

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

CINETICA DE REPASIVACION  
EN LA CORROSION BAJO TENSION DE METALES Y ALEACIONES

Ricardo Mario CARRANZA

Trabajo de Tesis para la obtención del título de Doctor en Química  
presentado ante la Universidad Nacional de Buenos Aires  
dentro de los objetivos del  
Proyecto Multinacional de Investigación y Desarrollo en Materiales OEA - CNEA  
del Programa Regional de Desarrollo Científico y Técnico de la OEA

Buenos Aires  
1986



*A mis padres*



## AGRADECIMIENTOS

Deseo expresar mi agradecimiento a las siguientes personas e instituciones:

- \* Al Dr. José R. Galvele por la dirección de esta tesis.
- \* A la Dra. Marfa Rosa Marrapodi por la revisión y discusión de la misma.
- \* A los integrantes del Departamento Materiales y de otros departamentos de la CNEA que, de una u otra manera, colaboraron con la ejecución de esta tarea.
- \* A la Comisión Nacional de Energía Atómica, donde se realizó este trabajo, así como al Proyecto Multinacional de Investigación y Desarrollo en Materiales OEA - CNEA (Programa Regional de Desarrollo Científico y Técnico - OEA) por haberlo financiado parcialmente.
- \* A la Comisión de Investigaciones Científicas de la Provincia de Buenos Aires, por el otorgamiento de la beca durante la cual se realizó esta tesis.



I N D I C E

		Pág.
	C A P I T U L O I	
	INTRODUCCION	
I.1	Corrosión bajo tensión y velocidad de repasivación	13
I.1.1	Consideraciones generales	13
I.1.2	Mecanismos de corrosión bajo tensión y repasivación	18
I.1.3	Medidas de la velocidad de repasivación	53
I.2	Formación de películas anódicas	62
I.2.1	Nucleación y crecimiento	62
I.2.2	Películas discontinuas	89
I.2.3	Películas continuas	96
I.2.3.1	Modelos de Mott y otros	104
I.2.3.2	Mecanismos de intercambio	113
I.2.3.3	Aproximación de corriente acopladas	119
i	Difusión iónica no lineal acoplada al efecto	119
ii	Emisión térmica de electrones	124
iii	Ley parabólica de crecimiento	132
iv	Difusión iónica y electrónica no lineales	142
I.2.4	Dealeado	148
I.2.5	Cinética de crecimiento de picaduras	158
I.2.6	Relaciones corriente-tiempo	163

		Pág.
C A P I T U L O II		
METODOS Y RESULTADOS EXPERIMENTALES		
II.1	Materiales y electrolitos	169
II.1.1	Acero inoxidable AISI 304	169
II.1.2	α Latón 64/36	173
II.2	Técnicas experimentales	179
II.2.1	Ensayos de tracción rápida (repasivación)	179
II.2.2	Curvas de polarización	198
II.2.3	Otras técnicas	199
II.3	Resultados experimentales	200
II.3.1	Acero inoxidable AISI 304	200
II.3.2	α Latón 64/36	208
II.3.2.1	Soluciones de $\text{NaNO}_2$	208
i	Curvas de polarización	215
ii	Estudios de la película superficial	223
iii	Curvas de repasivación	230
II.3.2.2	Solución de $\text{Na}_2\text{SO}_4$ 0,5M + $\text{H}_3\text{BO}_3$ 0,2M	259
i	Curvas de polarización	259
ii	Curvas de repasivación	260
II.3.2.3	Soluciones de $\text{Na}_2\text{S}$ + $\text{Na}_2\text{SO}_4$ 0,5M	275
i	Curvas de polarización	275
ii	Curvas de repasivación	276

	Pág.
C A P I T U L O III	
DISCUSION Y CONCLUSIONES	
III.1	Acero inoxidable AISI 304 291
III.1.1	Discusión 291
III.1.2	Conclusiones 337
III.2	αLatón 339
III.2.1	Discusión 339
III.2.1.1	Soluciones de $\text{NaNO}_2$ 339
III.2.1.2	Soluciones de $\text{Na}_2\text{SO}_4$ 0,5M + $\text{H}_3\text{BO}_3$ 0,2M 362
III.2.1.3	Soluciones de $\text{Na}_2\text{S}$ + $\text{Na}_2\text{SO}_4$ 0,5M 369
III.2.2	Conclusiones 370
III.3	Conclusiones generales 373
	APENDICE 377
	REFERENCIAS 383



## R E S U M E N

La corrosión de los metales suele presentarse bajo diferentes formas, siendo una de las más peligrosas la corrosión bajo tensión. El objetivo de este trabajo es estudiar la influencia de la velocidad de repasivación en la corrosión bajo tensión de dos aleaciones en diferentes electrolitos para lograr alcanzar un conocimiento profundo de los fenómenos que conducen a la aparición de fisuras, pues sólo a través de ese conocimiento será posible encontrar métodos de control y materiales resistentes, lo que constituye el objetivo primordial del estudio de la corrosión.

En este trabajo se estudia el decaimiento de la corriente a potencial constante una vez que se rompe la película superficial formada en alambres de acero inoxidable AISI 304 y  $\alpha$  Latón 64/36 sometidos a tracción rápida ( $10 \text{ s}^{-1}$ ) en diferentes medios corrosivos. La velocidad de decaimiento de la corriente se utiliza como medida de la velocidad de repasivación (reformación de la película superficial).

Los resultados obtenidos, interpretados a través del análisis del tipo de películas superficiales formadas, indican que la velocidad de repasivación no es un criterio suficiente para determinar la susceptibilidad a la corrosión bajo tensión de metales y aleaciones en distintos medios corrosivos en contradicción con lo enunciado por diferentes autores.



## C A P I T U L O I

### INTRODUCCION

#### I.1 Corrosión bajo tensión y velocidad de repasivación

En esta sección se discuten los distintos mecanismos de corrosión bajo tensión propuestos y su relación con la velocidad de repasivación, entendiéndose por REPASIVACION la reconstrucción de una película superficial que se ha roto por cualquier tipo de proceso. Se hace énfasis en los mecanismos de disolución anódica pues es en ellos donde se evidencia con mayor claridad la importancia de la repasivación, además de ser en dichos mecanismos donde la literatura invoca la repasivación como criterio necesario y suficiente para la propagación de fisuras.

##### I.1.1 Consideraciones generales

La mayoría de los metales, por una u otra razón, se encuentran expuestos a tensiones y, muy a menudo, la acción simultánea de la tensión y la corrosión conduce a los procesos de fisuración (Fig. 1), con fisuras que se propagan a velocidades que van desde unos pocos milímetros por año a varios milímetros por hora ( $10^{-10}$  cm s<sup>-1</sup> hasta  $10^{-2}$  cm s<sup>-1</sup>). La lista de fallas producidas por corrosión

bajo tensión es interminable en la literatura (1), ya sean debidas a tensiones aplicadas o residuales.

Se analizan en esta revisión la fisuración de aleaciones dúctiles en medios electrolíticos acuosos, excluyendo otro tipo de medios corrosivos como electrolitos fundidos o no iónicos, soluciones de no-electrolitos en solventes apolares y gases, además de la fragilización por metales líquidos. También se excluyen formas similares de deterioro que presentan otros materiales no metálicos: vidrios, plásticos, etc.

Las fisuras obtenidas en la corrosión bajo tensión de metales y aleaciones en presencia de un electrolito acuoso se caracterizan por avanzar en un frente muy estrecho, reduciendo la sección efectiva de la pieza sin que el material experimente simultáneamente una pérdida de peso apreciable, lo cual da una idea de la peligrosidad del fenómeno. Estas fisuras se propagan a través del metal ya sea siguiendo los límites de grano (fisuración intergranular) o a través de los granos (fisuración transgranular). La primera propagación puede confundirse con el ataque intergranular, ya que en ese caso la tensión actúa simplemente separando los granos cuyos bordes ya han sido destruidos por el ataque químico.

Dentro de la ciencia de la corrosión hay una gran

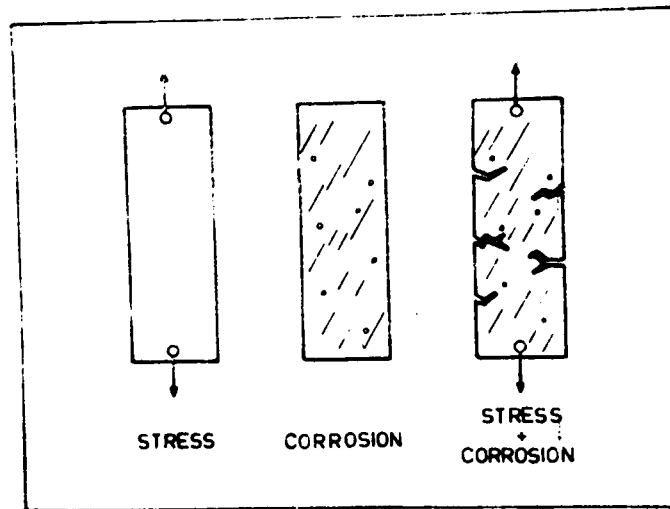


Fig. 1 La acción simultánea de la tensión y la corrosión frecuentemente conduce al proceso de corrosión bajo tensión (Ref. 1).



cantidad de trabajos publicados sobre corrosión bajo tensión. Sin embargo, no se ha llegado aún a obtener una teoría general que permita predecirla y solucionar los problemas que surgen a medida que avanza la tecnología. Esta complejidad se debe a la característica interdisciplinaria que tiene el estudio de este fenómeno pues no solamente hay que tener en cuenta el efecto del medio corrosivo, sino que se deben considerar además las propiedades metalúrgicas del material y su modificación por las tensiones aplicadas (estructura cristalina, tamaño de grano, aleantes, impurezas, etc.), como así también las variables electroquímicas (potencial aplicado, etc.) y el tipo de película superficial que presenta el material.

