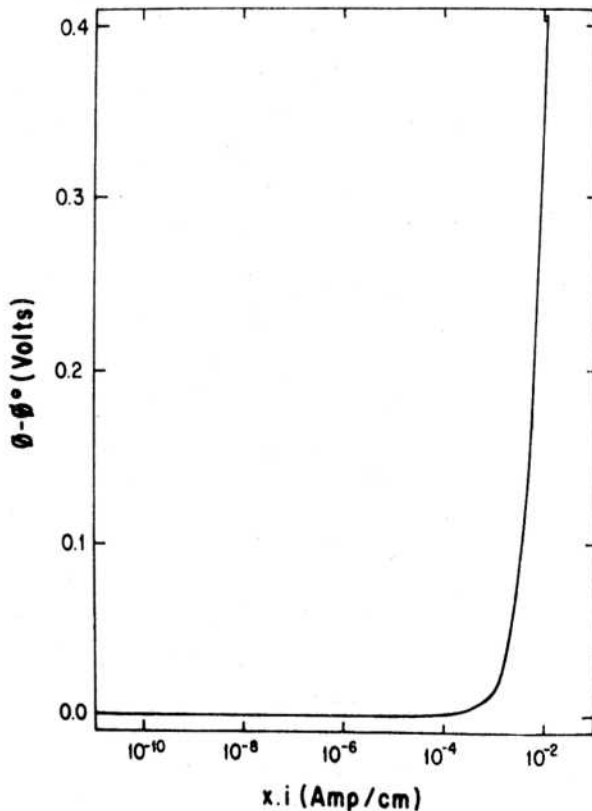
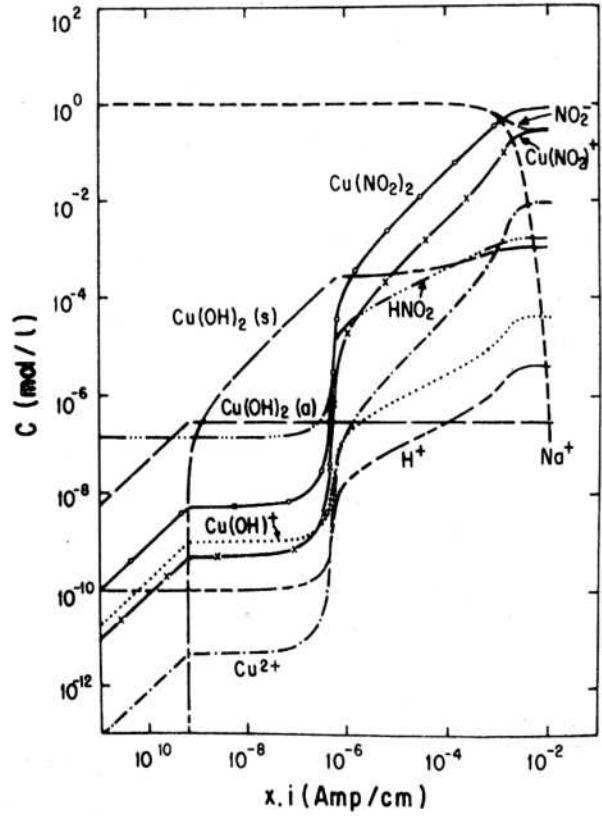


Fig-91: Valor de la diferencia de potencial $\Delta\phi$ en función del producto de la profundidad x por la densidad de corriente i en una cavidad unidireccional de Cu en solución de NaNO_2 1 M, a $\text{pH} = 10$ y $T = 25^\circ \text{C}$.

electroneutralidad aún reduciendo su concentración original. No obstante para que ello sea posible debió producirse la drástica reducción en la concentración de Na^+ . Mientras tanto todas las restantes concentraciones tienden hacia valores casi constantes.

La curva de la diferencia de potencial en función del logaritmo de $x.i$ (Fig-91) es similar en su forma a la obtenida con la menor concentración de nitrito, sin embargo, como se mencionó antes está desplazada hacia $x.i$ mucho más grandes.

Al igual que con electrolito soporte, en los sistemas sin él, los pH alcanzados (entre $x.i \cong 5 \times 10^{-6}$ y 1×10^{-3} Amp/cm) son menores con la menor concentración de NaNO_2 (10^{-2} M).

2.4.3.3 Condiciones críticas para la ruptura de la pasividad.

En las figuras 92 y 93 se muestran los porcentajes de las especies conteniendo metal en función de $x.i$ para los dos sistemas considerados.

Para el sistema con NaNO_2 10^{-2} M (Fig-92) se observa que en el punto de intersección de la curva de la especie sólida con la línea horizontal del 50 % ($x.i$ crítico) los porcentajes de las principales especies solubles son 24,5 % CuNO_2^+ y 22,5 % Cu^{2+} .

Para $x.i$ grandes ($x.i \gg 2 \times 10^{-4}$ Amp/cm), a diferencia de lo que ocurre con electrolito soporte (Fig-86), en este caso los principales productos de corrosión son los complejos debido a la acumulación de iones NO_2^- por efecto de la migración.

Para el otro sistema con NaNO_2 1 M (Fig-93), en el $x.i$ crítico los porcentajes de las especies solubles más abundantes son aproximadamente 45,5 % $\text{Cu}(\text{NO}_2)_2$ y 4,5 % CuNO_2^+ . En este caso también siguen prevaleciendo los complejos aún para $x.i$ grandes ($x.i \gg 10^{-3}$ Amp/cm), contrariamente a lo encontrado con NaX (Fig-87).

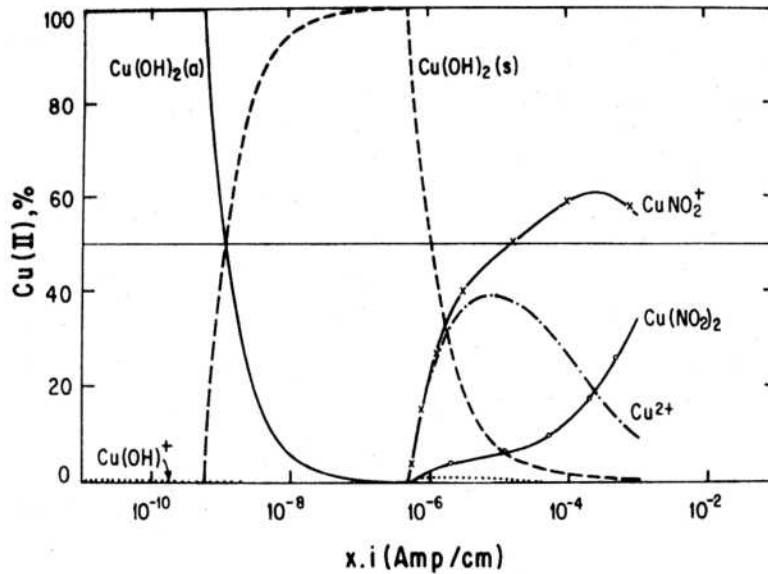


Fig-92: Proporciones de las especies de corrosión conteniendo Cu en función del producto de la profundidad x por la densidad de corriente i en una cavidad unidireccional de Cu en solución de NaNO_2 1×10^{-2} M, a $\text{pH} = 10$ y $T = 25^\circ \text{C}$.

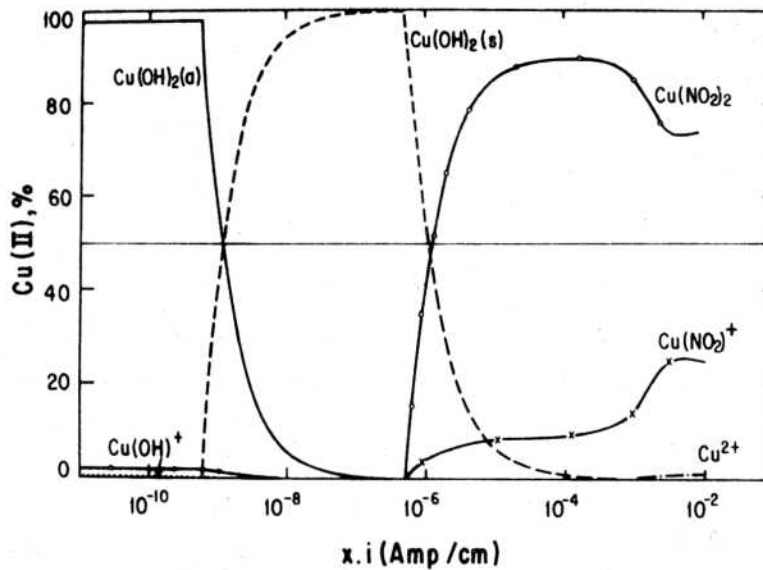


Fig-93: Proporciones de las especies de corrosión conteniendo Cu en función del producto de la profundidad x por la densidad de corriente i en una cavidad unidireccional de Cu en solución de NaNO_2 1 M, a $\text{pH} = 10$ y $T = 25^\circ \text{C}$.

Los valores de los x.i críticos y los correspondientes valores de las concentraciones, diferencia de potencial y pH se muestran en la tabla X. Los x.i críticos no difieren mayormente de los encontrados con electrolito soporte. Lo mismo ocurre con los valores de pH notándose nuevamente la diferencia de casi una unidad y media entre los valores correspondientes a las dos concentraciones de nitrito.

En cuanto a la diferencia de potencial $\Delta\phi$ en el x.i crítico, se observa que para la concentración de NaNO_2 10^{-2} M es casi dos órdenes de magnitud mayor que para la concentración de NaNO_2 1 M. Ello se debe a que en el primer sistema los efectos de migración aparecen para x.i menores (comparar Fig-89 y 91) debido a la menor conductividad de la solución. No obstante, aún para ese sistema la magnitud de $\Delta\phi$ es muy pequeña ya que ni llega a 1 mV.

2.4.4 Zn EN SOLUCION DE NaNO_2 .

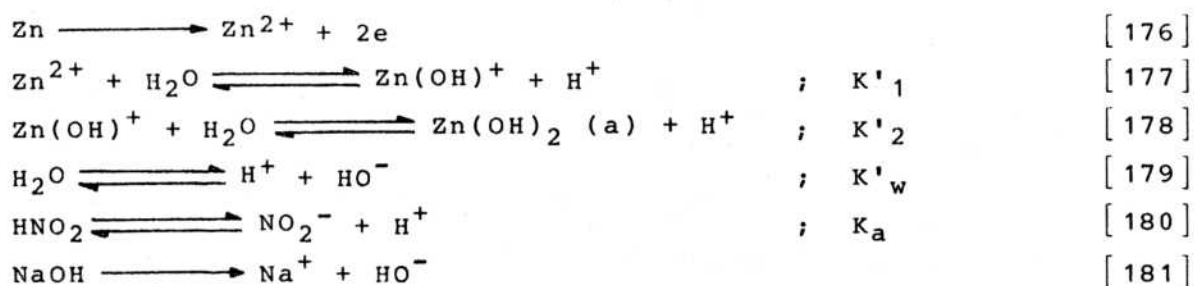
2.4.4.1 Características del sistema.

En esta sección se calcularon los perfiles de concentraciones y potencial para el Zn en NaNO_2 1 M.

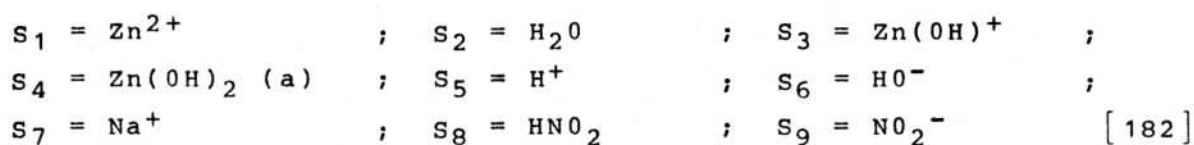
El objetivo es observar el comportamiento del otro componente principal del latón en el medio mencionado para luego comparar como se modifican las curvas cuando el metal pasa a ser un aleante.

El pH del seno de la solución se ajustó nuevamente en el valor pH = 10 por medio del agregado de NaOH.

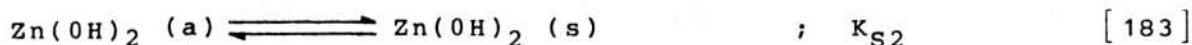
En este caso las reacciones a considerar son menos que con Cu puesto que el Zn no forma complejos con el NO_2^- . Las reacciones contempladas en este caso, para la región en que todas las especies son solubles, fueron las siguientes:



Luego el sistema involucra 10 incógnitas que son las concentraciones de las especies enumeradas a continuación y el potencial ϕ .



Para el dominio de la especie sólida se consideró la reacción de precipitación:



Las constantes de equilibrio adoptaron los valores ya utilizados con anterioridad.

$$\begin{array}{ll} K'_1 = 1,802 \times 10^{-11} & \\ K'_2 = 2,268 \times 10^{-10} & \\ K'_w = 1,802 \times 10^{-19} \text{ mol/cm}^3 & [184] \\ K_a = 7,079 \times 10^{-7} \text{ mol/cm}^3 & \\ K_{S2} = 1,259 \times 10^{-8} \text{ mol/cm}^3 & \end{array}$$

En los cálculos, para los coeficientes de difusión, i , l , y las tolerancias, se utilizaron los valores acostumbrados.

Las concentraciones de las especies conteniendo metal (Zn) en el seno de la solución se fijaron por medio de las condiciones de equilibrio partiendo de la suposición que la especie en mayor proporción al pH considerado ($\text{Zn(OH)}_2 \text{ (a)}$) se hallaba presente en una concentración ínfima de 10^{-9} mol/l.

2.4.4.2 Perfiles de concentraciones y potencial.

En la figura 94 se muestra el diagrama de concentraciones de las distintas especies en función del producto $x.i$.

La especie sólida $Zn(OH)_2$ (s) aparece a partir de $x.i \cong 2,4 \times 10^{-8}$ Amp/cm y tras un pequeño incremento en $x.i$ pasa a ser el principal producto de corrosión.

El pronunciado incremento en las concentraciones de las especies solubles con metal y del ión H^+ comienza aproximadamente en $x.i = 5 \times 10^{-7}$ Amp/cm (igual que en Cu). A partir de ese punto la concentración de la especie sólida se mantiene casi constante (crece muy lentamente con $x.i$) hasta $x.i$ del orden de 10^{-4} Amp/cm donde, en coincidencia con la aparición de los efectos de la migración, comienza a crecer en forma mucho más pronunciada.

Los valores de la concentración de protones, a partir de $x.i \cong 5 \times 10^{-7}$ Amp/cm y hasta $x.i \cong 10^{-4}$ Amp/cm son similares a los encontrados con Cu en el mismo medio (Fig-90). Luego en el caso del Cu el crecimiento del logaritmo de la concentración de H^+ en función del logaritmo de $x.i$ se aparta de la ley cuasi-lineal hacia valores más altos, mientras que en el Zn continúa con la misma tendencia cuasi-lineal.

La diferencia de potencial en función de producto $x.i$ se muestra en la figura 95.

2.4.4.3 Condiciones críticas para la ruptura de la pasividad.

En la figura 96 se graficaron las proporciones de las distintas especies conteniendo metal en función del producto $x.i$.

En dicha gráfica puede verse que la especie sólida prevalace, aproximadamente entre $x.i$ 5×10^{-8} y 1×10^{-6} Amp/cm.

Fig-94: Perfiles de concentraciones de las especies químicas en función del producto de la profundidad x por la densidad de corriente i en una cavidad unidireccional de Zn en solución de NaNO_2 1M, a $\text{pH} = 10$ y $T = 25^\circ \text{C}$.

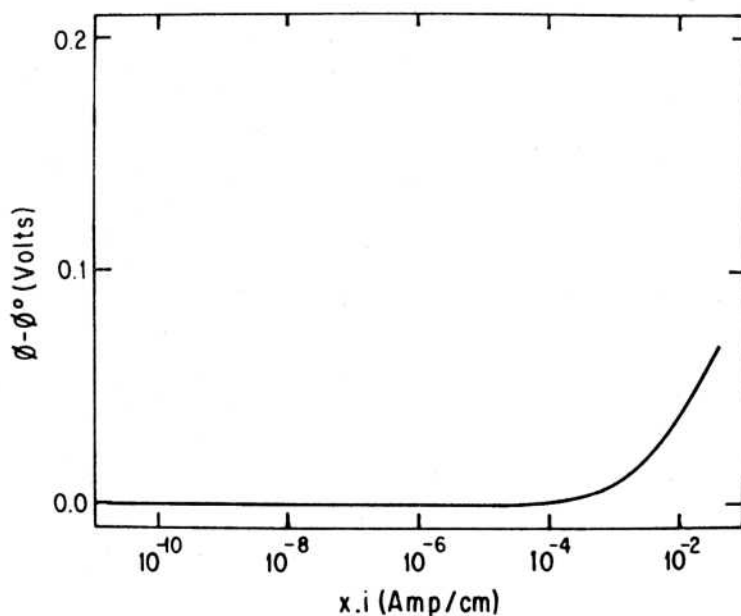
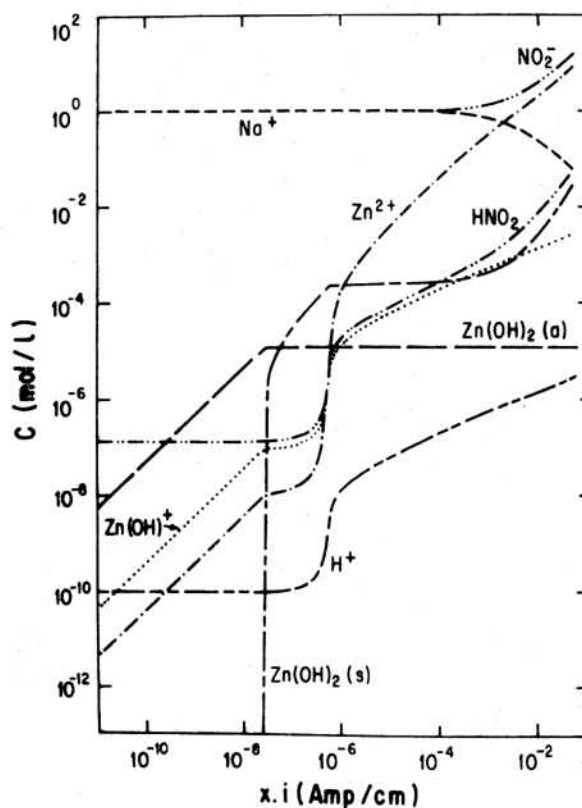


Fig-95: Valor de la diferencia de potencial $\Delta\phi$ en función del producto de la profundidad x por la densidad de corriente i en una cavidad unidireccional de Zn en solución de NaNO_2 1 M, a $\text{pH} = 10$ y $T = 25^\circ \text{C}$.

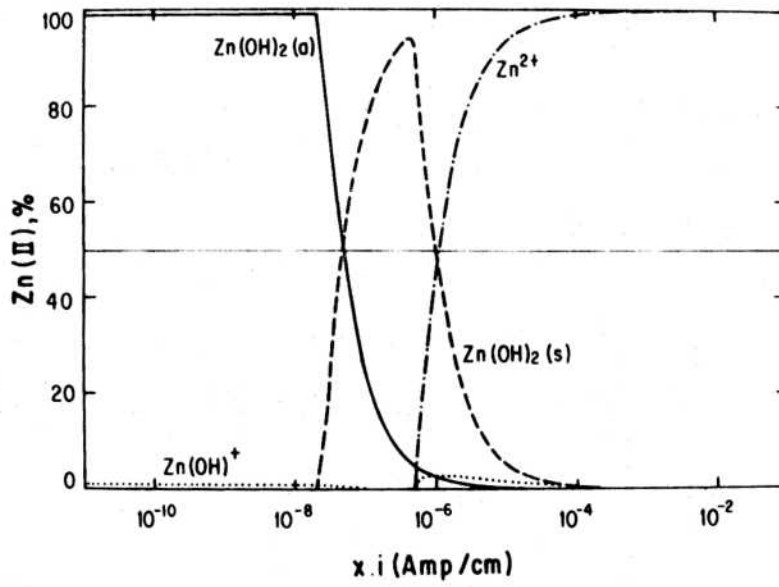


Fig-96: Proporciones de las especies de corrosión conteniendo Zn en función del producto de la profundidad x por la densidad de corriente i en una cavidad unidireccional de Zn en solución de NaNO_2 1 M, a $\text{pH} = 10$ y $T = 25^\circ \text{C}$.

El x.i crítico (50 % de especie sólida) se encuentra tabulado junto con los valores de las concentraciones, diferencia de potencial y pH para ese punto en la tabla X. Su valor es parecido a los obtenidos en todos los sistemas con Cu estudiados anteriormente.

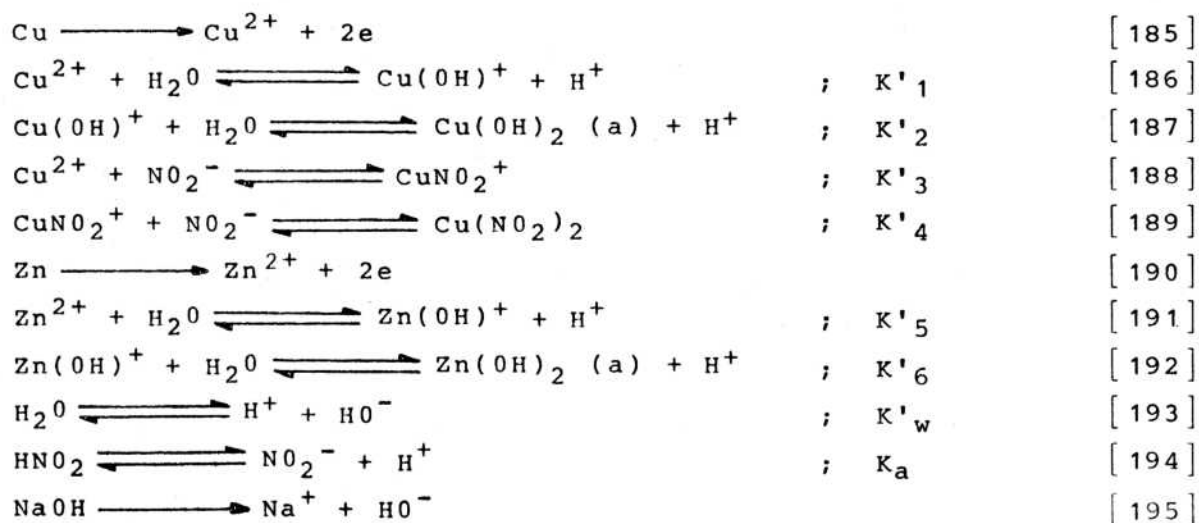
La diferencia de potencial correspondiente al x.i crítico también es despreciable como en el caso del Cu. En cambio el pH crítico es algo mayor.

2.4.5 LATON EN SOLUCION DE NaNO₂.

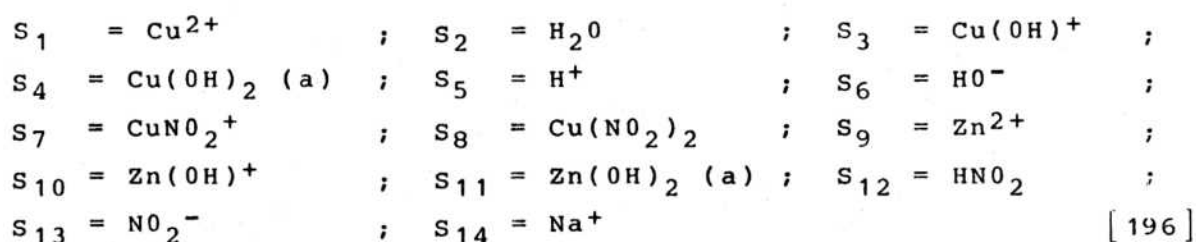
2.4.5.1 Características del sistema.

Como síntesis de los sistemas desarrollados precedentemente en esta parte del trabajo se consideró el comportamiento del latón 70 % Cu - 30 % Zn (% en peso) en una solución de NaNO₂ 1 M, a pH = 10 y temperatura ambiente (25° C).

Las reacciones consideradas para este sistema en la región de todas las especies solubles fueron las siguientes:



Es decir que se debió resolver un problema con 15 incógnitas que son el potencial ϕ y las concentraciones de las siguientes especies:



Para los valores de las constantes de equilibrio y coeficientes de difusión se adoptaron los valores ya utilizados en los casos previos.

Un detalle importante en este sistema, que lo diferencia de los anteriores, es que aquí se tienen dos elementos que se disuelven, Cu y Zn (ver reacciones [185] y [190]).

Una manera de tasar las contribuciones respectivas a la densidad de corriente de disolución total (i) es suponer que las densidades de corriente de disolución parciales (i_{Cu} , i_{Zn} son proporcionales a las fracciones atómicas de los elementos (x_{Cu} , x_{Zn}) en la aleación, es decir:

$$i_{\text{Cu}} = x_{\text{Cu}} \cdot i \quad [197]$$

$$i_{\text{Zn}} = x_{\text{Zn}} \cdot i \quad [198]$$

Tomando como pesos atómicos de los elementos $A_{\text{Cu}} = 63,64$ gr y $A_{\text{Zn}} = 65,37$ gr; a partir de las fracciones en peso en la aleación (0,7 Cu y 0,3 Zn) se pueden calcular las fracciones atómicas.

De las ecuaciones:

$$\frac{x_{\text{Cu}} \cdot A_{\text{Cu}}}{x_{\text{Cu}} \cdot A_{\text{Cu}} + x_{\text{Zn}} \cdot A_{\text{Zn}}} = 0,7 \quad [199]$$

$$x_{\text{Cu}} + x_{\text{Zn}} = 1 \quad [200]$$

se obtienen los siguientes valores aproximados:

$$\begin{aligned}x_{\text{Cu}} &= 0,7056 \\x_{\text{Zn}} &= 0,2944\end{aligned}\quad [201]$$

Luego las contribuciones parciales de los dos elementos a la densidad de corriente de disolución (i) se tienen en cuenta escribiendo las ecuaciones (equivalentes a las ecuaciones [54] a [64] para el latón de la siguiente manera:

-Flujo de Cu:

$$J_1 + J_3 + J_4 + J_7 + J_8 = - \frac{x_{\text{Cu}} \cdot i}{2 F} \quad [202]$$

-Flujo de Zn:

$$J_9 + J_{10} + J_{11} = - \frac{x_{\text{Zn}} \cdot i}{2 F} \quad [203]$$

-Flujo de H:

$$2J_2 + J_3 + 2J_4 + J_5 + J_6 + J_{10} + 2J_{11} + J_{12} = 0 \quad [204]$$

-Flujo de O:

$$J_2 + J_3 + 2J_4 + J_6 + J_{10} + 2J_{11} = 0 \quad [205]$$

-Flujo de L = NO₂:

$$J_7 + 2J_8 + J_{12} + J_{13} = 0 \quad [206]$$

-Flujo de Na:

$$J_{14} = 0 \quad [207]$$

-Ecuaciones de equilibrio:

$$K'_1 \cdot C_1 \cdot C_2 - C_3 \cdot C_5 = 0 \quad [208]$$

$$K'_2 \cdot C_2 \cdot C_3 - C_4 \cdot C_5 = 0 \quad [209]$$

$$K'_3 \cdot C_1 \cdot C_{13} - C_7 = 0 \quad [210]$$

$$K'_4 \cdot C_7 \cdot C_{13} - C_8 = 0 \quad [211]$$

$$K'_5 \cdot C_2 \cdot C_9 - C_5 \cdot C_{10} = 0 \quad [212]$$

$$K'_6 \cdot C_2 \cdot C_{10} - C_5 \cdot C_{11} = 0 \quad [213]$$

$$K'_w \cdot C_2 - C_5 \cdot C_6 = 0 \quad [214]$$

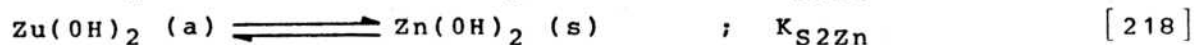
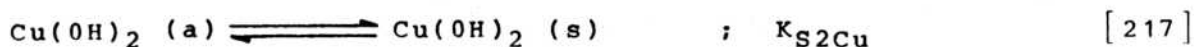
$$K_a \cdot C_{12} - C_5 \cdot C_{13} = 0 \quad [215]$$

-Ecuación de electroneutralidad:

$$2C_1 + C_3 + C_5 - C_6 + C_7 + 2C_9 + C_{10} - C_{13} + C_{14} = 0 \quad [216]$$

El tratamiento posterior de las mismas es similar al empleado con los otros sistemas.

Otro detalle importante es que en este caso puede haber simultáneamente hasta dos especies sólidas cuyas ecuaciones de equilibrio son:



Para el sistema en consideración se determinaron cuatro dominios (Fig-97): el primero, $0 \ll x \ll x_1$, donde todas las especies permanecen solubles; el segundo $x_1 \ll x \ll x_2$, donde aparece la especie sólida $\text{Cu(OH)}_2 (s)$; el tercero $x_2 \ll x \ll x_3$, donde son estables las dos especies sólidas $\text{Cu(OH)}_2 (s)$ y $\text{Zn(OH)}_2 (s)$; y el cuarto $x_3 \ll x \ll x_L$, en el cual nuevamente una sola especie sólida es estable, $\text{Cu(OH)}_2 (s)$.

Para cada región fue necesario modificar adecuadamente las ecuaciones como se hizo en los sistemas previos. Los puntos x_1 , x_2 y x_3 que determinan los distintos dominios, y las respec-

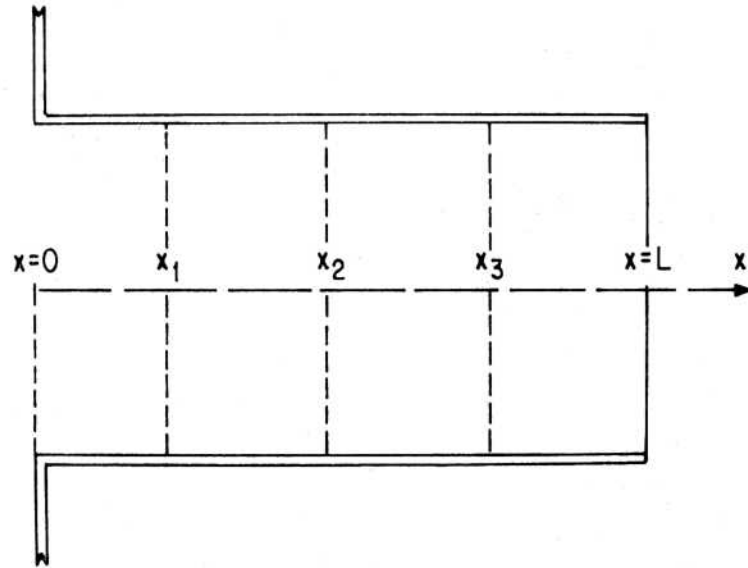
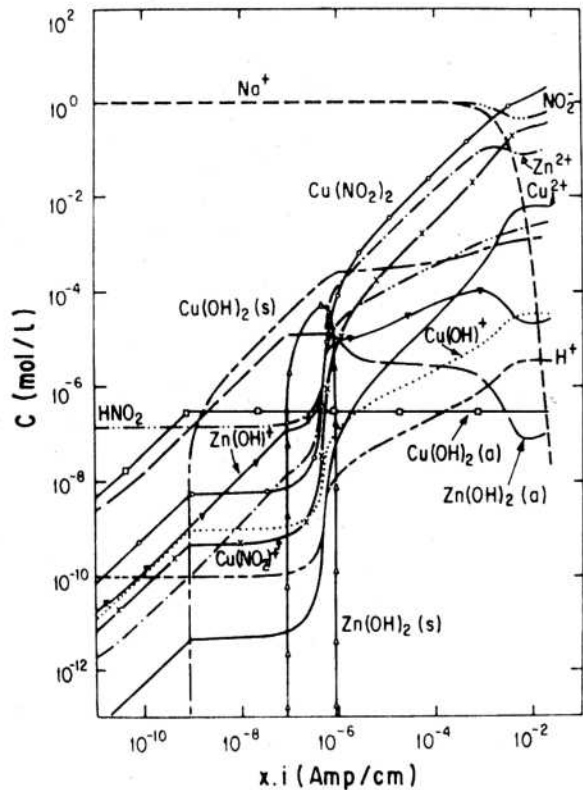


Fig-97: Dominio de : a) Especies todas solubles $0 \leq x < x_1$; b) Especie sólida $\text{Cu}(\text{OH})_2$ (s) $x_1 \leq x < x_2$; c) Especies sólidas $\text{Cu}(\text{OH})_2$ (s) y $\text{Zn}(\text{OH})_2$ (s) $x_2 \leq x < x_3$; d) Especie sólida $\text{Cu}(\text{OH})$ (s) $x_3 \leq x < x_L$; en el modelo unidireccional.

Fig-98: Perfiles de concentraciones de las especies químicas en función del producto de la profundidad x por la densidad de corriente i en una cavidad unidireccional de latón (70 % Cu - 30 % Zn, en peso) en solución de NaNO_2 1 M, a $\text{pH} = 10$ y $T = 25^\circ \text{C}$.



tivas condiciones de contorno surgen durante la resolución numérica del problema, al alcanzarse la concentración máxima de una determinada especie soluble (K_{S2} , límite de solubilidad), o bien al reducirse a cero (alcanzar un valor insignificante) la concentración de la correspondiente especie sólida.

2.4.5.2 Perfiles de concentraciones y potencial.

En la figura 98 se graficaron los perfiles de concentraciones de las distintas especies en el interior de la cavidad en función de $x.i$. El gráfico resulta sumamente complejo debido al gran número de variables interrelacionadas, sin embargo en muchas curvas se observa que se mantienen las formas que tenían en los diagramas realizados cuando los elementos se encontraban como metales puros.

Esto es particularmente válido para las curvas correspondientes a las especies involucradas en el sistema $Cu/NaNO_2$ 1 M de Fig-90. Las formas de las curvas en ambas figuras (98 y 90) son muy similares aún cuando presentan ligeros desplazamientos respecto de eje $x.i$ y crecientes diferencias entre sus valores para los $x.i$ más grandes.

De acuerdo a esto, los pH alcanzados con latón en función de $x.i$ son muy parecidos a los encontrados con Cu puro.

En el caso del Zn, en cambio, salvo la curva correspondiente a los protones (que es similar a la del Cu puro), existen marcadas diferencias entre las formas de las curvas obtenidas con el metal puro (Fig-94) y aleado (Fig-98). En especial se advierte que estando aleado el rango de estabilidad de la especie sólida $Zn(OH)_2$ (s) se reduce drásticamente.

En la figura 98 pueden observarse los cuatro dominios descritos en la figura 97. En $x_1.i = 8,4 \times 10^{-10}$ Amp/cm aparece la especie sólida $Cu(OH)_2$ (s) y tras un pequeño incremento en $x.i$ se transforma en el principal producto de corrosión. La

estabilidad de esta especie se mantiene a partir de ese punto para todos los $x.i$ considerados. En $x_{2.i} \cong 8,3 \times 10^{-8}$ Amp/cm comienza el rango de estabilidad de la especie sólida $Zn(OH)_2$ (s) que se extiende hasta $x_{3.i} \cong 8,5 \times 10^{-7}$ Amp/cm. A partir de allí la única especie sólida estable es $Cu(OH)_2$ (s).

Para esta zona cualquier película precipitada tendría las características de un dealeado (en el sentido que no contendría Zn).

Para $x.i > x_{3.i}$ y hasta que aparecen los efectos de la migración la especie soluble Zn^{2+} se ubica entre los principales productos de corrosión junto con los complejos del Cu.

Los efectos de la migración, en particular la caída pronunciada de la concentración de iones Na^+ (Fig-98) y el crecimiento de la diferencia de potencial (Fig-99) se ven desplazados ligeramente hacia $x.i$ más grandes que con Cu puro (comparar con figuras 90 y 91).

Otro detalle importante que se notó con Cu puro y que se mantiene con latón es que debido a que la concentración de la principal especie cargada positivamente (para $x.i$ grandes) $CuNO_2^+$ se mantiene por debajo de la concentración inicial de NO_2^- , este anión puede sostener la electroneutralidad aún reduciendo su concentración original, cuando decae la concentración de Na^+ . Es decir que no habría una acumulación de aniones en el fondo de la cavidad.

2.4.5.3 Condiciones críticas para la ruptura de la pasividad.

En la figura 100 se presentan las proporciones de las distintas especies conteniendo metal (Cu o Zn) para el latón en $NaNO_2$ 1 M, en función del producto $x.i$.

En dicha figura se observa que hasta $x.i \cong 1,6 \times 10^{-9}$ Amp/cm el principal producto de corrosión es la especie soluble

Cu(OH)_2 (a); luego hasta $x.i \cong 1,6 \times 10^{-6}$ Amp/cm es el sólido Cu(OH)_2 (s) y a partir de ese punto es el complejo $\text{Cu(NO}_2)_2$.

El rango de $x.i$ en el cual prevalecen las especies sólidas (más del 50 %) está determinado por los puntos en que la especie sólida Cu(OH)_2 (s) intersecta la línea horizontal del 50 %, $x.i \cong 2,8 \times 10^{-9}$ Amp/cm y $x.i \cong 9,71 \times 10^{-7}$ Amp/cm. Dicho intervalo incluye la región de estabilidad de la especie sólida Zn(OH)_2 (s).

El límite superior del rango de $x.i$ en que prevalecen las especies sólidas, $x.i \cong 9,71 \times 10^{-7}$ Amp/cm, determinaría el $x.i$ crítico para la ruptura de la pasividad según la convención adoptada. Su valor no difiere mucho de los encontrados en los sistemas precedentes ($\sim 10^{-6}$ Amp/cm).

Para ese punto los porcentajes de las principales especies serían los siguientes: 50 % Cu(OH)_2 (s); 25,9 % Zn^{2+} ; 18,7 % $\text{Cu(NO}_2)_2$ y 1,82 % cada una de las especies CuNO_2^+ , Zn(OH)^+ y Zn(OH)_2 (a). Es decir que para el $x.i$ crítico la única especie sólida sería el Cu(OH)_2 (s) y la principal especie soluble el Zn^{2+} . Por lo tanto el fondo de la cavidad presentaría el aspecto de un dealeado (en el sentido de que cualquier porción de película precipitada sólo contendría Cu).

En la tabla X se muestran los valores de las concentraciones de las distintas especies, de la diferencia de potencial y del pH en el $x.i$ crítico para este sistema. La diferencia de potencial es despreciable como en los sistemas anteriores, en tanto que el pH es aún ligeramente más alcalino que el encontrado con Zn en NaNO_2 1 M.

2.4.6 DISCUSION.

Del análisis de los resultados obtenidos en los sistemas anteriores, pueden extraerse algunas observaciones interesantes.

Fig-99: Valor de la diferencia de potencial $\Delta\phi$ en función del producto de la profundidad x por la densidad de corriente i en una cavidad unidireccional de latón (70 % Cu - 30 % Zn, en peso) en solución de NaNO_2 1 M, a $\text{pH} = 10$ y $T = 25^\circ \text{C}$.

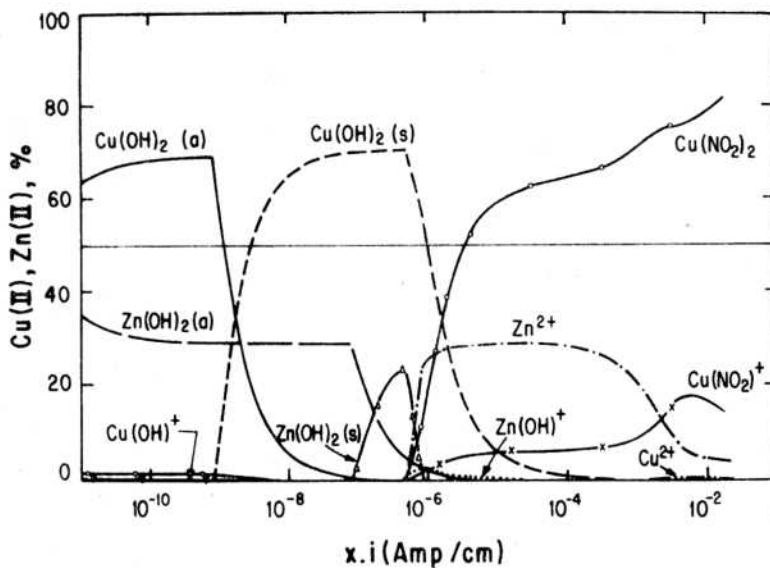
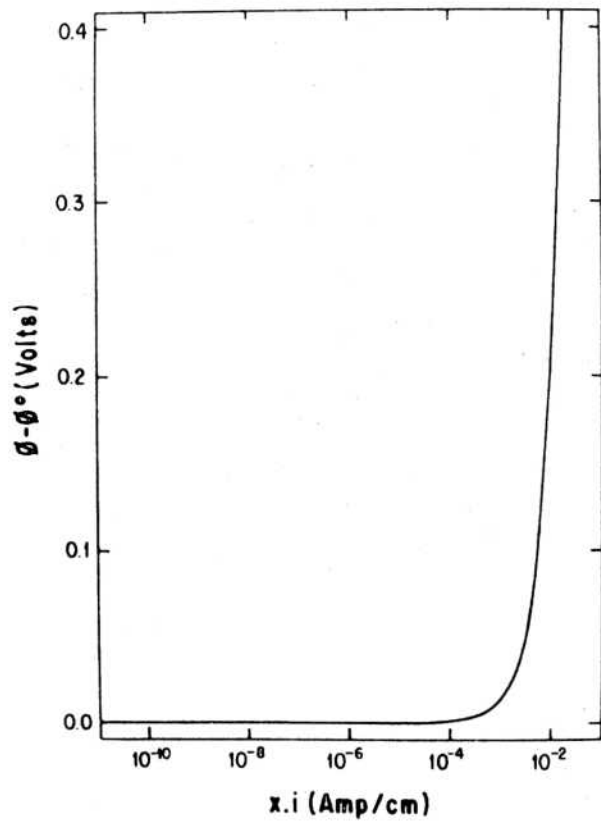


Fig-100: Proporciones de las especies de corrosión conteniendo metal (Cu o Zn) en función del producto de la profundidad x por la densidad de corriente i en una cavidad unidireccional de latón (70 % Cu - 30 % Zn, en peso) en solución de NaNO_2 1 M, a $\text{pH} = 10$ y $T = 25^\circ \text{C}$.

En la solución con electrolito soporte (NaX) y tampón borato el cambio de pH en el interior de la cavidad es mucho más marcado con Cu que con Fe (o con Zn), alcanzándose valores correspondientes a soluciones más ácidas para los mismos x.i (Fig-82 y 30). Esto se debe a las diferencias en los valores de las constantes de equilibrio de las reacciones de hidrólisis.

El reemplazo del tampón borato por NaNO_2 produce la aparición de los complejos (Fig-84 y 85). Con altas concentraciones de nitrito, para x.i mayores que el crítico, los complejos pasan a ser los principales productos de corrosión (Fig-85).