Con respecto a este último punto, se puede decir que en todos los sistemas metal-electrolito que sufren corrosión bajo tensión puede ser probada rigurosamente la presencia de una película superficial. Por otra parte, muchos sistemas con películas superficiales no presentan corrosión bajo tensión.

A estos problemas se suma la falta de conocimiento en detalle de las reacciones en el fondo de la fisura debido a las cuales metales que normalmente presentan una marcada ductilidad se comportan en forma esencialmente frágil con poca deformación plástica sólo porque están en contacto con ciertos electrolitos.

Se han propuesto numerosas teorías para explicar los procesos de corrosión bajo tensión. En un principio se pensaba que sólo las aleaciones sufrían este fenómeno (2); más tarde se demostró que se podían obtener fisuras transgranulares en Cu puro en solución de nitrito de sodio (3). Los metales puros se pueden fisurar, siendo posible en muchas aleaciones la fisuración también en agua pura (4).

#### I.1.2 Mecanismos de corrosión bajo tensión y repasivación

De los avances documentados en los resúmenes de distintas conferencias (5 - 9) surgen tres grandes categorías de mecanismos de corrosión bajo tensión (10)(Fig. 2):

- a. Mecanismos con caminos activos preexistentes
- b. Mecanismos que involucran adsorción
- c. Mecanismos con caminos activos generados por tensión

- a. Mecanismos con caminos activos preexistentes:

Estos mecanismos están basados en las ideas originarias de Dix (11) donde la fisuración está asociada con pasos preexistentes, es decir, la aleación (o metal) muestra características estructurales (agregados, precipitados), generalmente en los bordes de grano, que causan la formación de una celda galvánica local. El precipitado (agregado) puede actuar como ánodo disolviéndose preferencialmente o

16 *Parkins: Stress Corrosion Spectrum*

Weld Decay	CORROSION DOMINANT						STRESS DOMINANT	
	Carbon Steel in $\text{NO}_3$	Al-Zn Mg in Cl	Brass in $\text{NH}_3$	Austenitic Steel in Cl	Mg Al in $\text{CrO}_4$ Cl	Titanium in Methanol	High Strength Steel in Water	Brittle Fracture

PRE-EXISTING ACTIVE PATHS      STRAIN GENERATED ACTIVE PATHS      SPECIFIC ADSORPTION AT SUB-CRITICALLY STRESSED SITES

Fig. 2 Espectro de corrosión bajo tensión propuesto por Parkins (Ref. 10)

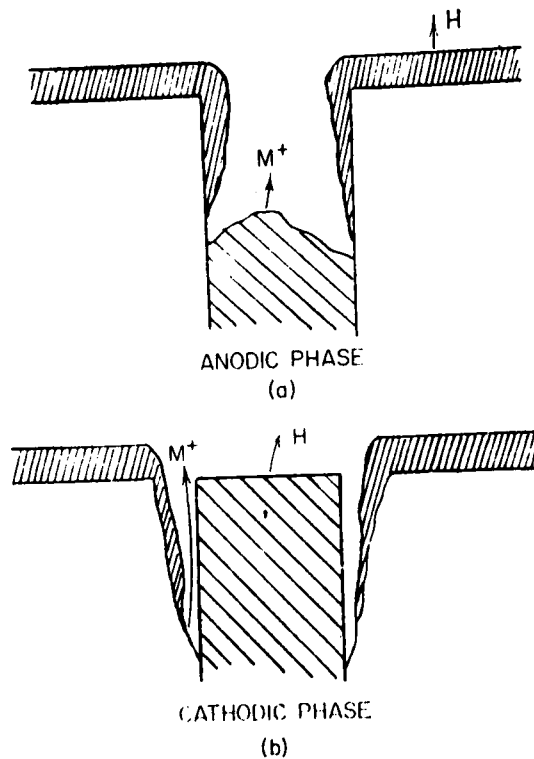


Fig. 3 Mecanismo de celda galvánica, uno de los caminos activos preexistentes (Ref. 10).



como cátodo haciendo que la matriz adyacente a él se disuelva (Fig. 3). Se aplicó este mecanismo para la fisuración intergranular de aleaciones dúctiles en electrolitos acuosos relacionándose la susceptibilidad a la corrosión bajo tensión a la susceptibilidad a la actividad química de los bordes de grano. Este tipo de fisuración puede ser controlado metalúrgicamente por el agregado de aleantes, por tratamientos térmicos, etc., de manera de reducir la relación de volúmenes de las áreas catódicas y anódicas. Para estos mecanismos puede no ser necesaria la tensión para que la pieza falle, en cuyo caso no se trataría de un fenómeno de corrosión bajo tensión; otra posibilidad es que la tensión permita que la fisuración continúe pues sin ella el ataque se detiene. En este último caso no hay diferencias significativas con los mecanismos que presentan caminos activos generados por tensión.

b. Mecanismos de adsorción:

Estos mecanismos se basan principalmente en la disminución de la integridad mecánica en el fondo de la fisura causada por la adsorción de especies específicas del medio ambiente; en algunos casos dicha adsorción puede continuarse con la absorción de las especies en la matriz subyacente. Existe una serie de conferencias en las que se expone la gran variedad de mecanismos de adsorción propuestos (8, 12-15), así como recopilaciones sobre el tema (16).

La tensión de fractura teórica para separar dos capas de átomos, con una distancia  $b$  de separación entre ellas, está dada por:

$$\sigma_{Fr} = \left( \frac{E \gamma}{b} \right)^{1/2}$$

donde  $E$  es el módulo de elasticidad. Si se reduce la energía superficial ( $\gamma$ ) también se reducirá la tensión de fractura. Se supone que la adsorción de especies del medio ambiente reduce la energía superficial y, por lo tanto, reduce la tensión necesaria para alargar las fisuras superficiales. Este argumento ha sido utilizado para la fragilización por hidrógeno y para el efecto de aniones específicos en soluciones acuosas (17)(Fig. 4).

Los modelos de decohesión (18,19) han sido propuestos en su gran mayoría para la fragilización por hidrógeno donde la ruptura de los enlaces metálicos de átomos subsuperficiales se produce por concentraciones locales de hidrógeno que modifican la estructura electrónica de la banda  $d$   $p$  expanden la red cristalina, lo cual conduce a una pérdida de elasticidad (Fig. 5). Estos modelos relacionados con la adsorción de especies se basan casi específicamente en el hidrógeno (o medios en los cuales los átomos de hidrógeno puedan ser producidos en el fondo de la fisura por la reducción del protón, disociación de hidrógeno, etc.)

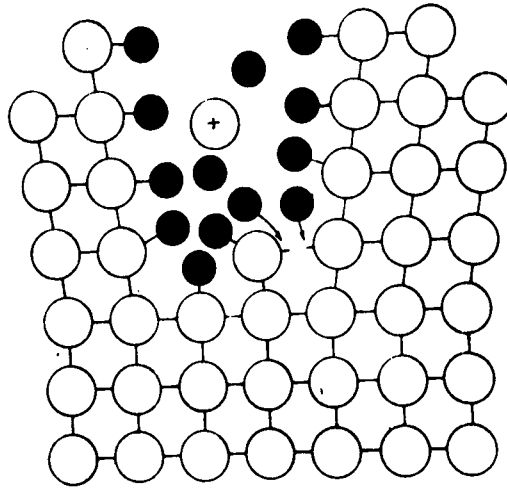


Fig. 4 Modelo de adsorción en la punta de la fisura. Mecanismos de adsorción. (Ref. 10)

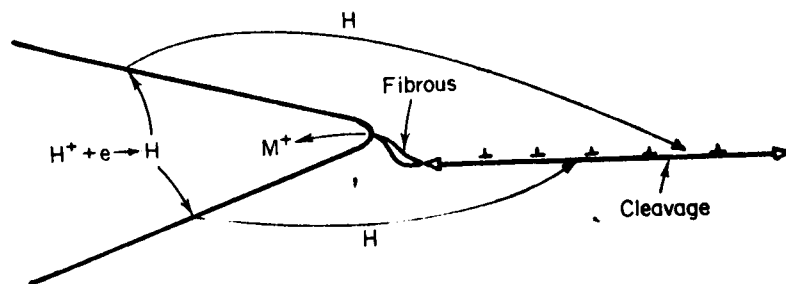


Fig. 5 Modelo de adsorción de hidrógeno. Mecanismos de adsorción.



a causa de la gran movilidad de este átomo. El proceso de propagación se puede ver como un ciclo discontinuo de producción de átomos de hidrógeno adsorbidos en el fondo de la fisura, de difusión superficial y de adsorción y difusión en el metal hacia una región en frente del fondo de la fisura, donde se produce una ruptura mecánica frágil cuando el contenido de hidrógeno alcanza un valor crítico  $C^*$  sobre un volumen crítico  $d^*$  (20,21).

c. Mecanismos con caminos activos generados por tensión: Se han propuesto numerosas teorías de propagación de fisuras por disolución en el fondo de la fisura y por acción de la tensión y la deformación en esa región.

Hoan y Hines (22-24) han estudiado la corrosión bajo tensión transgranular de un acero inoxidable austenítico tipo 18-8 en soluciones de cloruros de magnesio a alta temperatura. Sugirieron que la fisura se propaga por la disolución selectiva del metal altamente tensionado en la punta de la misma, manteniéndose inactivas las paredes de la fisura. Hoar y West (25) sugirieron que no hay bases para suponer que el metal tensionado o deformado se disuelve (por sí mismo) anódicamente con mayor facilidad, mientras que durante la acción de deformación bajo tensión sí es posible que el metal se disuelva más rápidamente. Mediciones de la extensión de alambres realizadas durante la fisuración sugirieron que la velocidad de deformación en la punta de la

fisura en movimiento era del orden de 10 a 100%  $s^{-1}$ . Al traccionar alambres a esa velocidad se encontrarían corrientes del orden de  $1 A/cm^2$  que darían cuenta de las velocidades de propagación observadas experimentalmente mediante una transformación faradaica. Si bien este modelo ya ha sido dejado de lado en la literatura dio lugar a un gran avance en el entendimiento del fenómeno.

Anterior a este modelo fue el de Logan (26) quien, basado en estudios en aleaciones de aluminio, latones, aleaciones de magnesio y aceros inoxidable, concluyó que a tensiones suficientemente elevadas, tales que produzcan la ruptura de la película protectora en los metales, la corrosión bajo tensión ocurre en un medio corrosivo por la acción electrofítica entre las áreas sin película protectora (anódica) y con película protectora (catódica). El proceso sigue en forma continua o discontinua hasta la falla total, dependiendo de que el ajuste posterior de las tensiones permita o no la formación de la película protectora.

Esta teoría de ruptura de la película protectora fue dejada de lado por un tiempo y retomada y modificada por una gran cantidad de autores que tuvieron en cuenta el hecho de que para que una fisura avance y sea estrecha es necesario que las paredes de la misma estén protegidas por una película. Entre estas teorías podemos citar la de disolución anódica y deslizamiento de Staehle (27) introducida

por el autor para aleaciones de Fe-Cr-Ni. El proceso esencial en este modelo se puede observar en la figura 6, donde una superficie que no se disuelve (porque está cubierta por una película o enriquecida en el componente más noble) es rota por dislocaciones que emergen, produciéndose entonces un transitorio local de disolución. La propagación de la fisura corresponde en este caso a una serie de estos eventos, como se puede observar en la figura 7. Las consideraciones esenciales de este modelo son:

- Ruptura de la película superficial por el movimiento de dislocaciones con un vector de Burgers que no esté en el plano de la superficie.
- Amplitud del transitorio de disolución (Fig. 6)
- Velocidad de decaimiento del transitorio de disolución (velocidad de repasivación) (Fig. 6)

Las alternativas del modelo de disolución de la figura 6 están ilustradas en la Fig. 8.

Otras teorías que involucran la ruptura de la película protectora son las llamadas teorías de "película frágil" (brittle film). La primera fue propuesta por Forty en 1963 (28) para latones en soluciones amoniacaes en condiciones en las cuales se obtenía una película oscura, gruesa y frágil (tarnish film), contra la cual se apilan las dislocaciones concentrando de este modo tensiones que la fisurarán. Se expone así el metal desnudo a la solución y por lo

tanto se formará allí una nueva película. Esta zona se fisurará por la tensión concentrada de otro apilamiento de dislocaciones, permitiendo una nueva acción química y la propagación de la fisura. Este mecanismo fue posteriormente desarrollado por McEvil y Bond (29). De acuerdo a este modelo la fisuración es esencialmente discontinua siendo los rasgos principales el crecimiento del óxido dentro del metal, una fisuración confinada a esta capa frágil y la detención rápida de la fisura por deformación plástica cuando entra al sustrato dúctil. Este mecanismo modificado para incluir el efecto de la penetración intergranular fue propuesto por Pugh (30) y se ilustra esquemáticamente en la figura 9. Pugh agrega a este modelo la observación de que la naturaleza discontinua del proceso de fisuración produce una superficie estriada (Fig. 9g).

En estos modelos las películas superficiales no están restringidas a un óxido sino que pueden ser mezclas de óxidos o sales (31) o capas enriquecidas en el metal más noble por dealado (32). Estas teorías se basan en la observación de una gran susceptibilidad a la corrosión bajo tensión del acero dulce (mild steel) en condiciones de potencial y pH en las cuales la presencia de una película es termodinámicamente posible; si se rompe dicha película la disolución de la superficie desnuda también es termodinámicamente factible. Además las velocidades de propagación de fisuras de varias aleaciones tienen una relación directa

252

R. W. STAEHLE



Fig. 6 Gráfico esquemático que ilustra la relación entre el transitorio de corriente y la cantidad de material disuelto si se produce la aparición de un escalón de deslizamiento. Modelo de disolución anódica de Staehle. (Ref. 27)

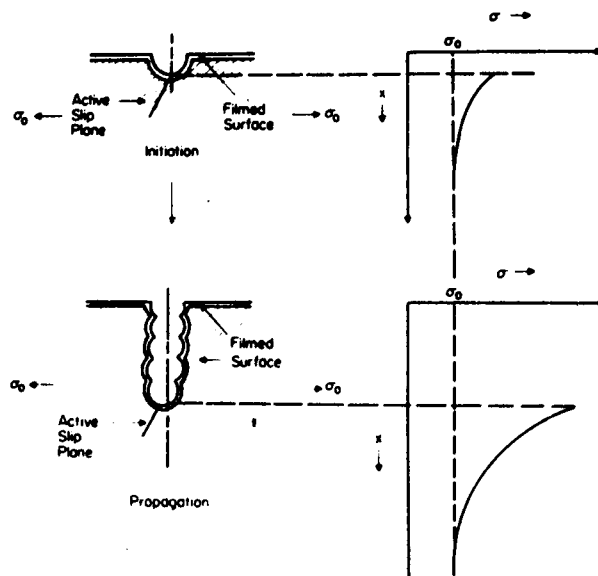


Fig. 7 Aspectos esquemáticos de la propagación de fisuras por eventos sucesivos de aparición de escalones de deslizamiento y de disolución. Modelo de disolución anódica de Staehle. (Ref. 27)



256

R. W. STAHLI

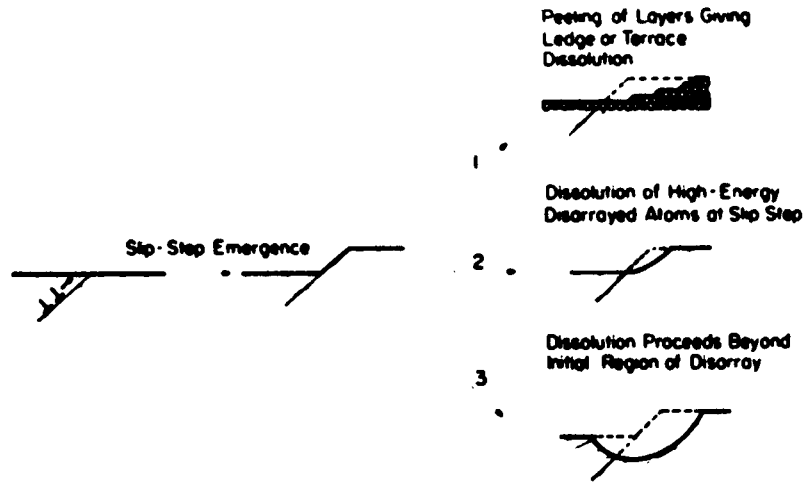


Fig. 8 Diagrama esquemático que ilustra procesos alternativos para la disolución metálica después de la aparición de un escalón de deslizamiento. Modelo de disolución anódica de Staehle. (Ref. 27)