La eliminación del electrolito soporte hace que el anión nitrito sea quien debe mantener la electroneutralidad de la solución para x.i grandes. Su capacidad limitada para satisfacer esta exigencia produce una gran caída en la concentración del catión Na^+ y un gran aumento en la diferencia de potencial, cuando las especies positivas producto de la corrosión alcanzan valores cercanos o sobrepasan la concentración original del anión (Fig-88 a 91). Porsupuesto, estos efectos se desplazan hacia x.i mayores, cuanto mayor es la concentración inicial de NaNO_2 .

Sólo en el caso de la menor concentración de ión nitrito (10^{-2} M) se produce acumulación del anión hacia el fondo de la cavidad (Fig-88) cuando crece la diferencia de potencial. Esto sucede para x.i \gg x.i crítico, lo cual indicaría que el papel de la concentración del anión junto al metal en la ruptura de la pasividad no sería demasiado importante.

Todos los fenómenos enunciados no afectan prácticamente el valor del x.i crítico. En particular, los efectos de la migración aparecen para x.i más grandes. En los x.i críticos, los valores de $\Delta\phi$ son despreciables.

En cuanto a los pH críticos, estos son mayores (más alcalinos) cuanto más grande es la concentración de nitrito. La presencia de Zn (en el latón) también eleva, aunque en pequeña medida, el pH crítico (tabla X).

Otro hecho interesante en el latón es que, para el x_i crítico, la única especie sólida estable es el $\text{Cu}(\text{OH})_2$ (s), es decir que la película precipitada no contendría Zn. Esto constituiría una especie de dealeado.

Cabe recalcar aquí que todos los resultados obtenidos son consecuencia del conjunto de reacciones y condiciones de contorno asumidas.

Bajo estas condiciones, en latón, a partir del conocimiento del x_i crítico y tomando como valores medios de la densidad de corriente en el fondo de la cavidad para los distintos potenciales, los medidos por Alvarez y colaboradores (247) mediante la técnica de tracción a velocidad constante media, se pueden calcular los caminos críticos de transporte necesarios para que se produzca la ruptura de la pasividad; es decir, para que se inicie la propagación de la fisura por disolución anódica a partir de un defecto en la película pasivante.

En la tabla XI se muestran los caminos críticos (x_c), resultantes de los cálculos mencionados, en función del potencial aplicado. Los valores de i_p , extraídos del trabajo de Alvarez y col. (247) corresponden a la velocidad de deformación $\dot{\epsilon}_0 = 2,6 \text{ min}^{-1}$.

En dicha tabla puede observarse que para los potenciales más altos ($E > 0,2$ Voltios) los caminos críticos son relativamente pequeños, del orden de las películas pasivantes normales. En cambio para los potenciales menores, los x_c son muy grandes. Esto daría como resultado que para estos últimos potenciales, no sólo las velocidades de propagación serían menores (menores i_p) sino que también las fisuras serían de difícil nucleación. Para estos potenciales, en particular para 0,05 Voltios, las fisuras serían más fáciles de nuclearse en rendijas u otros defectos similares.

Otra disgregación podría realizarse a partir de la observación de las figuras 98 y 99 para el latón (como también de las

TABLA XI : CAMINOS CRITICOS DE TRANSPORTE (x_c) EN FUNCION DEL POTENCIAL APLICADO (E).

Latón (70-30) en NaNO_2 1 M , pH = 10

i_b = Densidad de corriente del metal expuesto , medido por Alvarez y col. (247)

x_c crítico $\cong 1 \times 10^{-6}$ Amp . cm^{-1}

| E [V (enh)] | i_b [Amp . cm^{-2}] | x_c [cm] |
|----------------|------------------------------------|-----------------------|
| 0,60 | 5,45 | $1,83 \times 10^{-7}$ |
| 0,55 | 5,40 | $1,85 \times 10^{-7}$ |
| 0,50 | 5,40 | $1,85 \times 10^{-7}$ |
| 0,45 | 4,40 | $2,27 \times 10^{-7}$ |
| 0,40 | 3,35 | $2,98 \times 10^{-7}$ |
| 0,35 | 2,35 | $4,25 \times 10^{-7}$ |
| 0,30 | 2,75 | $3,64 \times 10^{-7}$ |
| 0,25 | 1,60 | $6,25 \times 10^{-7}$ |
| 0,20 | $3,95 \times 10^{-1}$ | $2,53 \times 10^{-6}$ |
| 0,15 | $8,70 \times 10^{-2}$ | $1,15 \times 10^{-5}$ |
| 0,10 | $3,40 \times 10^{-2}$ | $2,94 \times 10^{-5}$ |
| 0,05 | $1,65 \times 10^{-3}$ | $6,06 \times 10^{-4}$ |

figuras 90 y 91 para el Cu). Allí puede notarse, como fue señalado anteriormente, que para $x.i$ del orden de 10^{-3} Amp/cm aparecen los efectos de la migración que se manifiestan principalmente por el marcado descenso de la concentración de iones Na^+ y el pronunciado incremento de la diferencia de potencial, $\Delta\phi$.

Si se supone que la fisura, a partir de alcanzarse el $x.i$ crítico, se propaga a velocidad prácticamente constante con una determinada densidad de corriente (i_p), puede asumirse sin cometer demasiado error (veloc. propag. lenta) que la fisura en su avance va recorriendo sucesivos estados pseudo-estacionarios de concentraciones, determinados por los sucesivos valores de $x.i$ (con $i = \text{constante}$). Esto sería aproximadamente válido (con las suposiciones realizadas) hasta que comienza a crecer la diferencia de potencial. A partir de allí, para mantener la misma corriente anterior sería necesario incrementar el potencial. Si se está trabajando a potencial constante (que es lo más común) el pronunciado incremento en la caída óhmica de la figura 99 se traduciría en una reducción creciente de la densidad de corriente de disolución que iría frenando acentuadamente el avance de la fisura.

Este es un aspecto que debería ser tenido en cuenta en cualquier modelo electroquímico de corrosión bajo tensión de Cu o latón en NaNO_2 .

La reactivación de la fisura se podría producir por una reducción apreciable en los gradientes de concentraciones; por ejemplo, por bombeo de solución fresca (del seno de la solución) producido por el aumento súbito del volumen de la cavidad, debido a relajación plástica del material o ruptura de los ligamentos dejados atrás por el avance de la fisura (247).

Estos fenómenos, de producirse, podrían incluso ser los responsables de las marcas de arresto de fisura apreciados en las fractografías. Las distancias entre marcas podrían ser caminos de transporte de longitud máxima, sucesivos. Para verificar esto pueden realizarse los siguientes cálculos.

TABLA XII : VALORES DE DISTANCIAS MINIMAS ENTRE MARCAS DE ARRESTO DE FISURAS Δx , ESTIMADOS A PARTIR DEL VALOR DE x_i DONDE COMIENZA EL MARCADO INCREMENTO DE $\Delta\phi$ (x_i de frenado)

Latón (70-30) en NaNO_2 1 M , pH = 10

i_b = Densidad de corriente del metal expuesto , medido por Alvarez y col. (247).

x_i crítico $\cong 1 \times 10^{-6}$ Amp. cm^{-1}

| E [V (enh)] | i_b [Amp. cm^{-2}] | Δx [cm] |
|----------------|-----------------------------------|-----------------------|
| 0,60 | 5,45 | $1,83 \times 10^{-4}$ |
| 0,55 | 5,40 | $1,85 \times 10^{-4}$ |
| 0,50 | 5,40 | $1,85 \times 10^{-4}$ |
| 0,45 | 4,40 | $2,27 \times 10^{-4}$ |
| 0,40 | 3,35 | $2,98 \times 10^{-4}$ |
| 0,35 | 2,35 | $4,25 \times 10^{-4}$ |
| 0,30 | 2,75 | $3,64 \times 10^{-4}$ |
| 0,25 | 1,60 | $6,25 \times 10^{-4}$ |
| 0,20 | $3,95 \times 10^{-1}$ | $2,53 \times 10^{-3}$ |
| 0,15 | $8,70 \times 10^{-2}$ | $1,15 \times 10^{-2}$ |
| 0,10 | $3,40 \times 10^{-2}$ | $2,94 \times 10^{-2}$ |
| 0,05 | $1,65 \times 10^{-3}$ | $6,06 \times 10^{-1}$ |

Utilizando nuevamente los valores de densidad de corriente media sobre el metal expuesto en función del potencial medidos por Alvarez y col. (247) pueden calcularse, según este modelo, los valores mínimos aproximados de distancias entre marcas de arresto de fisuras (Δx), a partir de un valor estimado del $x.i$ de comienzo del frenado, del orden de 10^{-3} Amp/cm (crecimiento pronunciado de $\Delta\phi$).

En la tabla XII se muestran los valores de Δx así calculados.

Los valores de Δx obtenidos para potenciales altos $E \geq 0,20$ V están dentro de los órdenes de magnitud encontrados experimentalmente (3 a 5 μm); sin embargo los calculados para $E < 0,20$ Voltios son mucho más grandes. Para estos potenciales en que las velocidades de propagación son muy lentas (247) las marcas de arresto de fisura deberían estar muy espaciadas si su aparición dependiera exclusivamente del frenado electroquímico descrito en el modelo. Luego debe haber otros factores que determinen su existencia.

CAPITULO III.

TRACCION A VELOCIDAD CONSTANTE MEDIA DE ELONGACION.

3.1 CORRIENTE DE DISOLUCION EN EXPERIENCIAS DE TRACCION A VELOCIDAD CONSTANTE MEDIA DE ELONGACION.

Para estudiar la corriente de disolución en experiencias de tracción a velocidad constante media de elongación se desarrollaron modelos teóricos de deformación y disolución. Los mismos presuponen que la corriente de disolución es el resultado de la suma de una sucesión de transitorios de corriente originados por la ruptura de la pasividad y posterior repasivación del metal en distintos sectores de la probeta.

El objeto de estos modelos es poder calcular teóricamente corrientes de disolución en función del tiempo, sobre probetas en deformación, y comparar los resultados con los valores que se obtienen experimentalmente para constatar si durante una tracción continuada se mantienen igual los procesos de repasivación observados con el metal estático (luego de romper su pasividad por raspado o deformación limitada muy rápida de la probeta, en el mismo medio).

Para tener en cuenta distintas formas de presentación de metal desnudo al medio corrosivo y analizar su influencia, se consideraron dos casos extremos. En el primero se supone que la deformación de la probeta se produce por formación de escalones de deslizamiento que descubren metal desnudo en forma discontinua. En el segundo se considera que la probeta se deforma monótonamente presentando nueva superficie despasivada en forma continua.

3.1.1 MODELO DE DEFORMACION POR ESCALONES DE DESLIZAMIENTO:

3.1.1.1 Desarrollo del modelo.

a) Superficie de metal desnudo expuesto por cada escalón de deslizamiento.

Se supone que se tiene un electrodo de forma cilíndrica (alambre) de longitud l_0 y radio a , que es traccionado a velocidad constante media de elongación en un dado medio corrosivo.

A medida que se va deformando, sobre la superficie del metal van apareciendo los escalones de deslizamiento con la consiguiente ruptura de la película pasivante, que en primera aproximación se asume completamente frágil, adherente y de espesor despreciable frente a la altura de los escalones.

Además se supone que la elongación del alambre se produce totalmente por deslizamientos y que no se modifica el radio del mismo.

En otras palabras se supone que la probeta en promedio se deforma como si fuera un monocristal, como indica la figura 101.

De acuerdo con estas hipótesis, el valor aproximado de la superficie de metal desnudo expuesta por cada escalón al medio corrosivo será:

$$S_e = \pi ab - \pi a(b - c) = \pi ac \quad [219]$$

$$S_e = \pi a \frac{\Delta l_e}{\text{sen } \alpha} \quad ; \quad [\text{cm}] \quad [220]$$

donde a es el radio del alambre, Δl_e la elongación producida por un escalón de deslizamiento (ancho de escalón) y α el ángulo de inclinación del plano de deslizamiento respecto de la sección normal de la probeta (para el modelo se adoptó el valor medio $\alpha = 45^\circ$).

b) Frecuencia de formación de los escalones.

Dado que toda la elongación del alambre se produce por formación de escalones de deslizamiento, la frecuencia de aparición de los mismos está directamente relacionada con la velocidad de elongación v_c (velocidad de avance del cabezal que tracciona el alambre):

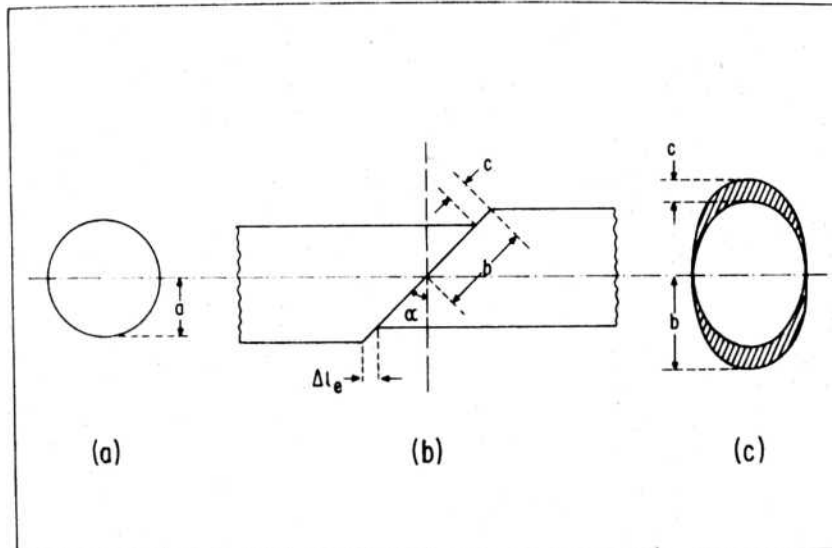


Fig-101: Esquema de la formación de un escalón de deslizamiento que produce una elongación Δl_e de la probeta (NOTA: en realidad $c \ll a$). (a) Sección transversal del alambre. (b) Corte longitudinal mostrando la traza del plano de deslizamiento, su inclinación respecto de la sección normal al eje del alambre y la altura del escalón. (c) Sección del alambre sobre el plano de deslizamiento, donde se observa la superficie desnuda expuesta al medio corrosivo (Sup. rayada).

$$v_c = \dot{\epsilon}_0 l_0 \quad ; \quad [\text{cm/seg}] \quad [221]$$

donde $\dot{\epsilon}_0$ es la velocidad de deformación inicial en $[\text{seg}^{-1}]$ y l_0 es la longitud inicial de alambre en $[\text{cm}]$.

Por otro lado, el número de escalones que producen una elongación de 1 cm está dado por:

$$\eta = \frac{1}{\Delta l_e} \quad ; \quad [\text{esc/cm}] \quad [222]$$

Luego de las ecuaciones [221] y [222] se deduce que la frecuencia de formación de escalones se puede expresar:

$$v = v_c \eta = \frac{\dot{\epsilon}_0 l_0}{\Delta l_e} \quad ; \quad [\text{esc/seg}] \quad [223]$$

y el período entre dos escalones sucesivos será:

$$T = \frac{1}{v} = \frac{\Delta l_e}{\dot{\epsilon}_0 l_0} \quad ; \quad [\text{seg}] \quad [224]$$

c) Contribución a la corriente de un escalón de deslizamiento.

Al producirse un escalón de deslizamiento y quedar metal desnudo expuesto a la solución, el mismo comenzará a disolverse en forma preferencial representando una nueva contribución a la corriente total que se mediría sobre la probeta.

Dicha contribución alcanzaría un valor máximo a tiempos del orden del milisegundo o menores de haberse producido el escalón y luego iría decreciendo a medida que el mismo se fuera repasivando por formación y crecimiento del filme protector.

P. Engseth y J. C. Scully (252) señalaron que el crecimiento de películas pasivantes sobre superficies metálicas fue estudiado por numerosos autores, entre ellos N. Sato y M. Cohen (253), K. J. Vetter (254), K. Weil (255), T. R. Beck (256) y J. Kruger Jr. y J. A. Ambrose (257), y que las expresiones que obtuvieron para describir el fenómeno todas conducen a una relación lineal con pendiente negativa entre el logaritmo decimal de la corriente de disolución y el logaritmo decimal del tiempo.

Por otro lado Staehle y Turluer (258), midiendo corrientes de repasivación en función del tiempo en alambres de acero del tipo AISI 304 en NaCl y HCl (luego de deformaciones rápidas del orden del 10 % a velocidades de deformación de 750 % por segundo) encontraron que en gráficos doble logarítmicos dichas curvas presentaban varios tramos rectos y no uno solo.

Resultados similares sobre la densidad de corriente en función del tiempo fueron obtenidos por Carranza (259) en experiencias del mismo tipo. Además este autor (259) encontró que en la primera parte del transitorio, que incluye el intervalo de tiempo que dura la deformación, la densidad de corriente asciende en forma prácticamente lineal con el tiempo. De acuerdo con estos antecedentes en el presente modelo puede asumirse que en el transitorio la densidad de corriente presenta la forma indicada en la figura 102.

Observando la Fig-102b puede deducirse que las distintas partes de la curva representada en la Fig-102a, considerando cualquier número de ellas, responderían a las siguientes ecuaciones:

$$i = mt = \frac{i_{m\acute{a}x}}{T_1} t \quad ; \quad 0 \leq t \leq T_1 \quad [225]$$

$$i = A_j t^{-b_j} \quad ; \quad T_j \leq t \leq T_{j+1} \quad [226]$$

Para caracterizar los pulsos experimentales se deben determinar los distintos parámetros que aparecen en las ecuaciones [225] y [226], como ser b_j , A_j , $i_{m\acute{a}x}$, T_j .

Para ello se parte del gráfico doble logarítmico de la Fig-102b en el cual las ecuaciones [226] tienen la forma:

$$\log i = \log A_j - b_j \log t \quad ; \quad T_j < t < T_{j+1} \quad [227]$$

Los valores experimentales en dicho gráfico pueden aproximarse por la cantidad necesaria de tramos rectos de la forma [227], cuyas pendientes b_j y ordenadas al origen $\log A_j$ pueden obtenerse por cuadrados mínimos. Luego teniendo las rectas [227] perfectamente determinadas, hallando sus intersecciones se obtienen los tiempos T_j (excepto T_1):

$$T_j = \text{Antilog} \left(\frac{\log A_j - \log A_{j-1}}{b_j - b_{j-1}} \right) \quad ; \quad j \neq 1 \quad [228]$$

El valor de la pendiente m en [225] sale directamente del gráfico de Fig-102a aproximando la parte ascendente inicial de pulso por una recta (compensando cargas).

Luego aplicando logaritmos a [225] e igualando con [227] para $t = T_1$, vemos que:

$$T_1 = \text{antilog} \left(\frac{\log A_1 - \log m}{b_1 + 1} \right) \quad [229]$$

y volviendo a [225], tenemos:

$$i_{\text{máx}} = mT_1 \quad [230]$$

En esta forma tenemos perfectamente caracterizado el transitorio de densidad de corriente asumido en el modelo.

Para obtener la contribución a la corriente en función del tiempo basta multiplicar la densidad de corriente correspondiente por la superficie del escalón dada por [220]. Teniendo en cuenta las ecuaciones [225] y [226] se obtiene:

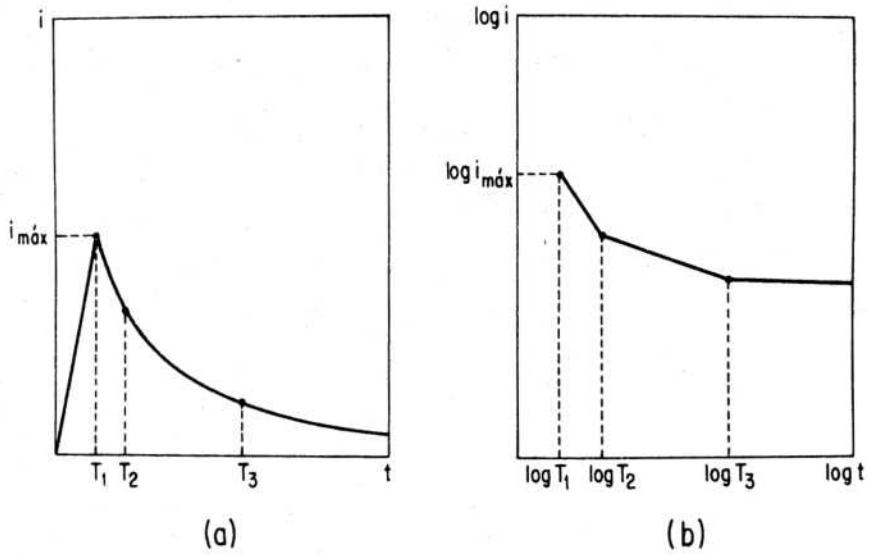


Fig-102: Densidad de corriente del transitorio que sigue a la formación de un escalón de deslizamiento, en función del tiempo. (a) i vs t ; (b) $\log i$ vs $\log t$.

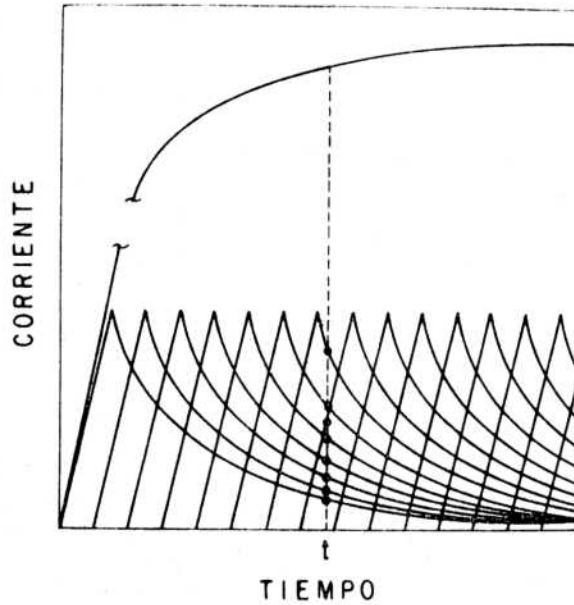


Fig-103: Secuencia de formación de escalones de deslizamiento.
● : Contribuciones a la corriente total de disolución en el instante t . Se supone que la velocidad de repasivación no varía de un escalón a otro posterior.

$$I = \frac{i_{\text{máx}}}{T_1} S_e t = M t \quad ; \quad 0 \leq t \leq T_1 \quad [231]$$

$$I = A_j S_e t^{-b_j} = A'_j t^{-b_j} \quad ; \quad T_j \leq t \leq T_{j+1} \quad [232]$$

d) Cálculo de la corriente de disolución.

Con una probeta como la descripta en a), deformándose a velocidad constante, la corriente total de disolución a un determinado tiempo t será el resultado de la suma de las contribuciones que produzcan individualmente cada uno de los escalones de deslizamiento que se hayan formado desde que se comenzó a deformar el alambre hasta ese instante, más la corriente inicial de la probeta estática.

La contribución de cada escalón a la corriente total dependerá del estado de repasivación en que se encuentre, dado por el tiempo transcurrido desde que se comenzó a formar dicho escalón. En la figura 103 se muestra la secuencia de formación de escalones con una frecuencia $\nu = 1/T$, y las contribuciones a la corriente total en el instante t .

La expresión para el cálculo de la corriente total al tiempo t desde que se comenzó a deformar, considerando pulsos con N partes exponenciales para ese tiempo t , de acuerdo con [231] y [232] será:

$$I'(t) = I_0 + \sum_{n=0}^{n \text{ máx tal que } (t-nT) \geq T_N} A'_N (t-nT)^{-b_N} + \dots +$$

$$+ \dots + \sum_{n \text{ mín tal que } (t-nT) \leq T_{j+1}}^{n \text{ máx tal que } (t-nT) \geq T_j} A'_j (t-nT)^{-b_j} + \dots +$$

$$\begin{aligned}
 & \begin{array}{l} n \text{ máx tal que} \\ (t-nT) \gg T_1 \\ n \text{ mín tal que} \\ (t-nT) \ll T_2 \end{array} \sum A'_1 (t-nT)^{-b_1} + \begin{array}{l} n \text{ máx tal que} \\ (t-nT) \gg 0 \\ n \text{ mín tal que} \\ (t-nT) \ll T_1 \end{array} \sum M (t-nT) \quad [233]
 \end{aligned}$$

donde I_0 es la corriente estacionaria sobre la probeta antes de comenzar a traccionar.

La corriente $I'(t)$ dada por la ecuación [233] concordaría con la corriente que se leería al tiempo t en un ensayo experimental de tracción a velocidad constante, en una celda extensible que cambiara su longitud junto con el alambre.

Sin embargo en la realidad dichas experiencias se realizan en celdas de longitud fija, de modo tal que hay partes del alambre que van saliendo de la celda.

Para poder comparar las corrientes teórica y experimental debemos modificar la expresión [233] para tener en cuenta ese hecho.

Eso resulta sencillo considerando que al tiempo t el alambre sufrió una elongación $\Delta l(t)$ y que sólo la fracción $l_0/[l_0+\Delta l(t)]$ de la longitud actual $l(t)$ del alambre contribuye a la corriente dentro de la celda. Bastaría multiplicar $I'(t)$ dada por [233] por ese factor para obtener la corriente corregida:

$$I(t) = I'(t) \frac{l_0}{l_0 + \Delta l(t)} \quad [234]$$

y expresándola en función de la velocidad inicial de deformación $\dot{\epsilon}_0$, tenemos finalmente:

$$I(t) = \frac{I'(t)}{1 + \dot{\epsilon}_0 t} \quad [235]$$

donde $I'(t)$ está dada por la ecuación [233].

e) Procedimiento de cálculo.

Dado el gran número de términos que es necesario evaluar en [233] para obtener $I(t)$ por medio de la ecuación [235] (en especial para tiempos t grandes); se diseñó un programa de computación para resolver el problema.

Como salida del programa se obtienen puntos discretos correspondientes a la curva teórica de la corriente total de disolución de la probeta en el interior de la celda, en función del tiempo.

Los datos que entran al programa se pueden clasificar en tres grupos:

I) Datos de control, que sirven para definir como se quieren los resultados. Ellos son:

- El tiempo total (seg) a considerar para el cálculo de los puntos de la curva $I(t)$.
- El número de intervalos en que se desea dividir el tiempo total para dar los puntos de la curva.

II) Datos de repasivación. Son los datos que caracterizan los pulsos de repasivación del material en el medio y potencial considerado. Se extraen de las experiencias de repasivación realizadas mediante deformación rápida, ilustradas en la Fig-102. Estos datos son:

- Los valores de las pendientes b_j .
- Los tiempos T_j (seg).
- El valor de la densidad de corriente máxima del pulso $i_{m\acute{a}x}$ (Amp/cm^2).

Los valores de las constantes A'_j y M usados en la ecuación [233] no hace falta entrarlos como datos ya que, conocidos los valores de b_j , T_j e $i_{m\acute{a}x}$, los mismos quedan determinados por las ecuaciones siguientes:

$$A'_1 = S_e i_{\text{máx}} T_1 b_1 \quad [236]$$

$$A'_j = S_e \lambda_{j-1} T_j (b_j - b_{j-1}) \quad ; \quad j > 1 \quad [237]$$

$$M = \frac{S_e i_{\text{máx}}}{T_1} \quad [238]$$

III) Datos en cuyo cálculo intervienen parámetros que se extraen de los detalles técnicos de las experiencias de tracción a velocidad constante media de deformación y que hacen que las curvas teórica y experimental obtenidas sean comparables. Ellos son:

- La superficie expuesta por cada escalón S_e (cm^2) calculada con la ecuación [220] en la cual entran el radio del alambre a (cm) y el ancho del escalón Δl_e (cm) sobre el cual hablaremos luego.
- El período de tiempo T (seg) entre pulsos de corriente calculado mediante la expresión [224] en la cual intervienen el ancho de escalón Δl_e (cm), la longitud del alambre dentro de la celda l_0 (cm) y la velocidad inicial de deformación $\dot{\epsilon}_0$ (seg^{-1}) utilizada en la experiencia de tracción a velocidad v_c constante.
- La velocidad inicial de deformación $\dot{\epsilon}_0$ (seg^{-1}).
- La corriente inicial I_0 (Amp) que se obtiene en la celda con la probeta estática, es decir antes de comenzar a traccionar.

En cuanto a las dimensiones de los escalones es de interés observar el efecto que tiene el ancho de escalón (Δl_e) que se adopte sobre la curva teórica que se obtiene, en primer lugar porque no se cuenta con datos precisos en la literatura; en segundo lugar pues de los datos que se tienen, los mismos pueden variar en un amplio rango según los materiales, desde las centenas de Å (260) hasta el orden del μm (261); y en tercer lugar porque para un mismo material dichos anchos pueden depender de diversos factores como ser: concentración de aleantes, orientación de cristales y tratamientos térmicos (260-262).

De pruebas realizadas con distintos anchos de escalón (Δl_e entre 10^{-2} y 10^{-5} Å) se sacó en conclusión que mientras el ancho de escalón no sea demasiado grande (dependiendo de la densidad de corriente del pico del transiente), su valor no tiene mayor influencia sobre el valor medio de la corriente de disolución que se obtiene de la curva resultante, pero que para los valores más grandes de Δl_e la misma presenta grandes oscilaciones debidas al mayor peso que tiene la contribución de cada transitorio con relación a la corriente media de la curva.

Se observó que a medida que se supone más chico el ancho de escalón, más chicas son las oscilaciones y más suaves las curvas trazadas por puntos.

Para los fines prácticos debe tenerse en cuenta que una elección de Δl_e muy chico implica una mayor frecuencia de aparición de escalones y por lo tanto un incremento en el número de términos de las sumatorias de la ecuación [233] para el mismo tiempo t , con el consiguiente aumento en el tiempo de computación.

Para obtener una relativamente buena aproximación con el menor gasto de computación, debe buscarse que la altura máxima de la contribución de un transitorio no sea muy significativa comparada con el valor medio de la curva para tiempos largos en que se alcanza un estado casi estacionario.

3.1.1.2 Aplicación del modelo.

En primer lugar el modelo se aplicó al acero AISI 304 (C 0,07 %, Cr 18,2 %, Ni 9,9 %, Mo 0,30 % en peso) traccionado en tres medios distintos: a) HCl 1 M a - 90 mV(enh), b) NaCl 1 M a 200 mV(enh) y c) Na₂SO₄ 0,5 M a -140 mV(enh); a temperatura ambiente.

Estos sistemas fueron elegidos para observar las diferencias que se obtienen entre un caso en que se produce corrosión bajo tensión (a) y dos casos en que no ocurre dicho tipo de corrosión localizada (b y c).

Los datos que se utilizaron para calcular teóricamente las corrientes de disolución en ensayos de tracción a velocidad constante media de elongación se muestran en la tabla XIII. Los correspondientes a los pulsos de repasivación fueron extraídos de los transitorios obtenidos experimentalmente por Carranza (259) con deformaciones rápidas de 3,8 % a velocidades de aproximadamente 1000 %/seg.

Como la medición de las densidades de corriente de los transitorios, realizada por Carranza (259), se extendía sólo hasta los 60 milisegundos, para calcular las curvas se partió del supuesto que a tiempos mayores la repasivación se realizaba siguiendo la misma ley (misma pendiente b_3) que la parte final del pulso medido, hasta alcanzar la densidad de corriente estacionaria. Esta extrapolación es bastante grosera si se tiene en cuenta que las curvas de corriente teóricas se calcularon para tiempos mucho más grandes (30 seg) que los utilizados para medir los pulsos (0,060 seg).

En las figuras 104, 105 y 106 se muestran las curvas obtenidas para los distintos sistemas.

Para todos los medios se observa que la reproductibilidad de las mismas, con los datos extraídos de diferentes pulsos, es muy mala. Esto podría deberse a errores cometidos en la estimación del área de metal desnudo utilizada para calcular la densidad de corriente del pulso en (259). La superficie real de metal expuesto al medio corrosivo podría variar mucho de una experiencia a otra para pequeñas deformaciones como las utilizadas en este caso (3,8 %), debido a que la deformación del alambre no es homogénea a nivel microscópico y a que las películas protectoras presentan cierta ductilidad. Para deformaciones más grandes las áreas expuestas en distintas experiencias tenderían a tener menor dispersión respecto de un valor promedio y los errores de estimación serían también menores.

Estos argumentos podrían explicar el hecho de que con datos de pulsos obtenidos con deformaciones rápidas del orden de 10 %, se obtiene una mejor reproductibilidad como se observa a continuación.

TABLA XIII: DATOS UTILIZADOS PARA CALCULAR CURVAS TEORICAS DE CORRIENTE DE DISOLUCION EN PROBETAS TRACCIONADAS A VELOCIDAD CONSTANTE DE ELONGACION.

MATERIAL: AISI 304

| Medio | Potencial [mVH] | b ₁ | b ₂ | b ₃ | T ₁ [seg] | T ₂ [seg] | T ₃ [seg] | i _{máx} [Amp/cm ²] | T [seg] | S _e [cm ²] | ξ _o [min ⁻¹] | I _o [Amp] | N ^o Curva |
|--|-----------------|----------------|----------------|----------------|--------------------------|--------------------------|--------------------------|---|--------------------------|-----------------------------------|-------------------------------------|--------------------------|----------------------|
| HCl 1M | -90 | 7,092 | 1,656 | 0,596 | 4,405 x 10 ⁻³ | 5,088 x 10 ⁻³ | 1,085 x 10 ⁻² | 0,148 | 1,684 x 10 ⁻⁴ | 1,688 x 10 ⁻⁶ | 0,95 | 3,854 x 10 ⁻⁶ | 1 |
| | -90 | 8,311 | 1,870 | 0,574 | 5,380 x 10 ⁻³ | 6,080 x 10 ⁻³ | 9,859 x 10 ⁻³ | 0,407 | 1,684 x 10 ⁻⁴ | 1,688 x 10 ⁻⁶ | 0,95 | 3,854 x 10 ⁻⁶ | 2 |
| NaCl 1M | 200 | 6,230 | 2,445 | 1,143 | 3,954 x 10 ⁻³ | 4,723 x 10 ⁻³ | 6,996 x 10 ⁻³ | 0,525 | 1,684 x 10 ⁻⁴ | 1,688 x 10 ⁻⁶ | 0,95 | 1,207 x 10 ⁻⁷ | 3 |
| | 200 | 5,436 | 1,145 | 0,462 | 4,386 x 10 ⁻³ | 5,421 x 10 ⁻³ | 1,819 x 10 ⁻² | 0,601 | 1,684 x 10 ⁻⁴ | 1,688 x 10 ⁻⁶ | 0,95 | 1,207 x 10 ⁻⁷ | 4 |
| Na ₂ SO ₄ 0,5 M | 200 | 5,672 | 1,506 | 0,715 | 4,587 x 10 ⁻³ | 5,472 x 10 ⁻³ | 1,202 x 10 ⁻² | 0,450 | 1,684 x 10 ⁻⁴ | 1,688 x 10 ⁻⁶ | 0,95 | 1,207 x 10 ⁻⁷ | 5 |
| | -140 | 6,254 | 2,793 | 1,236 | 5,280 x 10 ⁻³ | 5,971 x 10 ⁻³ | 8,106 x 10 ⁻³ | 0,215 | 1,684 x 10 ⁻⁴ | 1,688 x 10 ⁻⁶ | 0,95 | 1,317 x 10 ⁻⁷ | 6 |
| | -140 | 4,615 | 1,942 | 0,736 | 5,331 x 10 ⁻³ | 6,810 x 10 ⁻³ | 1,150 x 10 ⁻² | 0,514 | 1,684 x 10 ⁻⁴ | 1,688 x 10 ⁻⁶ | 0,95 | 1,317 x 10 ⁻⁷ | 7 |
| | -140 | 6,233 | 2,096 | 1,163 | 5,099 x 10 ⁻³ | 6,033 x 10 ⁻³ | 9,448 x 10 ⁻³ | 0,245 | 1,684 x 10 ⁻⁴ | 1,688 x 10 ⁻⁶ | 0,95 | 1,317 x 10 ⁻⁷ | 8 |

OBSERVACIONES: b_j, T_j e i_{máx} extraídos de pulsos medidos por Carranza (259) con deformaciones rápidas (1000 %/seg) de 3,8 %.

I_o: corriente estacionaria inicial, promedio de varias experiencias (263)

S_e y T: calculados mediante ecuaciones [220] y [224] con: I_o = 3,75 cm; r_o = 0,038 cm y Δl_e = 1000 Å

Fig-104: Curvas teóricas de corriente en función del tiempo en experiencias de tracción a velocidad constante de elongación. Modelo de escalones de deslizamiento. AISI 304 en HCl 1 M a temperatura ambiente. Potencial: -90 mV(enh). $\dot{\epsilon}_0 = 0.95 \text{ min}^{-1}$. (Datos de pulsos: tabla XIII).

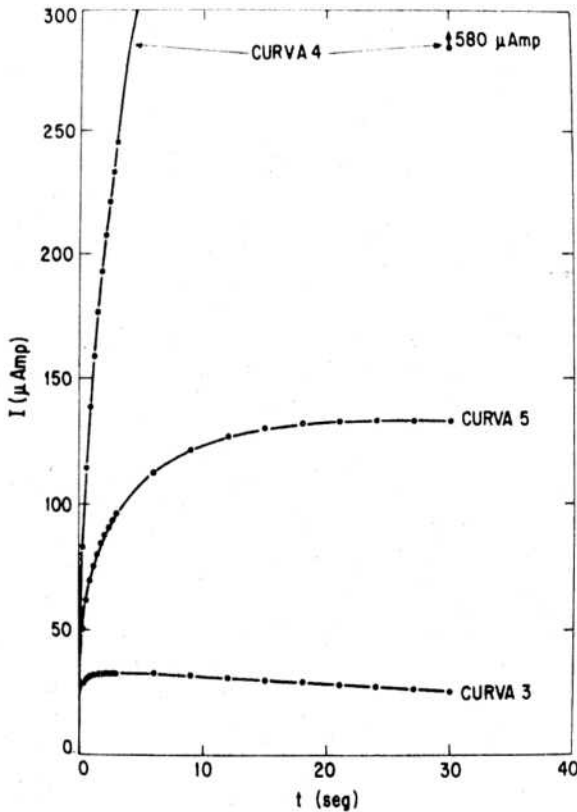
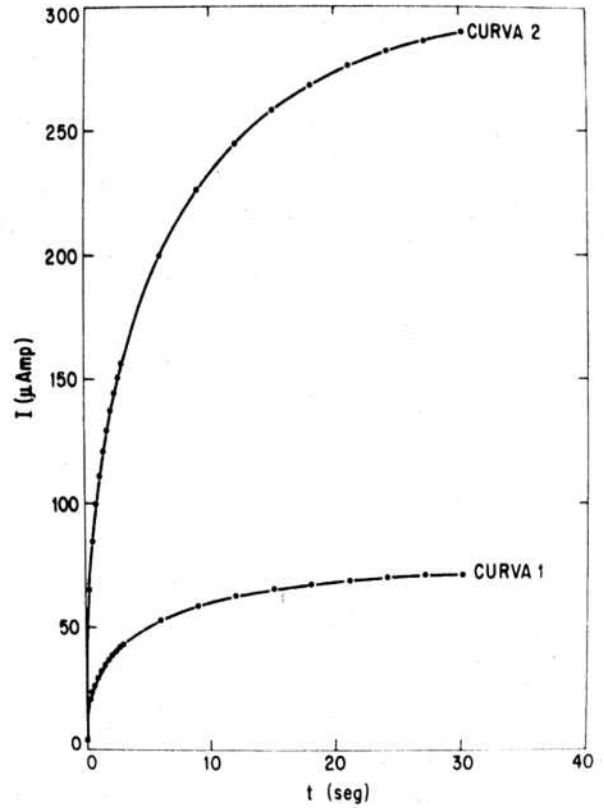


Fig-105: Curvas teóricas de corriente en función del tiempo en experiencias de tracción a velocidad constante de elongación. Modelo de escalones de deslizamiento. AISI 304 en NaCl 1 M a temperatura ambiente. Potencial: 200 mV(enh). $\dot{\epsilon}_0 = 0,95 \text{ min}^{-1}$. (Datos de pulsos: tabla XIII).

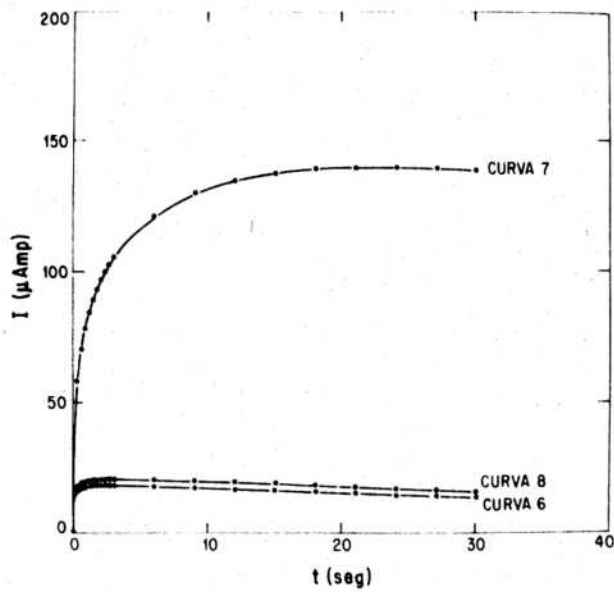


Fig-106: Curvas teóricas de corriente en función del tiempo en experiencias de tracción a velocidad constante de elongación. Modelo de escalones de deslizamiento. AISI 304 en Na_2SO_4 0,5 M a temperatura ambiente. Potencial = -140 mV(enh). $\dot{\epsilon}_0 = 0,95 \text{ min}^{-1}$. (Datos de pulsos: tabla XIII).

En la tabla XIV se muestran los valores de los parámetros extraídos de los pulsos medidos por Carranza (259) en los mismos medios, con deformaciones rápidas de 10,06 % y en las figuras 107, 108 y 109 pueden verse las curvas teóricas obtenidas con dichos valores.

En las mismas figuras se graficaron para comparación las curvas experimentales medidas por I. Maier (263). Allí se observa (Fig-107 y 108) que la dispersión de las curvas teóricas es aceptable considerando la dispersión de las experimentales. Más aún si se tiene en cuenta que un error en la determinación del transitorio se amplifica por la suma de una sucesión de los mismos.

Cabe aclarar aquí que gran parte de la dispersión de las curvas experimentales medidas por I. Maier (263) en especial en la figura 107, se deben a que en el momento de iniciarse la tracción la corriente inicial I_0 era distinta en las diversas experiencias, quizás debido al diferente espesor de película pasivante crecida durante el desgaseado de la solución.

En las curvas teóricas, para observar la dispersión debida solamente a diferencias en los transitorios se adoptó como valor de I_0 el promedio de los valores experimentales.

Comparando las curvas teóricas con las experimentales puede observarse que en los casos en que no ocurre corrosión bajo tensión: NaCl 1 M a 200 mV(enh) (Fig-108) y Na₂SO₄ 0,5 M a -140 mV(enh) (Fig-109) ambos tipos de gráficas son aproximadamente similares en cuanto a forma y magnitud, mientras que en el medio en que ocurre corrosión bajo tensión (Fig-107) las curvas experimentales tienden a crecer monótonamente a diferencia de las teóricas que tienden a valores de $I(t)$ cuasi-estacionarios.

Para observar el efecto de la concentración del anión agresivo (Cl^- o $SO_4^{=}$) en la solución se calcularon las curvas correspondientes a concentraciones 2 N y 3 N de los mismos.

TABLA XIV : DATOS UTILIZADOS PARA CALCULAR CURVAS TEORICAS DE CORRIENTE DE DISOLUCION EN PROBETAS TRACCIONADAS A VELOCIDAD CONSTANTE DE ELONGACION.

MATERIAL : A I S I 304

| Medio | Potencial [mVH] | b1 | b2 | b3 | T ₁ [seg] | T ₂ [seg] | T ₃ [seg] | i _{máx} [Amp/cm ²] | T [seg] | S _e [cm ²] | ε̇ _o [min ⁻¹] | I _o [Amp] | Nº Curva |
|---|-----------------|--------|-------|-------|------------------------|------------------------|------------------------|---|------------------------|-----------------------------------|--------------------------------------|------------------------|----------|
| HCl 1M | -90 | 8,241 | 2,230 | 1,257 | 7,697x10 ⁻³ | 8,592x10 ⁻³ | 1,318x10 ⁻² | 1,085x10 ⁻¹ | 1,684x10 ⁻⁴ | 1,688x10 ⁻⁶ | 0,95 | 3,854x10 ⁻⁶ | 9 |
| | -90 | 5,749 | 2,227 | 0,888 | 8,741x10 ⁻³ | 1,044x10 ⁻² | 1,535x10 ⁻² | 1,036x10 ⁻¹ | 1,684x10 ⁻⁴ | 1,688x10 ⁻⁶ | 0,95 | 3,854x10 ⁻⁶ | 10 |
| | -90 | 8,601 | 2,278 | 1,063 | 8,891x10 ⁻³ | 9,726x10 ⁻³ | 1,491x10 ⁻² | 1,159x10 ⁻¹ | 1,684x10 ⁻⁴ | 1,688x10 ⁻⁶ | 0,95 | 3,854x10 ⁻⁶ | 11 |
| NaCl 1M | 200 | 6,954 | 2,233 | 1,126 | 8,668x10 ⁻³ | 1,018x10 ⁻² | 1,670x10 ⁻² | 2,690x10 ⁻¹ | 1,684x10 ⁻⁴ | 1,688x10 ⁻⁶ | 0,95 | 1,207x10 ⁻⁷ | 12 |
| | 200 | 7,572 | 2,271 | 1,153 | 9,514x10 ⁻³ | 1,082x10 ⁻² | 1,915x10 ⁻² | 3,398x10 ⁻¹ | 1,684x10 ⁻⁴ | 1,688x10 ⁻⁶ | 0,95 | 1,207x10 ⁻⁷ | 13 |
| | 200 | 7,346 | 2,364 | 1,074 | 9,289x10 ⁻³ | 1,062x10 ⁻² | 1,655x10 ⁻² | 3,156x10 ⁻¹ | 1,684x10 ⁻⁴ | 1,688x10 ⁻⁶ | 0,95 | 1,207x10 ⁻⁷ | 14 |
| Na ₂ SO ₄ 0,5M | -140 | 9,622 | 3,933 | 1,258 | 8,974x10 ⁻³ | 9,802x10 ⁻³ | 1,280x10 ⁻² | 1,204x10 ⁻¹ | 1,684x10 ⁻⁴ | 1,688x10 ⁻⁶ | 0,95 | 1,317x10 ⁻⁷ | 15 |
| | -140 | 8,068 | 3,872 | 1,194 | 9,089x10 ⁻³ | 9,949x10 ⁻³ | 1,312x10 ⁻² | 1,193x10 ⁻¹ | 1,684x10 ⁻⁴ | 1,688x10 ⁻⁶ | 0,95 | 1,317x10 ⁻⁷ | 16 |
| | -140 | 10,841 | 3,422 | 1,186 | 1,010x10 ⁻² | 1,086x10 ⁻² | 1,503x10 ⁻² | 1,494x10 ⁻¹ | 1,684x10 ⁻⁴ | 1,688x10 ⁻⁶ | 0,95 | 1,317x10 ⁻⁷ | 17 |

OBSERVACIONES : b_j, T_j e i_{máx} extraídos de pulsos medidos por Carranza (259) con deformaciones rápidas (1000 %/seg) de 10, 06 %.

I_o : corriente estacionaria inicial promedio de varias experiencias (263).

S_e y T : calculados mediante ecuaciones [220] y [224] con : l_o = 3,75 cm ; r_o = 0,038 cm y ΔI_e = 1000 Å

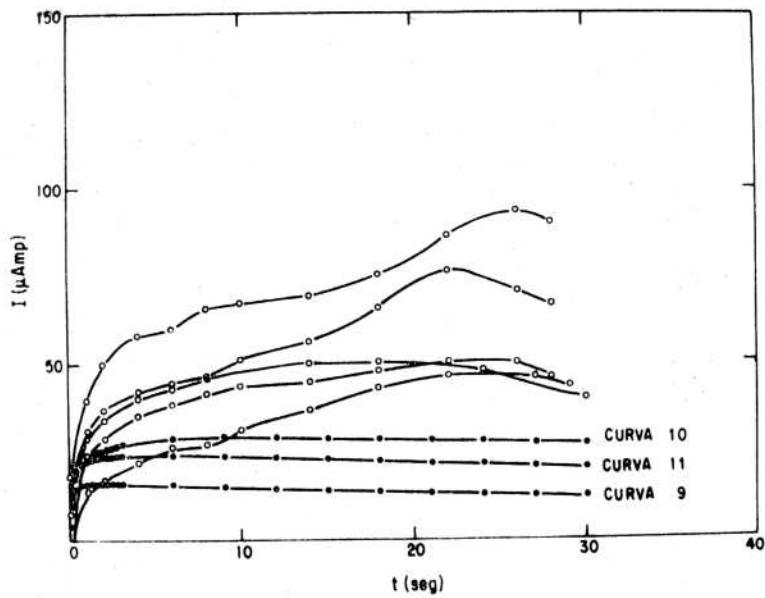


Fig-107: Curvas experimentales y teóricas de corriente en función del tiempo en experiencias de tracción a velocidad constante de elongación. AISI 304 en HCl 1 M a temperatura ambiente. Pot = -90 mV(enh). $\dot{\epsilon}_0 = 0,95 \text{ min}^{-1}$. —○—: Experimentales (263). —●—: Teóricas, modelo de esc. de desliz.. (Datos de pulsos: tabla XIV).

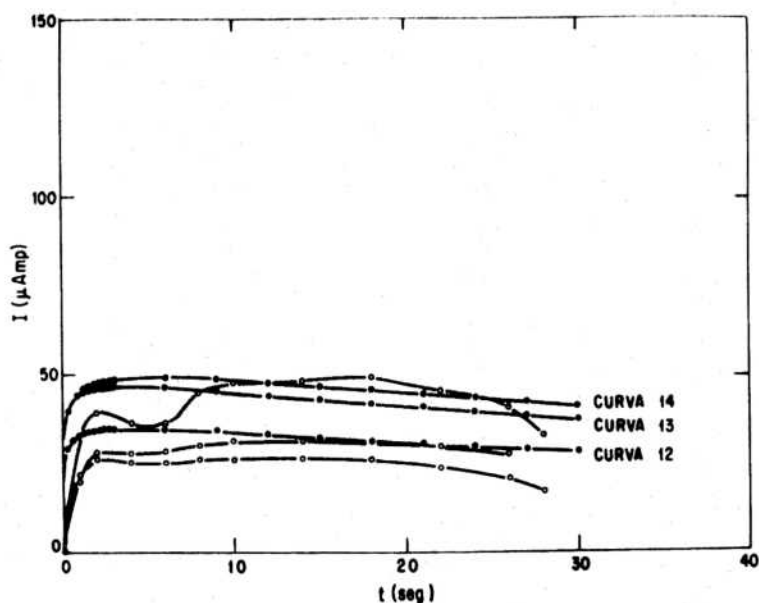


Fig-108: Curvas experimentales y teóricas de corriente en función del tiempo en experiencias de tracción a velocidad constante de elongación. AISI 304 en NaCl 1 M a temperatura ambiente. Pot = 200 mV(enh). $\dot{\epsilon}_0 = 0,95 \text{ min}^{-1}$.—○—: Experimentales (263).—●—: Teóricas, modelo de esc. de desliz.. (Datos de pulsos: tabla XIV).

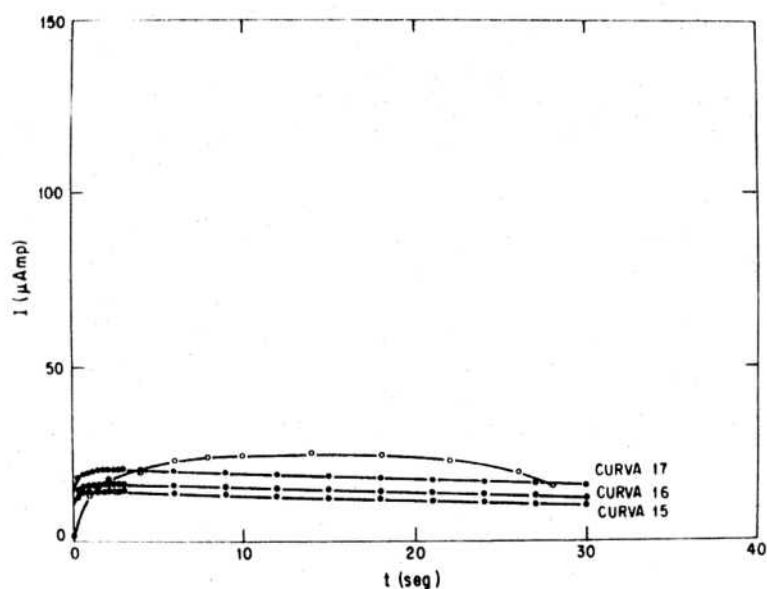


Fig-109: curvas experimentales y teóricas de corriente en función del tiempo en experiencias de tracción a velocidad constante de elongación. AISI 304 en Na₂SO₄ 0,5 M a temperatura ambiente. Pot = -140 mV(enh). $\dot{\epsilon}_0 = 0,95 \text{ min}^{-1}$.—○—: Experimentales (263).—●—: Teóricas, modelo de esc. de desliz.. (Datos de pulsos: TablaXIV).

Con el fin de no variar la concentración de protones, en el caso en que ocurre corrosión bajo tensión, la concentración de HCl se mantuvo en 1 M, agregando al medio NaCl para alcanzar la cantidad deseada de iones cloruro.

En la tabla XV se muestran los valores de los parámetros utilizados para calcular las curvas teóricas con la concentración 2 N de anión agresivo.

Comparando estos valores con los de la tabla XIV no puede decirse que haya cambios importantes en la forma de los pulsos para las dos concentraciones de aniones. Dada la gran dispersión existente entre los valores de las pendientes b_j y los tiempos T_j no pueden establecerse fehacientemente variaciones con una tendencia determinada.

En la densidad de corriente máxima del pulso ($i_{m\acute{a}x}$) tampoco hay cambios notorios.

Lo que si puede apreciarse es un aumento de la corriente estacionaria inicial I_0 con el incremento de la concentración del anión, en especial para el medio con HCl, cuyo promedio crece un orden de magnitud.

De todo lo anterior podría ya deducirse que las diferencias entre las curvas teóricas y experimentales, en el caso en que se produce corrosión bajo tensión, no se deben a un proceso de acumulación de aniones agresivos puesto que esto debería manifestarse principalmente en la forma de los transitorios a mayores concentraciones de aniones, cosa que no se nota.

Como se verá más adelante las diferencias señaladas se deben a haber considerado tiempos muy cortos en los pulsos.

No obstante con los transitorios a concentraciones 2 N y 3 N de anión agresivo igual se trazaron las curvas teóricas para confrontarlas con las experimentales.

TABLA XV : DATOS UTILIZADOS PARA CALCULAR CURVAS TEORICAS DE CORRIENTE DE DISOLUCION EN PROBETAS TRACCIONADAS A VELOCIDAD CONSTANTE DE ELONGACION MATERIAL : A I S I 304

| Medio | Potencial [mV _H] | b ₁ | b ₂ | b ₃ | T ₁ [seg] | T ₂ [seg] | T ₃ [seg] | i _{máx} [Amp/cm ²] | T [seg] | S _e [cm ²] | ξ ^o [min ⁻¹] | I _o [Amp] | N ^o Curva |
|--|------------------------------|----------------|----------------|----------------|------------------------|------------------------|------------------------|---|------------------------|-----------------------------------|-------------------------------------|------------------------|----------------------|
| HCl 1M y | -90 | 7,675 | 2,087 | 1,088 | 8,093x10 ⁻³ | 8,832x10 ⁻³ | 1,39x10 ⁻² | 1,089x10 ⁻¹ | 1,684x10 ⁻⁴ | 1,688x10 ⁻⁶ | 0,95 | 2,269x10 ⁻⁵ | 18 |
| | -90 | 8,894 | 2,375 | 1,048 | 8,666x10 ⁻³ | 9,333x10 ⁻³ | 1,447x10 ⁻² | 1,173x10 ⁻¹ | 1,684x10 ⁻⁴ | 1,688x10 ⁻⁶ | 0,95 | 2,269x10 ⁻⁵ | 19 |
| | -90 | 9,010 | 2,025 | 1,026 | 8,030x10 ⁻³ | 8,827x10 ⁻³ | 1,463x10 ⁻² | 1,322x10 ⁻¹ | 1,684x10 ⁻⁴ | 1,688x10 ⁻⁶ | 0,95 | 2,269x10 ⁻⁵ | 20 |
| NaCl | 200 | 11,038 | 3,255 | 1,347 | 9,436x10 ⁻³ | 1,026x10 ⁻² | 1,499x10 ⁻² | 2,920x10 ⁻¹ | 1,684x10 ⁻⁴ | 1,688x10 ⁻⁶ | 0,95 | 1,450x10 ⁻⁷ | 21 |
| | 200 | 11,681 | 3,298 | 1,617 | 9,125x10 ⁻³ | 9,841x10 ⁻³ | 1,414x10 ⁻² | 3,350x10 ⁻¹ | 1,684x10 ⁻⁴ | 1,688x10 ⁻⁶ | 0,95 | 1,450x10 ⁻⁷ | 22 |
| | 200 | 10,957 | 2,210 | 0,843 | 9,731x10 ⁻³ | 1,061x10 ⁻² | 1,836x10 ⁻² | 3,785x10 ⁻¹ | 1,684x10 ⁻⁴ | 1,688x10 ⁻⁶ | 0,95 | 1,450x10 ⁻⁷ | 23 |
| 2M | 200 | 9,651 | 2,936 | 1,400 | 9,078x10 ⁻³ | 9,889x10 ⁻³ | 1,460x10 ⁻² | 3,079x10 ⁻¹ | 1,684x10 ⁻⁴ | 1,688x10 ⁻⁶ | 0,95 | 1,450x10 ⁻⁷ | 24 |
| | 200 | 7,194 | 3,473 | 1,482 | 9,472x10 ⁻³ | 1,067x10 ⁻² | 1,446x10 ⁻² | 3,365x10 ⁻¹ | 1,684x10 ⁻⁴ | 1,688x10 ⁻⁶ | 0,95 | 1,450x10 ⁻⁷ | 25 |
| | 200 | 8,854 | 3,097 | 1,279 | 9,345x10 ⁻³ | 1,022x10 ⁻² | 1,466x10 ⁻² | 3,180x10 ⁻¹ | 1,684x10 ⁻⁴ | 1,688x10 ⁻⁶ | 0,95 | 1,450x10 ⁻⁷ | 26 |
| Na ₂ SO ₄ 1 M | -140 | 9,898 | 3,143 | 1,722 | 7,870x10 ⁻³ | 8,638x10 ⁻³ | 1,112x10 ⁻² | 1,389x10 ⁻¹ | 1,684x10 ⁻⁴ | 1,688x10 ⁻⁶ | 0,95 | 7,500x10 ⁻⁷ | 27 |
| | -140 | 9,527 | 2,841 | 1,300 | 8,098x10 ⁻³ | 8,906x10 ⁻³ | 1,273x10 ⁻² | 1,663x10 ⁻¹ | 1,684x10 ⁻⁴ | 1,688x10 ⁻⁶ | 0,95 | 7,500x10 ⁻⁷ | 28 |
| | -140 | 10,716 | 3,214 | 1,507 | 8,863x10 ⁻³ | 9,566x10 ⁻³ | 1,333x10 ⁻² | 1,273x10 ⁻¹ | 1,684x10 ⁻⁴ | 1,688x10 ⁻⁶ | 0,95 | 7,500x10 ⁻⁷ | 29 |

OBSERVACIONES: b_j, T_j e i_{máx} extraídos de pulsos medidos por Carranza (259) con deformaciones rápidas (1000%/seg) de 10, 2 %.

I_o: corriente estacionaria inicial promedio de varias experiencias (263)

Se y T : calculados mediante ecuaciones [220] y [224] con l_o=3,75 cm ; r_o=0,038 cm y Δl_e=1000 Å

En la figura 110 se muestran las curvas de la corriente en función del tiempo, teóricas y experimentales, del acero AISI 304 en HCl 1 M + NaCl 1 M a -90 mV(enh). En este sistema también se observa que las curvas experimentales tienden a crecer monótonamente mientras las teóricas alcanzan rápidamente estados cuasi-estacionarios de corriente.

Las curvas teóricas muestran una muy buena reproductibilidad no así las experimentales (Fig-110).

Nuevamente, la gran dispersión que existe entre las curvas experimentales de I. Maier (263) se debe principalmente a haber iniciado la tracción con distintos valores de I_0 . Corriendo hacia arriba o hacia abajo dichas curvas (Fig-110) para llevarlas a un mismo valor de I_0 desaparecería gran parte de esa dispersión. Dicho corrimiento sería sólo una aproximación pues no tendría en cuenta el efecto de I_0 sobre la forma de la curva, debido a la salida de metal de la celda.

En la figura 111 se muestran los resultados obtenidos en NaCl 2 M a 200 mV(enh). Allí se observa una buena reproductibilidad en las curvas teóricas, trazadas con datos de distintos pulsos, excepto por la curva 23 que se aparta notablemente de las restantes. Esto último podría deberse a un error accidental en la determinación experimental del transitorio correspondiente.

Las curvas experimentales, dentro de la dispersión encontrada, están relativamente bien representadas por las teóricas, salvo en la primera parte de la tracción ($t < 8$ seg) donde algunas curvas experimentales presentan picos de corriente (263).

En Na_2SO_4 1 M a -140 mV(enh) (Fig-112) las curvas experimentales y teóricas son bastante similares en su forma y magnitud. El hecho que las curvas experimentales crecen más lentamente que las teóricas y que alcancen corrientes ligeramente más altas para tiempos intermedios podría deberse, en parte, a cierta ductilidad de la película pasivante que requeriría una deformación previa antes de romperse. Cabe mencionar que Bubar y

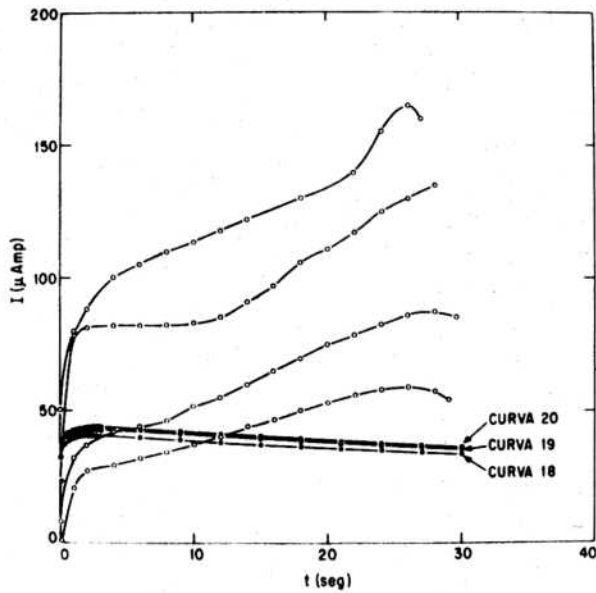
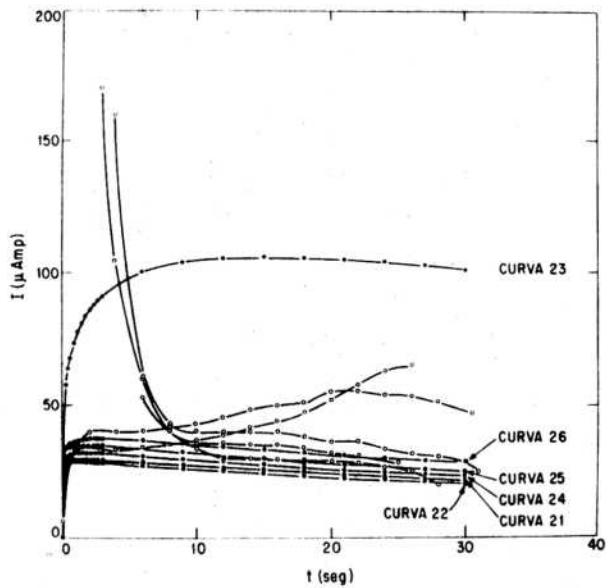


Fig-110: Curvas experimentales y teóricas de corriente en función del tiempo en experiencias de tracción a velocidad constante de elongación. AISI 304 en HCl 1 M + NaCl 1 M a temperatura ambiente. Pot. = -90mV(enh). $\dot{\epsilon}_O = 0,95 \text{ min}^{-1}$. —○—: Experimentales (263). —●—: Teóricas, modelo de esc. de desliz. (Datos de pulsos: tabla XV).

Fig-111: Curvas experimentales y teóricas de corriente en función del tiempo en experiencias de tracción a velocidad constante de elongación. AISI 304 en NaCl 2 M a temperatura ambiente. Pot. = 200 mV (enh). $\dot{\epsilon}_O = 0,95 \text{ min}^{-1}$. —○—: Experimentales (263). —●—: Teóricas, modelo de esc. de desliz.. (Datos de pulsos: tabla XV).



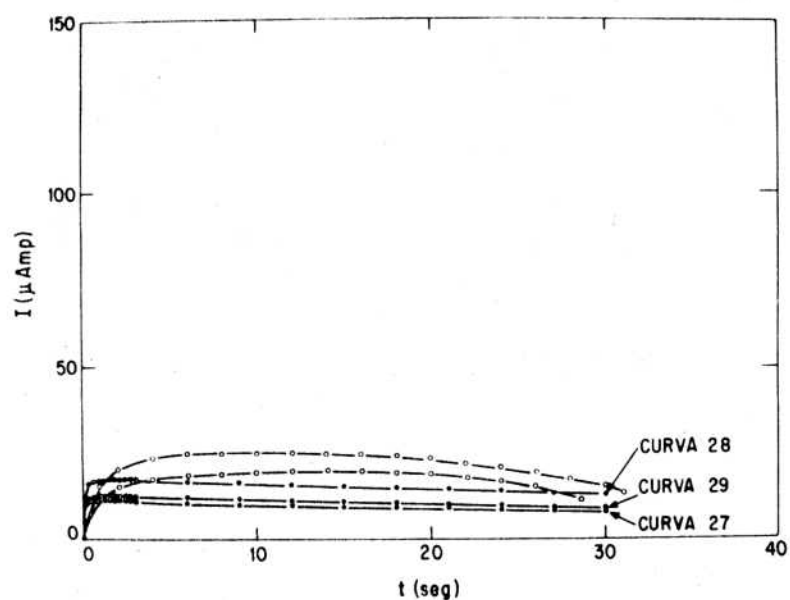


Fig-112: Curvas experimentales y teóricas de corriente en función del tiempo en experiencias de tracción a velocidad constante de elongación. AISI 304 en Na_2SO_4 1 M a temperatura ambiente. Pot. = $-140\text{mV}(\text{enh})$. $\dot{\epsilon}_0 = 0,95 \text{ min}^{-1}$. —○—: Experimentales (263). —●—: Teóricas, modelo de esc. de desliz. (Datos de pulsos: tabla XV).

Vermilyea (264) trabajando sobre otros materiales con óxidos aislantes encontraron que, en algunos casos, esta ductilidad puede llegar a ser importante. La capacidad de deformación de una película depende, entre otras cosas, de su espesor.

Los valores de los parámetros utilizados para calcular las curvas teóricas con la concentración 3 N de anión agresivo están contenidos en la tabla XVI.

Como antes, de estos valores no pueden inferirse cambios notorios en la forma de los transitorios con respecto a los obtenidos con las menores concentraciones de anión. Lo que sí otra vez se nota es un incremento de la corriente estacionaria I_0 en el caso con HCl, que aumenta otro orden de magnitud (comparar con tabla XV).

En la figura 113 se muestran las curvas correspondientes al medio HCl 1 M + NaCl 2 M a -90 mV(enh). Como en los casos anteriores (con HCl) en que ocurre corrosión bajo tensión, las curvas experimentales crecen marcadamente en contraposición con las teóricas que se mantienen en un valor casi estacionario (la leve reducción de $I(t)$ con el tiempo se debe a que disminuye el área total dentro de la celda).

Otra vez la mayor parte de la dispersión entre las curvas experimentales (263) se debe a diferencias en las corrientes iniciales I_0 .

En los medios: NaCl 3 M a 200 mV(enh) (Fig-114) y Na_2SO_4 1,5 M a -140 mV(enh) (Fig-115), como antes, se obtiene una relativamente buena aproximación entre las curvas teóricas y experimentales. En la Fig-114 debe tenerse en cuenta que la curva experimental más alta aproximaría mejor a la teórica si se la desplazara hacia abajo hasta hacer coincidir el valor de I_0 con el de la otra curva experimental.

TABLA XVI: DATOS UTILIZADOS PARA CALCULAR CURVAS TEORICAS DE CORRIENTE DE DISOLUCION EN PROBETAS TRACCIONADAS A VELOCIDAD CONSTANTE DE ELONGACION.

MATERIAL: A I S I 304

| Medio | Potencial [mVH] | b1 | b2 | b3 | T1 [seg] | T2 [seg] | T3 [seg] | i _{máx} [Amp/cm ²] | T [seg] | S _e [cm ²] | Ė _o [min ⁻¹] | I _o [Amp] | Nº Curva |
|--|-----------------|--------|-------|-------|------------------------|------------------------|------------------------|---|------------------------|-----------------------------------|-------------------------------------|------------------------|----------|
| HCl 1M y | -90 | 8,998 | 2,396 | 0,818 | 9,437x10 ⁻³ | 1,007x10 ⁻² | 1,554x10 ⁻² | 2,740x10 ⁻¹ | 1,684x10 ⁻⁴ | 1,688x10 ⁻⁶ | 0,95 | 1,973x10 ⁻⁴ | 30 |
| | -90 | 8,819 | 2,351 | 0,909 | 9,294x10 ⁻³ | 9,913x10 ⁻³ | 1,431x10 ⁻² | 2,916x10 ⁻¹ | 1,684x10 ⁻⁴ | 1,688x10 ⁻⁶ | 0,95 | 1,973x10 ⁻⁴ | 31 |
| | -90 | 9,999 | 2,162 | 0,875 | 9,064x10 ⁻³ | 9,677x10 ⁻³ | 1,459x10 ⁻² | 2,803x10 ⁻¹ | 1,684x10 ⁻⁴ | 1,688x10 ⁻⁶ | 0,95 | 1,973x10 ⁻⁴ | 32 |
| NaCl 3M | 200 | 10,570 | 3,056 | 1,644 | 9,064x10 ⁻³ | 9,874x10 ⁻³ | 1,379x10 ⁻² | 3,000x10 ⁻¹ | 1,684x10 ⁻⁴ | 1,688x10 ⁻⁶ | 0,95 | 2,000x10 ⁻⁷ | 33 |
| | 200 | 11,151 | 3,154 | 1,321 | 9,274x10 ⁻³ | 1,001x10 ⁻² | 1,418x10 ⁻² | 3,567x10 ⁻¹ | 1,684x10 ⁻⁴ | 1,688x10 ⁻⁶ | 0,95 | 2,000x10 ⁻⁷ | 34 |
| | 200 | 10,438 | 3,081 | 1,432 | 9,328x10 ⁻³ | 1,001x10 ⁻² | 1,402x10 ⁻² | 3,199x10 ⁻¹ | 1,684x10 ⁻⁴ | 1,688x10 ⁻⁶ | 0,95 | 2,000x10 ⁻⁷ | 35 |
| Na ₂ SO ₄ 1,5 M | -140 | 9,783 | 2,986 | 1,257 | 8,007x10 ⁻³ | 8,861x10 ⁻³ | 1,219x10 ⁻² | 1,373x10 ⁻¹ | 1,684x10 ⁻⁴ | 1,688x10 ⁻⁶ | 0,95 | 6,667x10 ⁻⁷ | 36 |
| | -140 | 11,055 | 3,445 | 1,298 | 9,458x10 ⁻³ | 1,018x10 ⁻² | 1,377x10 ⁻² | 1,437x10 ⁻¹ | 1,684x10 ⁻⁴ | 1,688x10 ⁻⁶ | 0,95 | 6,667x10 ⁻⁷ | 37 |
| | -140 | 9,464 | 3,037 | 1,302 | 8,157x10 ⁻³ | 8,840x10 ⁻³ | 1,284x10 ⁻² | 1,172x10 ⁻¹ | 1,684x10 ⁻⁴ | 1,688x10 ⁻⁶ | 0,95 | 6,667x10 ⁻⁷ | 38 |

OBSERVACIONES: b_j, T_j e i_{máx} extraídos de pulsos medidos por Carranza (259) con deformaciones rápidas (1000 %/seg) de 10, 2%.

I_o: corriente estacionaria inicial promedio de varias experiencias (263).

S_e y T calculados mediante ecuaciones [220] y [224] con l_o=3,75 cm, r_o=0,038 cm y Δl_e=1000 Å

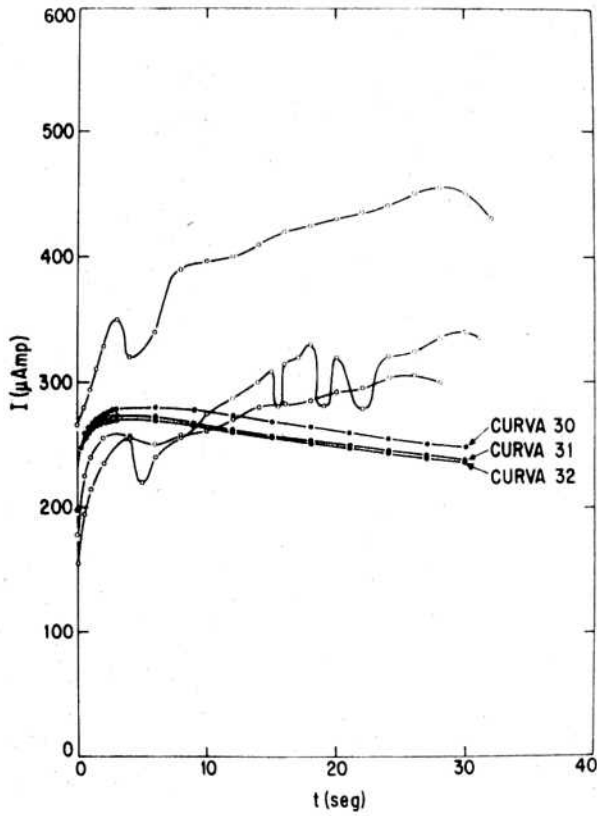


Fig-113: Curvas experimentales y teóricas de corriente en función del tiempo en experiencias de tracción a velocidad constante de elongación. AISI 304 en HCl 1 M + NaCl 2 M a temperatura ambiente. Pot. = -90 mV(enh). $\dot{\epsilon}_0 = 0,95\text{min}^{-1}$. —○—: Experimentales (263). —●—: Teóricas, modelo de esc. de desliz.. (Datos de pulsos: Tabla XVI).

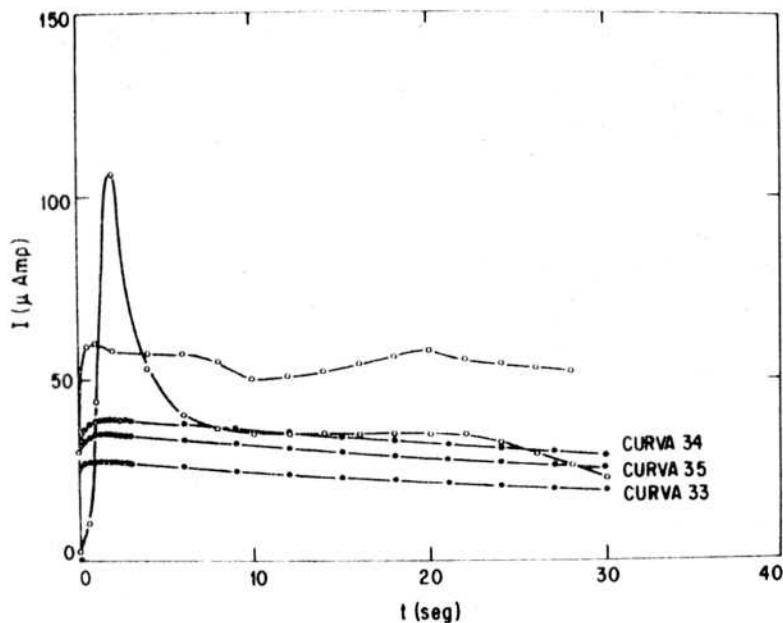


Fig-114: Curvas experimentales y teóricas de corriente en función del tiempo en experiencias de tracción a velocidad constante de elongación. AISI 304 en NaCl 3 M a temperatura ambiente. Pot. = 200 mV(enh). $\dot{\epsilon}_0 = 0,95 \text{ min}^{-1}$. —○—: Experimentales (263). —●—: Teóricas, modelo esc. de desliz.. (Datos de pulsos: tabla XVI).

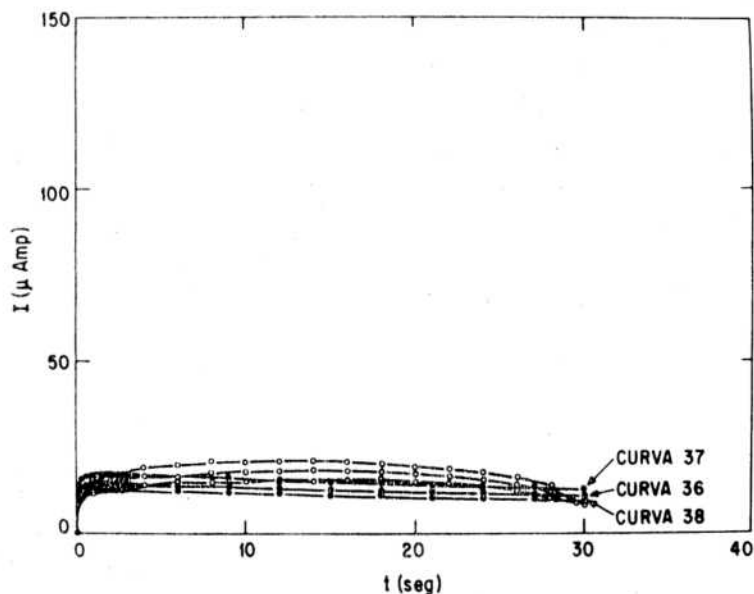


Fig-115: Curvas experimentales y teóricas de corriente en función del tiempo en experiencias de tracción a velocidad constante de elongación. AISI 304 en Na_2SO_4 1,5 M a temperatura ambiente. Pot. = -140 mV(enh). $\dot{\epsilon}_0 = 0,95 \text{ min}^{-1}$. —○—: Experimentales (263). —●—: Teóricas, modelo esc. de desliz.. (Datos de pulsos: tabla XVI).

3.1.1.3 Análisis de los resultados.

En primer lugar del análisis de los resultados surge que con pulsos medidos con deformaciones rápidas de aproximadamente un 10 % se obtiene una buena reproductibilidad de las curvas teóricas, cosa que no ocurre con pulsos medidos con deformaciones de 3,8 % (fig-101, 102 y 103).

En segundo lugar se observa que en los casos en que no se produce corrosión bajo tensión (medios sin HCl) las curvas teóricas aproximan bien las experimentales pero ello no sucede en los sistemas en que se produce dicho tipo de corrosión localizada (medios con HCl). En estos últimos medios las curvas experimentales de corriente en el interior de la celda crecen monótonamente mientras las teóricas tienden a valores cuasi-estacionarios.

Por último, en los casos con HCl (fig-107, 110 y 113), se aprecia que un aumento en la concentración del anión agresivo eleva los valores de la corriente.

De estas observaciones se podría inferir que en NaCl y Na_2SO_4 durante la tracción continua la repasivación se cumple igual que en el material estático, en cambio con HCl no. Esto último podría deberse a una modificación de los transitorios durante la deformación debida, por ejemplo, a cambios importantes de concentración en la solución próxima al metal. Otra causa, que podría ser la inhibición o retardo de la repasivación por la deformación continua del metal quedaría descartada puesto que debería manifestarse también en los otros medios.

Sin embargo debe tenerse en cuenta que para realizar los cálculos teóricos se utilizaron transitorios de repasivación medidos sólo hasta los 60 milisegundos (259) y luego extrapolados para tiempos mayores a partir de la última pendiente (b_3) en el gráfico doble logarítmico (Fig-102b). En realidad esta extrapolación podría contener mucho error. En particular en los medios con HCl (donde las curvas teóricas y experimentales no concuerdan) podría ocurrir que hubiera cambios importantes de pendiente para tiempos mayores de 60 milisegundos.

Para comprobar esto era necesario calcular curvas con transitorios medidos hasta tiempos largos.

En un primer momento esto no se hizo por no disponerse de tales mediciones. Sin embargo, con posterioridad Carranza (259) realizó determinaciones de transitorios de repasivación hasta tiempos de alrededor de 400 segundos.

Para aproximar estos pulsos, en los gráficos doble logarítmicos (Fig-102b), fue necesario trazar más de tres tramos rectos del tipo de la ecuación [227].

Con una primera aproximación de estos pulsos en los tres sistemas (HCl, NaCl y Na₂SO₄) con concentración 1 N de anión agresivo, se comprobó que ahora sí podían reproducirse las formas respectivas de las curvas experimentales, aún cuando los valores de las corrientes teóricas resultaban algo mayores que los experimentales por factores que iban de 1,1 a 3.

En particular en el caso de HCl 1 M a -90 mV(enh), se encontró teóricamente una curva $I(t)$ vs t monótonamente ascendente (Fig-116) como experimentalmente. Esto estaría diciendo que en una probeta traccionada en HCl 1 M a -90 mV(enh) también se cumpliría la repasivación como en el material estático.

Ante la posibilidad de que los valores teóricos de corriente estuvieran fuertemente afectados por errores en la aproximación de los pulsos experimentales (por tramos rectos en los gráficos doble logarítmicos) y por los distintos valores de I_0 utilizados, se decidió hacer un estudio de la influencia de estos factores en la forma y magnitud de las curvas.

Asimismo, para analizar la influencia del modelo de deformación adoptado (escalones de deslizamiento), se planteó otro modelo de cálculo basado en la suposición que el metal desnudo va apareciendo ante el medio corrosivo en forma continua y no discreta como en el anterior. Las características de este otro modelo de deformación se detallan a continuación.

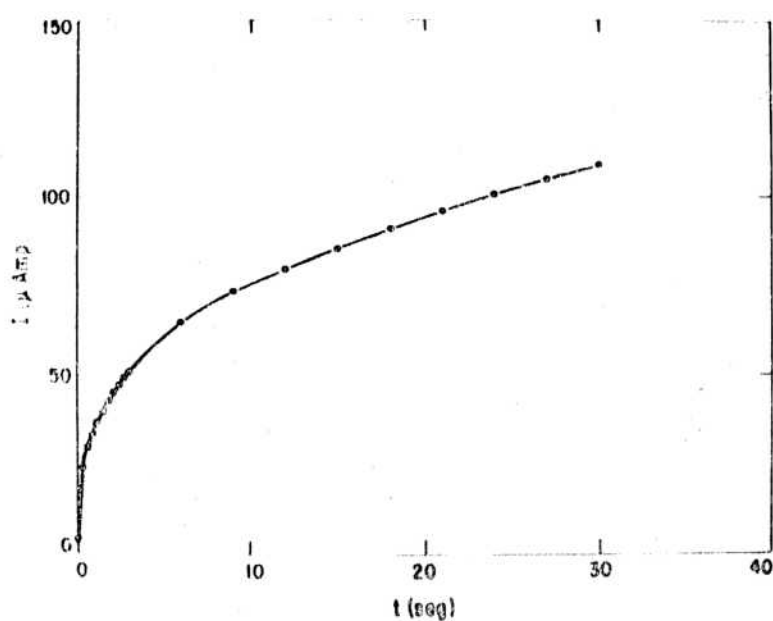


Fig-116: Curva teórica de corriente en función del tiempo en experiencia de tracción a velocidad constante de elongación. AISI 304 en HCl 1 M a temperatura ambiente. Pot. = -90 mV (enh). $\dot{\epsilon}_0 = 0,95 \text{ min}^{-1}$

3.1.2 MODELO DE DEFORMACION CONTINUA:

3.1.2.1 Descripción del modelo.

A fin de desarrollar el aparato matemático para calcular la corriente total sobre la probeta en tracción, en este modelo se supone que la fracción de área de metal expuesta al medio corrosivo en el instante t , está dada por la ecuación propuesta por Bubar y Vermilyea (264):

$$A_D = \frac{\Delta S}{S} = 1 - \left(\frac{l_0}{l}\right)^{1/2} \quad [239]$$

donde l_0 es la longitud inicial de la probeta, S y l son respectivamente el área y la longitud al tiempo t y ΔS es el incremento de área por la deformación en ese momento. Esta ecuación surge de la suposición que los volúmenes de metal y filme se mantienen constantes, y que este último se rompe para $l = l_0$ conservándose adherido al sustrato. Debería notarse que la película pasivante tendría que admitir cierta deformación para poder mantenerse en contacto con el metal mientras el diámetro del alambre es reducido por la elongación.

Este modelo de deformación presupone la exposición continua de metal fresco a la solución.

El objetivo es comparar los resultados de este modelo con los obtenidos con el de los escalones de deslizamiento.