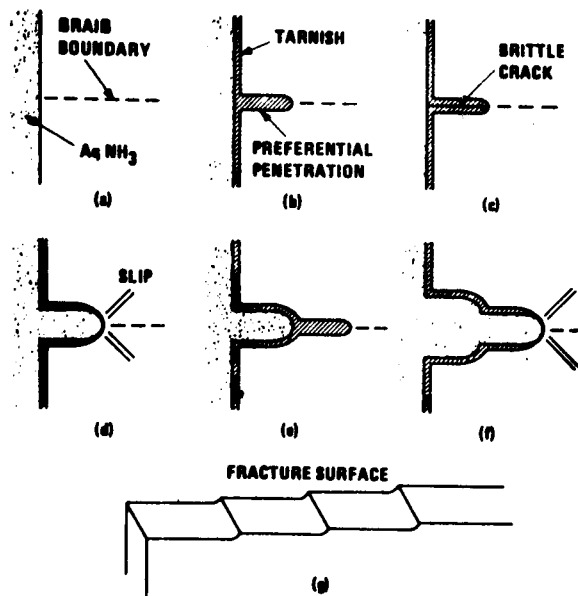


Fig. 9 Ilustración esquemática del mecanismo de ruptura de película superficial. (Ref. 30)



con las velocidades de disolución observadas bajo condiciones mecánicas y químicas similares a las esperadas en el fondo de la fisura (33) (Fig. 10).

De entre los distintos modelos de corrosión bajo tensión que incluyen la disolución anódica y la ruptura de una película protectora, el de Scully (34-41) es uno de los más desarrollados. Este modelo se basa en un criterio de carga constante. En la figura 11 se observa un diagrama esquemático del avance de la fisura. La fractura de la película protectora debida a un escalón de deslizamiento es la etapa crucial del modelo y antes que la repasivación (reforma de la película protectora) ocurra tiene que existir una cierta cantidad de corrosión, la cual estará determinada por la carga que pasa en el tiempo que transcurre entre la ruptura de la película y su reparación total. Esta reparación total está indicada por la caída de la corriente a un valor bajo y constante. La hipótesis propuesta por Scully sugiere que sólo va a ocurrir un incremento en el tamaño de la fisura cuando circule una determinada cantidad mínima de carga ( $Q_{min}$ ). Si la repasivación total ocurre antes de que esta carga haya pasado la fisuración se detiene. El tiempo en el cual tiene que pasar  $Q_{min}$  está relacionado con la separación entre planos de deslizamiento en la aleación. Mientras mayor sea la velocidad de propagación de la fisura y menor la separación entre planos de deslizamiento, más corto será el intervalo de tiempo entre dos eventos de des-

lizamiento en el fondo de la fisura. Además, la fisuración no ocurrirá si la velocidad de deformación por termofluencia  $\dot{\epsilon}$  (creep strain-rate) disminuye a un valor tal que la repasivación sea posible; esto significa el retorno de la corriente a valores similares a los que existían antes de la fisuración. El valor de velocidad de deformación por termofluencia para el cual esto ocurre,  $\dot{\epsilon}_r$ , depende posiblemente de la composición del medio ambiente, siendo éste el factor metalúrgico que determina  $K_{ISCC}$  (intensidad de tensión en el fondo de la fisura por debajo del cual no hay corrosión bajo tensión) o cualquier otra forma de tensión umbral. Este modelo está representado esquemáticamente en las figuras 12 y 13.

Vermilyea (42) presentó un modelo de fisuración llamado modelo de ruptura de película que luego perfeccionó haciendo un análisis detallado de las tensiones y deformaciones en el fondo de la fisura mediante el uso de varios modelos de mecánica de fractura (43). La Fig. 14 muestra esquemáticamente los elementos involucrados en el mecanismo:

- A tiempo cero se rompe la película
- La corrosión ocurre en un tiempo  $t_L$ , avanzando la fisura una distancia  $L$
- Como resultado de la extracción de material por corrosión alrededor del fondo de la fisura inicial el material alrededor del nuevo fondo de la fisu-

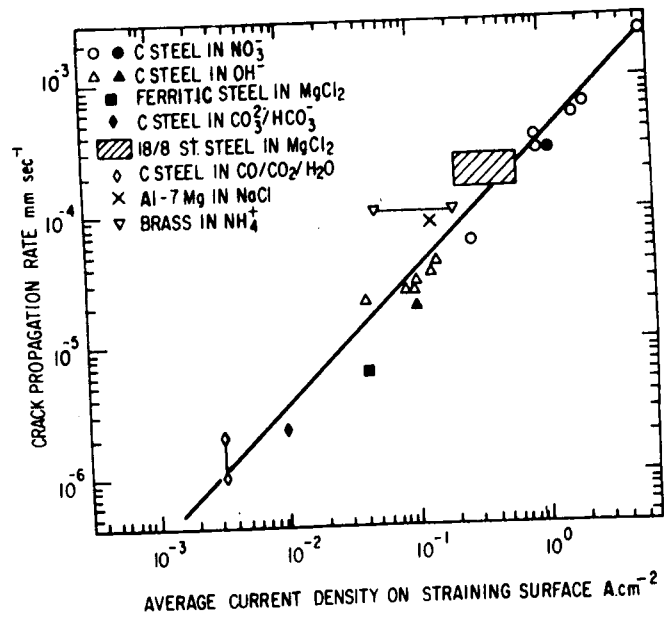


Fig. 10 Relación entre la velocidad promedio de propagación de fisuras y la cinética de oxidación en una superficie en deformación para varios sistemas aleación dúctil - medio acuoso. (Ref. 4)



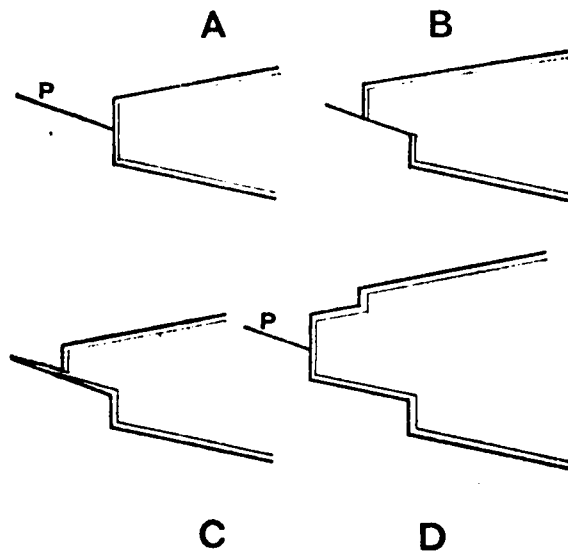


Fig. 11 Diagrama esquemático de la secuencia que ocurre en el fondo de una fisura que se propaga según el modelo de disolución anódica de Scully. (Ref. 41)

- A: Punta de la fisura. Superficie cubierta por una película protectora. P es un plano de deslizamiento.
- B: Se produce un escalón de deslizamiento y se crea superficie nueva sin película protectora.
- C: Se corroe la superficie nueva mientras se repasivan los bordes externos. El ataque no ocurre necesariamente a lo largo del plano de deslizamiento.
- D: Se produce la repasivación y el esquema se repite.



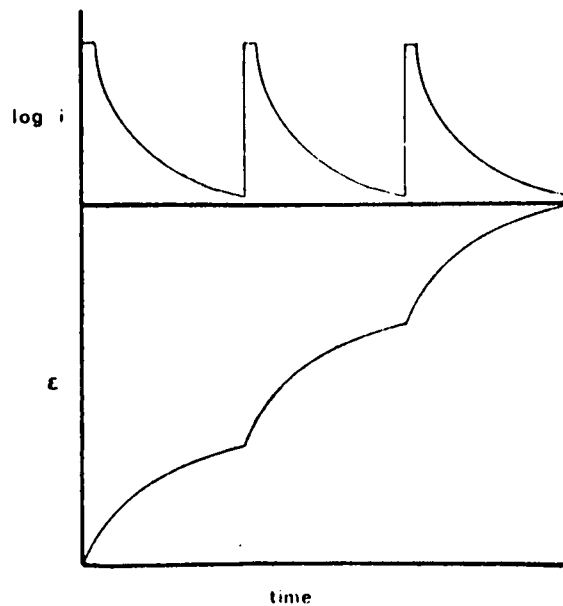


Fig. 12: Gráfico esquemático del efecto de la repetición de transitorios de deformación en el fondo de la fisura que se propaga, sobre los transitorios de corriente en condiciones de velocidad de extensión constante. La misma carga fluye en cada incremento induciendo así al siguiente. (Ref. 41)

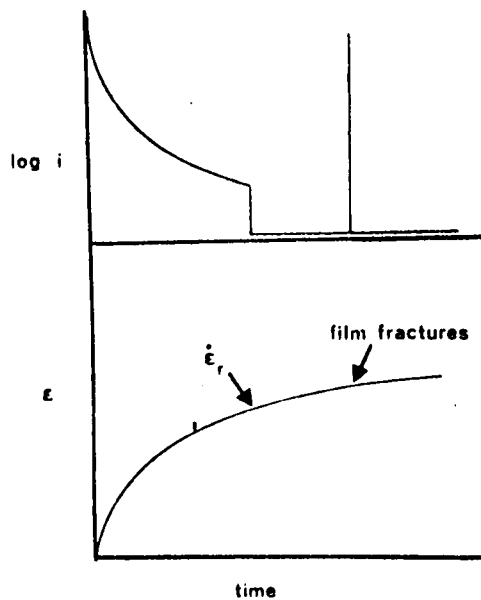


Fig. 13: Gráfico esquemático que muestra que la fisura se detiene pues la velocidad de deformación en el fondo de la fisura ha disminuido hasta  $\dot{\epsilon}_r$  antes de pasar a  $Q_{min}$ . Subsecuente mente tiene lugar un pequeño transitorio que agrega muy poca carga ya que ocurre cuando la solución en el fondo de la fisura ha cambiado y deja de ser corrosiva. (Ref. 41)



ra experimenta un transitorio de deformación, como se observa en la Fig. 15.