3.1.2.2 Corriente total que circula en la celda.

Partiendo de la conservación de volumen, el radio de la probeta se irá reduciendo según la siguiente ecuación:

$$r = r_0 \left(\frac{l_0}{l}\right)^{1/2} \quad [240]$$

donde r_0 es el radio inicial del alambre y r es el radio al tiempo t .

Luego, el área de la probeta puede expresarse:

$$S = 2\pi r l = S_0 \left(\frac{l}{l_0} \right)^{1/2} \quad [241]$$

donde $S_0 = 2\pi r_0 l_0$, es la superficie inicial del espécimen.

Reemplazando la ecuación [241] en la [239], el área expuesta por la tracción, al tiempo t , puede expresarse en función de la elongación Δl como:

$$\Delta S = S_0 \left[\left(1 + \frac{\Delta l}{l_0} \right)^{1/2} - 1 \right] \quad [242]$$

o expresando el tiempo en forma explícita:

$$\Delta S = S_0 \left[(1 + \dot{\epsilon}_0 t)^{1/2} - 1 \right] \quad [243]$$

siendo $\dot{\epsilon}_0$ la velocidad inicial de deformación.

Considerando ahora un tiempo determinado T , la contribución a la corriente en ese instante de un elemento de área expuesta $d\Delta S$, descubierta a un tiempo cualquiera t será:

$$dI_b = d\Delta S i(T - t) \quad [244]$$

donde $i(T - t)$ es la densidad de corriente para el tiempo $(T - t)$, medida sobre el transitorio (Fig-102a).

Luego la corriente sobre el metal expuesto estará dada por la integral sobre toda el área descubierta al tiempo T , es decir:

$$I_b(T) = \int_0^{\Delta S(T)} i(T - t) d\Delta S \quad [245]$$

pero por la ecuación [243]:

$$d\Delta S = \frac{d\Delta S}{dt} dt = \frac{S_0 \dot{\epsilon}_0}{2} (1 + \dot{\epsilon}_0 t)^{-1/2} dt \quad [246]$$

luego, reemplazando en [245]:

$$I_b(T) = \frac{S_0 \dot{\epsilon}_0}{2} \int_0^T i(T-t) (1 + \dot{\epsilon}_0 t)^{-1/2} dt \quad [247]$$

Haciendo ahora el cambio de variable $T - t = \tau$ en la integral; la ecuación [247] queda:

$$I_b(T) = \frac{S_0 \dot{\epsilon}_0}{2} \int_0^T \frac{i(\tau)}{[1 + \dot{\epsilon}_0(T - \tau)]^{1/2}} d\tau \quad [248]$$

y teniendo en cuenta la forma del transitorio (Fig-102a; ecuaciones [225] y [226]):

$$i(\tau) = m\tau = \frac{i_{m\acute{a}x}}{T_1} \tau \quad ; \quad 0 \leq \tau \leq T_1$$

$$i(\tau) = A_j \tau^{-b_j} \quad ; \quad T_j \leq \tau \leq T_{j+1} \quad , \quad j = 1, 2, \dots, N$$

donde N es un entero tal que $T_N \ll T$; la ecuación [248] puede expresarse:

$$I_b(T) = \frac{S_0 \dot{\epsilon}_0 i_{m\acute{a}x}}{2 T_1} \int_0^{T_1} \frac{\tau}{(1 + \dot{\epsilon}_0 T - \dot{\epsilon}_0 \tau)^{1/2}} d\tau + \frac{S_0 \dot{\epsilon}_0}{2} \sum_{j=1}^N A_j \int_{T_j}^{T_{j+1}} \frac{\tau^{-b_j}}{(1 + \dot{\epsilon}_0 T - \dot{\epsilon}_0 \tau)^{1/2}} d\tau \quad [249]$$

Siendo $T_{N+1} = T$.

Resolviendo por partes la primera integral (Apéndice 1), la ecuación queda:

$$\begin{aligned}
 I_b(T) = & \frac{S_o i_{m\acute{a}x}}{T_1} \left[\frac{2}{3 \dot{\epsilon}_o} (1 + \dot{\epsilon}_o T)^{3/2} - (1 + \dot{\epsilon}_o T - \right. \\
 & \left. - \dot{\epsilon}_o T_1)^{1/2} T_1 - \frac{2}{3 \dot{\epsilon}_o} (1 + \dot{\epsilon}_o T - \dot{\epsilon}_o T_1)^{3/2} \right] + \\
 & + \frac{S_o \dot{\epsilon}_o}{2} \sum_{j=1}^N A_j \int_{T_j}^{T_{j+1}} \frac{\tau^{-b_j}}{(1 + \dot{\epsilon}_o \tau - \dot{\epsilon}_o \tau)^{1/2}} d\tau \quad [250]
 \end{aligned}$$

donde las integrales de la sumatoria pueden resolverse por métodos numéricos.

Para obtener la corriente total, a la corriente sobre el metal expuesto hay que sumarle la corriente debida a la fracción de probeta pasivada.

De la superficie total de la probeta (S), la fracción de metal cubierto será por [239]:

$$A_s = 1 - A_b = \left(\frac{l_o}{l} \right)^{1/2} \quad [251]$$

por lo tanto, usando [241], el área cubierta (S_s) será:

$$S_s = S \left(\frac{l_o}{l} \right)^{1/2} = S_o \quad [252]$$

o sea que la corriente total sobre el espécimen estirado (en la longitud l , al tiempo T) será:

$$I_b(T) + S_o i_s \quad [253]$$

donde i_s es la densidad de corriente sobre el metal con película pasivamente.

Teniendo en cuenta que sólo la fracción l_0/l de la probeta permanece dentro de la celda, la corriente total que circula en la misma será:

$$I(T) = [I_b(T) + S_0 i_s] \frac{l_0}{l} = \frac{I_b(T) + i_s S_0}{1 + \Delta l/l_0} \quad [254]$$

en función de la elongación; o bien:

$$I(T) = \frac{I_b(T) + i_s S_0}{1 + \dot{\epsilon}_0 T} \quad [255]$$

De acuerdo al modelo propuesto, ésta es la corriente total que se leería al tiempo T en un ensayo de tracción a velocidad constante media de elongación en una celda de longitud fija l_0 .

3.1.2.3 Procedimiento de cálculo.

En la ecuación [255] i_s , S_0 , $\dot{\epsilon}_0$ y T son datos que se extraen de las condiciones en que se realiza el ensayo experimental de tracción a velocidad constante media, con cuyos resultados se van a comparar los teóricos. En cambio el término $I_b(T)$ que surge de las suposiciones del modelo debe ser calculado mediante la expresión [250].

En dicha ecuación el problema reside en el cálculo de las integrales incluidas en la sumatoria ya que no presentan una solución analítica simple. Este inconveniente fue resuelto mediante el uso del cálculo numérico. Para ello se construyó un programa de computación que resuelve las integrales correspondientes a cada tiempo T por medio de la subrutina HARWELL QA05AD (265).

3.1.3 COMPARACION DE RESULTADOS CON AMBOS MODELOS.

En esta parte del trabajo el estudio se concentró en dos sistemas en que ocurre corrosión bajo tensión: acero AISI 304 en HCl 1 M y latón (aprox. 63 % Cu - 37 % Zn) en NaNO_2 1 M; a temperatura ambiente y diversos potenciales.

3.1.3.1 AISI 304 en HCl 1 M.

a) Corriente total en la celda.

En la figura 117 se muestran los resultados obtenidos para el acero AISI 304 en HCl 1 M al potencial de -90 mV(enh) , para una velocidad inicial de deformación, $\dot{\epsilon}_0 = 0,95 \text{ min}^{-1}$.

En dicha figura se graficaron las curvas teóricas obtenidas con ambos modelos (escalones de deslizamiento y deformación continua) de la corriente total en el interior de la celda en función del tiempo, junto con las curvas experimentales medidas por I. Maier (263). Los parámetros característicos del transitorio de repasivación fueron extraídos de las mediciones de la densidad de corriente en función del tiempo (Fig-118) realizadas por R. Carranza (259) tras deformaciones rápidas del 10 % a velocidades de 1000 \%/seg . Las curvas de esta última figura son promedios de varias experiencias.

Para realizar los cálculos teóricos se utilizaron dos aproximaciones distintas al pulso de repasivación. Las curvas resultantes están indicadas con los números (1) y (2) en la figura 117. Para cada aproximación se tomó también una distinta corriente de metal estático: $I_0(1) \cong 4 \text{ \mu Amp}$ y $I_0(2) \cong 63 \text{ \mu Amp}$.

Comparando las curvas (1) y (2) se observa el desplazamiento del origen ($t = 0$) de las mismas debido a la diferencia en I_0 .

Para apreciar mejor el efecto causado solamente por las diferencias entre las aproximaciones del pulso (que pueden ser con-

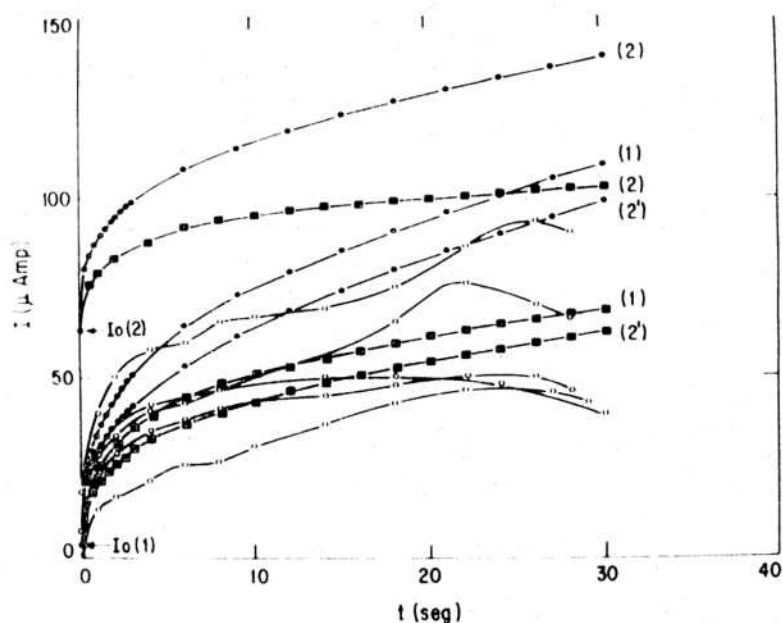


Fig-117: Curvas experimentales y teóricas de corriente en función del tiempo en experiencias de tracción a velocidad constante de elongación. AISI 304 en HCl 1 M a temperatura ambiente. Pot. = -90 mV(enh). $\dot{\epsilon}_0 = 0,95 \text{ min}^{-1}$. —○—: Experimentales (263). —●—: modelo de escalones de deslizamiento. —■—: modelo de deformación continua.

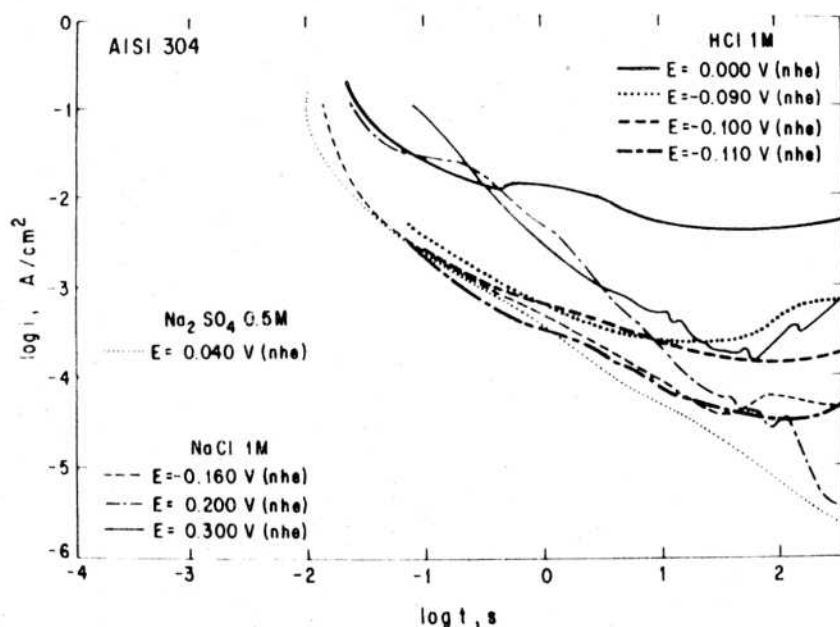


Fig-118: Logaritmo de la densidad de corriente en función del logaritmo del tiempo en transitorios de repasivación medidos luego de deformaciones rápidas del 10 % a velocidad de deformación de 1000 %/seg. Determinados por Carranza (259). AISI 304 en distintos medios y potenciales, a temperatura ambiente.

sideradas como errores de relevamiento de datos), se graficaron las curvas correspondientes a la aproximación (2), para ambos modelos, con corriente inicial $I_0(1) \cong 4 \mu\text{Amp}$ utilizada antes en la aproximación (1). Las curvas están indicadas en la figura con el número (2').

Se observa, comparando las curvas (1) y (2') dentro de cada modelo, que el efecto causado por errores de relevamiento del pulso no es muy grande, teniendo en cuenta la dispersión de los resultados experimentales (curvas sin rotular), pero no despreciable.

Por otra parte, analizando las curvas (2) y (2') en cada modelo, se ve que las diferencias en I_0 no sólo provocan un desplazamiento vertical, sino que además modifican la velocidad de crecimiento de las mismas (pendiente). Esto es consecuencia de que el peso sobre la corriente total para cada tiempo t (fijo), del área cubierta dentro de la celda, es distinto con diferente I_0 .

Ahora, confrontando las curvas teóricas con las experimentales, podría decirse que el modelo de deformación continua representa mejor los resultados experimentales para este caso, aun cuando debido a la dispersión de los mismos, el modelo de escalones de deslizamiento sería también aceptable.

En las figuras 119, 120 y 121 se muestran las curvas teóricas obtenidas con los transitorios de la figura 118 para el acero AISI 304 en HCl 1 M a los potenciales de -100, -110 y 0 mV(enh), respectivamente.

En dichas figuras se incluyó también las curvas experimentales determinadas por I. Maier (263) (salvo en la figura 120 por no contarse con dichos resultados). Comparando ambos tipos de curvas puede observarse una relativamente buena aproximación entre sus valores, teniendo en cuenta la dispersión de los experimentales.

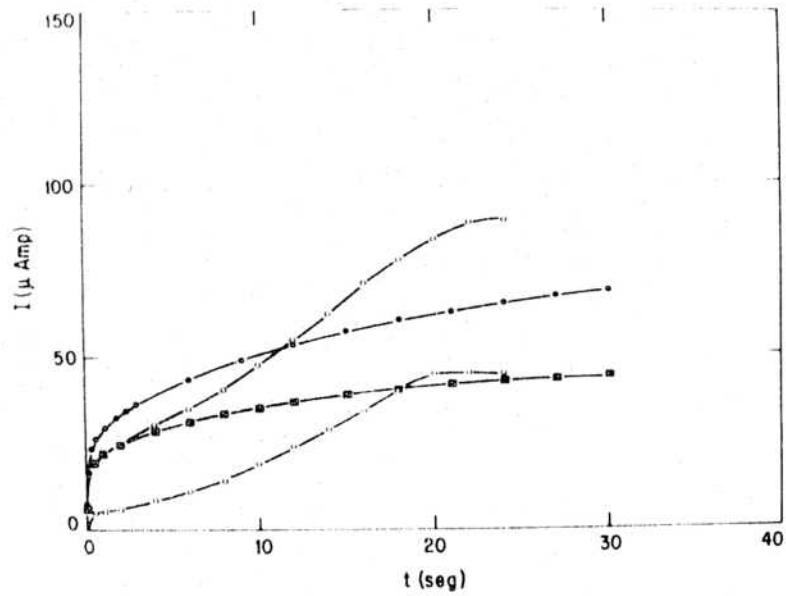


Fig-119: Curvas experimentales y teóricas de corriente en función del tiempo en experiencias de tracción a velocidad constante de elongación. AISI 304 en HCl 1 M a temperatura ambiente. Pot. = -100 mV(enh). $\dot{\epsilon}_0 = 0,95 \text{ min}^{-1}$. —○—: Experimentales (263). —●—: modelo de escalones de deslizamiento. —■—: modelo de deformación continua.

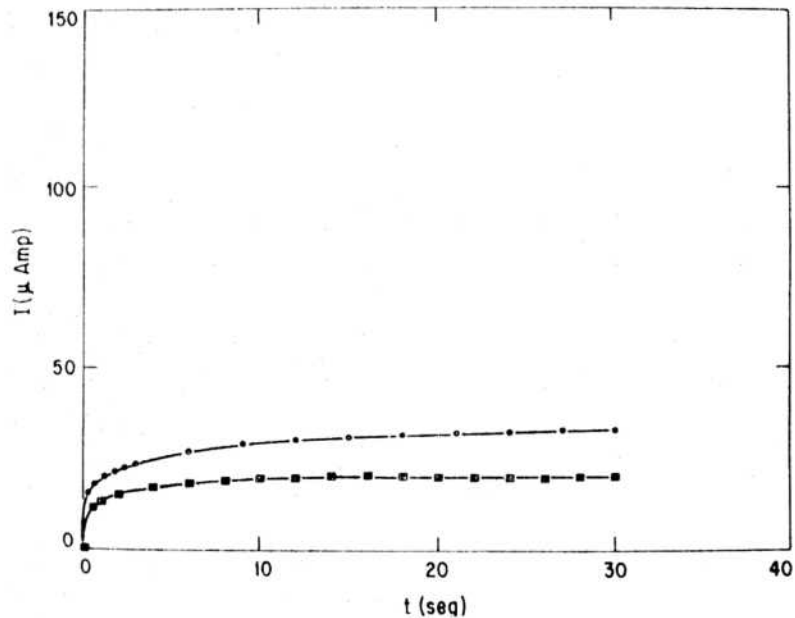


Fig-120: Curvas teóricas de corriente en función del tiempo en experiencias de tracción a velocidad constante de elongación. AISI 304 en HCl 1 M a temperatura ambiente. Pot. = -110 mV (enh). $\dot{\epsilon}_0 = 0,95 \text{ min}^{-1}$. —●—: modelo de escalones de deslizamiento. —■—: modelo de deformación continua.

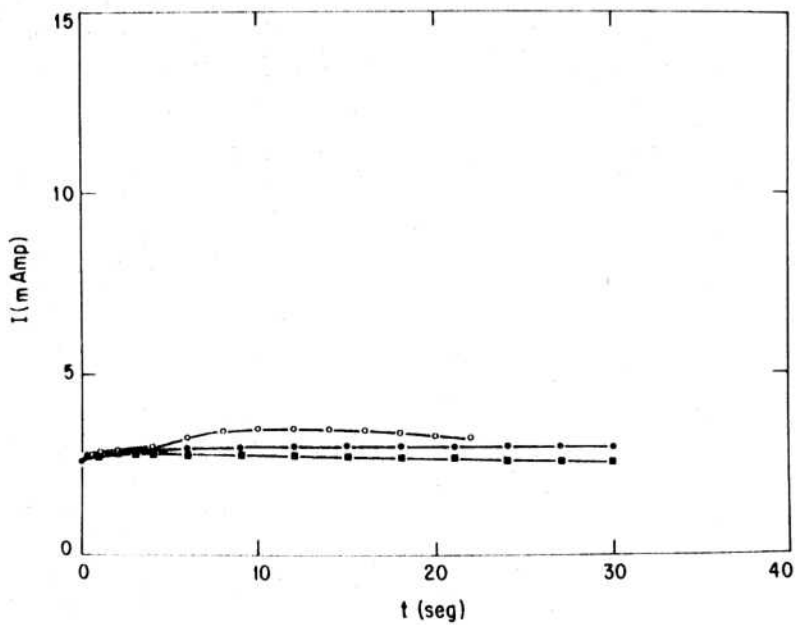


Fig-121: Curvas experimental y teóricas de corriente en función del tiempo en experiencias de tracción a velocidad constante de elongación. AISI 304 en HCl 1 M a temperatura ambiente. Pot. = 0 mV(enh). $\dot{\epsilon}_0 = 0,95 \text{ min}^{-1}$. —○—: Experimental (263). —●—: modelo de escalones de deslizamiento. —■—: modelo de deformación continua.

Para los potenciales -100 y -110 mV(enh), también se presenta la corrosión bajo tensión, como en -90 mV(enh). Confrontando las curvas teóricas para estos tres potenciales (Fig-117, 119 y 120) se ve que a medida que se reduce el potencial disminuye el valor de la corriente en la celda. Esto va de acuerdo con el hecho constatado de que a menor potencial menor es la velocidad de propagación de fisuras (6).

El caso de la figura 121 (0 mV(enh)) corresponde a un potencial en el cual se produce corrosión generalizada. Debido a ello en las curvas resultantes se aprecia que la corriente cambia muy poco con la tracción, respecto de su valor inicial I_0 , pues aún en situación estática la probeta sufre disolución activa, con una corriente mucho más alta que en los otros potenciales considerados.

Es interesante notar que aún en este último caso, con corrientes mucho mayores, la suma de pulsos sucesivos representa aproximadamente bien las curvas experimentales. Esto podría interpretarse como que los transitorios de repasivación no cambian durante la tracción por acumulación iónica.

b) Densidad de corriente media sobre el metal expuesto.

En el apartado anterior se estudió la corriente total en experiencias de tracción a velocidad constante media de elongación. Allí se observó que la misma podía ser representada relativamente bien por superposición de sucesivos transitorios de repasivación ocurriendo en distintos sectores de la probeta donde metal fresco es expuesto al medio corrosivo, por la deformación.

La influencia de la forma en la cual el metal desnudo podría ser presentado a la solución fue analizada mediante los dos modelos de deformación, sin embargo, dada la dispersión de las mediciones experimentales, de los resultados teóricos obtenidos no queda completamente claro cual de los dos modelos representa mejor la realidad. Así es que, mientras para el caso del AISI 304 en HCl 1 M a -90 mV(enh) (Fig-117) el modelo de deformación

continua parecería ser el más adecuado, para los potenciales -100 y 0 mV(enh) parecería que el mismo fuera el de los escalones de deslizamiento. Asimismo, cualquier otro modelo que diese una corriente intermedia, también sería aceptable.

Lo que sí queda claro, de los resultados teóricos, es que el modelo de escalones de deslizamiento da corrientes totales ligeramente más altas que el modelo de deformación continua.

No obstante, para predecir las velocidades de propagación de fisuras y las morfologías de las mismas, según los métodos empleados por Galvele y colaboradores (6, 9, 131-138), lo que interesa no es la corriente total sino la densidad de corriente media sobre el metal expuesto, en función del tiempo, $i_b(t)$. Por ello resulta interesante calcular esta variable para ambos modelos y comparar los resultados.

La expresión analítica de $i_b(t)$ para el modelo de los escalones de deslizamiento estaría dada por:

$$i_b(t) = \frac{I'(t)}{S_b(t)} \quad (\text{mod. esc. desliz.}) \quad [256]$$

donde $I'(t)$ es la corriente sobre el metal expuesto dada por la ecuación [233] y $S_b(t)$ es la superficie del mismo producida por los escalones de deslizamiento, cuya expresión sería (ver apéndice 2):

$$S_b(t) = \frac{S_0 \dot{\epsilon}_0 t}{2 \text{ sen } 45^\circ} \quad [257]$$

En cuanto al modelo de deformación continua la expresión analítica de $i_b(t)$ sería:

$$i_b(t) = \frac{I_b(t)}{\Delta S(t)} \quad (\text{mod. deform. cont.}) \quad [258]$$

siendo $I_b(t)$, según la ecuación [250], la corriente sobre el metal expuesto al tiempo t (supuesta la celda extensible) y $\Delta S(t)$ el área del metal descubierto hasta ese instante, dada por la ecuación [243].

En la figura 122 se muestran las curvas teóricas de $i_b(t)$ obtenidas para el acero AISI 304 en HCl 1 M al potencial de -90 mV(enh), con ambos modelos. También aquí se utilizaron las dos aproximaciones del transitorio de repasivación, (1) y (2), para ver el efecto del error en el relevamiento de datos. Este efecto, como puede apreciarse, es bastante reducido y queda dentro de la dispersión experimental.

En cuanto a los modelos puede observarse que, para cada aproximación, ambos dan prácticamente los mismos valores de $i_b(t)$; es decir que en el cálculo de la densidad de corriente media sobre el metal expuesto no se presentan las diferencias, entre los dos modelos, encontradas en el cálculo de la corriente total. Esto se debe a que las diferencias en corriente son compensadas por diferencias en áreas descubiertas. De acuerdo a esto, cualquiera de los modelos sería indistinto para calcular $i_b(t)$, a partir de los transitorios de repasivación.

Además es interesante notar que, contrariamente a lo que ocurre con las curvas de la corriente total (Fig-117), en las curvas de $i_b(t)$ la corriente estacionaria inicial I_0 no tiene ninguna influencia. Esto resulta claro de las ecuaciones [256] y [258].

Las curvas $i_b(t)$ experimentales, trazadas para comparación en la figura 122, corresponden a las curvas experimentales extremas (superior e inferior) de la corriente total en la figura 117.

Para construirlas se siguió el procedimiento utilizado en trabajos previos por Galvele y colaboradores (6, 9, 131-138). En los mismos se adoptan como válidas las aproximaciones del modelo de deformación continua. Luego, i_b para un determinado tiempo t se extrae de la fórmula:

$$i_y = i_s A_s + i_b A_b \quad [259]$$

donde i_s es la densidad de corriente sobre la probeta estática (I_0/S_0), A_b es la fracción de metal expuesto (ecuación [239]), A_s la fracción de metal cubierto por la película pasivante (ecuación [251]) e i_y es la densidad de corriente media sobre la probeta, al tiempo t . Para calcular esta última, en este caso se tuvo en cuenta la reducción del diámetro del alambre por la tracción que presupone el modelo de deformación continua:

$$i_y = \frac{I}{2\pi r l_0} = \frac{I}{S_0} (1 + \dot{\epsilon}_0 t)^{1/2} \quad [260]$$

donde I es el valor de la corriente total extraído de la figura 117.

Comparando las curvas teóricas y experimentales (Fig-122) puede encontrarse una muy buena correlación entre ellas, ya que las primeras caen dentro de la dispersión de las segundas.

En las figuras 123, 124 y 125 se muestran las curvas correspondientes a los restantes potenciales estudiados: -100, -110 y 0 mV(enh), respectivamente. En estas figuras sólo se representaron los valores teóricos correspondientes al modelo de deformación continua (porque los del modelo de escalones de deslizamiento eran prácticamente iguales).

Aquí nuevamente se observa una buena correlación entre los resultados teóricos y experimentales, teniendo en cuenta la dispersión de estos últimos (en la figura 124 se omitieron los mismos, por no contarse con ellos).

En el caso del potencial más alto (0 mV(enh)), parte de la diferencia entre ambos tipos de curvas (factor ~ 2) puede deberse a que al ocurrir corrosión generalizada, en el ensayo experimental puede haber más área descubierta contribuyendo a la corriente, que la considerada teóricamente. En la figura 121 puede verse que la corriente experimental es ligeramente superior a la prevista teóricamente por ambos modelos.

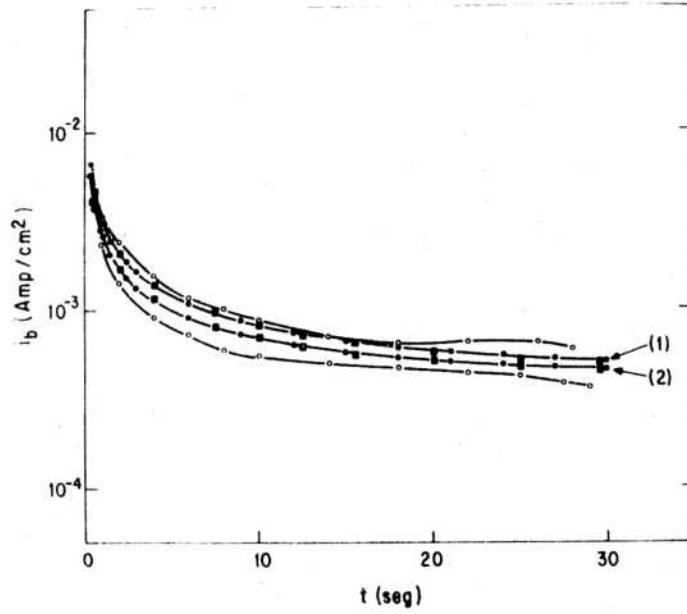


Fig-122: Curvas teóricas y experimentales de la densidad de corriente media sobre el metal expuesto en función del tiempo en experiencias de tracción a velocidad constante de elongación. AISI 304 en HCl 1 M a temp. amb. Pot. = -90 mV(enh). $\dot{\epsilon}_0 = 0,95 \text{ min}^{-1}$. —●—: mod. de esc. de desliz. ■ : mod. de def. cont.—○—: Exp., (1) y (2): distintas aprox. al transitorio de repasivación.

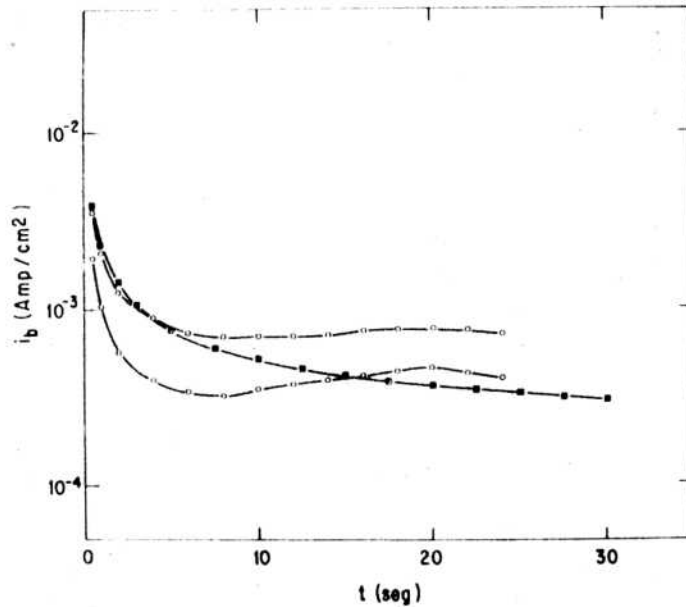


Fig-123: Curvas teórica y experimentales de la densidad de corriente media sobre el metal expuesto en función del tiempo en experiencias de tracción a velocidad constante de elongación. AISI 304 en HCl 1 M a temp. amb. Pot. = -100 mV(enh). $\dot{\epsilon}_0 = 0,95 \text{ min}^{-1}$. —■—: mod. de def. cont.. —○—: Exp..

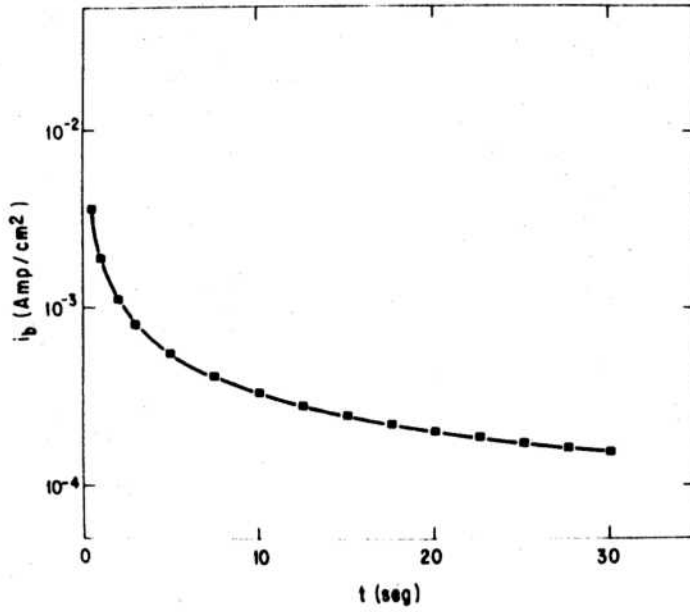


Fig-124: Curva teórica de la densidad de corriente media sobre el metal expuesto en función del tiempo en experiencias de tracción a velocidad constante de elongación. AISI 304 en HCl 1 M a temperatura ambiente. Pot. = -110 mV(enh). $\dot{\epsilon}_0 = 0,95 \text{ min}^{-1}$. —■—: modelo de deformación continua.

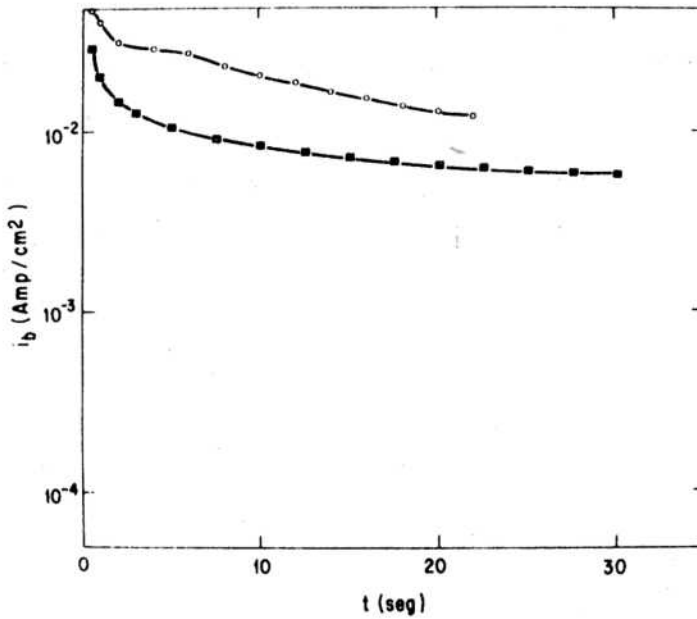


Fig-125: Curvas teórica y experimental de la densidad de corriente media sobre el metal expuesto en función del tiempo en experiencias de tracción a velocidad constante de elongación. AISI 304 en HCl 1 M a temperatura ambiente. Pot. = 0 mV(enh). $\dot{\epsilon}_0 = 0,95 \text{ min}^{-1}$. —■—: modelo de deformación continua.—○—: Experimental.

3.1.3.2 Latón 63/37 en NaNO₂ 1 M.

En esta parte del trabajo se estudió el latón (aproximadamente 63 % Cu - 37 % Zn, en peso) en NaNO₂ 1 M, a pH = 10, temperatura ambiente y potenciales de: 70, 125, 150, 200 y 250 mV(enh).

Estas condiciones de medio y potencial fueron elegidas porque representan situaciones típicas en las cuales el latón presenta corrosión bajo tensión (247); y además por contarse con las mediciones experimentales correspondientes de los transitorios de repasivación (259) y de los ensayos de tracción a velocidad constante media de elongación (247,266,267). Asimismo es interesante notar que los datos disponibles para estos sistemas permiten analizar el efecto de la velocidad de deformación ($\dot{\epsilon}_0$) ya que se cuenta con curvas correspondientes a tres valores distintas de la misma : $6,7 \times 10^{-3} \text{ seg}^{-1}$ ($\sim 40 \text{ \% / min}$), $2,2 \times 10^{-2} \text{ seg}^{-1}$ ($\sim 130 \text{ \% / min}$) y $4,3 \times 10^{-2} \text{ seg}^{-1}$ ($\sim 260 \text{ \% / min}$) (247,266, 267).

La composición química de la aleación a la cual pertenecen dichos datos es: 63,3 % Cu; 0,02 % Pb; $\leq 0,005 \text{ \% As}$; $\sim 0,005 \text{ \% Al}$; $\sim 0,003 \text{ \% Sn}$; 0,007 % P; $\leq 0,01 \text{ \% Fe}$; $\sim 0,0003 \text{ \% Mg}$; 0,01 % Ni; $\sim 0,001 \text{ \% Ag}$; $\sim 0,005 \text{ \% Si}$ y el porcentaje en peso restante de Zn (247).

Los transitorios de repasivación utilizados para realizar los cálculos teóricos se muestran en la figura 126. Los mismos fueron determinados por Carranza (259) tras deformaciones rápidas del 10 % a velocidades de aproximadamente 1000 %/seg.

a) Densidad de corriente media sobre la probeta (i_y).

En las figuras 127 y 128 se muestran las curvas teóricas calculadas con los dos modelos para los distintos potenciales a la velocidad inicial de deformación, $\dot{\epsilon}_0 = 6,7 \times 10^{-3} \text{ seg}^{-1}$. En dichas figuras se graficaron también las curvas experimentales obtenidas de referencias (247,266,267). En realidad las curvas

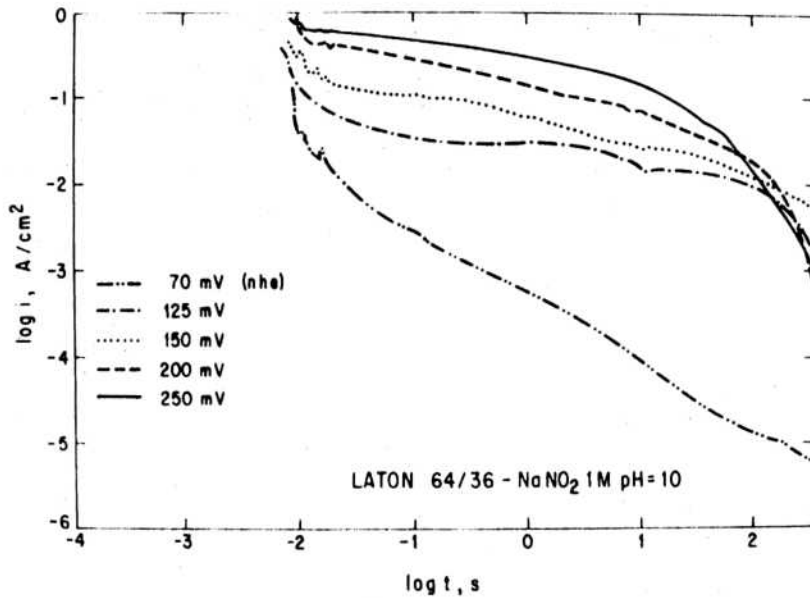


Fig-126: Logaritmo de la densidad de corriente en función del logaritmo del tiempo en transitorios de repasivación medidos luego de deformaciones rápidas del 10 % a velocidad de deformación de 1000 %/seg ($\dot{\epsilon}_0$). Determinados por Carranza (259). Latón 63/37 en NaNO₂ 1 M a pH = 10 y temperatura ambiente.

Fig-127: Curvas teóricas y experimentales de la densidad de corriente media sobre la probeta ($i_y = I/S_0$) en función del tiempo, en experiencias de tracción a velocidad constante de elongación. Latón 63/37 en NaNO_2 1 M, a pH = 10 y tem. amb. $\dot{\epsilon}_0 = \sim 0,40 \text{ min}^{-1}$. —●—: Mod. de esc. de desliz. —■—: Mod. de def. cont. —○—: Exp. (247, 266). —△—: Exp. (267).

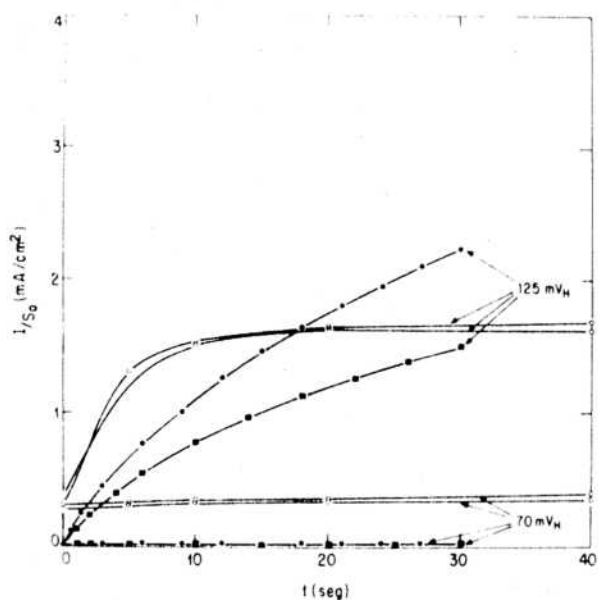
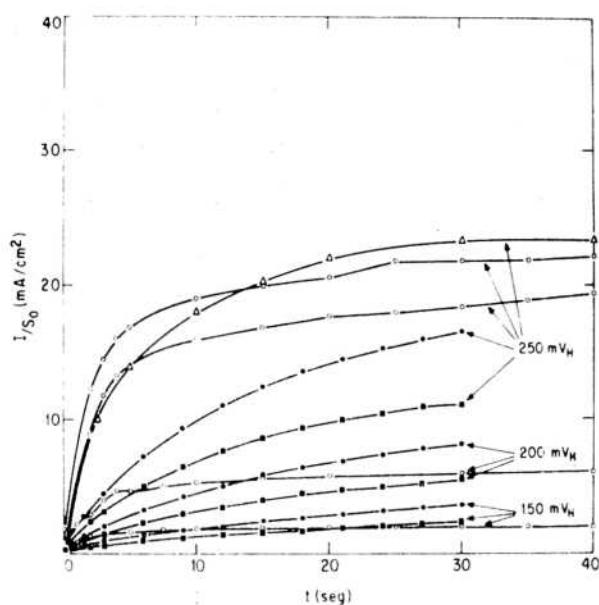


Fig-128: Curvas teóricas y experimentales de la densidad de corriente media sobre la probeta ($i_y = I/S_0$) en función del tiempo, en experiencias de tracción a velocidad constante de elongación. Latón 63/37 en NaNO_2 1 M, a pH = 10 y temp. amb. $\dot{\epsilon}_0 = \sim 0,40 \text{ min}^{-1}$. —●—: Mod. de esc. de desliz. —■—: Mod. de def. continua. —○—: Experimentales (267).

de la figura 128 corresponden a una velocidad de deformación ligeramente distinta : $\dot{\epsilon}_0 = 7,225 \times 10^{-3} \text{ seg}^{-1}$ (43,35 %/min).

Los valores de las curvas en las dos figuras antes mencionadas representan la densidad de corriente media sobre la probeta (i_y), calculada como I/S_0 , en función del tiempo. Se utilizó esta manera de representar los resultados teóricos para poder compararlos con los experimentales disponibles. La forma descrita de calcular i_y no tiene en cuenta la variación del área de la probeta, en el interior de la celda, por deformación.

Los valores de i_s (densidad de corriente sobre el espécimen estático) usados en los cálculos teóricos fueron los medidos en la determinación de los transitorios (259). Por lo tanto existe cierta discrepancia entre estos y los correspondientes a las curvas experimentales. No obstante, las curvas teóricas se trazaron así para evitar tener densidades de corriente de transitorios menores que i_s . En general, para casi todos los potenciales (salvo 70 mV(enh)), la densidad de corriente i_s tiene poco peso sobre la densidad de corriente en tracción para tiempos largos.

Comparando las curvas teóricas con las experimentales (Fig-127 y 128) puede observarse que en latón no existe una correlación tan buena como en el caso del acero AISI 304 en HCl 1 M.

En particular se observa que en la primera parte de las curvas (para tiempos cortos) los valores experimentales exceden notoriamente a los previstos teóricamente con ambos modelos.

Luego, para tiempos más largos, las curvas teóricas tienden hacia los valores experimentales y en algunos casos llegan a sobrepasarlos (potenciales intermedios) debido a que las curvas teóricas tienen un crecimiento más sostenido que las experimentales. Estas últimas, luego de un marcado crecimiento inicial tienden rápidamente a valores cuasi-estacionarios. Porsupuesto

las curvas del modelo de escalones de deslizamiento tienden a alcanzar y sobrepasar los valores experimentales más rápidamente que las del modelo de deformación continua. Estas tienden más asintóticamente a los valores experimentales.

No obstante las diferencias entre las densidades de corriente teóricas y experimentales, los valores de las mismas se mantienen dentro del orden de magnitud.

Las observaciones mencionadas precedentemente se manifiestan también en las otras dos velocidades de deformación: $\dot{\epsilon}_0 = 2,2 \times 10^{-2} \text{ seg}^{-1}$ (Fig-129) y $\dot{\epsilon}_0 = 4,3 \times 10^{-2} \text{ seg}^{-1}$ (Fig-130). En estas figuras no se representaron las curvas correspondientes a los potenciales de 70 y 125 mV(enh) por no constarse con los valores experimentales para comparar.

Para los potenciales más altos las diferencias entre las curvas teóricas y experimentales son más grandes cuanto mayor es la velocidad de deformación $\dot{\epsilon}_0$. Sin embargo, al igual que antes, los valores se mantienen dentro del orden de magnitud, salvo para tiempos muy cortos. Para los tiempos de ruptura (puntos donde concluyen las curvas experimentales en las figuras 129 y 130) los valores de ambos tipos de curvas difieren por un factor que en ningún caso sobrepasa 2,5.

Aún cuando la coincidencia entre las curvas teóricas y experimentales no sea tan buena, igualmente resulta interesante ver que pasa con la densidad de corriente media sobre el metal expuesto para analizar principalmente el efecto de la velocidad de deformación.

b) Densidad de corriente media sobre el metal expuesto.

En la figura 131 se muestran las curvas teóricas para todos los potenciales considerados. Como antes (en AISI 304), las curvas son coincidentes para los dos modelos. Además son prácticamente las mismas para las tres velocidades de deformación.

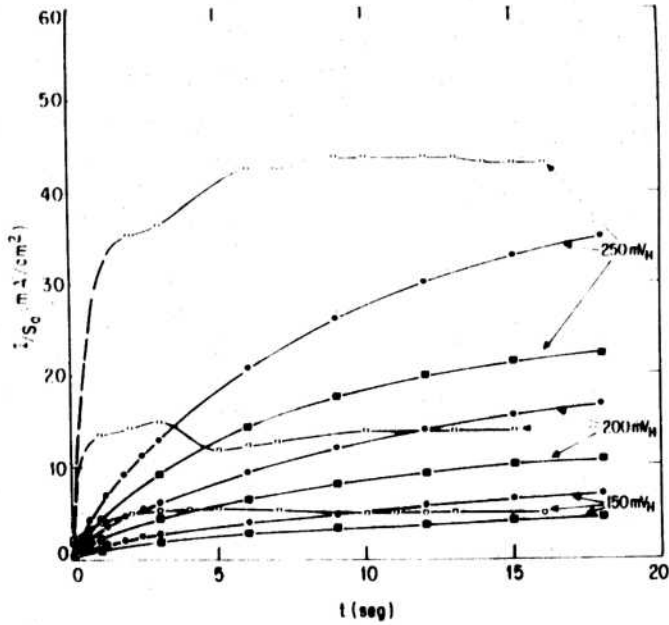


Fig-129: Curvas teóricas y experimentales de la densidad de corriente media sobre la probeta ($i_y = I/S_0$) en función del tiempo, en experiencias de tracción a velocidad constante de elongación. Latón 63/37 en NaNO_2 1 M, a pH = 10 y temp. amb.. $\dot{\epsilon}_0 = 2,2 \times 10^{-2} \text{ seg}^{-1}$ ($\sim 1,30 \text{ min}^{-1}$). —●—: Mod. de esc. de desliz.. —■—: Mod. de def. cont.. —○—: Experimentales (266).

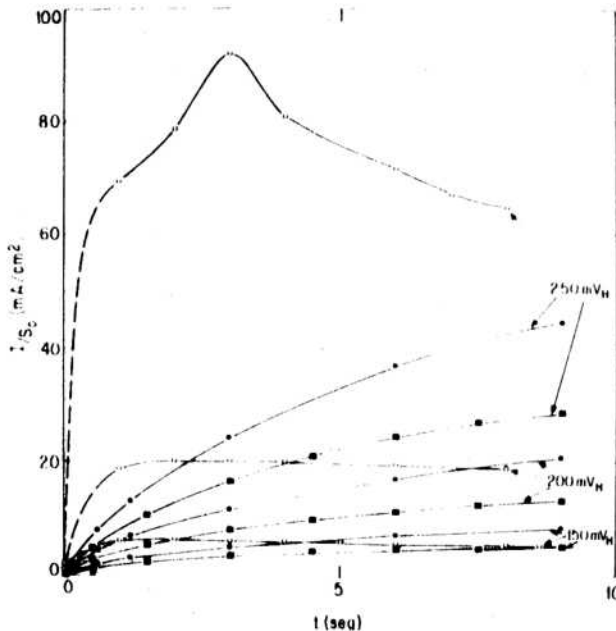


Fig-130: Curvas teóricas y experimentales de la densidad de corriente media sobre la probeta ($i_y = I/S_0$) en función del tiempo, en experiencias de tracción a velocidad constante de elongación. Latón 63/37 en NaNO_2 1 M, a pH = 10 y temp. amb.. $\dot{\epsilon}_0 = 4,3 \times 10^{-2} \text{ seg}^{-1}$ ($\sim 2,60 \text{ min}^{-1}$). —●—: Mod. de esc. de desliz.. —■—: Mod. de def. cont.. —○—: Experimentales (266).

Fig-131: Curvas teóricas de la densidad de corriente media sobre el metal expuesto por la deformación en función del tiempo, en experiencias de tracción a velocidad constante de elongación. Latón 63/37 en NaNO_2 1 M, a $\text{pH} = 10$ y temperatura ambiente. Las curvas coinciden para las tres velocidades de deformación: $\dot{\epsilon}_0 = 6,7 \times 10^{-3} \text{ seg}^{-1}$, $\dot{\epsilon}_0 = 2,2 \times 10^{-2} \text{ seg}^{-1}$ y $\dot{\epsilon}_0 = 4,3 \times 10^{-2} \text{ seg}^{-1}$.

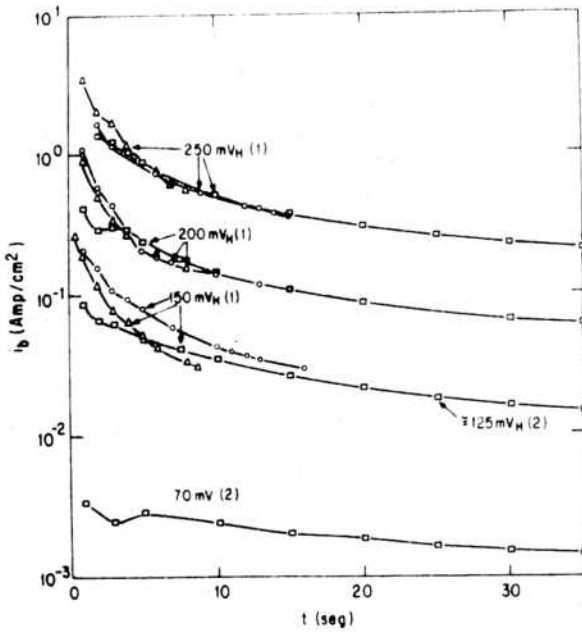
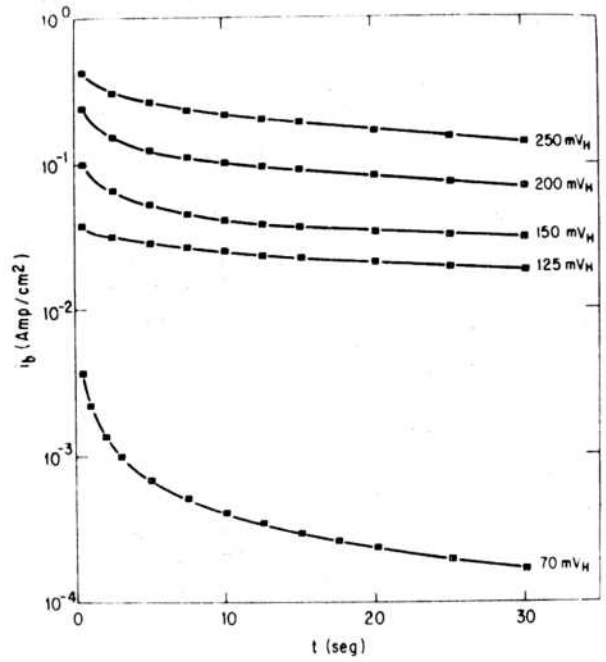


Fig-132: Curvas experimentales de la densidad de corriente media sobre el metal expuesto por la deformación en función del tiempo, en experiencias de tracción a velocidad constante de elongación. Latón 63/37 en NaNO_2 1 M, a $\text{pH} = 10$ y temperatura ambiente. —□— (1): $\dot{\epsilon}_0 = 6,7 \times 10^{-3} \text{ seg}^{-1}$. —□— (2): $\dot{\epsilon}_0 = 7,225 \times 10^{-3} \text{ seg}^{-1}$. —○—: $\dot{\epsilon}_0 = 2,2 \times 10^{-2} \text{ seg}^{-1}$. —△—: $\dot{\epsilon}_0 = 4,3 \times 10^{-2} \text{ seg}^{-1}$.

Esto estaría relacionado con el hecho que, en los dos modelos, aproximadamente el incremento de área por deformación es directamente proporcional a la elongación (ver apéndice 3), luego para cada tiempo t se tendrá más área en cada estado de repasivación cuanto mayor sea la velocidad de elongación, pero la densidad de corriente promedio debe ser la misma.

En la figura 132, para comparación, se muestran las curvas $i_b(t)$ calculadas a partir de los datos experimentales de i_y teniendo en cuenta la reducción del diámetro de la probeta por deformación (ecuación [260]). Como anteriormente i_b se extrajo de la ecuación [259], presuponiendo válidas las aproximaciones del modelo de deformación continua.

A pesar de que sus valores no coinciden con los teóricos (en general son más altos), las curvas experimentales $i_b(t)$ presentan un comportamiento similar a las anteriores, en el sentido de que son aproximadamente iguales (dentro de la dispersión experimental) para las tres velocidades de deformación. De acuerdo a esto se podría pensar que ellas también son el resultado de una sucesión de transitorios que ocurren tal cual como en una probeta estática a la cual se le rompe la pasividad mecánicamente. Por otra parte, las diferencias entre los valores de $i_b(t)$ teóricos y experimentales no son tan grandes. Estas diferencias podrían atribuirse a varias causas posibles.

En primer lugar a que los pulsos en realidad presenten para tiempos muy cortos (menores de 10 mseg, Fig-126) corrientes mucho más grandes que las detectadas. Debe tenerse en cuenta que las mediciones de los transitorios para tiempos muy cortos pueden estar afectados de mucho error (259). De ocurrir esto así, con los pulsos reales las curvas teóricas de la densidad de corriente media $i_y = I/S_0$ en función del tiempo (Fig-127 /130) y las de $i_b(t)$ (Fig-131) presentarían también valores más altos en su parte inicial. Con esto desaparecían algunas diferencias entre las curvas teóricas y experimentales, en cuanto a su forma.

En segundo lugar podría suceder que las áreas de metal expuesto al medio corrosivo fueran mayores que las previstas teóricamente, debido a un proceso de desfoliación de la película pasiva en los bordes de las mismas. Esto fue detectado experimentalmente (259). Considerando en el cálculo teórico esta contribución extra a la corriente en la celda, se elevarían los valores de i_y e i_b reduciéndose las diferencias entre las curvas teóricas y experimentales. Debe tenerse en cuenta que el efecto es mayor cuanto mayor es el potencial.

Por último las diferencias a los potenciales más altos también podrían deberse, en parte, a la propagación de ataque localizado (picado) sobre los sectores de metal expuesto (259).

Las diferencias remanentes podrían atribuirse a errores accidentales o sistemáticos en la determinación de los transitorios y curvas de tracción experimentales.

3.2 CAIDA OHMICA EN EXPERIENCIAS DE TRACCION A VELOCIDAD CONSTANTE MEDIA DE ELONGACION.

A altas densidades de corriente, aún en electrolitos que son buenos conductores, se producen caídas óhmicas entre el electrodo y el capilar de Haber-Luggin que deben tenerse en cuenta en las mediciones si se quieren hacer correctas interpretaciones de sobrepotenciales.

Dado que en las experiencias de tracción a velocidad constante media de elongación aparecen sobre el metal expuesto estas altas densidades de corriente, resulta interesante estudiar la magnitud que presentan en estos casos dichas diferencias de potencial.

El problema real resulta matemáticamente muy complicado puesto que habría que considerar entre otras cosas el flujo de corriente no constante (por la repasivación) ocurriendo en sectores ubicados al azar sobre la probeta y la variación de la conductividad del medio por el cambio de concentración de las especies. Por ello aquí sólo se trata de tasar en forma aproximada

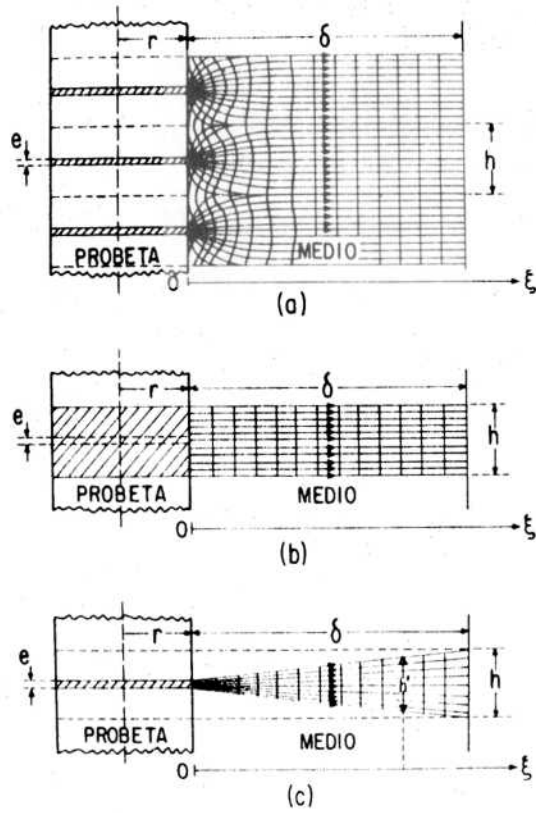


Fig-133: Líneas de corriente y equipotenciales producidas por la probeta en disolución. a) Reales (no calculadas). b) y c): Aproximaciones utilizadas para calcular ΔV por defecto y por exceso respectivamente.

las cotas entre las cuales se ubicaría el valor de la caída óhmica máxima considerando un modelo sencillo en el cual se supone que el flujo de corriente es constante y se produce en sectores igualmente espaciados sobre la probeta. Además se asume que la conductividad del medio (χ) no cambia con la disolución del metal.

Según este modelo las líneas de corriente y equipotenciales (no calculadas) producidas por la probeta en disolución presentarían esquemáticamente el aspecto mostrando en la figura 133a.

La resistencia del electrolito R_{Ω} [$\Omega \cdot \text{cm}^2$] que causa la caída de potencial:

$$\Delta V = I R = i R_{\Omega} \quad [261]$$

es igual a la resistencia equivalente entre la superficie del electrodo y la superficie equipotencial que pasa por la boca del capilar de Haber-Luggin (a la distancia δ), multiplicada por la superficie de la probeta; $R_{\Omega} = R \cdot S_0$.

Dicha resistencia puede obtenerse integrando los elementos de resistencia encontrados entre las superficies equipotenciales.

$$R_{\Omega} = \int_0^{\delta} dR_{\Omega} \quad [262]$$

Esto puede hacerse sin complicaciones sobre configuraciones sencillas que presenten ciertos tipos de simetrías (plana, cilíndrica, etc...). Luego, para simplificar los cálculos, el valor de ΔV puede ser acotado por medio de dos aproximaciones de fácil resolución, una por defecto y otra por exceso.

Las aproximaciones utilizadas aquí se muestran en las figuras 133b y 133c. En la primera de ellas se supone la corriente total uniformemente distribuida sobre toda la superficie de la probeta (Fig-133b). En este caso las superficies equipotenciales son cilindros coaxiales con la probeta. Esta es una aproximación por defecto pues considera una sección mayor de conductor para el

pasaje de la corriente (menor resistencia y por ende menor ΔV). En la segunda aproximación (Fig-133c) se supone la corriente total fluyendo en forma radial de los sectores de metal expuestos al medio corrosivo, para cubrir toda la superficie lateral del cilindro de radio $(r + \delta)$, coaxial con la probeta. En este caso también se asume que las superficies equipotenciales son cilindros coaxiales (de longitud h' variable). Debe tenerse en cuenta que esta suposición es válida para $\delta \gg h$. Fácilmente puede verse que la última es una aproximación por exceso.

A continuación se determinan las expresiones matemáticas de ΔV correspondientes a ambas aproximaciones.

3.2.1 APROXIMACION DE ΔV POR DEFECTO.

De acuerdo con la figura 133 b, para esta aproximación, la densidad de corriente equivalente sobre la probeta es:

$$i_{eq} = \frac{i'_b 2\pi r e + i_s 2\pi r (h-e)}{2\pi r h} = \frac{h i_s + e(i'_b - i_s)}{h} \quad [263]$$

donde i'_b es la densidad de corriente media, supuesta constante, sobre el metal descubierto.

Por otro lado, para el cilindro la resistencia del electrolito R_Ω está dada por la integral entre $\xi = 0$ y $\xi = \delta$ de:

$$dR_\Omega = S_i \rho \frac{d\xi}{S(\xi)} \quad [264]$$

donde:

$$\rho = 1/\chi \quad [265]$$

$$S_i = 2\pi r h \quad [266]$$

$$y \quad S(\xi) = 2\pi(r+\xi)h \quad [267]$$

siendo ρ la resistividad del medio, S_i la superficie de la probeta limitada por la longitud h y $S(\xi)$ la superficie correspondiente sobre el cilindro coaxial con la probeta, de radio $(r + \xi)$.

O sea :

$$dR_{\Omega} = \frac{r}{\chi} \frac{d\xi}{r + \xi} \quad [268]$$

Luego:

$$R_{\Omega} = \frac{r}{\chi} \ln \frac{r + \delta}{r} \quad [269]$$

Reemplazando [263] y [269] en [261], la diferencia de potencial, resulta :

$$\Delta V_D = \frac{hi_s + e(i'_b - i_s)}{h} \frac{r}{\chi} \ln \frac{r + \delta}{r} \quad [270]$$

3.2.2 APROXIMACION DE ΔV POR EXCESO.

En esta aproximación (Fig-133c) la densidad de corriente asumida sobre cada sector de probeta de longitud e está dada por :

$$\frac{i'_b 2\pi re + i_s 2\pi r(h-e)}{2\pi re} = \frac{hi_s + e(i'_b - i_s)}{e} = \frac{h}{e} i_{eq} \quad [271]$$

Y la resistencia del electrolito R_{Ω} por la integral entre $\xi = 0$ y $\xi = \delta$ de la ecuación [264]:

$$dR_{\Omega} = S_i \rho \frac{d\xi}{S(\xi)}$$

donde ahora:

$$S_i = 2\pi r e \quad [272]$$

$$S(\xi) = 2\pi(r+\xi)h' \quad [273]$$

$$h' = [\xi(h-e) + e\delta] / \delta \quad [274]$$

o sea :

$$dR_{\Omega} = \frac{re\delta}{\chi} \frac{d\xi}{\xi^2 (h-e) + \xi[r(h-e) + e\delta] + re\delta} \quad [275]$$

Llamando:

$$\left\{ \begin{array}{l} h-e = a \\ \frac{r(h-e) + e\delta}{2} = b \\ re\delta = c \end{array} \right. \quad [276]$$

queda:

$$dR_{\Omega} = \frac{c}{\chi} \frac{d\xi}{a\xi^2 + 2b\xi + c} \quad [277]$$

Por lo tanto:

$$R_{\Omega} = \frac{c}{\chi} \int_0^{\delta} \frac{d\xi}{a\xi^2 + 2b\xi + c} \quad [278]$$

Luego, reemplazando [271] y [278] en [261], la caída óhmica se expresa :

$$\Delta V_E = \frac{hi_s + e(i'b^{-i_s})}{e} \frac{c}{\chi} \int_0^\delta \frac{d\xi}{a\xi^2 + 2b\xi + c} \quad [279]$$

La integral de la ecuación [279] tiene tres soluciones dependiendo de los valores relativos de los parámetros a, b, y c:

$$\int_0^\delta \frac{d\xi}{a\xi^2 + 2b\xi + c} = \frac{1}{2(b^2-ac)^{1/2}} \ln \frac{a\xi + b - (b^2-ac)^{1/2}}{a\xi + b + (b^2-ac)^{1/2}} \Bigg|_{\xi=0}^{\xi=\delta} \quad ; \text{ para } b^2-ac > 0 \quad [280]$$

$$= \frac{1}{2(ac-b^2)^{1/2}} \operatorname{arc\,tg} \frac{a\xi - b}{(ac-b^2)^{1/2}} \Bigg|_{\xi=0}^{\xi=\delta} \quad ; \text{ para } b^2-ac < 0 \quad [281]$$

$$= \frac{-1}{a\xi + b} \Bigg|_{\xi=0}^{\xi=\delta} \quad ; \text{ para } b^2-ac = 0 \quad [282]$$

Teniendo en cuenta que en el caso en consideración:

$$b^2-ac = \left(\frac{r(h-e) + e\delta}{2} \right)^2 - (h-e)re\delta =$$

$$= \left(\frac{r(h-e) - e\delta}{2} \right)^2 \quad [283]$$

y que todos los factores en [283] son reales; b^2-ac puede ser positivo o nulo, pero nunca negativo. Luego, la solución [281] carece de significado físico para este caso.

En cuanto a la solución [282] que se aplica cuando $b_2 - ac = 0$; la misma corresponde (por [283]) a la situación particular en que se cumple la relación:

$$\frac{r + \delta}{r} = \frac{h}{e} \quad [284]$$

es decir, cuando en el modelo de la figura 133c, las líneas de corriente extremas se intersectan sobre el eje de la probeta.

Operando con las ecuaciones [270] y [279] puede observarse que ambos modelos tienden al mismo resultado cuando se hace $e = h$:

$$\Delta V = i'_b \frac{r}{\chi} \ln \frac{r + \delta}{r} \quad [285]$$

Esta ecuación corresponde a la situación en que toda la superficie de la probeta presenta disolución activa con una densidad de corriente i'_b . La misma ecuación sería también aplicable al caso de la probeta totalmente pasiva, reemplazando i'_b por i_s .

3.2.3 ANALISIS DE LAS APROXIMACIONES.

De la ecuación [270] se tiene:

$$\Delta V_D = \left(r \ln \frac{r + \delta}{r} \right) \frac{i_{eq}}{\chi} = K_D \frac{i_{eq}}{\chi} \quad [286]$$

siendo K_D un parámetro que depende solamente de factores geométricos.

Análogamente, la ecuación [279] puede escribirse :

$$\Delta V_E = \left(c \int_0^{\delta} \frac{d\xi}{a\xi^2 + 2b\xi + c} \frac{h}{e} \right) \frac{i_{eq}}{\chi} = K_E \frac{i_{eq}}{\chi} \quad [287]$$

donde K_E es otro parámetro que también depende solamente de factores geométricos.

Escritas de esta manera las expresiones que dan las caídas óhmicas para cada aproximación, resulta fácil analizar su comportamiento cuando se cambian las condiciones experimentales.

Con las ecuaciones [286] y [287] puede estudiarse por separado la influencia de los factores geométricos, que se manifiestan a través de los parámetros K_D y K_E , y la influencia de las condiciones electroquímicas (medio y potencial) que lo hacen a través del cociente i_{eq}/χ .

En los parámetros K_D y K_E intervienen el radio de la probeta (r), la distancia al capilar de Haber-Luggin (δ), la relación entre las cantidades de área cubierta y expuesta (h/e) y su distribución (h, e).

La relación entre las magnitudes de área cubierta y expuesta está vinculada a la deformación de la probeta. Suponiendo que para determinar la densidad de corriente media (supuesta constante) sobre el metal descubierto (i'_b), se sigue el mismo procedimiento empírico utilizado comúnmente por Galvele y colaboradores (6,9,131-138) para predecir velocidades de propagación de fisuras, es decir que se toma como i'_b el valor de la densidad de corriente media sobre el metal expuesto (i_b) para el 10 % de deformación, la relación h/e tendría un valor igual a 11. Luego tomando $e = 3 \times 10^{-5}$ cm se tiene $h = 3,3 \times 10^{-4}$ cm (268).

Con estos datos de h y e , se calcularon los parámetros K_D y K_E para los valores típicos de r y δ . Los resultados se muestran en la tabla XVII. Claramente puede deducirse, teniendo en

TABLA XVII : PARAMETROS K_D Y K_E DE ECUACIONES [286] Y [287], EN FUNCION DEL RADIO DE LA PROBETA Y LA DISTANCIA ENTRE LA SUPERFICIE DE LA PROBETA Y EL CAPILAR DE HABER-LUGGIN .

| K_D [cm] | D I S T A N C I A [cm] | | | | | |
|----------------|------------------------|-----------------------|-----------------------|-----------------------|-----------------------|-----------------------|
| | 0,05 | 0,10 | 0,15 | 0,20 | 0,25 | |
| R A D I O [cm] | 0,01 | $1,73 \times 10^{-2}$ | $2,40 \times 10^{-2}$ | $2,77 \times 10^{-2}$ | $3,04 \times 10^{-2}$ | $3,26 \times 10^{-2}$ |
| | 0,02 | $6,67 \times 10^{-2}$ | $1,00 \times 10^{-1}$ | $1,24 \times 10^{-1}$ | $1,42 \times 10^{-1}$ | $1,58 \times 10^{-1}$ |
| | 0,03 | $2,51 \times 10^{-2}$ | $3,58 \times 10^{-2}$ | $4,28 \times 10^{-2}$ | $4,80 \times 10^{-2}$ | $5,20 \times 10^{-2}$ |
| | 0,04 | $8,40 \times 10^{-2}$ | $1,33 \times 10^{-1}$ | $1,70 \times 10^{-1}$ | $2,00 \times 10^{-1}$ | $2,25 \times 10^{-1}$ |
| | 0,05 | $2,94 \times 10^{-2}$ | $4,40 \times 10^{-2}$ | $5,37 \times 10^{-2}$ | $6,11 \times 10^{-2}$ | $6,70 \times 10^{-2}$ |
| | | $9,35 \times 10^{-2}$ | $1,54 \times 10^{-1}$ | $2,00 \times 10^{-1}$ | $2,38 \times 10^{-1}$ | $2,71 \times 10^{-1}$ |
| | | $3,24 \times 10^{-2}$ | $5,01 \times 10^{-2}$ | $6,22 \times 10^{-2}$ | $7,17 \times 10^{-2}$ | $7,92 \times 10^{-2}$ |
| | | | $9,97 \times 10^{-2}$ | $1,68 \times 10^{-1}$ | $2,22 \times 10^{-1}$ | $2,67 \times 10^{-1}$ |
| | | $3,47 \times 10^{-2}$ | $5,49 \times 10^{-2}$ | $6,93 \times 10^{-2}$ | $8,05 \times 10^{-2}$ | $8,96 \times 10^{-2}$ |
| | | $1,04 \times 10^{-1}$ | $1,79 \times 10^{-1}$ | $2,38 \times 10^{-1}$ | $2,89 \times 10^{-1}$ | $3,33 \times 10^{-1}$ |

cuenta las ecuaciones [286] y [287], que para las mismas condiciones de medio y potencial la caída óhmica disminuye al reducirse el radio de la probeta o la distancia δ .

La relación entre las caídas óhmicas, dadas por ambas aproximaciones, quedaría determinada por el cociente de los dos parámetros. De [286] y [287]:

$$\frac{\Delta V_E}{\Delta V_D} = \frac{K_E}{K_D} \quad [288]$$

En la tabla XVIII se muestran los valores correspondientes a dicho cociente para los mismos valores de r y δ de la tabla XVII. Aquí puede apreciarse que las diferencias entre los valores de ΔV , resultantes de las dos aproximaciones, tienden a reducirse a medida que se aumenta el radio r o se reduce la distancia δ .

Para todos los casos considerados en la tabla XVIII se encontró que $3 \ll \Delta V_E / \Delta V_D \ll 5$.

En cuanto a la influencia de los factores electroquímicos, de las ecuaciones [286] y [287] puede deducirse que ΔV , como es lógico, aumenta con el incremento de la densidad de corriente equivalente o la reducción de la conductividad específica del medio. Debe tenerse en cuenta que de acuerdo con las suposiciones realizadas, i_{eq} sería igual a la densidad de corriente media sobre la probeta (i_y) para el tiempo correspondiente al 10 % de deformación.

Establecidas las condiciones geométricas, el rango de variación de la caída de potencial estaría dado por los valores máximo y mínimo que podría alcanzar el cociente i_{eq}/χ .

Considerando que i_{eq} puede variar aproximadamente entre los órdenes de magnitud 10^{-5} y 10^{-1} Amp/cm² y χ entre 10^{-5} y 1 mho.cm⁻¹, los valores extremos del cociente i_{eq}/χ estarían dentro del rango $[10^{-5}, 10^4]$ V/cm.

TABLA XVIII : COCIENTE K_E / K_D EN FUNCION DEL RADIO DE LA PROBETA Y LA DISTANCIA ENTRE LA SUPERFICIE DE LA PROBETA Y EL CAPILAR DE HABER-LUGGIN

| COCIENTE K_E / K_D | | D I S T A N C I A [cm] | | | | |
|-------------------------|------|------------------------|------|------|------|------|
| | | 0,05 | 0,10 | 0,15 | 0,20 | 0,25 |
| R A D I O [cm] | 0,01 | 3,72 | 4,17 | 4,46 | 4,67 | 4,84 |
| | 0,02 | 3,35 | 3,72 | 3,98 | 4,17 | 4,33 |
| | 0,03 | 3,18 | 3,49 | 3,72 | 3,90 | 4,04 |
| | 0,04 | 3,07 | 3,35 | 3,56 | 3,72 | 3,86 |
| | 0,05 | 3,01 | 3,25 | 3,44 | 3,59 | 3,72 |

En la figura 134 se muestran en escala doble logarítmica las variaciones de ΔV en función del cociente i_{eq}/χ , dentro del rango mencionado, para valores típicos de r y δ ($r = 4 \times 10^{-2}$ cm, $\delta = 10^{-1}$ cm). Porsupuesto los valores más grandes de ΔV , prácticamente no se alcanzarían nunca debido a que se requerirían potenciales aplicados muy altos para mantener las corrientes i_{eq} correspondientes.

Para los otros valores de r y δ , las rectas de $\Delta V = f(i_{eq}/\chi)$ se desplazarían paralelamente hacia valores mayores o menores dependiendo del valor de los parámetros.

Para comparación, en la figura 134, se graficó también la aproximación por defecto para $r = 10^{-2}$ cm y $\delta = 5 \times 10^{-2}$ cm, y la aproximación por exceso para el caso $r = 5 \times 10^{-2}$ cm y $\delta = 2,5 \times 10^{-1}$ cm que configuran las rectas extremas para los datos de la tabla XVII.

Las rectas para las restantes condiciones geométricas citadas se ubicarían entre estas últimas.

En la misma figura se indica con una línea horizontal de segmentos el límite de ΔV (10 mV) hasta el cual no sería necesario tener en cuenta correcciones por caída óhmica, debido a que el error en la determinación experimental de sobrepotenciales es de aproximadamente la misma magnitud. De acuerdo con esto se observa que para $r = 4 \times 10^{-2}$ cm y $\delta = 10^{-1}$ cm (o configuraciones geométricas más favorables) se puede medir sin correcciones hasta cocientes i_{eq}/χ cercanos a 10^{-1} V/cm ($\Delta V_E \cong 17$ mV, $\Delta V_D \cong 5$ mV).

3.2.4 CALCULO DE ΔV PARA ALGUNOS SISTEMAS.

En esta sección, como ejemplo, se muestran los cálculos de caída óhmica efectuados para algunas situaciones particulares de los dos sistemas vistos anteriormente: acero AISI 304 en HCl 1 M y latón 63/37 en NaNO_2 1 M a pH = 10.

3.2.4.1 AISI 304 en HCl 1 M.

De acuerdo a las ecuaciones [286] y [287], para poder calcular la caída de potencial es necesario contar con el valor de i_{eq} .

El mismo puede determinarse a partir de la ecuación [263] estimando la densidad de corriente media, supuesta constante, sobre los sectores de metal expuestos (i'_b) y estableciendo las dimensiones de dichos sectores y su separación.

Para estimar i'_b se siguió nuevamente el método empírico utilizado comúnmente por Galvele y colaboradores (6,9,131-138) para predecir velocidades de propagación de fisuras, es decir que se tomó como i'_b la densidad de corriente media sobre el metal expuesto (i_b) correspondiente al 10 % de deformación. De la figura 122, para el potencial de -90 mV(enh) puede verse que dicho valor sería de alrededor de 10^{-3} Amp/cm² (para $\epsilon = 10$ %, $t \cong 6,3$ seg).

La densidad de corriente sobre el metal pasivo para el mismo caso sería aproximadamente $i_s \cong 4 \times 10^{-6}$ Amp/cm².

En cuanto a las dimensiones de los sectores de metal expuesto se tomó $e = 3 \times 10^{-5}$ cm; luego de la relación $h/e = 11$ resulta $h = 3,3 \times 10^{-4}$ cm. Con estos datos se tiene: $i_{eq} \cong 9,454 \times 10^{-5}$ Amp/cm².

Además para la conductividad específica de la solución se tomó el valor $\chi = 3,322 \times 10^{-1}$ mho.cm⁻¹ (269).

Por último para el radio de la probeta se adaptó el valor redondeado de $r = 4 \times 10^{-2}$ cm.

En la tabla XIX se muestran los resultados de ΔV obtenidos con las dos aproximaciones para distintos valores de la distancia (δ) entre la superficie y el capilar de Haber-Luggin. También se agregaron en dicha tabla los valores de ΔV que se obtendrían con la probeta estática en estado pasivo, calculados por medio de la ecuación [286] con $i_{eq} = i_s$.

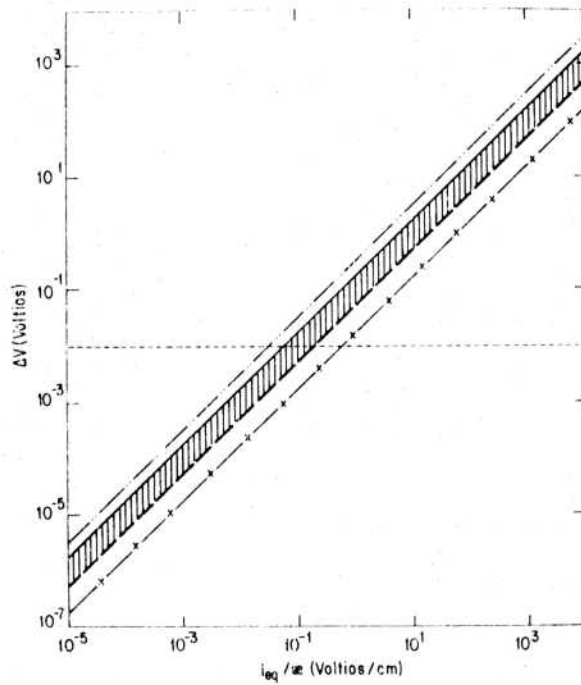


Fig-134: Caída óhmica en experiencias de tracción a velocidad constante de elongación, en función del cociente i_{eq}/λ . a) $r = 4 \times 10^{-2}$ cm, $\delta = 10^{-1}$ cm: ——— Aprox. por exceso, — — — Aprox. por defecto. b) $r = 10^{-2}$ cm, $\delta = 5 \times 10^{-2}$ cm: —X— Aprox. por defecto. c) $r = 5 \times 10^{-2}$ cm, $\delta = 2,5 \times 10^{-1}$ cm: —...— Aprox. por exceso.

TABLA XIX : CAIDA OHMICA ΔV EN EXPERIENCIAS DE TRACCION A VELOCIDAD CONSTANTE DE ELONGACION , EN FUNCION DE LA DISTANCIA δ ENTRE LA PROBETA Y EL CAPILAR DE HABER-LUGGIN .

A I S I 304 en HCl 1 M - Pot = -90 mV_H - T = 25°C - $\dot{\epsilon}_0 = 0,95 \text{ min}^{-1}$

| δ [cm] | ΔV [VOLTIOS] | | |
|---------------|--------------------------|-------------------------|---------------------------|
| | APROXIMACION POR DEFECTO | APROXIMACION POR EXCESO | PROBETA ESTATICA PASIVADA |
| 0,05 | $9,22 \times 10^{-6}$ | $2,84 \times 10^{-5}$ | $3,90 \times 10^{-7}$ |
| 0,10 | $1,42 \times 10^{-5}$ | $4,78 \times 10^{-5}$ | $6,03 \times 10^{-7}$ |
| 0,15 | $1,77 \times 10^{-5}$ | $6,32 \times 10^{-5}$ | $7,50 \times 10^{-7}$ |
| 0,20 | $2,04 \times 10^{-5}$ | $7,60 \times 10^{-5}$ | $8,63 \times 10^{-7}$ |
| 0,25 | $2,25 \times 10^{-5}$ | $8,71 \times 10^{-5}$ | $9,53 \times 10^{-7}$ |

$$r = 4 \times 10^{-2} \text{ cm} ; \kappa = 3,322 \times 10^{-1} \text{ mho} \cdot \text{cm}^{-1}$$

Comparando los valores puede observarse que existe más de un orden de magnitud entre las caídas óhmicas que se tendrían con la probeta estática o en tracción. No obstante, los valores de ΔV para las probetas en deformación continua pueden considerarse despreciables en consideración de los errores que se tienen al medir sobrepotenciales experimentalmente.

Para los otros dos potenciales considerados anteriormente en que también se presenta corrosión bajo tensión, -100 y -110 mV(enh) las caídas óhmicas serían aún ligeramente inferiores ya que se produce una pequeña reducción de i'_b con la disminución del potencial (fig-123 y 124).

En cuanto al potencial en que se presentaba corrosión generalizada, 0 mV(enh); de la figura 125 para $t = 6,3$ seg (tiempo para $\epsilon = 10$ %) se tiene $i'_b = 2,65 \times 10^{-2}$ Amp/cm², y de los datos utilizados para los cálculos teóricos $i_s = 2,96 \times 10^{-3}$ Amp/cm² (263). Luego, utilizando los mismos valores que antes para h y e se tiene $i_{eq} = 5,1 \times 10^{-3}$ Amp/cm². Con este dato y con $\chi = 3,322 \times 10^{-1}$ mho.cm⁻¹ se calcularon las caídas óhmicas con las dos aproximaciones para las distintas distancias probables entre la probeta y el capilar de Haber-Luggin, teniendo en cuenta que el radio del alambre es aproximadamente $r = 4 \times 10^{-2}$ cm.

Los valores obtenidos se muestran en la tabla XX. En este caso las diferencias entre las caídas óhmicas en tracción y con la probeta estática no llegan al orden de magnitud debido a que aquí la diferencia relativa entre i'_b e i_s es menor pues se está en un potencial en que se presenta corrosión generalizada.

Ahora, comparando las caídas óhmicas para los potenciales de 0 y -90 mV(enh) se observa que en el primero son casi dos órdenes de magnitud más grandes que en el segundo, por la diferencia en i_{eq} . No obstante, los ΔV para 0 mV(enh) aún son pequeños para ser tenidos en consideración en la medición de sobrepotenciales (son menores de 10 mV).

TABLA XX : CAIDA OHMICA ΔV EN EXPERIENCIAS DE TRACCION A VELOCIDAD CONSTANTE DE ELONGACION , EN FUNCION DE LA DISTANCIA δ ENTRE LA PROBETA Y EL CAPILAR DE HABER -LUGGIN .

AISI 304 en HCl 1 M - Pot = 0 mVH - T = 25°C
 $\dot{\epsilon}_0 = 0,95 \text{ min}^{-1}$

| δ [cm] | ΔV [VOLTIOS] | | |
|---------------|-----------------------------|----------------------------|-----------------------|
| | AIRCNIMACION POR DEFECTO | AIRCNIMACION POR EXCESO | PROBETA ESTATICA |
| 0,05 | $4,97 \times 10^{-4}$ | $1,53 \times 10^{-3}$ | $2,89 \times 10^{-4}$ |
| 0,10 | $7,69 \times 10^{-4}$ | $2,58 \times 10^{-3}$ | $4,46 \times 10^{-4}$ |
| 0,15 | $9,56 \times 10^{-4}$ | $3,41 \times 10^{-3}$ | $5,55 \times 10^{-4}$ |
| 0,20 | $1,10 \times 10^{-3}$ | $4,10 \times 10^{-3}$ | $6,39 \times 10^{-4}$ |
| 0,25 | $1,21 \times 10^{-3}$ | $4,70 \times 10^{-3}$ | $7,06 \times 10^{-4}$ |

$$r = 4 \times 10^{-2} \text{ cm} ; \quad \mathcal{L} = 3,322 \times 10^{-1} \text{ min} \cdot \text{cm}^{-1}$$

3.2.4.2 Latón 63/37 en NaNO_2 1 M.

Para este sistema, dada la menor dispersión de los datos experimentales, se tomó como i_{eq} los valores de la densidad de corriente media sobre la probeta (i_y) para el 10 % de deformación, extrayendo los valores de I/S_0 directamente de las curvas experimentales de las figuras 127 a 130 y multiplicándolos por el factor $(1 + \dot{\epsilon}_0 t)^{1/2} \cong 1,05$ para tener en cuenta el efecto de la reducción del radio de la probeta por la tracción (ecuación [260]). El tiempo t al cual se extraía el valor de I/S_0 estaba condicionando por la velocidad de deformación $\dot{\epsilon}_0$.

En caso de contarse con más de un dato experimental de i_y ($\epsilon = 10 \%$) para las mismas condiciones de potencial y velocidad de elongación se tomaba el mayor para tener el máximo ΔV .

Para h y e se utilizaron los mismos valores que en el acero, $h = 3,3 \times 10^{-4}$ cm y $e = 3 \times 10^{-5}$ cm. Asimismo para el radio de la probeta se tomó nuevamente el valor redondeado $r = 4 \times 10^{-2}$ cm. En este último dato no se consideró la reducción por deformación a efectos de siempre sobreestimar y no subestimar la caída óhmica.