- A tiempo  $t_c$  se ha alcanzado la deformación crítica  $\epsilon_c$ , necesaria para la ruptura de la nueva película formada.
- El ciclo se repite (Fig. 16). La velocidad de propagación de la fisura está dada por  $v = L/t_c$

Valores típicos para los parámetros pueden estar en los rangos

$$L = 10^{-7} - 10^{-3} \text{ cm} \quad ; \quad t_L = 10^{-3} - 1 \text{ s}$$
$$\epsilon_c = 10^{-3} \quad \text{y} \quad t_c = 10^{-2} - 10^4 \text{ s}$$

Este modelo puede ser caratulado como un modelo de tiempo constante en similitud con el modelo de carga constante de Scully.

El criterio de tiempo constante de Vermilyea se basa entonces en el argumento de que el tiempo periódico para la ruptura del óxido estará determinado por el tiempo necesario para el cambio en la deformación de fractura del óxido ( $\epsilon_c$ ). Mientras que en el criterio de carga constante de Scully la periodicidad de ruptura del óxido es el tiempo que necesita la punta de la fisura para avanzar una cierta distancia crítica relacionada con la separación entre dos planos de deslizamiento sucesivos.

Obviamente, estos dos criterios están estrechamente relacionados pero la relación definitiva no está aún aclarada debido a la falta de conocimiento cuantitativo de la cinética de dislocaciones en el fondo de la fisura (44).

Beck (45) propuso un modelo de propagación de fisuras por disolución anódica para titanio al cual llamó "cuchillo electroquímico" (electrochemical knife). Se basa en que debido a las altas densidades de corriente existentes en el fondo de la fisura se forman películas de sales metálicas. Se han realizado cálculos que muestran que la formación y crecimiento de una película salina en la región de la punta de la fisura daría lugar a una caída rápida de la densidad de corriente alrededor de esta punta, lo cual la mantendría aguda (Fig. 17).

Recientemente Newman (46) propuso un modelo de fisuración transgranular inicialmente basado en la fisuración de latones en medios amoniacales. Anteriormente a este trabajo se suponía que la fisuración transgranular de los latones se debía a una disolución selectiva de Zn (dealeado) y que estaba controlada por algún proceso de disolución continua (47,48). Esta interpretación se mantuvo a pesar de la apariencia de clivaje que presentaban las superficies de fractura al ser examinadas por microscopía electrónica de barrido. Trabajos recientes de Pugh y col. (49,50) mostraron que la fisuración transgranular de latones en soluciones

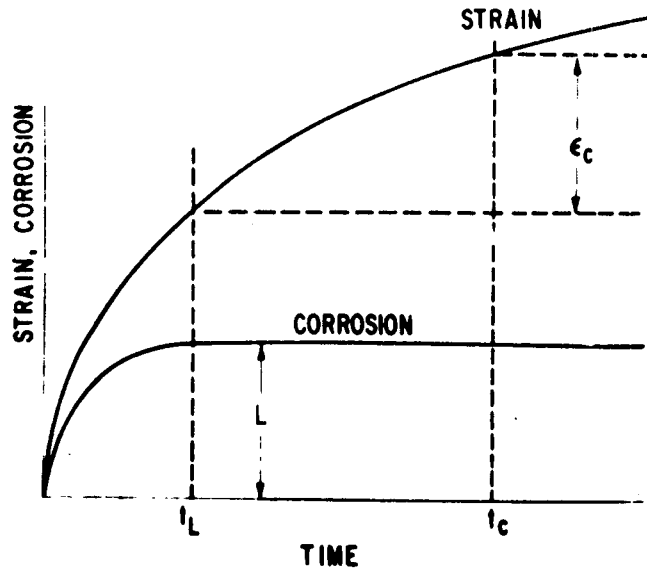


Fig. 14: Deformación y corrosión en el fondo de la fisura en función del tiempo transcurrido después de la ruptura de la película. La corrosión ocurre hasta un tiempo  $t_L$  y la fisura avanza una distancia  $L$ . Al tiempo  $t_c$  se alcanza la deformación crítica para la ruptura de la nueva película. (Ref. 43)

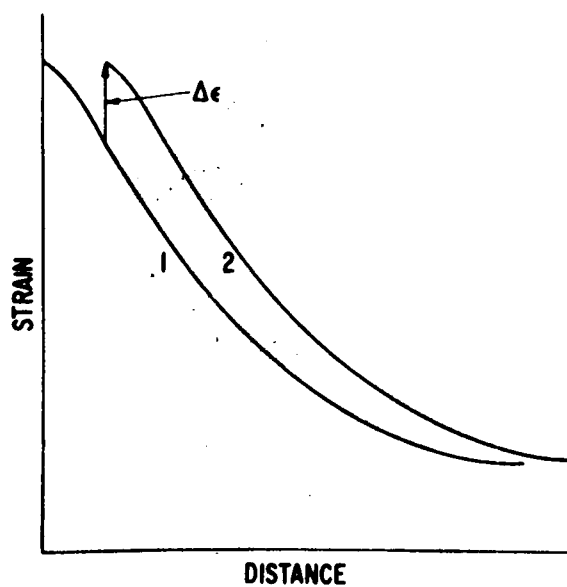


Fig. 15: Relación del incremento de deformación  $\Delta\epsilon$  con las curvas de deformación - distancia en el fondo de la fisura. (Ref. 43)



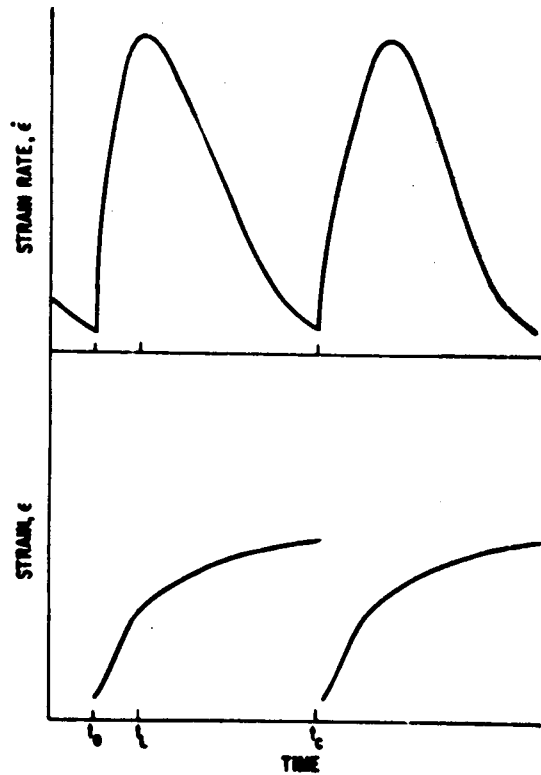


Fig. 16: Variaciones de la deformación y la velocidad de deformación en el fondo de la fisura durante la propagación de la misma. Repetición del ciclo mostrado en la Fig. 14. (Ref. 42)



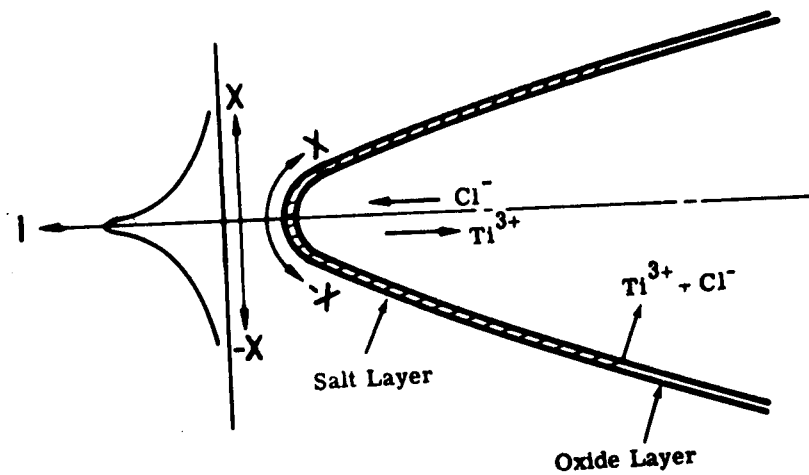


Fig. 17: El cuchillo electroquímico en la punta de la fisura. (Ref. 45)