En cuanto a la distancia δ , en este caso sólo se calcularon los valores de ΔV para el valor intermedio $\delta = 1,5 \times 10^{-1}$ cm.

Finalmente, para la conductividad del medio se tomó el valor $\chi = 6,61 \times 10^{-2}$ mho.cm⁻¹, medido experimentalmente por Rebak (267).

En este sistema también, para comparación, se calcularon las caídas óhmicas que se tendrían para los distintos potenciales con las probetas estáticas. Los valores de i_s utilizados para los cálculos fueron los promedios de los obtenidos en los diversos ensayos al mismo potencial y se muestran junto con los ΔV resultantes, en la tabla XXI. Allí puede apreciarse que las caídas óhmicas con las probetas estáticas son prácticamente despre-

TABLA XXI: CAIDA OHMICA ΔV CON PROBETAS ESTATICAS , EN FUNCION DEL POTENCIAL. LATON 63/37 EN NaNO_2 1 M - pH = 10 - T = 25 °C

| POTENCIAL [mVH] | i_s [Amp/cm ²] | ΔV [Volios] |
|----------------------|---------------------------------|------------------------|
| 250 | $9,10 \times 10^{-4}$ | $8,58 \times 10^{-4}$ |
| 200 | $1,33 \times 10^{-3}$ | $1,25 \times 10^{-3}$ |
| 150 | $1,54 \times 10^{-3}$ | $1,45 \times 10^{-3}$ |
| 125 | $3,40 \times 10^{-4}$ | $3,20 \times 10^{-4}$ |
| 70 | $2,85 \times 10^{-4}$ | $2,69 \times 10^{-4}$ |

$$r = 4 \times 10^{-2} \text{ cm} ; \delta = 1,5 \times 10^{-1} \text{ cm} ; \kappa = 6,61 \times 10^{-2} \text{ mho.cm}^{-1}$$

ciables ($\ll 10$ mV), aunque mucho más grandes que en los casos en que ocurre corrosión bajo tensión en acero (comparar con tabla XIX).

A continuación se muestran los ΔV calculados para las probetas en tracción.

En la tabla XXII están incluidos los valores obtenidos con las dos aproximaciones para los potenciales de 250, 200 y 150 mV(enh) a la velocidad de deformación de $\dot{\epsilon}_0 = 6,67 \times 10^{-3} \text{ seg}^{-1}$ (40 %/min) y los potenciales de 125 y 70 mV(enh) a la velocidad de $\dot{\epsilon}_0 = 7,225 \times 10^{-3} \text{ seg}^{-1}$ (43,35 %/min), mientras que en las tablas XXIII y XXIV se muestran las caídas óhmicas para los tres potenciales más altos a las velocidades de $\dot{\epsilon}_0 = 2,2 \times 10^{-2} \text{ seg}^{-1}$ (130 %/min) y $\dot{\epsilon}_0 = 4,3 \times 10^{-2} \text{ seg}^{-1}$ (260 %/min), respectivamente.

En las mismas tablas se indican las densidades de corriente equivalente (i_{eq}) utilizadas en los cálculos.

Comenzando por la tabla XXII correspondiente a la velocidad de deformación $\dot{\epsilon}_0 = 0,40 \text{ min}^{-1}$ puede observarse el aumento de la caída óhmica respecto de la obtenida con la probeta estática. Además se aprecia como crece la misma con el aumento de potencial. Así, mientras para los potenciales menores de 200 mV(enh) las caídas óhmicas pueden considerarse despreciables (son menores de 10 mV), para los potenciales mayores de 200 mV(enh) las mismas se hacen notables y deberían ser tenidas en cuenta en la determinación de sobrepotenciales. Para esta velocidad de deformación, el ΔV para 200 mV(enh), supuesto próximo al valor medio entre ΔV_D y ΔV_E , estaría en el límite de aceptabilidad.

Para mayores velocidades de deformación, tablas XXIII y XXIV, las caídas de potencial crecen marcadamente. El ΔV para el potencial de 150 mV(enh) pasaría a estar en el límite de aceptabilidad, mientras que para potenciales más altos aparecen caídas óhmicas que no pueden dejar de considerarse.

TABLA XXII : CAIDA OHMICA ΔV EN EXPERIENCIAS DE TRACCION A VELOCIDAD CONSTANTE DE ELONGACION, EN FUNCION DEL POTENCIAL. LATON 63/37 EN NaNO_2 1 M - pH = 10
 $T = 25^\circ\text{C}$. $\dot{\epsilon}_0 \approx 0,40 \text{ min}^{-1}$.

| POTENCIAL [mV _H] | i_{eq} [Amp/cm ²] | ΔV [Voltios] | |
|---------------------------------|------------------------------------|-----------------------------|----------------------------|
| | | APROXIMACION POR DEFECTO | APROXIMACION POR EXCESO |
| 250 (1) | $2,16 \times 10^{-2}$ | $2,03 \times 10^{-2}$ | $7,25 \times 10^{-2}$ |
| 200 (1) | $6,00 \times 10^{-3}$ | $5,65 \times 10^{-3}$ | $2,01 \times 10^{-2}$ |
| 150 (1) | $2,02 \times 10^{-3}$ | $1,90 \times 10^{-3}$ | $6,78 \times 10^{-3}$ |
| 125 (2) | $1,67 \times 10^{-3}$ | $1,57 \times 10^{-3}$ | $5,61 \times 10^{-3}$ |
| 70 (2) | $3,67 \times 10^{-4}$ | $3,46 \times 10^{-4}$ | $1,23 \times 10^{-3}$ |

(1) $\dot{\epsilon}_0 = 6,67 \times 10^{-3} \text{ seg}^{-1}$ (40%/min) . $t(\epsilon = 10\%) = 15 \text{ seg}$

(2) $\dot{\epsilon}_0 = 7,225 \times 10^{-3} \text{ seg}^{-1}$ (43,35%/min) . $t(\epsilon = 10\%) = 13,85 \text{ seg}$

$r = 4 \times 10^{-2} \text{ cm}$; $\delta = 1,5 \times 10^{-1} \text{ cm}$; $\mathcal{L} = 6,61 \times 10^{-2} \text{ mho. cm}^{-1}$

TABLA XXIII: CAIDA OHMICA ΔV EN EXPERIENCIAS DE TRACCION A VELOCIDAD CONSTANTE DE ELONGACION, EN FUNCION DEL POTENCIAL. LATON 63/37 EN NaNO_2 1 M - pH = 10. T = 25°C . $\dot{\epsilon}_0 = 1,30 \text{ min}^{-1}$.

| POTENCIAL [mV] | i_{eq} [Amp/cm ²] | ΔV [Voltios] | |
|-------------------|------------------------------------|-----------------------------|----------------------------|
| | | APROXIMACION POR DEFECTO | APROXIMACION POR EXCESO |
| 250 | $4,20 \times 10^{-2}$ | $3,96 \times 10^{-2}$ | $1,41 \times 10^{-1}$ |
| 200 | $1,31 \times 10^{-2}$ | $1,23 \times 10^{-2}$ | $4,40 \times 10^{-2}$ |
| 150 | $5,69 \times 10^{-3}$ | $5,36 \times 10^{-3}$ | $1,91 \times 10^{-2}$ |

$$t (\epsilon = 10\%) = 4,55 \text{ seg}$$

$$r = 4 \times 10^{-2} \text{ cm} ; \delta = 1,5 \times 10^{-1} \text{ cm} ; \kappa = 6,61 \times 10^{-2} \text{ mho. cm}^{-1}$$

TABLA XXIV : CAIDA OHMICA EN EXPERIENCIAS DE TRACCION A VELOCIDAD CONSTANTE DE ELONGACION , EN FUNCION DEL POTENCIAL, LATON 63/37 EN NaNO_2 1 M $\text{pH} = 10$ - $T = 25^\circ\text{C}$ - $\dot{\epsilon}_0 = 2,6 \text{ min}^{-1}$

| POTENCIAL [mVH] | i_{eq} [Amp/cm ²] | ΔV [Voltios] | |
|--------------------|---|-----------------------------|----------------------------|
| | | APROXIMACION POR DEFECTO | APROXIMACION POR EXCESO |
| 250 | $8,76 \times 10^{-2}$ | $8,26 \times 10^{-2}$ | $2,94 \times 10^{-1}$ |
| 200 | $2,12 \times 10^{-2}$ | $2,00 \times 10^{-2}$ | $7,12 \times 10^{-2}$ |
| 150 | $6,47 \times 10^{-3}$ | $6,10 \times 10^{-3}$ | $2,17 \times 10^{-2}$ |

$t (\epsilon = 10\%) = 2,33 \text{ seg} .$

$r = 4 \times 10^{-2} \text{ cm} ; \delta = 1,5 \times 10^{-1} \text{ cm} ; \mathcal{L} = 6,61 \times 10^{-2} \text{ mho. cm}^{-1}$

Para una mejor visualización en la figura 135 se muestra la variación de ΔV , para las dos aproximaciones y los distintos potenciales, en función de la velocidad de deformación inicial $\dot{\epsilon}_0$. En la misma figura, para tener una referencia, se marcó la caída de 10 mV que se aceptaría como error de estimación en la medición de sobrepotenciales.

Según puede observarse, para las mayores velocidades de deformación podrían alcanzarse caídas óhmicas del orden de 10^{-1} Voltios.

Ahora, comparando los valores de ΔV obtenidos con el acero AISI 304 en HCl 1 M a potenciales donde también ocurría corrosión bajo tensión con los del latón 63/37 en NaNO_2 1 M a pH = 10 (interpolando en Fig-135 para $\dot{\epsilon}_0 = 0,95 \text{ min}^{-1}$), puede observarse que existe una gran diferencia entre los mismos. Mientras en el primero de los sistemas son prácticamente despreciables, en el segundo para algunos potenciales pueden llegar a ser muy importantes. Esto está relacionado con las densidades de corriente equivalente que liberan las aleaciones a los respectivos potenciales y con las conductividades específicas de los medios en que se encuentran.

3.3 CONCENTRACION DEL ION METALICO EN EXPERIENCIAS DE TRACCION A VELOCIDAD CONSTANTE MEDIA DE ELONGACION.

En las experiencias de tracción a velocidad constante media de elongación, con probetas en estado pasivo, se produce un aumento notable de la corriente (o de la densidad de corriente media sobre la probeta) al presentarse sectores de metal desnudo al medio corrosivo.

Ese aumento de corriente se debe a la disolución más activa del metal en los sectores mencionados.

El pasaje intenso de iones metálicos a la solución sumando a las reacciones homogéneas que pueden acompañarlo, como ser reac-

ciones de: hidrólisis, formación de complejos, etc...; podrían cambiar drásticamente la composición química del medio en la capa límite que se forma en torno de la probeta.

Esto, a su vez, podría modificar la cinética de disolución y repasivación del metal. Por ello resulta interesante estudiar las variaciones de concentraciones que se producen alrededor del espécimen en tracción.

Dada la configuración geométrica del sistema, las corrientes variables intervinientes, la complejidad o desconocimiento de las reacciones involucradas y el escaso o nulo conocimiento de sus cinéticas, un estudio detallado del problema resultaría muy difícil. No obstante, una medida aproximada de los cambios que pueden operarse en el medio corrosivo circundando la probeta puede obtenerse estudiando la concentración máxima que podría alcanzar el ión metálico, para una dada densidad de corriente de disolución, suponiendo que el mismo no participa en reacciones homogéneas.

Para el caso en que sí se consideran estas reacciones, los valores de concentración anteriores, estarían relacionados con la concentración total de todas las especies conteniendo metal (según puede deducirse de los cálculos realizados en el capítulo II).

A partir de la concentración del ión metálico, luego pueden inferirse las variaciones de concentración que podrían sufrir otras especies, como por ejemplo los aniones agresivos.

Por todo ello en esta parte del trabajo se trató de evaluar, en forma aproximada, la concentración máxima que podría alcanzar el ión metálico para los distintos sistemas, en proximidades de la probeta, y en particular junto al metal descubierto por la deformación.

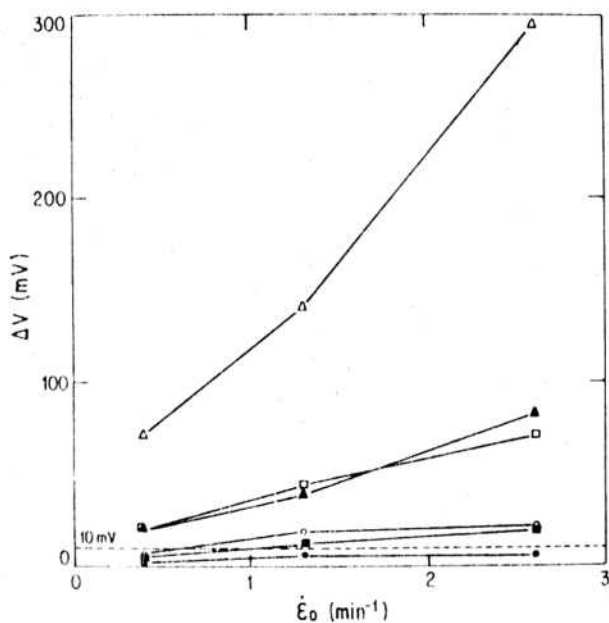


Fig-135: Caída óhmica en experiencias de tracción a velocidad constante de elongación, en función de $\dot{\epsilon}_0$. Latón 63/37 en NaNO_2 1 M a $\text{pH} = 10$ y $T = 25^\circ \text{C}$. Aproximación por defecto (ΔV_D): ▲ = 250 mV(enh); ■ = 200 mV(enh); ● = 150 mV(enh). Aproximación por exceso (ΔV_E): símbolos vacíos (Δ, □, ○).

3.3.1 PLANTEO DEL PROBLEMA.

Para realizar los cálculos nuevamente se asumió el modelo sencillo utilizado antes (para calcular la caída óhmica), en el cual se supone que la densidad de corriente liberada por los sectores de metal expuestos al medio corrosivo (i'_b) es constante y que dichos sectores se encuentran igualmente espaciados sobre la probeta.

La distancia entre los mismos dependerá del grado de deformación del espécimen (alambre).

Para estimar la densidad de corriente i'_b , otra vez se siguió el procedimiento empírico utilizado comúnmente por Galvele y colaboradores (6,9,131-138), para predecir velocidades de propagación de fisuras ($i'_b = i_b$ al 10% de deformación).

Por otro lado el efecto, sobre la concentración, de la densidad de corriente en el metal pasivado se consideró despreciable frente al ocasionado por i'_b , luego se tomó $i_s = 0$.

Además se supone que el ión metálico, luego de pasar a la solución, se transporta sólo por difusión. El ancho de la capa límite (l), que depende del grado de agitación del medio, se asume mucho menor que el radio de la probeta con lo cual el problema se reduce a dos dimensiones (Ver Fig-136).

Por último cabe mencionar que el problema se resolvió solamente para el estado estacionario en que se alcanzarían las máximas concentraciones de ión metálico junto a la probeta.

De acuerdo a las aproximaciones realizadas la ecuación que describe la concentración del ión metálico (C) en función de x, y (Fig-136) sería para este caso:

$$\frac{\partial^2 C}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 C}{\partial y^2} = 0$$

[289]

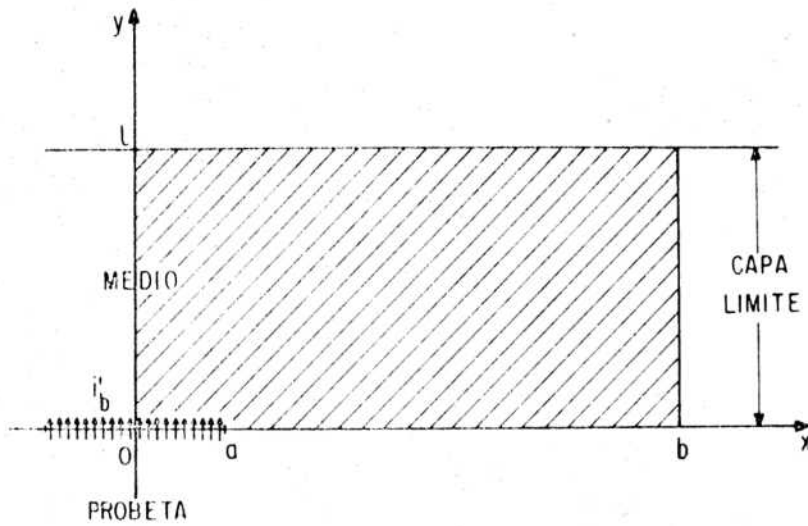


Fig-136: Dominio de resolución de ecuación [289]. 0: punto medio de sector de metal expuesto al medio corrosivo; a: semiancho de sector de metal expuesto; b: punto medio entre sectores próximos de metal expuesto; l: espesor de capa límite.

El dominio donde debe resolverse dicha ecuación es el indicado en la misma figura (área rayada); donde, el origen de coordenadas 0 está situado en el centro de un sector de metal descubierto, a es el semiancho de dicho sector, b es el punto medio entre dos sectores próximos y l es el espesor de la capa límite que rodea la probeta.

Por razones de simetría, resolviendo la ecuación [289] en el dominio mencionado, puede conocerse la concentración del ión metálico en cualquier punto de la capa límite.

Las condiciones de contorno son las siguientes:

$$\left. \frac{\partial C}{\partial x} \right|_{x=0} = 0 \quad [290]$$

$$\left. \frac{\partial C}{\partial x} \right|_{x=b} = 0 \quad [291]$$

$$-D \left. \frac{\partial C}{\partial y} \right|_{y=0} = K \begin{cases} 0 \leq x < a & ; K = G \\ a < x \leq b & ; K = 0 \end{cases} \quad [292]$$

$$C(x, l) = C_0 \quad [293]$$

donde C_0 es la concentración de iones metálicos en el seno de la solución, D su coeficiente de difusión y G es el flujo de dichos iones hacia la solución en los sectores de metal descubiertos:

$$G = \frac{i'_b}{z F} \quad [294]$$

donde z es el número de cargas del catión.

3.3.2 RESOLUCION DE LA ECUACION DE DIFUSION.

Para resolver la ecuación [289] con las condiciones de contorno [290] a [293], se siguió el método de la transformada de Fourier del coseno (270):

Si $C(x,y)$ es una solución del [289], se define su transformada de Fourier del coseno como:

$$f_c[C(x,y)] = V(n) = \int_0^b C(x,y) \cos \frac{n\pi x}{b} dx \quad [295]$$

por lo tanto su inversa es:

$$C(x,y) = \frac{1}{b} V(0) + \frac{2}{b} \sum_{n=1}^{\infty} V(n) \cos \frac{n\pi x}{b} \quad [296]$$

El método consiste en hallar primero la transformada $V(n)$ y luego por medio de la ecuación [296] hallar $C(x,y)$.

Para obtener $V(n)$ se debe resolver la transformada de [289] con las condiciones de contorno correspondientes.

Por [295] se tiene que:

$$\begin{aligned} f_c \left[\frac{\partial^2 C}{\partial x^2} \right] &= \int_0^b \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} \cos \frac{n\pi x}{b} dx \\ &= (-1)^n \frac{\partial C}{\partial x} \Big|_{x=b} - \frac{\partial C}{\partial x} \Big|_{x=0} - \frac{n^2 \pi^2}{b^2} V(n) \end{aligned} \quad [297]$$

donde la integración se realizó por partes, y

$$f_c \left[\frac{\partial^2 C}{\partial y^2} \right] = \int_0^b \frac{\partial^2 C}{\partial y^2} \cos \frac{n\pi x}{b} dx =$$

$$= \frac{\partial^2}{\partial y^2} \int_0^b C(x, y) \cos \frac{n\pi x}{b} dx = \frac{\partial^2 V(n)}{\partial y^2} \quad [298]$$

luego reemplazando [297] y [298] en [289], la ecuación de difusión transformada queda:

$$\frac{\partial^2 V(n)}{\partial y^2} + (-1)^n \left. \frac{\partial C}{\partial x} \right|_{x=b} - \left. \frac{\partial C}{\partial x} \right|_{x=0} - \frac{n^2 \pi^2}{b^2} V(n) = 0 \quad [299]$$

pero por las condiciones de contorno [290] y [291] la [299] se reduce a:

$$\frac{\partial^2 V(n)}{\partial y^2} - \frac{n^2 \pi^2}{b^2} V(n) = 0 \quad [300]$$

Quedan por transformar las condiciones de contorno [292] y [293].

Para el primer miembro de [292] se tiene:

$$f_C \left[-D \left. \frac{\partial C}{\partial y} \right|_{y=0} \right] = -D \left. \left[\frac{\partial}{\partial y} \int_0^b C(x, y) \cos \frac{n\pi x}{b} dx \right] \right|_{y=0} = -D \left. \frac{\partial V(n)}{\partial y} \right|_{y=0} \quad [301]$$

y para el segundo miembro:

$$f_C [K] = \int_0^b K \cos \frac{n\pi x}{b} dx = G \int_0^a \cos \frac{n\pi x}{b} dx =$$

$$= \begin{cases} Ga & ; \text{ para } n=0 \\ \frac{Gb}{n\pi} \operatorname{sen} \frac{n\pi a}{b} & ; \text{ para } n \neq 0 \end{cases} \quad [302]$$

Entonces la condición de contorno [292] transformada queda:

$$-D \left. \frac{\partial V(n)}{\partial y} \right|_{y=0} = \begin{cases} G_a & ; \text{ para } n=0 \\ \frac{G_b}{n\pi} \operatorname{sen} \frac{n\pi a}{b} & ; \text{ para } n \neq 0 \end{cases} \quad [303]$$

En cuanto a la condición de contorno [293] operando con ambos miembros se tiene:

$$f_c [C(x, l)] = \int_0^b C(x, l) \cos \frac{n\pi x}{b} dx = V(n) \Big|_1 \quad [304]$$

$$f_c [C_0] = C_0 \int_0^b \cos \frac{n\pi x}{b} dx = \begin{cases} C_0 b & ; \text{ para } n=0 \\ 0 & ; \text{ para } n \neq 0 \end{cases} \quad [305]$$

o sea que la condición de contorno [293] transformada resulta:

$$V(n) \Big|_1 = \begin{cases} C_0 b & ; \text{ para } n=0 \\ 0 & ; \text{ para } n \neq 0 \end{cases} \quad [306]$$

Para encontrar las soluciones $V(n)$ se debe resolver la ecuación [300] para cada n con las condiciones de contorno impuestas en [303] y [306].

a) Para $n = 0$.

La ecuación [300] se reduce a:

$$\frac{d^2 v(0)}{dy^2} = 0 \quad [307]$$

cuya solución es:

$$v(0) = Ay + B \quad [308]$$

con A y B constantes que surgen de las condiciones [303] y [306] para $n = 0$:

De [303] y [308]:

$$-D \left. \frac{dv(0)}{dy} \right|_{y=0} = -DA = Ga \quad ; \quad \text{por lo tanto}$$

$$A = - \frac{Ga}{D} \quad [309]$$

De [306] y [308]:

$$v(0) \Big|_1 = A1 + B = - \frac{Gal}{D} + B = C_0 b \quad ; \quad \text{luego:}$$

$$B = C_0 b + \frac{Gal}{D} \quad [310]$$

Reemplazando [309] y [310] en [308] queda:

$$v(0) = C_0 b + \frac{Ga}{D}(1-y) \quad [311]$$

b) Para $n \neq 0$:

Haciendo $n\pi/b = \lambda_n$ la ecuación [300] puede ponerse

$$\frac{\partial^2 v(n)}{\partial y^2} - \lambda_n^2 v(n) = 0 \quad ; \quad n \neq 0 \quad [312]$$

Una solución de esta ecuación es:

$$v(n) = \alpha_n \sinh \lambda_n y + \beta_n \cosh \lambda_n y \quad [313]$$

donde α_n y β_n son constantes (para cada n), que resultan de las condiciones de contorno [303] y [306] para $n \neq 0$. De [313]:

$$\left. \frac{\partial V(n)}{\partial y} \right|_{y=0} = \lambda_n \alpha_n = \frac{n\pi}{b} \alpha_n \quad [314]$$

luego por [303]:

$$-D \left. \frac{\partial V(n)}{\partial y} \right|_{y=0} = -D \frac{n\pi}{b} \alpha_n = \frac{Gb}{n\pi} \operatorname{sen} \frac{n\pi a}{b} \quad ; \quad n \neq 0 \quad [315]$$

de donde:

$$\alpha_n = - \frac{Gb^2}{n^2 \pi^2 D} \operatorname{sen} \frac{n\pi a}{b} \quad ; \quad n \neq 0 \quad [316]$$

Por otro lado, por [306] y [313]:

$$V(n)|_l = \alpha_n \operatorname{senh} \lambda_n l + \beta_n \operatorname{cosh} \lambda_n l = 0 \quad ; \quad n \neq 0 \quad [317]$$

entonces:

$$\beta_n = -\alpha_n \operatorname{tanh} \lambda_n l \quad ; \quad n \neq 0 \quad [318]$$

y por(316):

$$\beta_n = \frac{Gb^2}{n^2 \pi^2 D} \operatorname{sen} \frac{n\pi a}{b} \operatorname{tanh} \frac{n\pi l}{b} \quad ; \quad n \neq 0 \quad [319]$$

Reemplazando [316] y [319] en [313] se tiene:

$$V(n) = \frac{Gb^2}{n^2 \pi^2 D} \operatorname{sen} \frac{n\pi a}{b} \left(\operatorname{tanh} \frac{n\pi l}{b} \operatorname{cosh} \frac{n\pi y}{b} - \operatorname{senh} \frac{n\pi y}{b} \right)$$

para $n = 1, 2, \dots, \infty$ [320]

Finalmente reemplazando [311] y [320] en [296] se obtiene la solución buscada de la ecuación [289] con las condiciones de contorno [290] y [293]:

$$C(x,y) = C_0 + \frac{Ga}{Db}(1-y) + 2 \sum_{n=1}^{\infty} \frac{Gb}{n^2 \pi^2 D} \operatorname{sen} \frac{n\pi a}{b} \cdot \left(\operatorname{tanh} \frac{n\pi l}{b} \operatorname{cosh} \frac{n\pi y}{b} - \operatorname{senh} \frac{n\pi y}{b} \right) \cos \frac{n\pi x}{b} \quad [321]$$

Fácilmente puede verificarse que, efectivamente, la solución [321] satisface las ecuaciones [289] a [293].

En particular para la condición de contorno [292] resulta:

$$-D \left. \frac{\partial C(x,y)}{\partial y} \right|_{y=0} = G \left(\frac{a}{b} + \frac{2}{\pi} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{n} \operatorname{sen} \frac{n\pi a}{b} \cos \frac{n\pi x}{b} \right) \quad [322]$$

donde (271):

$$\left(\frac{a}{b} + \frac{2}{\pi} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{n} \operatorname{sen} \frac{n\pi a}{b} \cos \frac{n\pi x}{b} \right) = \begin{cases} 1 & ; & 0 < x < a \\ 1 & ; & x = a = b \\ 1/2 & ; & x = a \llcorner b \\ 0 & ; & a \llcorner x \llcorner b \end{cases} \quad [323]$$

Es decir que además esta solución, para $x = a \llcorner b$ establece para el flujo a través de la interface ($y = 0$) el valor arbitrario de $G/2$, lo cual es aceptable teniendo en cuenta la discontinuidad que se presenta en dicho punto.

3.3.3 ANALISIS DE LA SOLUCION.

La ecuación [321] puede escribirse:

$$C(x,y) - C_0 = G \cdot F(x,y) \quad [324]$$

donde $F(x,y)$ es una función que depende de las coordenadas espaciales y otros factores geométricos.

La ecuación [324] muestra que la variación de la concentración respecto de la concentración en el seno de la solución para cualquier punto fijo de la capa límite es directamente proporcional al flujo de iones metálicos G a través de la interface metal/solución en los sectores de metal desnudo, y por ende a la densidad de corriente i'_b .

Esto es interesante ya que, dadas las condiciones geométricas del problema, pueden calcularse las variaciones de concentración para la densidad de corriente unitaria (1 Amp/cm^2) y luego las concentraciones para cualquier potencial, con cualquier i'_b , pueden obtenerse multiplicando los valores hallado por i'_b .

Teniendo en cuenta que en este caso se trata de encontrar la concentración máxima de iones metálicos junto al metal expuesto, poniendo $x = y = 0$ la ecuación [321] se reduce a:

$$C(0,0) - C_0 = G \left(\frac{al}{Db} + \frac{2b}{D\pi^2} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{n^2} \operatorname{tanh} \frac{n\pi l}{b} \operatorname{sen} \frac{n\pi a}{b} \right) \quad [325]$$

Con esta ecuación resulta interesante calcular las variaciones de concentración en el punto mencionado en función de la distancia b .

Para realizar esto se asumieron valores típicos para los distintos parámetros involucrados:

$$i_b = 1 \text{ Amp/cm}^2 \text{ (dens. corr. unitaria).}$$

$$z = 2 \text{ (catión con dos cargas).}$$

$$F = 96493 \text{ Coulombs.}$$

$$a = 2,5 \times 10^{-5} \text{ cm}$$

$$l = 10^{-3} \text{ cm}$$

$$D = 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{seg}$$

En la tabla XXV se muestran los valores de $\Delta C = C(0,0) - C_0$ en función de b para los datos anteriores.

Los cálculos se extendieron desde $b = a$ (toda la probeta en estado activo) hasta $b-a = 1000a$.

En dicha tabla se muestran también los números de términos considerados en las sumatorias. Para cada caso se realizó a priori un estudio de la convergencia de la serie.

Observando los valores de $\Delta C(0,0)$ en la tabla XXV puede verse que los mismos decrecen rápidamente al aumentarse la distancia entre los sectores de metal expuesto. Así para una relación $b/a = 11$ ($b = 2,75 \times 10^{-4} \text{ cm}$) la diferencia de concentración se reduce casi un orden de magnitud.

Para relaciones mayores de b/a el descenso de ΔC es cada vez más lento hasta que finalmente se alcanza un valor casi constante. Esto puede observarse mejor en la figura 137 donde se graficaron los valores de ΔC en función de b , en escala log-log.

Para estimar el efecto de la densidad de corriente estacionaria sobre el metal pasivado, puede multiplicarse el valor de ΔC de la tabla XXV para $a = b$ por la densidad de corriente i_s . Suponiendo para esta última el valor de 10^{-4} Amp/cm^2 se tiene que el efecto sobre la concentración sería aproximadamente de:

$$\Delta C = 5,2 \cdot 10^{-5} \text{ mol/l} \quad [326]$$

Con esto se demuestra que es despreciable frente al efecto producido por i'_b , aún para valores grandes de b , y justifica el hecho de haber omitido su consideración en el desarrollo matemático del problema.

TABLA XXV : VARIACION DE LA CONCENTRACION DEL ION METALICO JUNTO A LA INTERFACE METAL/SOLUCION ($x=0, y=0$) EN FUNCION DE LA DISTANCIA b , (Ecuación [325]).

| Distancia b [cm] | $\Delta C = C(0,0) - C_0$ [moles/litro] | N Nº de términos de la Σ |
|-------------------------|--|---------------------------------------|
| $2,5000 \times 10^{-5}$ | $5,208 \times 10^{-1}$ | ----- |
| $7,5000 \times 10^{-5}$ | $1,807 \times 10^{-1}$ | 1000 |
| $1,2500 \times 10^{-4}$ | $1,157 \times 10^{-1}$ | 1000 |
| $2,2500 \times 10^{-4}$ | $7,451 \times 10^{-2}$ | 1000 |
| $2,7500 \times 10^{-4}$ | $6,570 \times 10^{-2}$ | 1000 |
| $3,2500 \times 10^{-4}$ | $5,982 \times 10^{-2}$ | 1000 |
| $4,2500 \times 10^{-4}$ | $5,266 \times 10^{-2}$ | 1000 |
| $5,2500 \times 10^{-4}$ | $4,859 \times 10^{-2}$ | 1000 |
| $7,2500 \times 10^{-4}$ | $4,444 \times 10^{-2}$ | 1000 |
| $1,0250 \times 10^{-3}$ | $4,203 \times 10^{-2}$ | 1000 |
| $1,8250 \times 10^{-3}$ | $4,077 \times 10^{-2}$ | 1000 |
| $2,5250 \times 10^{-3}$ | $4,066 \times 10^{-2}$ | 1000 |
| $1,2525 \times 10^{-2}$ | $4,069 \times 10^{-2}$ | 2600 |
| | $4,065 \times 10^{-2}$ | 5000 |
| $2,5025 \times 10^{-2}$ | $4,067 \times 10^{-2}$ | 2600 |
| | $4,065 \times 10^{-2}$ | 10000 |

Datos : $i'_b = 1 \text{ Amp/cm}^2$; $a = 2,5 \times 10^{-5} \text{ cm}$; $l = 10^{-3} \text{ cm}$;
 $D = 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{seg}$; $z = 2$; $F = 96493 \text{ Coulomb/Equiv}$.

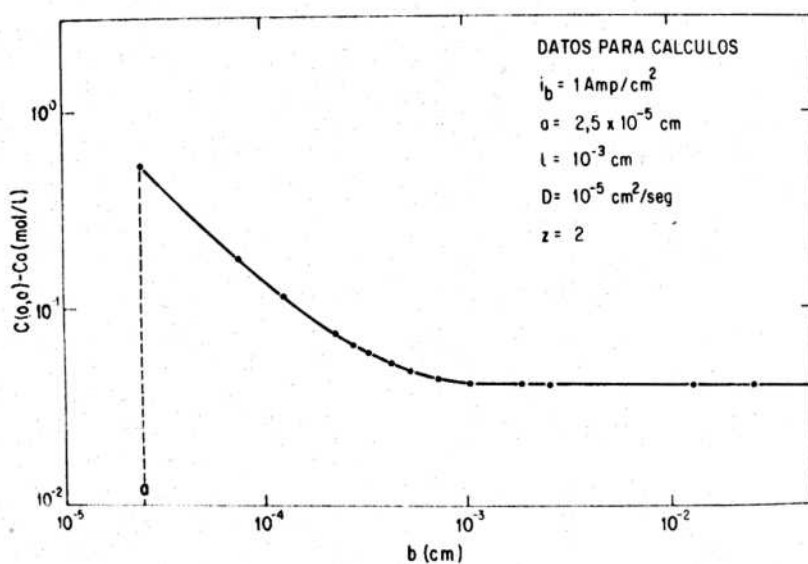


Fig-137: Concentración del ión metálico junto a la interfase metal/solución del centro de un sector de metal expuesto ($x = 0$, $y = 0$), en función de la mitad de la distancia entre centros de dichos sectores (b); (ecuación [325]). Nota: Siendo a el semiancho del sector de metal expuesto, $b \ll a$ no tiene significado físico. Cálculos realizados con los datos indicados en la figura.

Ahora, teniendo en cuenta que C_0 es prácticamente nulo, de los resultados de la tabla XXV puede deducirse que aún con esta densidad de corriente tan alta, $i'_b = 1 \text{ Amp/cm}^2$, las variaciones de concentración del ión metálico no son tan grandes como para llegarse a valores de saturación de la sal correspondiente del anión agresivo. Aun sin considerar que los iones metálicos se consumen en parte en reacciones homogéneas.

El efecto sería aún menor con densidades de corriente i'_b menores.

3.3.4 CALCULO DE $\Delta C(0,0)$ PARA ALGUNOS SISTEMAS.

En el apartado anterior se calculó $\Delta C(0,0)$ para una densidad de corriente $i'_b = 1 \text{ Amp/cm}^2$.

Como se aclaró en su momento para otras i'_b la variación de concentración puede calcularse multiplicando los valores de la tabla XXV por la densidad de corriente correspondiente.

De esta forma se calcularon los valores de $\Delta C(0,0)$ para los sistemas en que ocurre corrosión bajo tensión: AISI 304 en HCl 1 M y latón 63/37 en NaNO_2 1 M a $\text{pH} = 10$, estudiados antes.

En ambos casos se procedió como si existiera un solo tipo de catión metálico bivalente, es decir sin tener en cuenta que en las aleaciones mencionadas existen distintos tipos de iones.

Los potenciales seleccionados fueron -90 mV(enh) para el acero y 250 mV(enh) para el latón ya que para estos valores se tienen los mayores i'_b .

Para el caso del acero, traccionado a la velocidad de $\dot{\epsilon}_0 = 0,95 \text{ min}^{-1}$, de la figura 122 surge el valor aproximado de $i'_b = 10^{-3} \text{ Amp/cm}^2$ (i_b al 10 % de deformación; $t \cong 6,3 \text{ seg}$).

En la tabla XXVI se muestran los valores de $\Delta C(0,0)$ en función de b calculados con este dato. Puede verse que en este caso dichos valores son muy reducidos.

Para el latón los valores de i'_b para las distintas velocidades de deformación surgen de la figura 132. Dichos valores son:

para $\dot{\epsilon}_0 = 0,40 \text{ min}^{-1}$; $t(10 \%) = 15 \text{ seg}$:

$$i'_b \cong 3,75 \times 10^{-1} \text{ Amp/cm}^2$$

para $\dot{\epsilon}_0 = 1,30 \text{ min}^{-1}$; $t(10 \%) \cong 4,6 \text{ seg}$:

$$i'_b \cong 8,80 \times 10^{-1} \text{ Amp/cm}^2$$

para $\dot{\epsilon}_0 = 2,60 \text{ min}^{-1}$; $t(10 \%) = 2,3 \text{ seg}$:

$$i'_b \cong 1,85 \text{ Amp/cm}^2$$

Con estos valores de i'_b se tienen los resultados mostrados en la tabla XXVII.

Comparando los valores de ambas tablas (XXVI y XXVII) puede apreciarse una gran diferencia entre los dos sistemas. Para el caso del latón las variaciones de concentración no son ya tan despreciables como en el caso del acero, debido a las densidades de corriente mucho mayores.

No obstante los ΔC junto al metal descubierto, aun en el caso del latón, no son muy grandes ya que para las condiciones más desfavorables de las estudiadas (250 mV(enh); $\dot{\epsilon}_0 = 2,60 \text{ min}^{-1}$), para una relación $b/a = 11$ ($b = 2,75 \times 10^{-4} \text{ cm}$) ΔC tiene un valor aproximado de apenas $1,2 \times 10^{-1} \text{ mol/l}$, y para los casos restantes sería aún menor.

Además debe tenerse en cuenta que los cálculos realizados representan una aproximación al máximo ΔC que podría alcanzarse. En la realidad las variaciones de concentraciones resultantes deberían ser menores por diversas causas, como ser: reacciones homogéneas, densidades de corriente variable, etc.

TABLA XXVI : VARIACION DE LA CONCENTRACION DEL ION METALICO JUNTO A LA INTERFACE METAL/SOLUCION ($x = 0, y = 0$) EN FUNCION DE LA DISTANCIA b (Ecuación [325]). AISI 304 en HCl 1 M a temp = 25 °C ; Pot = -90 mVh ; $\dot{\epsilon}_o = 0,95 \text{ min}^{-1}$.

| Distancia b [cm] | $\Delta C = C(0,0) - C_o$ [moles/litro] | N Nº de términos de la Σ |
|-------------------------|--|---------------------------------------|
| $2,5000 \times 10^{-5}$ | $5,208 \times 10^{-4}$ | ---- |
| $7,5000 \times 10^{-5}$ | $1,807 \times 10^{-4}$ | 1000 |
| $1,2500 \times 10^{-4}$ | $1,157 \times 10^{-4}$ | 1000 |
| $2,2500 \times 10^{-4}$ | $7,452 \times 10^{-5}$ | 1000 |
| $2,7500 \times 10^{-4}$ | $6,570 \times 10^{-5}$ | 1000 |
| $3,2500 \times 10^{-4}$ | $5,982 \times 10^{-5}$ | 1000 |
| $4,2500 \times 10^{-4}$ | $5,266 \times 10^{-5}$ | 1000 |
| $5,2500 \times 10^{-4}$ | $4,859 \times 10^{-5}$ | 1000 |
| $7,2500 \times 10^{-4}$ | $4,444 \times 10^{-5}$ | 1000 |
| $1,0250 \times 10^{-3}$ | $4,203 \times 10^{-5}$ | 1000 |
| $1,8250 \times 10^{-3}$ | $4,077 \times 10^{-5}$ | 1000 |
| $2,5250 \times 10^{-3}$ | $4,066 \times 10^{-5}$ | 1000 |
| $1,2525 \times 10^{-2}$ | $4,065 \times 10^{-5}$ | 5000 |
| $2,5025 \times 10^{-2}$ | $4,065 \times 10^{-5}$ | 10000 |

Datos : $i'_b = 10^{-3} \text{ Amp/cm}^2$; $a = 2,5 \times 10^{-5} \text{ cm}$; $D = 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{seg}$;
 $l = 10^{-3} \text{ cm}$; $z = 2$; $F = 96493 \text{ Coul/Eq}$.

TABLA XXVII : VARIACION DE LA CONCENTRACION DEL ION METALICO JUNTO A LA INTERFACE METAL/SOLUCION ($x = 0, y = 0$) EN FUNCION DE LA DISTANCIA b (Ecuación [325]). LATON 63/37 en NaNO_2 1 M a $\text{pH} = 10$ y $\text{temp} = 25^\circ\text{C}$; $\text{Pot} = 250$ mVH

| Distancia b [cm] | $\Delta C(0,0) = C(0,0) - C_0$ [moles / litro] | | | N Nº de Terminos de la Σ |
|--------------------------|--|-------------------------------------|-------------------------------------|---------------------------------------|
| | $\dot{E}_0 = 0,40 \text{ min}^{-1}$ | $\dot{E}_0 = 1,30 \text{ min}^{-1}$ | $\dot{E}_0 = 2,60 \text{ min}^{-1}$ | |
| $2,5000 \times 10^{-5}$ | $1,953 \times 10^{-1}$ | $4,583 \times 10^{-1}$ | $9,635 \times 10^{-1}$ | ---- |
| $7,5000 \times 10^{-5}$ | $6,776 \times 10^{-2}$ | $1,590 \times 10^{-1}$ | $3,343 \times 10^{-1}$ | 1000 |
| $1,2500 \times 10^{-4}$ | $4,339 \times 10^{-2}$ | $1,018 \times 10^{-1}$ | $2,140 \times 10^{-1}$ | 1000 |
| $2,2500 \times 10^{-4}$ | $2,794 \times 10^{-2}$ | $6,557 \times 10^{-2}$ | $1,378 \times 10^{-1}$ | 1000 |
| $2,7500 \times 10^{-4}$ | $2,464 \times 10^{-2}$ | $5,782 \times 10^{-2}$ | $1,215 \times 10^{-1}$ | 1000 |
| $3,2500 \times 10^{-4}$ | $2,243 \times 10^{-2}$ | $5,264 \times 10^{-2}$ | $1,107 \times 10^{-1}$ | 1000 |
| $4,2500 \times 10^{-4}$ | $1,975 \times 10^{-2}$ | $4,634 \times 10^{-2}$ | $9,742 \times 10^{-2}$ | 1000 |
| $5,2500 \times 10^{-4}$ | $1,822 \times 10^{-2}$ | $4,276 \times 10^{-2}$ | $8,989 \times 10^{-2}$ | 1000 |
| $7,2500 \times 10^{-4}$ | $1,666 \times 10^{-2}$ | $3,911 \times 10^{-2}$ | $8,221 \times 10^{-2}$ | 1000 |
| $1,0250 \times 10^{-3}$ | $1,576 \times 10^{-2}$ | $3,699 \times 10^{-2}$ | $7,775 \times 10^{-2}$ | 1000 |
| $1,8250 \times 10^{-3}$ | $1,529 \times 10^{-2}$ | $3,588 \times 10^{-2}$ | $7,542 \times 10^{-2}$ | 1000 |
| $2,5250 \times 10^{-3}$ | $1,525 \times 10^{-2}$ | $3,578 \times 10^{-2}$ | $7,522 \times 10^{-2}$ | 1000 |
| $1,2525 \times 10^{-2}$ | $1,524 \times 10^{-2}$ | $3,577 \times 10^{-2}$ | $7,520 \times 10^{-2}$ | 5000 |
| $2,5025 \times 10^{-2}$ | $1,524 \times 10^{-2}$ | $3,577 \times 10^{-2}$ | $7,520 \times 10^{-2}$ | 10000 |

Datos : $i'_b (\dot{E}_0 = 0,40 \text{ min}^{-1}) = 3,75 \times 10^{-1} \text{ Amp/cm}^2$;
 $i'_b (\dot{E}_0 = 1,30 \text{ min}^{-1}) = 8,8 \times 10^{-1} \text{ Amp/cm}^2$;
 $i'_b (\dot{E}_0 = 2,60 \text{ min}^{-1}) = 1,85 \text{ Amp/cm}^2$; $a = 2,5 \times 10^{-5} \text{ cm}$;
 $l = 10^{-3} \text{ cm}$; $D = 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{seg}$; $z = 2$; $F = 96493 \text{ Coulomb/Equiv}$.

3.4 DISCUSSION.

Del análisis de los resultados surge que para el acero AISI 304 en HCl (Fig-117, 119-121), al igual que en los casos en que no ocurre corrosión bajo tensión (NaCl y Na₂SO₄ a temperatura ambiente), por medio de los modelos teóricos se puede obtener una relativamente buena representación de las curvas experimentales de la corriente de disolución en función del tiempo (I vs t) del electrodo en tracción, a partir de los pulsos de repasivación.

Cabe recordar que dichos pulsos deben ser tomados para tiempos largos, en especial en el caso en que ocurre corrosión bajo tensión, y además para deformaciones del orden del 10 % a efectos de obtener una buena reproducibilidad de los resultados.

Asimismo debe tenerse en cuenta el efecto de I_0 sobre las curvas. Para eliminarlo se puede pasar a la representación de la densidad de corriente media sobre el metal expuesto en función del tiempo (i_b vs t).

Ahora, dada la dispersión de las curvas experimentales, no puede establecerse con certeza cual de los modelos teóricos representa mejor el fenómeno.

En el latón 63/37 (Fig-125 a 130) a pesar que los modelos teóricos no responden tan bien como en los casos anteriores, los valores de i_y obtenidos con ellos son del mismo orden de magnitud que los experimentales. Por otro lado, como se mencionó en su oportunidad, las diferencias pueden atribuirse a efectos de un proceso de desfoliación de la capa pasivante en los bordes de las zonas de metal desnudo o a un error en la determinación experimental de los pulsos de repasivación. Luego no puede descartarse la posibilidad de que arreglando convenientemente los modelos (para tener en cuenta esos efectos mecánicos adicionales) o mejorando la determinación de los pulsos, se pueda obtener una mejor aproximación de las curvas experimentales, a partir de los transitorios.

Además, la evidencia que las curvas experimentales de la densidad de corriente sobre el metal expuesto (i_b) en función del tiempo, para las distintas velocidades de deformación, siguen el mismo comportamiento de las teóricas, conduciría a pensar que la superposición de transitorios tiene validez también en este caso.

De todo lo anterior se llegaría a la conclusión que en los casos vistos, la corriente de disolución en las experiencias de tracción a velocidad constante media de elongación (straining-electrode) sería el resultado de una superposición de transitorios de repasivación que ocurren sobre los sectores de metal desnudo expuestos al medio corrosivo por la deformación, y que los mismos se desarrollan aparentemente con la misma cinética que sobre la probeta estática.

Por ello y debido a que el incremento de área expuesta por la tracción es aproximadamente proporcional a la elongación (apéndice 3) es que las curvas i_b vs t son similares para las distintas velocidades de deformación (Fig-132).

En cuanto a la caída óhmica en experiencias de tracción a velocidad constante media de elongación, se encontró que su valor máximo podía ser acotado por medio de dos aproximaciones, una por defecto y otra por exceso.

La relación entre los ΔV obtenidos por sendas aproximaciones está dada por el cociente de dos parámetros (K_E y K_D) que dependen solamente de los factores geométricos; entre ellos el radio de la probeta (r) y la distancia al capilar de Haber-Luggin (δ).

Mediante las expresiones de ΔV se pueden estudiar por separado la influencia de los factores geométricos (r, δ) y los factores electroquímicos (i_{eq}, χ).

Así se encuentra que la caída óhmica se reduce mediante alguno o varios de los procedimientos siguientes:

- a) Reduciendo r .
- b) Reduciendo δ .
- c) Reduciendo i_{eq} .
- d) Aumentando χ .

Con respecto a los casos particulares estudiados se encontró que con el acero AISI 304 en HCl 1 M, para todos los potenciales considerados (aún para 0 mV(enh)), los ΔV son despreciables (menores de 10 mV) debido a las corrientes de disolución relativamente bajas. Esto se mantiene inclusive con δ relativamente grandes ($\delta = 2,5$ mm).

En cambio con latón 63/37 en NaNO_2 1 M a pH = 10, para algunos potenciales los ΔV sí son apreciables desde el punto de vista práctico (mayores de 10 mV) y no pueden dejar de considerarse en la evaluación de sobrepotenciales.

Cabe notar también que los ΔV aumentan con el incremento de la velocidad de deformación ($\dot{\epsilon}_0$) pudiendo llegarse a valores de las décimas de voltio.

Finalmente, respecto de las concentraciones, se trató de tasar las variaciones que podrían ocurrir en torno de una probeta en tracción. Para ello se calculó la variación máxima que sufriría la concentración del ión metálico en la capa de difusión; en particular junto al metal en los sectores expuestos al medio corrosivo. Sólo se consideró la reacción de disolución.

El cálculo se realizó en función de la separación entre los sectores mencionados precedentemente.

De los resultados surge que la variación de la concentración para cualquier punto fijo de la capa de difusión es directamente proporcional al flujo de iones metálicos (G) a través de la interface metal/solución en los sectores de metal desnudo, y por ende a la densidad de corriente sobre los mismos (ecuación [324]).

En comparación, el efecto sobre la concentración, de la densidad de corriente en los sectores pasivos del metal, sería despreciable.

En la tabla XXV se observa que los valores de $\Delta C(0,0)$ decrecen rápidamente al aumentar la distancia (b).

Para el AISI 304 en HCl 1 M a -90 mV(enh), $T = 25^{\circ}\text{C}$ y traccionado a $0,95 \text{ min}^{-1}$, tomando como densidad de corriente constante sobre el metal expuesto la correspondiente al 10 % de deformación ($b/a = 11$), puede observarse (tabla XXVI) que la variación de concentración $\Delta C(0,0)$ es relativamente pequeña y lejana de las condiciones de saturación de la sal correspondiente, si se supone $C_0 \cong 0$.

Para las mismas condiciones ($b/a = 11$) con latón 63/37 en NaNO_2 1 M a $\text{pH} = 10$, $T = 25^{\circ}\text{C}$ y traccionado a distintas velocidades (tabla XXVII), el $\Delta C(0,0)$ es mucho más grande que en el caso del acero; no obstante, en este caso tampoco se alcanzarían las condiciones de saturación.

De estos resultados puede deducirse que en los casos estudiados no se alcanzarían condiciones de precipitación y deposición de sales sobre el metal expuesto al medio corrosivo, que hicieran cambiar en forma apreciable la velocidad de repasivación durante la tracción.

Por otro lado anteriormente se observó que no hay cambios importantes en la forma de los pulsos de repasivación (pendientes b_j de tablas XIII y XVI) con la variación de concentración del anión agresivo.

Luego, a la luz de estos hechos parece razonable la hipótesis asumida al desarrollar los modelos de que la cinética de repasivación no cambia en forma apreciable durante la tracción.

Esto apoyaría aún más la suposición de que la corriente de disolución que se obtiene en las experiencias de tracción a velocidad constante media de elongación es el resultado de una su-

cesión de transitorios de repasivación que ocurren sobre los sectores de metal desnudo expuestos al medio corrosivo por la deformación y que los mismos se producen aparentemente, durante la tracción, con la misma cinética que sobre la probeta estática.

Ahora bien, de los resultados anteriores no puede inferirse que en las fisuras, que se forman al traccionar más lentamente la probeta o bajo condiciones de carga constante, se produzcan los mismos transitorios de repasivación y que la propagación se deba exclusivamente a ellos.

En una fisura, si ocurrieran transitorios de repasivación en su frente de avance, la velocidad de propagación por disolución anódica estaría dada por la densidad de corriente media (\bar{i}_b) de un solo transitorio; pues cuando ocurre el siguiente, el anterior ya no colaboraría al avance de la fisura.

Luego, a partir de la aproximación matemática de los transitorios (ec. [225] y [226]) se puede calcular la densidad de corriente media y luego la velocidad de propagación de fisuras, en función del tiempo T (período) entre transitorios. Asimismo se puede calcular la densidad de carga y la penetración entre pulsos.

Estos cálculos se realizaron para el acero AISI 304 en HCl 1 M a potenciales de 0, -90, -100 y -110 mV(enh), y para el latón 63/37 en NaNO₂ 1 M a pH = 10 y potenciales de 250, 200, 150, 125 y 70 mV(enh); utilizando las ecuaciones del apéndice 4.

En la figura 138 se muestra la densidad de corriente media en función de T para el acero. Allí puede observarse que luego de una pronunciada reducción inicial \bar{i}_b tiende a alcanzar una cierta estabilidad en el tiempo, disminuyendo mucho más lentamente (salvo para -90 mV(enh) que crece).

Los valores de \bar{i}_b para tiempos largos son aún bastante más grandes que las respectivas densidades de corriente de pasividad i_s . Esto se muestra en la tabla XXVIII. Los valores de \bar{i}_b se

Fig-138: Densidad de corriente media sobre el transitorio de repasivación en función del tiempo. AISI 304 en HCl 1 M a $T = 25^{\circ}C$ (Pot. en e.n.h.).

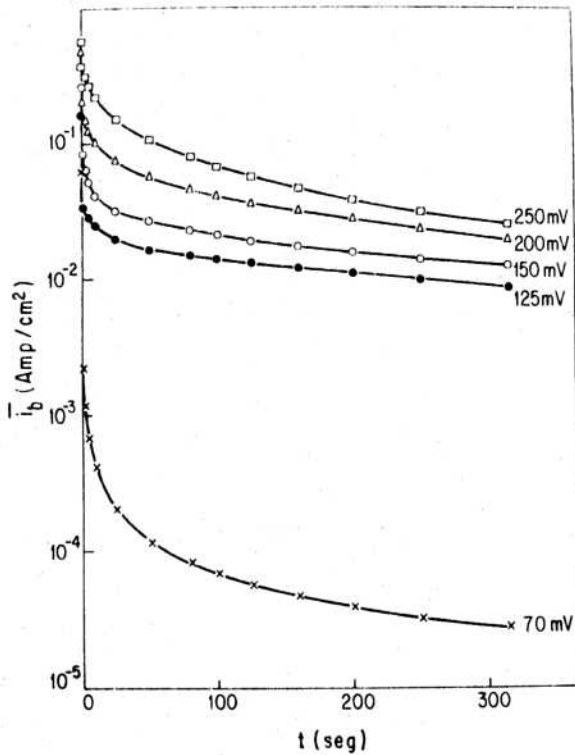
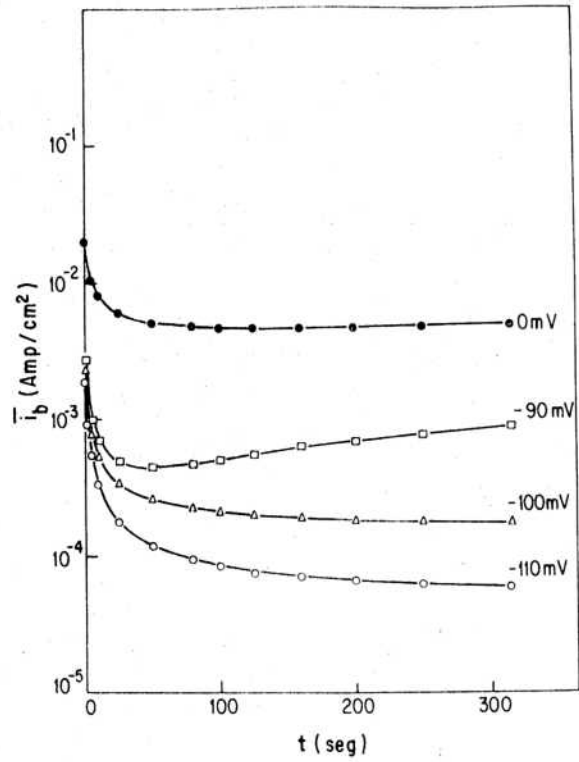


Fig-139: Densidad de corriente media sobre el transitorio de repasivación en función del tiempo. Latón 63/37 en NaNO_2 1 M a $\text{pH} = 10$ y $T = 25^{\circ}C$ (Pot. en e.n.h.).

TABLA XXVIII : i_s , \bar{i}_b (316 seg) , TIPO DE CORROSION Y VELOCIDAD DE PROPAGACION CORRESPONDIENTE \bar{v}_c (316 seg) EN FUNCION DEL POTENCIAL . A I S I 304 en HCl 1 M a $T = 25^\circ C$.

| Potencial [mV(enh)] | i_s [Amp/cm ²] | \bar{i}_b (316 seg) [Amp/cm ²] | Tipo de corrosión | \bar{v}_c (316 seg) [cm/seg] |
|------------------------|---------------------------------|---|----------------------|-----------------------------------|
| 0 | $1,05 \times 10^{-3}$ | $4,90 \times 10^{-3}$ | CG | $1,64 \times 10^{-9}$ |
| -90 | $7,05 \times 10^{-5}$ | $8,89 \times 10^{-4}$ | CBT | $2,98 \times 10^{-10}$ |
| -100 | $7,00 \times 10^{-6}$ | $1,75 \times 10^{-4}$ | CBT | $5,86 \times 10^{-11}$ |
| -110 | $-1,80 \times 10^{-7}$ | $6,08 \times 10^{-5}$ | CBT | $2,04 \times 10^{-11}$ |

TABLA XXIX : i_s , \bar{i}_b (316 seg) , TIPO DE CORROSION Y VELOCIDAD DE PROPAGACION CORRESPONDIENTE \bar{v}_c (316 seg) EN FUNCION DEL POTENCIAL . LATON 63/37 en NaNO₂ 1 M a pH = 10 y $T = 25^\circ C$.

| Potencial [mV(enh)] | i_s [Amp/cm ²] | \bar{i}_b (316 seg) [Amp/cm ²] | Tipo de corrosión | \bar{v}_c (316 seg) [cm/seg] |
|------------------------|---------------------------------|---|----------------------|-----------------------------------|
| 250 | $3,00 \times 10^{-4}$ | $2,51 \times 10^{-2}$ | CBT | $1,01 \times 10^{-8}$ |
| 200 | $2,23 \times 10^{-5}$ | $1,89 \times 10^{-2}$ | CBT | $7,58 \times 10^{-9}$ |
| 150 | $3,35 \times 10^{-5}$ | $1,25 \times 10^{-2}$ | CBT | $5,02 \times 10^{-9}$ |
| 125 | $1,14 \times 10^{-5}$ | $8,49 \times 10^{-3}$ | CBT | $3,41 \times 10^{-9}$ |
| 70 | $1,24 \times 10^{-6}$ | $2,78 \times 10^{-5}$ | CBT | $1,12 \times 10^{-11}$ |

tomaron para 316 seg (tiempo más largo en los cálculos de las curvas). En la misma tabla se indica el tipo de corrosión que ocurre a cada potencial y la velocidad de corrosión que resulta de \bar{i}_b .

Comparando los valores de i_s e \bar{i}_b (316 seg) se observa que existe más de un orden de magnitud de diferencia entre ellos para los potenciales en que se presenta corrosión bajo tensión.

Algo similar ocurre con el latón 63/37 en NaNO_2 1 M (Fig-139 y tabla XXIX).

Estos resultados estarían diciendo que, si en las fisuras se mantuvieran los transitorios de corriente (tal cual ocurren en las experiencias de repasivación), se cumplirían aún para tiempos largos entre transitorios las condiciones para que se produzca corrosión bajo tensión, en el sentido que la velocidad de corrosión sería más de 10 veces mayor en las fisuras que en el resto de la superficie de la probeta pasivada.

Sin embargo, las velocidades de propagación de fisuras que darían los valores de \bar{i}_b para tiempos largos (por ejemplo v_c (316 seg)) serían bajas; inferiores a las determinadas experimentalmente.

A partir de estas últimas, medidas a diferentes velocidades de tracción lenta por Alvarez y col. (136) para el latón y por Maier y col. (6) para el acero, se determinaron sobre el pulso de repasivación los valores aproximados que corresponderían de período, densidad de carga, densidad de corriente media y penetración entre pulsos. Estos resultados se muestran en la tabla XXX.

Comparando los distintos valores se ve que no hay una tendencia bien definida en los mismos en función del potencial. Esto puede deberse en parte a los errores que pueden contener los pulsos a partir de su determinación (debido a baja reproducibilidad) en comparación con la escasa diferencia que presentan para los distintos potenciales (Fig-118 y 126).

TABLA XXX : VALORES DEL PERIODO (T) , DENSIDAD DE CARGA (Q) , DENSIDAD DE CORRIENTE MEDIA (\bar{i}) Y PENETRACION (L) CORRESPONDIENTES A UN PULSO PARA SATISFACER VELOCIDAD DE PROPAGACION DE FISURAS EXPERIMENTAL [V_p (exp)] .

A) LATON 63/37 - NaNO₂ 1 M - pH = 10 - T = 25 °C [V_p (exp) : de ref. 6] .

| ϵ [seg ⁻¹] | Pot [mV _H] | V_p (exp) [cm/seg] | V_p (pulso) [cm/seg] | T [seg] | Q [Coul/cm ²] | \bar{i} [Amp/cm ²] | L [Å] |
|------------------------------------|---------------------------|--------------------------|---------------------------|--------------------------|------------------------------|-------------------------------------|----------|
| 1,7x10 ⁻⁵ | 250 | 1,57x10 ⁻⁵ | 1,60 } x10 ⁻⁵ | 0,63 | 2,57 } x10 ⁻¹ | 4,08 } x10 ⁻¹ | 1012 |
| | | | 1,54 } x10 ⁻⁵ | 0,79 | 3,10 } x10 ⁻¹ | 3,90 } x10 ⁻¹ | 1220 |
| | 200 | 1,21x10 ⁻⁵ | 1,26 } x10 ⁻⁵ | 0,16 | 5,09 } x10 ⁻² | 3,21 } x10 ⁻¹ | 200 |
| | | | 1,20 } x10 ⁻⁵ | 0,20 | 6,07 } x10 ⁻² | 3,04 } x10 ⁻¹ | 239 |
| | 150 | 3,06x10 ⁻⁶ | 3,13 } x10 ⁻⁶ | 1,26 | 1,00 } x10 ⁻¹ | 7,95 } x10 ⁻² | 394 |
| 2,92 } x10 ⁻⁶ | | | 1,58 | 1,18 } x10 ⁻¹ | 7,43 } x10 ⁻² | 468 | |
| 125 | 1,28x10 ⁻⁶ | 1,29 } x10 ⁻⁶ | 1,58 | 5,22 } x10 ⁻² | 3,29 } x10 ⁻² | 205 | |
| | | 1,27 } x10 ⁻⁶ | 1,99 | 6,46 } x10 ⁻² | 3,24 } x10 ⁻² | 254 | |
| 70 | 1,08x10 ⁻⁷ | 1,22 } x10 ⁻⁷ | 0,63 | 1,96 } x10 ⁻³ | 3,11 } x10 ⁻³ | 7,73 | |
| | | 1,03 } x10 ⁻⁷ | 0,79 | 2,08 } x10 ⁻³ | 2,62 } x10 ⁻³ | 8,20 | |
| 4x10 ⁻⁶ | 250 | 9,72x10 ⁻⁶ | 9,78 } x10 ⁻⁶ | 6,30 | 1,57 | 2,49 } x10 ⁻¹ | 6170 |
| | | | 9,16 } x10 ⁻⁶ | 7,94 | 1,85 | 2,33 } x10 ⁻¹ | 7277 |
| | 200 | 1,58x10 ⁻⁶ | 1,60 } x10 ⁻⁶ | 100 | 4,07 | 4,07 } x10 ⁻² | 15993 |
| | | | 1,42 } x10 ⁻⁶ | 126 | 4,55 | 3,62 } x10 ⁻² | 17908 |
| | 150 | 5,55x10 ⁻⁷ | 6,15 } x10 ⁻⁷ | 199 | 3,12 | 1,56 } x10 ⁻² | 12277 |
| | | | 5,52 } x10 ⁻⁷ | 251 | 3,52 | 1,40 } x10 ⁻² | 13863 |

B) AISI 304 - HCl 1 M - T = 25 °C [V_p (exp) : de ref. 136] .

| | | | | | | | |
|--------------------------|------|----------------------|--------------------------|--------------------------|--------------------------|--------------------------|------|
| 4x10 ⁻⁶ | 0 | 3x10 ⁻⁷ | 3,03x10 ⁻⁷ | 7,94 | 7,07x10 ⁻² | 8,9x10 ⁻³ | 241 |
| | -90 | 1x10 ⁻⁷ | 1,05x10 ⁻⁷ | 0,79 | 2,44x10 ⁻³ | 3,07x10 ⁻³ | 8,32 |
| | -100 | 9,2x10 ⁻⁸ | 9,29x10 ⁻⁸ | 0,79 | 2,16x10 ⁻³ | 2,72x10 ⁻³ | 7,38 |
| | -110 | 9,2x10 ⁻⁸ | 9,48 } x10 ⁻⁸ | 0,63 | 1,75 } x10 ⁻³ | 2,78 } x10 ⁻³ | 5,98 |
| 7,85 } x10 ⁻⁸ | | | 0,79 | 1,83 } x10 ⁻³ | 2,30 } x10 ⁻³ | 6,23 | |

No obstante, sin entrar mucho en detalles, puede observarse que, en general, la densidad de carga y por ende la penetración por evento aumenta con el incremento del potencial (excepciones son 200 mV(enh) con $\dot{\epsilon}_0 = 1,7 \times 10^{-5} \text{ seg}^{-1}$ y 250 mV(enh) con $\dot{\epsilon}_0 = 4 \times 10^{-6} \text{ seg}^{-1}$, en latón).

Esto estaría en desacuerdo con los modelos de propagación de fisuras por sucesivos transitorios de repasivación, del tipo del de Scully (272), basados en el "criterio de carga constante".

En dichos modelos se supone que la carga que pasa entre eventos estaría relacionada con la separación de los planos de deslizamiento o tamaño de la celda de dislocaciones (L^*). De acuerdo al criterio de carga constante la penetración entre transitorios y la carga involucrada no dependerían para el mismo sistema (metal-medio) del potencial, puesto que estarían relacionadas a un aspecto metalúrgico.

Lo que sí dependería del potencial sería el período entre eventos. Dicho período debería reducirse con el aumento del potencial (debido al incremento en la velocidad de propagación de las fisuras: $T = L^*/v_p$) pero tal correlación no se aprecia, en la medida necesaria (los T son prácticamente iguales), en el latón a la velocidad de deformación $\dot{\epsilon}_0 = 1,7 \times 10^{-5}$, ni en el acero a los potenciales en que se produce corrosión bajo tensión (-90, -100 y -110 mV(enh)), aunque en este último material podría atribuirse a la escasa diferencia entre las velocidades de propagación de fisuras (tabla XXX).

Por otro lado las penetraciones entre pulsos (L), especialmente para el acero, son muy chicas comparadas con las distancias entre planos de deslizamiento o tamaño de celda de dislocaciones, estimadas en el orden del μm (268,272,273).

Asimismo los resultados de la tabla XXX, obtenidos a partir de los pulsos de repasivación medidos por Carranza (259), tampoco estarían de acuerdo con los modelos de propagación de fisuras del tipo del de Ford (273) en el cual se supone que los transitorios ocurren cuando se alcanza una determinada deformación de la película pasivante del fondo de la fisura, que se estima macroscópicamente para óxidos en medios acuosos en el orden de $\epsilon = 10^{-3}$.

Para el latón a la velocidad de deformación $\dot{\epsilon}_0 = 1,7 \times 10^{-5} \text{ seg}^{-1}$ y para el acero a los potenciales en que ocurre corrosión bajo tensión (excluyendo 0 mV(enh) donde ocurre corrosión generalizada) los valores de T serían muy chicos comparados con los valores estimativos que resultarían de aplicar la fórmula propuesta por Ford (273): $T = 10^{-3} / \dot{\epsilon}_0$ para el criterio en consideración; donde 10^{-3} es la deformación macroscópica de fractura de la película pasivante y $\dot{\epsilon}_0$ es la velocidad de deformación, también macroscópica. Con dicha fórmula los valores estimativos del período entre pulsos serían: para $\dot{\epsilon}_0 = 1,7 \times 10^{-5}$, $T \cong 57 \text{ seg}$ y para $\dot{\epsilon}_0 = 4 \times 10^{-6} \text{ seg}^{-1}$; $T = 250 \text{ seg}$.

Luego, aun cuando no se pueda concluir categóricamente debido a lo grosero de las estimaciones, resulta difícil pensar que en el interior de las fisuras ocurran, tal cual, los mismos transitorios que en las experiencias de repasivación, o en las experiencias de tracción a velocidad media, como proponen los modelos de propagación de fisuras mencionados.

Los valores de \bar{i}_b necesarios para satisfacer las velocidades de propagación de fisuras experimentales (tabla XXX), para todos los potenciales en que ocurre corrosión bajo tensión en acero, para todos los potenciales en latón con $\dot{\epsilon}_0 = 1,7 \times 10^{-5} \text{ seg}^{-1}$ y para 250 mV(enh) con $\dot{\epsilon}_0 = 4 \times 10^{-6} \text{ seg}^{-1}$, corresponden a partes de las curvas \bar{i}_b vs t (Fig-138 y 139) en que se producen cambios marcados de \bar{i}_b , es decir para tiempos pequeños (del orden del segundo).

Esto último significaría que los pulsos, de mantenerse en las fisuras, se producirían con períodos de tiempo muy cortos y para

penetraciones relativamente pequeñas. En particular en el acero, al igual que en el latón a 70 mV(enh), las penetraciones serían del orden de las capas atómicas, lo cual como se vió es difícil de explicar en base a distancia entre planos de deslizamiento o fragilidad del filme pasivante.

Por otro lado, si bien en proximidades de los sectores de metal desnudo de las probetas en tracción a velocidad media no se alcanzan las condiciones de saturación, no puede decirse lo mismo respecto del fondo de las fisuras.

Arevalo, Sanchez Sarmiento y Galvele (274) con transitorios típicos para el acero AISI 304 en HCl 1 M, medidos experimentalmente por Staehle y Turlleur (258) tras deformaciones rápidas del 10 % a una velocidad de 750 \% seg^{-1} , calcularon el efecto sobre la concentración del ión metálico, en el fondo de una fisura del orden de 10^{-2} cm , producido por una sucesión de transitorios con períodos de $T = 1 \text{ seg}$ y $T = 0,1 \text{ seg}$. Ellos encontraron que tras pocos pulsos (del orden de las decenas) podían alcanzarse condiciones de saturación de la sal del ión metálico en solución (se consideró un sólo tipo de catión bivalente: Fe^{2+}).

Asimismo, en el capítulo II del presente trabajo, al calcularse las concentraciones de las distintas especies en el interior de cavidades con la aproximación unidireccional, se vió que, para $x.i$ grandes (aprox. $\gg 10^{-2} \text{ Amp/cm}$) como los que se alcanzarían en las fisuras, sí se puede llegar a condiciones de saturación; salvo que, de alguna manera, la solución en el interior de la cavidad sea renovada periódicamente, aunque sea parcialmente (como ejemplo por efecto del bombeo de solución fresca del exterior debido a un cambio abrupto del volumen de la cavidad).

Luego, por todo lo anterior, parece poco probable que en el interior de una fisura puedan ocurrir, tal cual, los mismos transitorios que se producen sobre una probeta en tracción a velocidad media (donde no llegan a formarse fisuras) y que la propagación de la misma se deba exclusivamente a ellos.

No obstante, para llegar a una conclusión más categórica se requeriría un mayor conocimiento de que es lo que ocurre en el fondo de una fisura en avance del lado del metal, como ser: deformación local, flujo de dislocaciones, características de películas pasivantes, composición, espesor, propiedades mecánicas, etc...,etc...

CAPITULO IV.

CONCLUSIONES.

4.1 TRANSPORTE EN LA CORROSION LOCALIZADA.

- 1) Se desarrolló un modelo teórico para calcular condiciones electroquímicas en el interior de cavidades de corrosión localizada. Dicho modelo, que contempla el transporte por difusión y migración, tiene la posibilidad de considerar reacciones de hidrólisis en todas sus etapas (aun incluyendo productos sólidos), reacciones de formación de complejos y la presencia de sales de aniones agresivos y reguladores de pH (o inhibidores) en el medio.
- 2) La verificación del modelo brindó resultados muy satisfactorios. Los resultados obtenidos para el Fe en NaCl 1 M y tampón borato a muy baja concentración ($1,17 \times 10^{-6}$ M), a pH = 10, donde los efectos de la migración son despreciables debido a la presencia del electrolito soporte (NaCl a alta concentración) mostraron ser congruentes con los obtenidos por Galvele (147) con un modelo previo que sólo considera el transporte por difusión.
- 3) Los efectos de la migración para el sistema anterior recién comienzan a notarse para $x.i > 10^{-4}$ Amp/cm, con el incremento de la diferencia de potencial y la acumulación de aniones agresivos hacia el fondo de la cavidad.
- 4) Aplicado al picado del Zn en soluciones de NaCl con tampón borato el modelo de transporte mostró que el tampón inhibe el picado incrementando el valor del $x.i$ crítico.
- 5) El modelo mostró además que el cambio de pendiente en la relación lineal entre el potencial de picado y el logaritmo de la concentración de borato (ya observada por Augustynski y col. (190)), se debe a la contribución de $\Delta\phi$ al potencial

de picado. Esto se produce debido a que, a mayor concentración, el tampón empuja el x.i crítico a regiones donde la migración se torna más importante.

- 6) Los valores teóricos de los potenciales de picado siguen la misma tendencia de los experimentales. Esta similitud es remarcable teniendo en cuenta las diversas simplificaciones realizadas en el desarrollo y aplicación del modelo, siendo las más significativas la adopción del tratamiento para soluciones diluidas y la suposición que la disolución anódica sigue una ley de Tafel ideal. La desviación de la condición de soluciones diluidas será mayor cuanto más grande sea el valor de x.i, y esto podría explicar la creciente diferencia entre los valores teóricos y experimentales con el incremento en la concentración de borato.
- 7) La buena correspondencia entre los resultados teóricos y experimentales permite concluir que, en el caso del picado del Zn en soluciones de NaCl con tampón borato, el valor correspondiente del potencial de picado está exclusivamente definido por acidificación localizada, o vaciamiento de iones HO^- , en la interfase metal/solución, más migración iónica dentro de la picadura, y que la ecuación [142] da completa cuenta de los factores que contribuyen al mismo.
- 8) Con Fe en NaCl y tampón borato también se aprecia el efecto inhibitor del tampón borato. A igual concentración de anión agresivo (Cl^-), un aumento en la concentración de tampón amplía el rango de x.i de estabilidad de la especie sólida $\text{Fe}(\text{OH})_2$ (s) y corre hacia x.i mayores el incremento de la acidificación y de las concentraciones de las especies solubles con metal. Este efecto inhibitor se manifiesta en los x.i críticos que son mayores cuanto más grande es la concentración de tampón en el seno de la solución.
- 9) Por su parte una reducción en la concentración de NaCl también desplaza (aunque en menor medida) hacia x.i más grandes el crecimiento de las concentraciones de H^+ y

productos de corrosión solubles. El efecto, que es más apreciable entre las menores concentraciones de NaCl (2×10^{-2} M y 2×10^{-1} M), es mayor a concentraciones más grandes de borato. El fenómeno también se refleja en los x.i críticos que son mayores cuanto menor es la concentración de NaCl.

- 10) A menor concentración de NaCl los efectos de la migración (en especial la acumulación de iones Cl^- y el crecimiento de la diferencia de potencial) se corren hacia x.i menores.
- 11) Los efectos mencionados antes del NaCl y del tampón borato sobre los x.i críticos y la diferencia de potencial en función de x.i hacen que la contribución de $\Delta\phi$ al potencial de picado (ecuación [142]) sea mayor cuanto menor es la concentración de NaCl y mayor la concentración del tampón.
- 12) En el caso del Fe en Na_2SO_4 los efectos del tampón borato son similares a los producidos en NaCl.
- 13) Las diferencias principales entre los dos tipos de aniones agresivos (Cl^- y $\text{SO}_4^{=}$) se deben a la distinta cantidad de carga que transportan. La diferencia de potencial en función de x.i es menor con sulfato debido a su mayor conductividad. Luego, dado que los x.i críticos prácticamente no varían, la contribución de $\Delta\phi$ al potencial de picado resulta también menor.
- 14) El pH crítico no es afectado por el distinto tipo de anión. El mismo es mayor con Fe que con Zn debido a las diferencias en las constantes de las reacciones de hidrólisis.
- 15) En los sistemas de Fe en Na_2SO_4 $2,5 \times 10^{-2}$ M a pH = 9,2 con las mayores concentraciones de tampón ($\text{L}^- = \text{HL} > 10^{-1}$ M) no ocurre picado debido a que en las curvas de polarización del metal en el medio acidificado del interior de las cavidades no se accedería a las corrientes necesarias para alcanzar el x.i crítico, ni aun a altos sobrepotenciales η .

- 16) Tanto en Na_2SO_4 como en NaCl con tampón borato, los valores de η calculados mediante la ecuación [142] se correlacionan adecuadamente con las formas de las curvas de polarización experimentales obtenidas en medios iguales o similares a los calculados para los $x.i$ críticos.
- 17) En estos casos también los potenciales de picado están exclusivamente definidos por acidificación localizada, en la interfase metal/solución, más migración iónica dentro de la picadura, y la ecuación [142] daría completa cuenta de los términos que contribuyen a ellos.
- 18) Para el Cu en NaX 1 M y tampón borato a $\text{pH} = 10$ el cambio de pH en el interior de la cavidad es mucho más marcado que en los sistemas vistos de Fe o Zn , alcanzándose soluciones más ácidas para los mismos $x.i$. En el $x.i$ crítico el pH es mucho menor que el correspondiente al Fe en un medio similar (verificación del modelo). La contribución de $\Delta\phi$ al potencial de picado es despreciable debido a la presencia del electrolito soporte.
- 19) En los sistemas de Cu en NaX 1 M y NaNO_2 el pH crítico es mayor cuanto más grande es la concentración de nitrito. Las contribuciones de $\Delta\phi$ a los potenciales de ruptura de la pasividad también son despreciables.
- 20) Con Cu en NaNO_2 , al eliminarse la presencia del electrolito soporte (NaX), llegado a un $x.i$ que depende de la concentración de nitrito comienza a crecer una gran diferencia de potencial debida a la capacidad limitada del anión NO_2^- para mantener la electroneutralidad de la solución. Esto ocurre para $x.i$ mayores cuanto mayor es la concentración de nitrito.
- 21) Sólo en el caso de la menor concentración de NaNO_2 (10^{-2} M) se produce acumulación del anión NO_2^- hacia el fondo de la cavidad cuando crece la diferencia de potencial. Esto se produce para $x.i$ mucho más grandes que el $x.i$ crítico, lo

cual indicaría que el papel de la concentración del anión junto al metal en la ruptura de la pasividad no sería demasiado importante.

- 22) La diferencia de potencial en el x.i crítico para la concentración 10^{-2} M de NaNO_2 es dos órdenes de magnitud más grande que con la concentración mayor (1 M); no obstante, su valor es aún despreciable (menor de 1 mV).
- 23) Al igual que con electrolito soporte el pH crítico es mayor cuanto más grande es la concentración de NaNO_2 .
- 24) Con Zn en NaNO_2 1 M a pH = 10 la diferencia de potencial en el x.i crítico también es despreciable como en el caso del Cu. En cambio el pH crítico es ligeramente mayor.
- 25) Con latón 70/30 en NaNO_2 1 M, el rango de estabilidad de la especie sólida Zn(OH)_2 (s) se reduce notablemente respecto del caso en el cual el Zn se encontraba no aleado.
- 26) Para x.i mayores (fuera del rango de estabilidad de la especie Zn(OH)_2 (s)), incluyendo el x.i crítico, el principal producto de corrosión es la especie Cu(OH)_2 (s). Luego, cualquier película precipitada presentaría las características de un dealeado en el sentido que no contendría Zn.
- 27) En este último sistema la contribución de $\Delta\phi$ al potencial de ruptura de la pasividad (x.i crítico) es despreciable y el pH crítico es ligeramente más alcalino que el encontrado con Zn en NaNO_2 1 M.
- 28) Los valores de los x.i críticos son muy similares para todos los sistemas con NaNO_2 , independientemente de la concentración del mismo y de la presencia o no del electrolito soporte (NaX).
- 29) Con latón 70/30 en NaNO_2 1 M a pH = 10, para x.i grandes ($\text{x.i} > 10^{-3}$ Amp/cm), también se presenta el pronunciado incremento de la diferencia de potencial, al igual que con

Cu. En una fisura esta diferencia de potencial iría frenando el avance de la misma por disolución anódica salvo que, por algún medio, se produzca una reducción de los gradientes de concentración de las distintas especies; por ejemplo, por bombeo de solución fresca del seno de la solución debido a un cambio abrupto del volumen de la cavidad. Este efecto podría ser el responsable de las marcas de arresto de fisuras encontradas por numerosos autores. Una estimación grosera de la distancia mínima entre marcas de arresto de fisuras en base al x.i de frenado ($\sim 10^{-3}$ Amp/cm) y la densidad de corriente medida en experiencias de tracción a velocidad media (247) dió valores aceptables para potenciales altos, aproximadamente $E > 200$ mV(enh), sin embargo los obtenidos para potenciales menores fueron anormalmente grandes respecto de los valores encontrados experimentalmente (3 a 5 μ m).

- 30) Los caminos críticos de transporte para la ruptura de la pasividad calculados a partir de los x.i críticos y las densidades de corriente determinadas en experiencias de tracción a velocidad media de elongación (247) muestran que para potenciales mayores de 0,2 V(enh) los mismos son relativamente pequeños, del orden de las películas pasivantes normales (< 100 Å), en cambio para los potenciales menores son muy grandes. Esto daría como resultado que para estos últimos potenciales, no sólo las velocidades de propagación serían menores (menores i_p), sino que también las mismas serían de difícil nucleación. En estos casos serían más fáciles de nuclearse en rendijas u otros defectos similares.
- 31) Todos los resultados obtenidos en esta parte del trabajo pueden mejorarse mediante un conocimiento más preciso de las distintas reacciones que ocurren en el interior de la cavidad (fisura o picadura).

4.2 TRACCION A VELOCIDAD CONSTANTE MEDIA DE ELOGACION.

- 1) Se desarrollaron modelos teóricos de deformación y disolución de probetas en tracción a velocidad constante media de

elongación mediante los cuales, a partir de transitorios de repasivación, se pudo obtener una buena aproximación de las curvas experimentales de corriente de disolución en función del tiempo, tanto en casos donde no ocurre corrosión bajo tensión (AISI 304 en NaCl o Na₂SO₄) como en casos donde sí ocurre dicho tipo de ataque (AISI 304 en HCl y latón 63/37 en NaNO₂).

- 2) De la comparación de los resultados teóricos y experimentales se llega a la conclusión que, en los casos estudiados, la corriente de disolución en las experiencias de tracción a velocidad constante media de elongación (straining - electrode), sería el resultado de una superposición de transitorios de repasivación que ocurren sobre los sectores de metal desnudo expuestos al medio corrosivo por la deformación, y que los mismos se desarrollan aparentemente con la misma cinética que sobre una probeta estática.
- 3) La caída óhmica entre la probeta y el capilar de Haber-Luggin, en experiencias de tracción a velocidad constante media de elongación se reduce: disminuyendo el radio de la probeta, reduciendo la distancia al capilar, decreciendo la densidad de corriente de disolución o aumentando la conductividad del medio.
- 4) Con AISI 304 en HCl 1 M las caídas óhmicas son despreciables (< 10 mV) para todos los potenciales considerados, debido a las bajas corrientes de disolución.
- 5) En cambio con latón 63/37 en NaNO₂ 1 M a pH = 10, para potenciales superiores a un cierto valor, que depende de la velocidad de tracción (menor cuanto mayor es la velocidad de tracción), sí son apreciables y no pueden dejar de considerarse en la evaluación de sobrepotenciales.
- 6) En torno de las probetas en tracción a velocidad constante media de elongación, con latón 63/37 en NaNO₂ 1 M, las concentraciones de iones metálicos son superiores a las obteni-

das con acero inoxidable tipo AISI 304 en HCl 1 M debido a las más altas corrientes de disolución. No obstante, en ninguno de los dos casos se alcanzarían condiciones de saturación de las sales metálicas correspondientes.