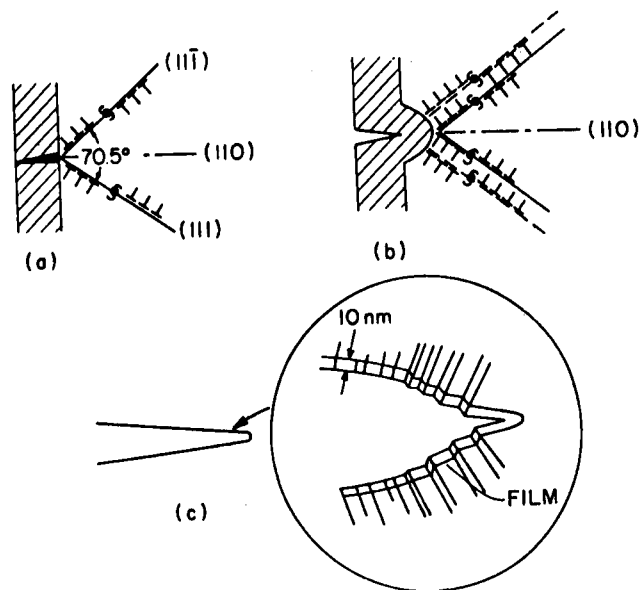


Fig. 18: a) Geometría de la nucleación de fisuras que muestra la intersección de los planos 111 .  
b) La fisura cubierta por una película después de la nucleación a partir de una superficie plana.  
c) Apariencia de la fisura después de varios eventos de microclivaje. La punta de la fisura es aguda si se la observa en escala microscópica. (Ref. 46)



amoniacaes estaba acompañada por eventos acústicos discretos que coincidían con movimientos repentinos del frente de propagación de la fisura. Según el modelo de Newman la fisuración frágil se nuclea en una capa delgada formada por la disolución selectiva del metal menos noble (dealeado) y la fisura se propaga dentro de la aleación no dealeada. En la Fig. 18 se puede observar esquemáticamente el modelo mencionado.

Estos modelos de disolución anódica presentados muestran la importancia de la velocidad de repasivación en cuanto a la susceptibilidad a la corrosión bajo tensión. En algunos la velocidad de repasivación es la etapa limitante y en otros no, pero en todos ellos la velocidad de repasivación determina, según su magnitud, la posibilidad de que una fisura se propague o no. La cantidad de trabajos publicados que invocan la velocidad de repasivación como criterio necesario y suficiente para la existencia de fisuración es abrumadora (4, 22, 27, 34, 35, 37, 45, 51-63).

Se puede resumir el rol de la repasivación, invocado por tantos autores, de la siguiente manera:

- Si la repasivación es muy rápida la fisuración se detendrá cualquiera sea el mecanismo actuante.
- Si la repasivación es muy lenta se producirá un ataque generalizado en toda la superficie, impidiendo la formación de fisuras agudas.

- Sólo a una velocidad de repasivación intermedia (no determinada) es posible mantener la propagación de fisuras, sea o no la velocidad de repasivación la etapa limitante de la velocidad de propagación de las fisuras.

Se puede decir entonces que la fisuración es debida a una velocidad de repasivación "inadecuada", ayudada por las tensiones existentes en el material (aplicadas o residuales).

En los mecanismos con caminos activos preexistentes (fisuración intergranular) no se puede invocar de una manera clara la repasivación como criterio de susceptibilidad a la corrosión bajo tensión, pero se podría analizar esta relación tomando al material del borde de grano como una aleación distinta y aplicando los mecanismos de disolución anódica (4).

En cuanto a los mecanismos que incluyen la adsorción de iones, principalmente la fragilización por hidrógeno, el panorama es un poco más claro con respecto a la repasivación. Un examen de los pasos determinantes de la velocidad de fisuración para los modelos de disolución anódica y fragilización por hidrógeno indica que hay muchos pasos comunes entre ellos pues son finalmente mecanismos controlados electroquímicamente (4) (Fig. 19). Por ejemplo, para

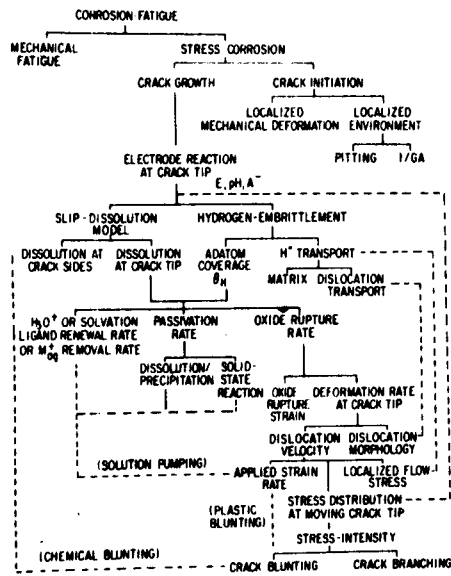


Fig. 19: Caminos de interacción sugeridos entre los modos y mecanismos de corrosión bajo tensión. Las líneas sólidas indican interacciones primarias y las líneas punteadas indican interacciones secundarias. (Ref. 4)

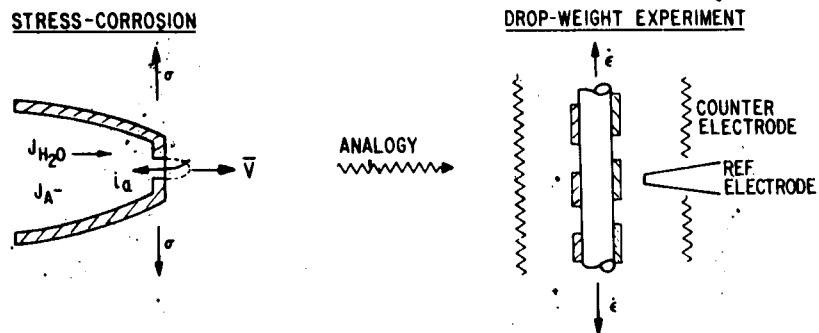


Fig. 20: Analogía entre los parámetros de importancia en el modelo de disolución anódica y aquellos medidos con las técnicas de tracción. (Ref. 4)



una dada condición de pH, potencial y contenido de iones en el fondo de la fisura, ambos mecanismos dependerán de las velocidades de repasivación y velocidades de ruptura de óxido, ya que estos factores afectarán a la carga pasada por unidad de tiempo en los modelos de disolución anódica y al cubrimiento de adátomos de hidrógeno y la subsiguiente velocidad de permeación en el modelo de fragilización por hidrógeno.

En los mecanismos para los cuales la velocidad de repasivación no es la etapa limitante esta velocidad tiene que ser "inadecuada" para que se propague la fisura, aunque la carga circulada puede no tener relación cuantitativa con la velocidad de propagación de las fisuras.

En este trabajo se estudian sistemas que presentan corrosión bajo tensión transgranular y en los cuales se supone que el mecanismo de fisuración es alguno de los involucrados en el grupo de disolución anódica (64, 65).

### I.1.3 Medidas de la velocidad de repasivación

Una manera de constatar la validez de los postulados de la velocidad de repasivación consiste en la determinación experimental de la misma en distintos sistemas con comportamientos diferentes en corrosión bajo tensión. De este modo se pueden comparar los resultados y encontrar las

diferencias existentes en la velocidad de repasivación entre sistemas que sufren corrosión bajo tensión y sistemas no susceptibles a este fenómeno.

Una de las formas más sencillas de determinar la velocidad de repasivación es a través de mediciones electroquímicas, en función del tiempo, de la corriente que circula al aplicar un potencial controlado a una probeta a la cual se le ha extraído total o parcialmente la película superficial preexistente. La velocidad de variación de la corriente con el tiempo da una idea de la velocidad de repasivación si se considera que la corriente que circula es debida exclusivamente a la formación de una nueva película (repasivación) en los lugares donde ésta ha sido extraída. Esto es válido para sistemas simples, pero se debe tener en cuenta que existen otras contribuciones a la corriente medida para poder minimizarlas. La formación de películas superficiales ( $i_{ox}$ ) tiene lugar simultáneamente con disolución ( $i_{cor}$ ), evolución de oxígeno ( $i_{O_2}$ ) y oxidación de los componentes del electrolito ( $i_x$ ) (66).

$$i = i_{ox} + i_{O_2} + i_{cor} + i_x$$

Si se trabaja a potenciales alejados del potencial termodinámico de evolución de oxígeno con soluciones cuyos componentes no se oxidan dentro del rango de potencial estudiado y en sistemas donde se sabe que hay formación de películas

protectoras se puede suponer que

$$i = i_{ox}$$

Si además se trabaja a potenciales suficientemente anódicos con respecto al potencial de corrosión de la aleación esta corriente anódica se transforma en la corriente total medida experimentalmente pues la contribución catódica es despreciable.