- 7) De estos resultados se deduce que, en los casos estudiados, no se tendría precipitación y deposición de sales sobre el metal expuesto al medio corrosivo, que hicieran cambiar en forma apreciable la velocidad de repasivación durante la tracción. Esto apoya aún más la conclusión del punto 4.2 - 2).
- 8) A partir de las velocidades de propagación de fisuras experimentales, medidas a diferentes velocidades de tracción lenta, se determinaron sobre los transitorios de repasivación los valores aproximados que corresponderían de período, densidad de carga, densidad de corriente media y penetración entre pulsos. Se encontró que las penetraciones, con estos pulsos, no guardan relación con la separación de los planos de deslizamiento o tamaño de celda de dislocaciones como fue propuesto en el "criterio de carga constante" por Scully (272), ni los períodos guardan relación con el tiempo necesario para alcanzar una determinada deformación de la película pasivante de acuerdo a la fórmula propuesta por el modelo de Ford (273).
- 9) Asimismo, las condiciones electroquímicas en el interior de las fisuras serían muy distintas a las que se producen junto al metal en las experiencias de tracción a velocidad constante media de elongación. En las fisuras sí se podrían alcanzar condiciones de saturación.
- 10) Por 8) y 9) se concluye que es poco probable que en las fisuras ocurran, tal cual, los mismos transitorios de repasivación que se producen en las experiencias de tracción limitada muy rápida (o raspado) y en las experiencias de tracción a velocidad constante media de elongación, y que la propagación de las mismas se deba exclusivamente a ellos, como proponen los modelos de Scully (272) o Ford (273).

APENDICES

Y

REFERENCIAS BIBLIOGRAFICAS.

APENDICE 1.

Integración por partes de la expresión:

$$\int_0^{T_1} \frac{\tau}{(1 + \dot{\epsilon}_0 T - \dot{\epsilon}_0 \tau)^{1/2}} d\tau = \int_0^{T_1} \frac{\tau}{(b - a\tau)^{1/2}} d\tau$$

donde: $a = \dot{\epsilon}_0$; $b = 1 + \dot{\epsilon}_0 T$.

Teniendo en cuenta que:

$$\int u dv = u v - \int v du$$

llamando $\left\{ \begin{array}{l} u = \tau \\ dv = \frac{d\tau}{(b - a\tau)^{1/2}} \end{array} \right.$ se tiene $\left\{ \begin{array}{l} du = d\tau \\ v = - \frac{2(b - a\tau)^{1/2}}{a} \end{array} \right.$

luego:

$$\begin{aligned} \int_0^{T_1} \frac{\tau}{(b - a\tau)^{1/2}} d\tau &= - \frac{2(b - a\tau)^{1/2} \tau}{a} \Bigg|_0^{T_1} + \frac{2}{a} \int_0^{T_1} (b - a\tau)^{1/2} d\tau = \\ &= - \frac{2(b - a\tau)^{1/2} \tau}{a} \Bigg|_0^{T_1} - \frac{4}{3a^2} (b - a\tau)^{3/2} \Bigg|_0^{T_1} = \\ &= - \frac{2(b - aT_1)^{1/2} T_1}{a} - \frac{4}{3a^2} [(b - aT_1)^{3/2} - b^{3/2}] = \\ &= \frac{4b^{3/2}}{3a^2} - \frac{2}{a} (b - aT_1)^{1/2} T_1 - \frac{4}{3a^2} (b - aT_1)^{3/2} \end{aligned}$$

o sea:

$$\int_0^{T_1} \frac{\tau}{(1 + \dot{\epsilon}_0 T - \dot{\epsilon}_0 \tau)^{1/2}} d\tau = \frac{4}{3\dot{\epsilon}_0^2} (1 + \dot{\epsilon}_0 T)^{3/2} -$$

$$- \frac{2}{\dot{\epsilon}_0} (1 + \dot{\epsilon}_0 T - \dot{\epsilon}_0 T_1)^{1/2} T_1 - \frac{4}{3\dot{\epsilon}_0^2} (1 + \dot{\epsilon}_0 T - \dot{\epsilon}_0 T_1)^{3/2}$$

APENDICE 2.

Superficie de metal expuesto al medio corrosivo por formación de escalones de deslizamiento: $S'_b(t)$.

Por [220], poniendo $a = r_o$ y $\alpha = 45^\circ$:

$$S_e = \frac{\pi r_o \Delta l_e}{\text{sen } 45^\circ}$$

luego:
$$S'_b(t) = \frac{\pi r_o \Delta l(t)}{\text{sen } 45^\circ}$$

pero:
$$\Delta l(t) = l_o \dot{\epsilon}_o t$$

entonces:

$$S'_b(t) = \frac{\pi r_o l_o \dot{\epsilon}_o t}{\text{sen } 45^\circ} = \frac{S_o \dot{\epsilon}_o t}{2 \text{ sen } 45^\circ}$$

APENDICE 3.

Relación entre el incremento de área y la elongación.

a) Modelo de escalones de deslizamiento.

Por [220]:

$$\Delta S = \frac{\pi r_o \Delta l}{\text{sen } 45^\circ}$$

luego, multiplicando y dividiendo por $2l_o$:

$$\Delta S = \frac{2\pi r_o l_o}{2 \text{ sen } 45^\circ} \frac{\Delta l}{l_o} = \frac{S_o}{2 \text{ sen } 45^\circ} \frac{\Delta l}{l_o}$$

o sea:

$$\frac{\Delta S}{S_o} = \frac{1}{2 \text{ sen } 45^\circ} \frac{\Delta l}{l_o}$$

b) Modelo de deformación continua.

Por [239]:

$$\frac{\Delta S}{S} = 1 - \left(\frac{l_o}{l}\right)^{1/2}$$

pero:

$$\begin{aligned} S &= 2\pi r l = 2\pi \left[r_o \left(\frac{l_o}{l}\right)^{1/2} \right] l = 2\pi r_o l_o \left(\frac{l}{l_o}\right)^{1/2} = \\ &= S_o \left(\frac{l}{l_o}\right)^{1/2} \end{aligned}$$

luego:

$$\frac{\Delta S}{S_0} = \left(\frac{l}{l_0}\right)^{1/2} - 1 = \left(\frac{l_0 + \Delta l}{l_0}\right)^{1/2} - 1$$

o sea:

$$\frac{\Delta S}{S_0} = \left(1 + \frac{\Delta l}{l_0}\right)^{1/2} - 1$$

y para deformaciones pequeñas:

$$\frac{\Delta S}{S_0} \cong \frac{1}{2} \frac{\Delta l}{l_0}$$

APENDICE 4.

Cálculo de la densidad de carga, densidad de corriente media, penetración y velocidad de propagación en función del tiempo entre pulsos de repasivación.

Se suponen los pulsos invariantes similares a los indicados en la figura 102.

Carga:

$$Q(T) = \int_0^T i(t) dt = \int_0^{T_1} \frac{i_{\text{máx}}}{T_1} t dt + \sum_{j=1}^N \int_{T_j}^{T_{j+1}} A_j t^{-b_j} dt =$$

$$= \frac{i_{\text{máx}}}{T_1} \frac{t^2}{2} \Big|_0^{T_1} + \sum_{j=1}^N \frac{A_j t^{-b_j+1}}{-b_j+1} \Big|_{T_j}^{T_{j+1}} \quad ; \text{ donde } T_{N+1} = T$$

para $T < T_1 \longrightarrow Q(T) = \frac{i_{\text{máx}}}{T_1} \frac{T^2}{2}$

para $T > T_1 \longrightarrow Q(T) = \frac{i_{\text{máx}} T_1}{2} + \sum_{j=1}^N \frac{A_j}{1-b_j} (T_{j+1}^{1-b_j} - T_j^{1-b_j})$

Densidad de corriente media:

$$i(T) = \frac{Q(T)}{T}$$

Penetración:

$$L(T) = \frac{Q(T) \cdot E}{F \cdot \delta}$$

Velocidad de propagación media:

$$v_p(T) = \frac{L(T)}{T}$$

REFERENCIAS.

- 1.- J.R. Galvele. "Corrosión bajo tensiones. Una amenaza permanente". III Simposio de Tecnología Aeroespacial en Argentina. Ascochinga, Córdoba (1972).
- 2.- R.W. Staehle, en Fundamental Aspects of Stress Corrosion Cracking; Ohio (1967). Ed. R.W. Staehle, A.J. Forty y D. van Rooyen, NACE, Houston (1969); p.3.
- 3.- F.P. Ford. Mechanisms of Environmental Cracking in Systems Peculiar to the Power Generation Industry. General Electric Co. EPRI NP-2589, RP 1332-1, Final Report, September 1982; Capítulo 2.
- 4.- E. Mattson. Teknisk-Vetenskaplig Forskning; 32, 132 (1961). Electrochim. Acta; 3, 279 (1961).
- 5.- D. Tromans, N.A. Dowds y J. Leja, en Fundamental Aspects of Stress Corrosion Cracking; Ohio (1967). Ed. R.W. Staehle, A.J. Forty y D. van Rooyen, NACE, Houston (1969); p.154.
- 6.- I.A. Maier, C. Manfredi y J.R. Galvele. Corrosion Sci.; 25, 15 (1985).
- 7.- Takenori Nakayama y Michinori Tacano. Corrosion; 27, 226 (1981).
- 8.- S. Torchio. Corrosion Sci.; 20, 555 (1980).
- 9.- I.A. Maier y J.R. Galvele. Corrosion; 36, 60 (1980).
- 10.- R.E. Adams y E. von Tiesenhausen, en Fundamental Aspects of Stress Corrosion Cracking; Ohio (1967). Ed. R.W. Staehle, A.J. Forty y D. van Rooyen, NACE, Houston (1969); p.691.
- 11.- G. Cragolino y J.R. Galvele. Primera Reunión Latinoamericana de Electroquímica; La Plata (1972), Resúmenes de sesiones; p.169.
- 12.- J.R. Galvele. Review of Stress Corrosion Cracking. Boletín de la Academia Nacional de Ciencias, Córdoba (1980); Vol. 54, entregas 1-4, p.79.
- 13.- F.H. Keating. Symposium on Internal Stresses in Metals and Alloys. Inst. Metals, London (1948); p.311.
- 14.- Babcock y Wilcox Co.. Steam, its generation and use. New York (1963), p. 19-21.

- 15.- H.L. Logan. The Stress Corrosion of Metals. John Wiley and Sons, Inc..New York (1966).
- 16.- M.J. Humphries y R.N. Parkins. Corrosion Sci.; 7, 747 (1967).
- 17.- O.B. Ellis. Symposium on Stress Corrosion Cracking of Metals; ASTM-AIME (1944); p.421.
- 18.- R.B. Mears, R.H. Brown y E.H. Dix. Symposium on Stress Corrosion Cracking of Metals; ASTM-AIME (1944); p.323.
- 19.- R.E. Johnson. The Science, Technology and Application of Titanium. Ed. R.I. Jaffee y N.E. Promisel. Pergamom Press, Oxford (1970); p.1175.
- 20.- E.N. Pugh, W.G. Montague y A.R.C. Westwood. Corrosion Sci.; 6, 345 (1966).
- 21.- S.P. Pednekar, A.K. Agrawal, H.E. Chaung y R.W. Staehle. J. Electrochem. Soc.; 126, 701 (1979).
- 22.- M.G. Fontana y N.D. Greene. Corrosion Engineering. McGraw Hill Book Co.; New York (1967); Capítulo 3.
- 23.- H.R. Copson. Proc. of 1st International Congress on Metallic Corrosion, London (1961). Butterworths, London (1962); p.328.
- 24.- E.N. Pugh. Theory of Stress Corrosion Cracking in Alloys; Ericiera, Portugal (1971). Ed. J.C. Scully, NATO, Brussels (1971); p.418.
- 25.- L.M. Long y H.H.Uhlig. J. Electrochem. Soc; 112, 964 (1965).
- 26.- E.N. Pugh, J.V. Craig y A.J. Sedriks, en Fundamental Aspects of Stress Corrosion Cracking; Ohio (1967). Ed. R.W. Staehle, A.J. Forty y D. van Rooyen, NACE, Houston (1969); p.118.
- 27.- H.H. Uhlig, en Fracture, Ed. H. Leibowitz (1971); Vol.III, p.645.
- 28.- I. Matsushima, D. Deegan y H. Uhlig. Corrosion 22, 23 (1966).
- 29.- N.J. Petch.. J. Iron Steel Inst. (London) 174, 25 (1955).
- 30.- E. Coleman, D. Weinstein y W. Rostoker. Acta Met.; 9, 491 (1961).
- 31.- R. Parkins, Met.Rev.; 9, 209 (1964).

- 32.- M.O. Speidel y M.V. Hyatt, en *Advances in Corrosion Science and Technology*. Ed. M.G. Fontana y R.W. Staehle, Plenum Press (1971); Vol.2, p.115.
- 33.- H.L. Logan. *J. Research N.B.S.*; 48, 99 (1952).
- 34.- W.H. Colner y H.T. Francis. *J. Electrochim. Soc.*, 105, 377 (1958).
- 35.- J.R. Galvele y S.M. de Demicheli. *Corrosion Sci.*; 10, 795 (1970).
- 36.- J.R. Galvele, S.M. de Demicheli, I.L. Muller, S.B. de Wexler y I.L. Alanis, en *Localized Corrosion, Virginia* (1971). Ed. R.W. Staehle, B.F. Brown, J. Kruger y A. Agrawal, NACE, Houston (1974); p.580.
- 37.- J.R. Galvele y S.B. Wexler. 10^o Simposio de Alterabilidad de Materiales; La Plata, Nov.1971.
- 38.- I.L. Muller. Tesis de Doctorado; Universidad Nacional de Rosario (1974).
- 39.- A.F. Beck y P.R. Sperry, en *Fundamental Aspects of Stress Corrosion Cracking; Ohio* (1967). Ed. R.W. Staehle, A.J. Forty y D. van Rooyen, NACE, Houston (1969); p.513.
- 40.- C.J. Semino. Tesis de Doctorado; Universidad Nacional de Buenos Aires - CNEA (1972).
- 41.- D.O. Sprowls y R.H. Brown, en *Fundamental Aspects of Stress Corrosion Cracking; Ohio* (1967). Ed. R.W. Staehle, A.J. Forty y D. van Rooyen, NACE, Houston (1969); p.466.
- 42.- R.M. Latanision y R.W. Staehle. *Fundamental Aspects of Stress Corrosion Cracking; Ohio* (1967). Ed. R.W. Staehle, A.J. Forty y D. van Rooyen, NACE, Houston (1969); p.214.
- 43.- W.D. Robertson y A.S. Tetelman. *Strengthening Mechanism in Solids*. Ed. J.J. Harwood; A.S.M., Metal Park (1962).
- 44.- R. Bakish y W.D. Robertson. *Acta Met.* 3, 513 (1955).
- 45.- P.R. Swann y J.D. Embury. *High Strength Materials*. Ed. Zackey. Wiley and Sons, Inc.; New York (1965).
- 46.- P.R. Swann. *Scientific American*; 214, 73 (1966).
- 47.- P.R. Swann. *Corrosion*; 19, 102t (1963).
- 48.- H.W. Pickering y P.R. Swann. *Corrosion*; 19, 373t (1963).
- 49.- D.L. Douglass, G. Thomas y W.R. Rosser. *Corrosion*; 20, 15t (1964).
- 50.- K.C. Thomas, R. Sticker y R.J. Allio. *Corrosion Sci.*; 5, 71 (1965).

- 51.- D.J. Burr. Corrosion Sci.; 5, 733 (1965).
- 52.- A.P. Bond. Trabajo presentado en la 69^o Reunión Anual de la American Society for Testing Materials; Atlantic City (1966).
- 53.- H.R. Copson y S.W. Dean. Corrosion; 21, 1 (1965).
- 54.- W. Tafante y H.J. Rocha. Tech. Met., 427 (1950).
- 55.- C. Edeleanu. JISI, 173, 140 (1953).
- 56.- C. Edeleanu. Stress Corrosion Cracking and Embrittlement, Wiley, New York (1956).
- 57.- D.A. Vaughann, D.I. Phalen, C.L. Peterson y W.K. Boyd. Corrosion; 19, 315t (1963).
- 58.- A. Honkasalo. Corrosion; 29, 237 (1973).
- 59.- R.B. Benson, D.K. Dunn y L.W. Roberts. Trans. AIME; 242, 2199 (1968).
- 60.- R.A. McCoy y W.W. Gerberich. Metall. Trans; 4, 539 (1973).
- 61.- R.J. Asaro, A.J. West y W.A. Tiller, en Stress Corrosion Cracking and Hydrogen Embrittlement of Iron Base Alloys; Firminy, France (1973). Ed. R.W. Staehle, J. Hochmann, R.D. McCright y J.E. Staler, NACE, Houston (1977); p.1115.
- 62.- G.A. Crognolino. Corrosión bajo tensiones. Octavo Curso Panamericano de Metalurgia. OEA - CNEA. Buenos Aires (1972).
- 63.- H. Uhlig y E. Cook. J. Electrochem. Soc.; 116, 173 (1969).
- 64.- K.C. Thomas, H.M. Ferrari y R.J. Allio. Corrosion; 20, 89t (1964)
- 65.- J.D. Dunham y H. Kato. R.I. Bureau of Mines Report of Investation, 5784, U.S. Department of Interior (1961).
- 66.- G.J. Theus y R.W. Staehle. Stress Corrosion Cracking and Hydrogen Embrittlement of Iron Base Alloys; Firminy, France (1973). Ed. R.W. Staehle, J. Hochmann, R.D. McCright y J.E. Slater, NACE, Houston (1977); p.845.
- 67.- R.W. Staehle. Trabajo presentado en la 69^o Reunión Anual de la American Society for Testing Materials; Atlantic City (1966).
- 68.- C.R. Morin. MS. Thesis, The Ohio State University (1972).
- 69.- J.A. Smith, M.H. Peterson y B.F. Brown. Corrosion; 26, 539 (1970).
- 70.- C.J. Semino y J.R. Galvele. Corrosion Sci., 16, 297 (1976).
- 71.- P.T. Gilbert y S.E. Hadden. J. Inst. Met.; 77, 237 (1950).

- 72.- H.H. Uhlig. Corrosion and Corrosion Control, (2nd Edition), Wiley (1971); p.314.
- 73.- J.G. Hines y T.P. Hoar. J. Appl. Chem.; 8, 764 (1958).
- 74.- E.H. Phelps and A.W. Logimow. Corrosion; 16, 325t (1960).
- 75.- M.O. Speidel. Metall. Trans. A, 6A, (4), 631 (1975).
- 76.- R.N. Parkins. Stress Corrosion Cracking and Hydrogen Embrittlement of Iron Base Alloys; Firminy, France (1973). Ed. R.W. Staehle, J. Hochmann, R.D.McCright y J.E. Slater, NACE, Houston (1977); p.601.
- 77.- F. Mazza y N.D. Greene. Comptes Rendus du 2^{eme} Symposium Européen sur les Inhibiteurs de Corrosion; Ferrara (1965); p.401.
- 78.- R.N. Parkins. Br. Corrosion J.; 7, 15 (1972).
- 79.- E.H. Dix. Trans. AIME; 137, 11 (1940).
- 80.- E.H. Dix. Trans. ASM; 42, 1057 (1950).
- 81.- J.M. Krafft y J.H. Mulherin. Trans. ASM; 62, 64 (1969).
- 82.- T.P. Hoar y J.G. Hines. J. Iron Steel Inst.; 182, 124 (1956).
- 83.- T.P. Hoar y J.M. West. Nature; 181, 35 (1958).
- 84.- J.G. Hines. Corrosion Sci., 1, 21 (1961).
- 85.- T.P. Hoar y J.M. West. Proc. Roy. Soc.; A 268, 304 (1962).
- 86.- R.W. Staehle. Theory of Stress Corrosion Cracking in Alloys; Ericiera, Portugal (1971). Ed. J.C. Scully, NATO, Brussels (1971); p.223.
- 87.- T.R. Beck. Corrosion; 30, 408 (1974).
- 88.- J.C. Scully. Corrosion Sci.; 7, 197 (1967).
- 89.- J.C. Scully. Corrosion Sci.; 8, 513 (1968).
- 90.- J.C. Scully. Corrosion Sci.; 8, 771 (1968).
- 91.- T.P. Hoar. Theory of Stress Corrosion Cracking in Alloys; Ericiera, Portugal (1971). Ed. J.C. Scully, NATO, Brussels (1971); p.106.
- 92.- D.A. Vermilyea. J. Electrochem. Soc.; 119, 405 (1972).
- 93.- A.J. Forty y P. Humble. Philos. Mag.; 8, 247 (1963).
- 94.- A.J. McEvily y A.P. Bond. J. Electrochem. Soc.; 112, 131 (1965).
- 95.- A.J. Sedriks, P.W. Slattery y E.N. Pugh. Trans. ASM; 62, 238 (1969).

- 96.- T.R. Beck. Theory of Stress Corrosion Cracking in Alloys; Ericiera, Portugal (1971). Ed. J.C. Scully, NATO, Brussels (1971); p.64.
- 97.- A.J. McEvily y A.P. Bond. Trans. ASM; 60, 661 (1967).
- 98.- R.N. Parkins. Br. Corrosion J.; 14, 5 (1979).
- 99.- N.J. Petch y P. Stables. Nature; 169, 842 (1952).
- 100.- H. Nichols y W. Rostoker. Acta Metall; 9, 504 (1961).
- 101.- N.J. Petch. Philos. Mag.; 1, 331 (1956).
- 102.- H.H. Uhlig. Phisical Metallurgy of Stress Corrosion Fracture. Ed. T.N. Rhodin, Interscience, New York (1959); p.11.
- 103.- R.B. Heady. Corrosion; 33, 441 (1977).
- 104.- A.R. Troiano. Trans. ASM; 52, 54 (1960).
- 105.- R.A. Oriani. Berichte der Bunsengesellschaft fur Physikalische Chemie; 76, 848 (1972).
- 106.- R.A. Oriani y P.H. Josephic. Acta Metall; 22, 1965 (1974).
- 107.- R.A. Oriani, en Stress Corrosion Cracking and Hydrogen Embrittlement of Iron Base Alloys; Firminy, France (1973). Ed. R.W. Staehle, J. Hochmann, R.D. McCright y J.E. Slater, NACE, Houston (1977); p. 351.
- 108.- A.W. Thompson y I.M. Bernstein, en Advances in Corrosion Science and Technology. Ed. M.G. Fontana y R.W. Staehle, Plenum Press (1971); Vol.7, p.53.
- 109.- H.L. Logan. The Stress Corrosion of Metals. John Wiley and Sons, Inc.; New York (1966); p.273.
- 110.- F.A. Champion. Corrosion Testing Procedures. 2^{da} Edición. Ed. Chapman y Hall, London (1964); p.132.
- 111.- M.G. Fontana y N.D. Greene. Corrosion Engineering. Ed. McGraw Hill Book Co. New York (1967); p.144.
- 112.- E.E. Denhard. Corrosion; 16, 359t (1960).
- 113.- G.R. Irwin y A.A. Wells. Metall. Rev.; 10, 223 (1965).
- 114.- B.F. Brown. Metall. Rev.; 13, 171 (1968).
- 115.- B.F. Brown y C.D. Beachem. Corrosion Sci; 5, 745 (1965).
- 116.- B.F. Brown. NRL Report 7168 (1970).
- 117.- J.R. Galvele, en Predictive Capabilities of the Constant-Potential, Intermediate Strain Rate Technique in Stress Corrosion Cracking. Symposium on "Predictive Capabilities in Environmentally Assited Cracking". Winter Annual Meeting of ASME. Miami, Florida, Nov. 17-21, 1985.

- 118.- R.N. Parkins, en Stress Corrosion Research; Lyngby, Dinamarca (1975). Ed. Hans Arup y R.N. Parkins, Alphen aan den Rijn, The Netherlands (1979); p.1.
- 119.- R.N. Parkins, en Stress Corrosion Cracking. The Slow Strain Rate Technique. ASTM-STP 665. Ed. G.M. Ugiansky y J.M. Payer, Philadelphia (1979); p.5.
- 120.- J.C. Scully y D.T. Powell. Corrosion Sci.; 10, 719 (1970).
- 121.- J. Flis y J.C. Scully. Corrosion; 24, 326 (1968).
- 122.- R.W. Staehle, en Passivity and Its Breakdown on Iron and Iron-Base Alloys. Ed. R.W. Staehle y H. Okada, NACE, Houston (1976); p.155.
- 123.- R.B. Diegle y D.A. Vermilyea. J. Electrochem. Soc., 122, 180 (1975).
- 124.- T.J. Smith y R.W. Staehle. Corrosion; 23, 117 (1967).
- 125.- T. Murata. Ph.D. Thesis, The Ohio State University (1971).
- 126.- T.P. Hoar y J.G. Hines. Proc. of 8th Meeting Int. Comm. Electrochem. Therm., Kim (CITCE), Madrid (1956). Butterworths, London (1958); p.273.
- 127.- T.P. Hoar y J.C. Scully. J. Electrochem. Soc.; 111, 348 (1964).
- 128.- J.C. Scully y T.P. Hoar. Proc. of 2nd International Congress on Metallic Corrosion, New York (1963). NACE, Houston (1966); p.184.
- 129.- T.P. Hoar y J.R. Galvele. Corrosion Sci.; 10, 211 (1970).
- 130.- T.P. Hoar y R.W. Jones. Corrosion Sci.; 13, 725 (1973).
- 131.- J.R. Galvele y I.A. Maier, en Passivity and Its Breakdown on Iron and Iron Base Alloys. Ed. R.W. Staehle y H. Okada, NACE, Houston (1976); p.178.
- 132.- I.A. Maier, E. López Pérez y J.R. Galvele. Corrosion Sci.; 22, 537 (1982).
- 133.- J.R. Galvele, S.B. Wexler e I. Gardiazabal. Corrosion; 31, 352 (1975).
- 134.- Y.S. Park, J.R. Galvele, A.K. Agrawal y R.W. Staehle. Corrosion; 34, 413 (1978).
- 135.- C. Manfredi, I.A. Maier y J.R. Galvele. Trabajo a publicarse.
- 136.- M.G. Alvarez, C. Manfredi, M. Giordano y J.R. Galvele. Corrosion Sci.; 24, 769 (1984).

- 137.- R.B. Rebak y J.R. Galvele. Trabajo a publicarse.
- 138.- M.G. Alvarez, C. Manfredi, M. Giordano y J.R. Galvele. Trabajo a publicarse.
- 139.- S.F. Bubar y D.A. Vermilyea. J. Electrochem. Soc., 113, 892 (1966).
- 140.- K. Sieradzki y R.C. Newman. The Role of Anodic Processes in Transgranular Stress Corrosion Cracking. 1. α -brass in sodium nitrite solution. Trabajo a publicarse en Corrosion Sci..
- 141.- B.F. Brown, en Stress Corrosion Cracking and Hydrogen Embrittlement of Iron Base Alloys. Firminy, France (1973). Ed. R.W. Staehle, J. Hochmann, R.D. McCright y J.E. Slater, NACE, Houston (1977); p.747.
- 142.- Z. Szklarska-Smialowska y J. Mankowski. Corrosion Sci.; 12, 925 (1972).
- 143.- T. Suzuki, M. Yamabe y Y. Kitamura. Corrosion; 29, 18 (1973).
- 144.- M. Marek y R.F. Hochman. Corrosion; 26, 5 (1970).
- 145.- H.R. Baker, M.C. Bloom, R.M. Bloster y C.R. Singleterry. Corrosion; 26, 420 (1970).
- 146.- J.R. Galvele. J. Electrochem. Soc.; 123, 464 (1976).
- 147.- J.R. Galvele. Corrosion Sci.; 21, 551 (1981).
- 148.- H.H. Uhlig, en Stress Corrosion Cracking and Hydrogen Embrittlement of Iron Base Alloys. Firminy, France (1973). Ed. R.W. Staehle, J. Hochmann, R.D. McCright y J.E. Slater, NACE, Houston (1977); p.174.
- 149.- J.G. Parker. Br. Corrosion J.; 8, 125 (1973).
- 150.- W.L. Clarke y G.M. Gordon. Corrosion; 29, 1 (1973).
- 151.- A. Turnbull. Reviews on Coatings and Corrosion; 5, (1-4), 43 (1982).
- 152.- J.G. Hines. Corrosion Sci.; 1, 2 (1961).
- 153.- E.M. Gutman. Proc. of 3rd International Congress on Metallic Corrosion, Moscow (1966). Ed. Mir Moscow (1969), Vol 2, p.377.
- 154.- G.J. Bignold. Corrosion; 28, 307 (1972).
- 155.- P. Doig y P.E.J. Flewitt. Metall. Trans. A, 9A, 357 (1978).
- 156.- P.H. Melville. Br. Corrosion J.; 14, 15 (1979).

- 157.- B. Vicentini, D. Sinigaglia y G. Taccani. Werks. U. Korr; 22, (11), 916 (1971).
- 158.- D.A. Vermilyea y C.S. Tedmon Jr.. J. Electrochem. Soc.; 117, 437 (1970).
- 159.- K. Nisancioglu y H. Holton. Electrochim Acta; 23, 251 (1978).
- 160.- G. Faita, F. Mazza y G. Bianchi, en Localized Corrosion, Virginia (1971). Ed. R.W. Staehle, B.F. Brown, J. Kruger y A. Agrawal, NACE, Houston (1974); p.34.
- 161.- R.R. Shuck y J.L. Swedlow, en Localized Corrosion, Virginia (1971). Ed. R.W. Staehle, B.F. Brown, J. Kruger y A. Agrawal, NACE, Houston (1974); p.208.
- 162.- A. Turnbull. Br. Corrosion J.; 15, (4), 162 (1980).
- 163.- A. Turnbull y J.G.N. Thomas, NPL DMA Report N^o(A) 11 (1979).
- 164.- J.M. Tester y H.S. Isaacs. J. Electrochem. Soc.; 122, 1438 (1975).
- 165.- T.R. Beck y E.A. Grens. J. Electrochem. Soc.; 116, 177 (1969).
- 166.- H.W. Pickering y R.P. Frankenthal. J. Electrochem. Soc.; 119, 1297 (1972).
- 167.- K.J. Vetter y H.H. Strehblow. Beritche der Bunsengesellschaft für Physikalische Chemie; 74, 1024 (1970).
- 168.- K.J. Vetter y H.H. Strehblow, en Localized Corrosion, Virginia (1971). Ed. R.W. Staehle, B.F. Brown, J. Kruger y A. Agrawal, NACE, Houston (1974); p.240.
- 169.- B.G. Ateya y H.W. Pickering. J. Electrochem. Soc.; 122, 1018 (1975).
- 170.- R. Alkire, D. Ernsberger y D. Damon. J. Electrochem. Soc.; 123, 459 (1976).
- 171.- R. Alkire y D. Siitari. J. Electrochem. Soc.; 126, 15 (1979).
- 172.- A. Turnbull y J.G.N. Thomas. J. Electrochem. Soc.; 129, 1412 (1982).
- 173.- J. Newman y W.H. Smyrl. Metall. Trans.; 5, 469 (1974).
- 174.- W.H. Smyrl y J. Newman. J. Electrochem. Soc.; 121, 1000 (1974).

- 175.- A. Turnbull y J.G.N. Thomas, NPL Report DMA (A) 23 (1980).
- 176.- C.F. Baes y R.E. Mesmer. The Hidrolisis of Cations. Wiley, New York (1976).
- 177.- H. Wendt. *Chimia*; 27, 575 (1973).
- 178.- J.P. Hunt. Metal Ions in Aqueous Solution, Benjamin, New York (1963).
- 179.- T.R. Rosebrugh y W. Lash Miller, *J. Phys. Chem.*; 14, 816 (1910).
- 180.- A. Turnbull - NPL Report DMA (D) 234 (1980).
- 181.- J. Newman. Electrochemical Systems. Prentice-Hall, Englewood Cliffs, N.J. (1973).
- 182.- G.D. Smith. Numerical Solution of Partial Differential Equations, Oxford University Pres (1965); p.6.
- 183.- R. Fletcher, Harwell Report AERE R. 6799 (1971).
- 184.- D.W. Marquard. *J. SIAM*; 11, 431 (1963).
- 185.- R.M. Smith y A.E. Martell. Critical Stability Constants, Vol 4. Plenum Press, New York (1976).
- 186.- H.J. Engell y N.D. Stolica. *Arch. Eisenhüttenwes*; 30, 239 (1959).
- 187.- K.E. Heusler y L. Fischer. *Werkst. Korros.*; 27, 551 (1976).
- 188.- J.N. Butler. Ionic equilibrium, a mathematical approach. Addison-Wesley, Massachusetts (1964).
- 189.- E. Matijevic. *Corrosion*; 35, 264 (1979).
- 190.- J. Augustynski, F.Darlard y J.C.Shom. *Corrosion Sci.*; 12, 713 (1972).
- 191.- J.R. Galvele. Passivity of Metals. Ed. R.P. Frankenthal y J. Kruger. The Electrochemical Society Inc.; New Jersey (1978); p.285.
- 192.- J.R. Galvele. Corrosion. Ed. J.C. Scully, Academic Press, New York and London (1983); p.1-57.
- 193.- M.G. Alvarez y J.R. Galvele. *Corrosion*; 32, 285 (1976).
- 194.- D. Gilroy y J.E.O. Mayne. *J. Appl. Chem.*; 12, 382 (1962).
- 195.- N. Pessal y C. Liu. *Corrosion Sci.*; 16, 1987 (1971).
- 196.- W. Schwenk. *Corrosion*; 20, 129t (1964). Proc of 2nd International Congress on Metallic Corrosion, New York (1963). NACE, Houston (1966); p.256.
- 197.- W. Schwenk. *Corrosion Sci.*, 5, 245 (1965).

- 198.- G. Herbsleb y W.Schwenk. Corrosion. Sci.; 9, 615 (1969).
- 199.- T. Hurlen. Electrochim. Acta; 7, 653 (1962).
- 200.- M.G. Alvarez y J.R. Galvele. J. Electrochem. Soc.; 127, 1235 (1980).
- 201.- I.L. Muller y J.R. Galvele. Corrosion Sci.; 17, 995 (1977).
- 202.- J.R. Galvele, J.B. Lumsden y R.W. Staehle. J. Electrochem. Soc.; 125, 1204 (1978).
- 203.- R.P. Frankenthal y H.W. Pickering. J. Electrochem. Soc.; 119, 1304 (1972).
- 204.- H.W. Pickering y R.P. Frankenthal, en Localized Corrosion, Virginia (1971). Ed. R.W. Staehle, B.F. Brown, J. Kruger y A. Agrawal, NACE, Houston (1974); p.261.
- 205.- K.J. Vetter y H.H. Strehblow. Beritche der Bunsengesellschaft für Physikalische Chemie; 74, 449 (1970).
- 206.- C.L. McBee y J. Kruger, en Localized Corrosion, Virginia (1971). Ed. R.W. Staehle, B.F. Brown, J. Kruger y A. Agrawal, NACE, Houston (1974); p.252.
- 207.- M. Janik-Czachor. Br. Corrosion J.; 6, 57 (1971).
- 208.- K. Venu, K. Balakrishnan y K.S. Rajagopalan, Corrosion Sci.; 5, 59 (1965).
- 209.- M. Pourbaix, en Localized Corrosion, Virginia (1971). Ed. R.W. Staehle, B.F. Brown, J. Kruger y A. Agrawal, NACE, Houston (1974); p.12.
- 210.- M. Janik-Czachor, A. Summer y Z. Szklarska-Smialowska. Corrosion Sci.; 15, 775 (1975).
- 211.- H.H. Strehblow y B. Titze. Corrosion Sci.; 17, 461 (1977).
- 212.- M.G. Alvarez y J.R. Galvele. Corrosion Sci.; 24, 27 (1984).
- 213.- Ya.M. Kolotyrkin. Corrosion; 19, 261t (1963). Proc. of 2nd International Congress on Metallic Corrosion, New York (1963). NACE, Houston (1966); p.23.
- 214.- M.G. Alvarez. Tesis de Doctorado, Universidad Nacional de Buenos Aires (1977).
- 215.- M. De Castro y J.R. Galvele. Primera Reunión Latinoamericana de Electroquímica, La Plata (1972). Resúmenes de sesiones; p.163.

- 216.- S.B. Wexler y J.R. Galvele. J. Electrochem. Soc.; 121, 1271 (1974).
- 217.- M. Janik-Czachor, G.C. Wood y G.E. Thompson. Br. Corrosion J.; 15, 154 (1980).
- 218.- L.I. Freiman y Ya.M. Kolotyrkin. Dokl. Akad. Nauk. USSR; 171, 1138 (1966).
- 219.- D.B. Gibbs y M. Cohen. J. Electrochem. Soc.; 119, 416 (1972).
- 220.- J. Tousek. Corrosion Sci.; 12, 15 (1972).
- 221.- D. Geana, A.A. El Miligy y W.J. Lorenz. Corrosion Sci.; 13, 505 (1973).
- 222.- D. Geana, A.A. El Miligy y W.J. Lorenz. J. Appl. Electrochem.; 4, 337 (1974).
- 223.- S. Szklarska-Smialowska y G. Mrowczynski. Br. Corrosion J.; 10, 187 (1975).
- 224.- G. Mrowczynski y S. Szklarska-Smialowska. Br. Corrosion J.; 10, 192 (1975).
- 225.- T. Kodama. Proc. of 5th International Congress on Metallic Corrosion, Tokio (1972). NACE, Houston (1974); p.223.
- 226.- J.V. Dobson, T. Dickinson y P.R. Snodin. J. Electroanal. Chem.; 88, 363 (1978).
- 227.- S. Szklarska-Smialowska. Corrosion Sci.; 18, 97 (1978).
- 228.- T. Szauer y A. Brandt. Corrosion Sci.; 23, 473 (1983).
- 229.- A.D. Keitelman y J.R. Galvele. Corrosion Sci.; 22, 739 (1982).
- 230.- M. Nagajama y M.Cohen. J. Electrochem. Soc.; 110, 670 (1963).
- 231.- A.D. Keitelman. Comunicación personal.
- 232.- D. Posadas. Introducción a la Electroquímica. Monografía N° 22. Programa Regional de Desarrollo Científico y Tecnológico. OEA. Washington, D.C (1980).
- 233.- J.O'M. Bockris, D. Drazic y A.R. Despic. Electrochim. Acta; 4, 325 (1961).
- 234.- H. Leidheiser Jr. y R. Kissinger. Corrosion; 28, 218 (1972).
- 235.- T.R. Pinchback, S.P. Clough y L.A. Heldt. Metall. Trans. A, 7A, 1241 (1976).

- 236.- M. Kermani y J.C. Scully. Corrosion Sci.; 18, 883 (1978).
- 237.- M. Kermani y J.C. Scully. Corrosion Sci.; 19, 89 (1979).
- 238.- M. Kermani y J.C. Scully. Corrosion Sci.; 19, 111 (1979).
- 239.- A. Parthasarathi y N.W. Polan. Metall. Trans.; A., 13A, 2027 (1982).
- 240.- J.A. Beavers y E.N. Pugh. Metall. Trans.; A. 11A, 809 (1980).
- 241.- H.E. Johnson y J. Leja. Corrosion; 22 178 (1966).
- 242.- H. Uhlig, K. Gupta. y W. Liang. J. Electrochem. Soc.; 122, 343 (1975).
- 243.- A. Kawashima, A.K. Agrawal y R.W. Staehle. J. Electrochem. Soc.; 124, 1822 (1977).
- 244.- A. Kawashima, A.K. Agrawal y R.W. Staehle, en Stress Corrosion Cracking. The Slow Strain Rate Technique. ASTM-STP 665. Ed. G.M. Ugiansky y J.M. Payer, Philadelphia (1979); p.266.
- 245.- R.N. Parkins y N.J.H. Holroyd. Corrosion; 38, 245 (1982).
- 246.- M. Saenz de Santa María y J.C. Scully. Corrosion Sci.; 23, 753 (1983).
- 247.- M.G. Alvarez, C. Manfredi, M. Giordano y J.R. Galvele. Corrosion Sci.; 24, 769 (1984).
- 248.- J.R. Galvele. Proc. of 7th International Congress on Metallic Corrosion. Río de Janeiro. Associacao Brasileira de Corrosao (1978); Vol.1, p.65.
- 249.- A.J. Bursle y E.N. Pugh. Environment-Sensitive Fracture of Engineering Materials. Ed. E.A. Foroulis. The American Society of AIME, New York (1979); p.18.
- 250.- E.N. Pugh. Atomistics of Fracture. Ed. R.M. Latanision y J.R. Pickens, Plenum Publishing Corporation, New York (1983).
- 251.- R.C. Newman y G.T. Burstein. J. Electrochem. Soc.; 127, 2527 (1980).
- 252.- P. Engseth and J.C. Scully, Corrosion Sci. 15, 505 (1975).
- 253.- N. Sato and M. Cohen, J. Electrochem. Soc. 111, 512 (1964).
- 254.- K.J. Vetter. Z. Elektrochem.; 58, 230 (1954).

- 255.- K. Weil. Z.Elektrochem., Ber. Bunsenges. Phys. Chem.; 59, 771 (1955).
- 256.- T.R. Beck. Electrochem. Acta; 18, 815 (1973).
- 257.- J. Kruger Jr. y J.A. Ambrose. NB SIR 73-244, Report N° 4, Nat. Bur. Stand., Washington DC, July (1973).
- 258.- G. Turluer, R.D. McCright and R.W.Staehle. Fall Meeting; J. Electrochem. Soc., Extended Abstract, Vol.75-2, Abstract N° 77, p.193, Dallas, Texas (1975).
- 259.- R. Carranza. Tesis de Doctorado, Universidad Nacional de Buenos Aires (1986).
- 260.- J.T. Fourier. Acta Metallurgica, 8, 90 (1960).
- 261.- P.R. Swann. The Theory of Stress Corrosion Cracking in Alloys. Ed. J.C. Scully. NATO, Brussels (1971); p.113.
- 262.- G. Thomas and J. Nutting. J. of the Inst. Metals, 86, 7 (1957-58).
- 263.- I.A. Maier y J.R. Galvele. Trabajo no publicado.
- 264.- S.F. Bubar y D.A.Vermilyea, J. Electrochem. Soc.; 113, 892 (1966).
- 265.- Harwell Subroutine Library - Catálogo compilado por M.J. Hopper - AERE - R 7477 Berkshire (1973). Subrutina QA05AD; p.56.
- 266.- M.G. Alvarez, C. Manfredi, M. Giordano and J.R. Galvele. Trabajo no publicado.
- 267.- R.B. Rebak. Comunicación personal.
- 268.- J.M. West. Electrodeposition and Corrosion Processes. D. van Nostrand Co. Ltd. London (1965); p.164.
- 269.- Handbook of Chemistry and Physics 54th Edition, 1973/74, C.R.C. Press ; p.D134.
- 270.- H.S. Carslaw and J.C. Jaeger. Conduction of Heat in Solids. 2nd Ed., Oxford University Press (1959); p.462.
- 271.- L.B.W. Jolley. Summation of Series. 2nd Edition, Dover Publications, New York (1961); Series N°s: 508, 509 y 684.
- 272.- J.C. Scully. Corrosion Sci.; 15, 207 (1975).
- 273.- F.P. Ford. Mechanisms of Environmental Cracking in Systems Peculiar to the Power Generation Industry. General Electric Co. EPRI NP-2589, RP 1332-1, Final Report, September 1982; Capítulo 3.
- 274.- H. Arévalo, G. Sanchez Sarmiento y J.R. Galvele. Trabajo no publicado.