El problema consiste ahora en elegir una técnica adecuada para el tipo de medición que se desea realizar. En la literatura hay una gran variedad de técnicas (mecánicas, químicas) que se utilizan para remover películas superficiales y dejar en contacto al metal desnudo con la solución electrolítica.

Dentro de las técnicas químicas (electroquímicas) está la de reducir la película superficial de la probeta imponiéndole un potencial catódico (limpieza catódica) y luego un escalón de potencial que lleva la probeta al potencial anódico en el cual se desea hacer el estudio de repasivación. Esta técnica de saltos potencioestáticos fue utilizada para el estudio de la cinética de formación de películas de óxidos pasivos sobre películas delgadas de Fe-Cr (67). El inconveniente que presenta esta técnica es que son pocos los casos en los cuales es posible reducir la película super

ficial por limpieza catódica pues la reacción está muy desfavorecida cinéticamente. De esta manera, no hay seguridad de partir de una superficie limpia (sin película superficial).

Entre las técnicas mecánicas las de raspado son tal vez las más ampliamente utilizadas en la literatura. Consisten en raspar con una punta dura (diamante, zafiro) la superficie metálica eliminando así la película superficial. El área raspada resulta fácilmente medible en el microscopio óptico. El problema que presentan estas técnicas es la gran deformación de la superficie, lo cual no se espera en el fondo de la fisura. Dentro de esta técnica hay muchas variantes en cuanto a la forma de raspado. Se ha utilizado un sistema de resorte que mueve rápidamente una punta de diamante que raspa la superficie de la probeta para el estudio de la repasivación de aceros inoxidables austeníticos en medios de cloruros y sulfatos (68, 69) y para aceros 18Cr-10Ni con y sin agregado de molibdeno en soluciones de  $MgCl_2$  y con el agregado de inhibidores (70). El método de raspado manual con lápiz de punta de diamante se utilizó en acero inoxidable AISI 304 en soluciones de ácidos sulfúrico y clorhídrico (71, 72) y en aleaciones Fe-Cr y Fe-Cr-Mo en ácido clorhídrico (73, 74). Otra técnica de raspado es la de electrodo rotatorio utilizada en los siguientes sistemas: aceros inoxidables 304L en soluciones a distintos pH (75, 78); latones alfa 70/30 en soluciones áci-

das y neutras (79); hierro en soluciones acuosas de pH 0-14 (80,81); plata en soluciones alcalinas (82); aleaciones de aluminio-magnesio en soluciones de cloruros y sulfatos (83, 84); titanio en soluciones de ácido clorhídrico (85); electrodos de cadmio en soluciones acuosas (86, 87); níquel y aleaciones níquel-cobre (88, 89).

Otra técnica utilizada para romper la película de óxido es la de pulido con papel de carburo de silicio grado 600 montado en un soporte giratorio que se apoya sobre la probeta. Esta técnica presenta los mismos inconvenientes que la anterior. Se aplicó en hierro en soluciones con cloruros y molibdatos (90).

Una técnica muy ambiciosa es la de "triboelipsometría", basada en un pulido de la superficie igual al usado en la técnica anterior pero midiendo además el crecimiento de la película, es decir su espesor, por medio de la elipsometría. Esta técnica permite medir la corriente de formación de la película sin tener que suponer que la corriente de disolución es despreciable como en los otros casos. A pesar de ello se dejó de utilizar pues existe el inconveniente de que las medidas ópticas son hechas sobre un área muy grande ( $1 \text{ cm}^2$ ) que incluye variaciones microestructurales (bordes de grano, textura, etc.) por lo que las lecturas de espesor dan, en el mejor de los casos, un espesor promedio siempre y cuando no haya picaduras, ataque inter-

granular, etc. (91). La triboelipsometría fue desarrollada por Ambrose y Kruger y se realizaron medidas en acero dulce, acero inoxidable AISI 304 y Ti8Al-1Mo-1V (58, 59, 92).

Buhl (93) utilizó la técnica de debastado (planning) a alta velocidad para una aleación de TiAl6V4 en soluciones acuosas de halogenuros de sodio. Esta técnica presenta el mismo inconveniente que las de raspado.

Beck (45, 94-96) desarrolló una técnica de fractura rápida de probetas pero mediante este dispositivo no se pueden utilizar aleaciones o metales dúctiles sino polvo sinterizado de las mismas pues es más frágil. Los sistemas estudiados por esta técnica fueron: aleaciones de titanio en cloruro de potasio, titanio en ácido clorhídrico y cloruro de potasio, aluminio en sulfato de sodio y circonio en ácido clorhídrico.

Por último, se analizará la técnica que consiste en la tracción rápida de electrodos de alambre. Al ser traccionado el alambre rompe su película superficial en zonas localizadas distribuidas en toda su superficie. Esta técnica tiene el inconveniente de necesitar un modelo teórico para calcular el área descubierta durante la tracción, con el error que ello trae aparejado. Sin embargo, ha sido escogida en este trabajo pues las condiciones metalúrgicas del electrodo activamente tensionado se aproximan más a las

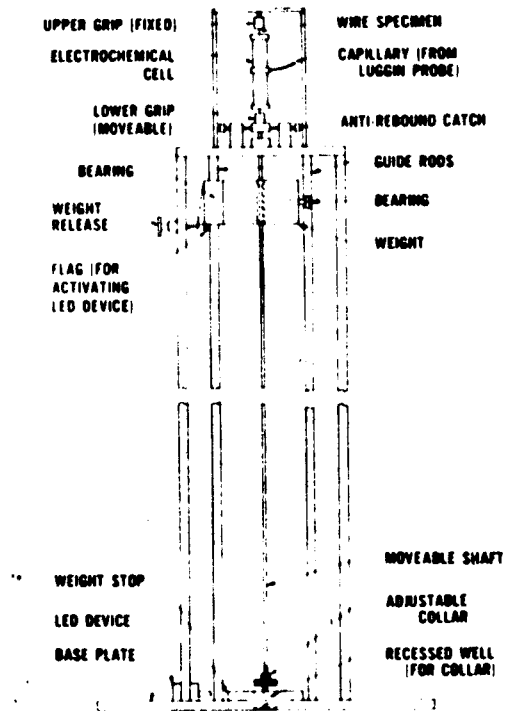


Fig. 21: Diagrama esquemático de la máquina de caída de peso usada para el estudio de la cinética de repasivación. (Ref. 97)

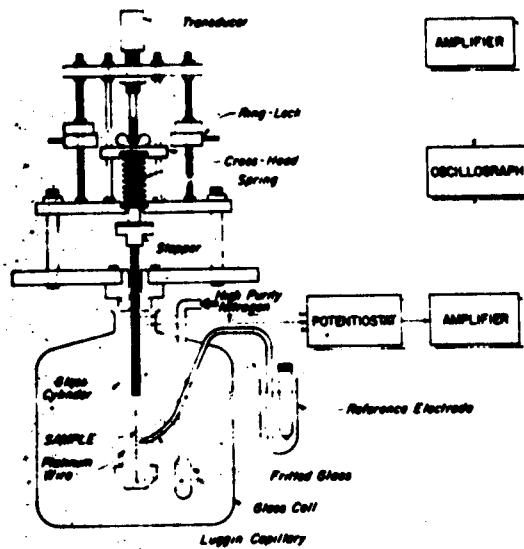


Fig. 22: Diagrama esquemático de la máquina de tracción por resorte usada para el estudio de la cinética de repasivación. (Ref. 98)



condiciones existentes en el fondo de la fisura que en los métodos que involucran electrodos sin tensión (4)(Fig. 20). Esta técnica fue desarrollada por Vermilyea (97) para el estudio de hierro en soluciones cáusticas utilizando una máquina que traccionaba un alambre mediante la caída libre de una pesa (Fig. 21). Este mismo aparato se usó para el estudio de acero inoxidable AISI 304 sensitizado en soluciones de sulfato de sodio a alta temperatura (4, 44). En este trabajo se utilizó específicamente el método desarrollado por Staehle de tracción rápida de alambres mediante la liberación de un resorte comprimido (Fig. 22) para el estudio de aleaciones en base hierro en soluciones acuosas (98). La máquina de tracción utilizada se basa en el mismo principio que la de Staehle pero su diseño tiene diferencias significativas (Ver Capítulo II).

En esta recopilación de trabajos la característica común es la ruptura de la película para seguir la variación de la corriente con el tiempo. Para poder interpretar lo que sucede en la superficie una vez rota la película es necesario conocer las leyes corriente-tiempo que rigen la formación de películas anódicas. Con este fin se hace en la sección siguiente una breve reseña sobre lo que se conoce hasta la fecha sobre la formación de películas anódicas y fundamentalmente sobre las relaciones corriente-tiempo de sus mecanismos de formación. Del análisis de los resultados a través de esta óptica se tratará de llegar a conclusiones generales.

## I.2 Formación de películas anódicas

En esta sección del Capítulo I se da una reseña sobre los principales mecanismos de formación de películas anódicas. Además de las películas convencionales como óxidos y sales se consideran también las capas de aleadas (disolución preferencial del componente menos noble) como películas anódicas. El objetivo es encontrar las leyes corriente-tiempo que rigen la formación de estas películas anódicas que servirán como instrumento para interpretar los resultados experimentales de este trabajo. Como un anexo a esta sección se discute la cinética de crecimiento de picaduras.

Todas las leyes corriente-tiempo ( $i-t$ ) que se obtienen con mucha frecuencia al aplicar un potencial a un metal desnudo en una solución electrolítica aparecen finalmente en una tabla que resume todo lo tratado en esta sección.

Las leyes de corriente deducidas de los mecanismos aquí expuestos sobre formación de películas anódicas se basan en la suposición de que la única reacción anódica existente es la formación de las películas.

### I.2.1. Nucleación y crecimiento

La nucleación y el crecimiento de metales han sido descritos por varios autores (99, 100) y los mismos mode

los han sido aplicados a películas de óxido anódicas (101-106), aunque existen grandes diferencias entre estos sistemas. La electrocristalización de metales está controlada completamente por la difusión de iones metálicos a la superficie y la posterior reacción de transferencia en la interfase. La formación de películas de óxido anódicas por pasivación o por deposición desde el electrolito requieren la transferencia de iones metálicos y oxhidrilos y en algunos casos de electrones y depende de las propiedades del estado sólido de la película de óxido (conductividades iónicas y electrónicas, distribución de potencial). A menudo la formación de óxidos comienza con la quimisorción de iones oxhidrilo (104, 105, 107, 108) produciéndose luego la transferencia de iones metálicos desde la solución (capas depositadas) o reacciones de intercambio con los iones metálicos en la superficie (películas pasivas) y se forman las primeras moléculas de óxido. Las reacciones que siguen a estas primeras etapas formarán monocapas, multicapas homogéneas o islas gruesas de óxido (hidróxido, sal, etc.) dependiendo de la relación entre el crecimiento lateral y el crecimiento normal a la superficie (66).

Para todos los sistemas de óxidos existe una influencia de la caída de potencial dentro del mismo. En general, esta caída de potencial o campo eléctrico creado será mayor en la interfase metal/solución, y la formación de óxido será más rápida siempre en la superficie metálica lim

pia. Mientras mayor sea el sobrepotencial más homogénea será la película. Por otro lado, la formación de islas (centros) estará favorecida por un trabajo de nucleación elevado, es decir, por una gran energía superficial del óxido. Por lo tanto, los efectos de nucleación pueden ser detectados sólo si las películas de óxido son depositadas con un sobrepotencial muy bajo pero con un gran sobrepotencial de formación de núcleos. Además, el óxido debe ser conductor para favorecer el crecimiento normal a la superficie. Con todos los demás sistemas la influencia del potencial en la superficie libre de óxido es tan marcada que la nucleación no puede ser observada; esto significa que es imposible distinguir el crecimiento lateral de los núcleos de la formación de nuevos núcleos en la superficie. De esta manera se completa la monocapa en períodos muy cortos de tiempo y se forman películas de óxido homogéneas. En las secciones siguientes se describirá el comportamiento de algunos sistemas en los cuales no se observa el fenómeno de nucleación y crecimiento de núcleos.

Los diferentes mecanismos de crecimiento de óxidos se correlacionan con la caída de potencial en la interfase (Fig. 23). Existen cuatro casos típicos para la caída de potencial en el óxido: óxidos conductores (Fig. 23a), óxidos aislantes (Fig. 23b), óxidos semiconductores (Fig. 23d) y películas sandwich con una capa exterior conductora iónica (Fig. 23c). El caso de formación de centros, donde

J. W. SCHULTZE, M. M. LOHRENGEL AND D. ROSS

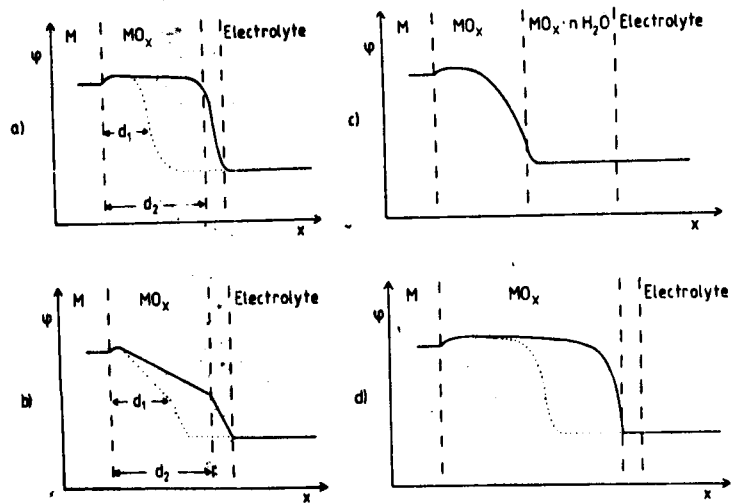


Fig. 23: Representación esquemática del potencial eléctrico  $\psi$  en la interfase metal/óxido/electrolito para dos valores de espesor de película  $d_1$  y  $d_2 = 2d_1$ . (a) Óxido conductor (Au/NiOOH), (b) óxido aislante (Hf/HfO<sub>2</sub>), (c) película interna semiconductor y película externa conductora iónica (FeOOH), y (d) película semiconductor (Fe/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Ti/TiO<sub>2</sub>). (Ref. 66)



se puede observar el fenómeno de nucleación y crecimiento, corresponde a óxidos conductores (Fig. 23a). Los óxidos aislantes dan lugar a películas homogéneas (Fig. 23b) al igual que los óxidos sandwich en general (Fig. 23d). En el caso de los óxidos semiconductores el tipo de crecimiento favorecido dependerá de las características del semiconductor (Fig. 23c).

Según Vermilyea (109) si los iones del metal no pueden pasar a la solución el crecimiento puede ocurrir en los bordes de cada núcleo por iones que migran desde el metal hacia la película en crecimiento; también la superficie externa puede crecer por transporte electrolítico a través de la película. Este último proceso generalmente es lento en sólidos a temperatura ambiente, haciéndose aún más lento al aumentar el espesor. Por lo tanto, cuando los iones metálicos no pueden pasar a la solución los núcleos crecerán como plateletas de una o dos moléculas de espesor. Si los iones metálicos pueden pasar a la solución se pueden esperar dos tipos de comportamiento. Si el electrodo está limpio y es un buen catalizador los núcleos crecerán lateralmente con una monocapa de espesor a un potencial menor en el cual la segunda monocapa es estable. El comportamiento más común es el crecimiento de los núcleos hasta espesores considerables a causa del transporte rápido a través de la solución. Hay muchas razones por las cuales los núcleos pueden crecer en espesor antes de cubrir toda la superficie:

Si la nucleación es el resultado de la contaminación del electrodo la superficie limpia recién formada será un sitio más favorable para la deposición que los bordes del núcleo en contacto con la superficie metálica sucia. En este caso los bordes del núcleo no crecerán hasta que éste llegue a un tamaño crítico. Lo mismo sucede si el metal no es un buen catalizador para la nucleación. Cuando un núcleo ha crecido hasta tener el mismo tamaño en las tres dimensiones, se espera que se esparza sobre la superficie como una plateleta. Los resultados experimentales indican que las películas que crecen directamente sobre un metal lo hacen en forma de plateletas, mientras que las películas que se forman por transformación de otras crecen en tres dimensiones (101). A mayores sobrepotenciales el espesor de la película en crecimiento es menor, presumiblemente a causa de la competencia de más núcleos para los iones metálicos.

Se considerarán en esta sección la nucleación y crecimiento de películas conductoras (Fig. 23a) en base a los modelos clásicos de Fleischmann y Thirsk (100) para deposición metálica y electrocristalización y a la bibliografía disponible sobre trabajos experimentales. Se analizarán los transitorios de corriente-tiempo de estos modelos y la información que de ellos se puede extraer.

Para el caso más sencillo del flujo de corriente en un centro de superficie  $S$  que crece sólo en una direc-

ción (Fig. 24) (crecimiento en forma de aguja en dirección normal a la superficie) se tiene la siguiente ecuación para el crecimiento de los centros:

$$i = zFkS \quad (1)$$

donde  $k$  es la constante de velocidad de la reacción a potencial constante y los demás símbolos tienen el significado usual.

Para el crecimiento en dos dimensiones (crecimiento lateral, cilindros o discos) (Fig. 24) se tiene que:

$$i = 2zF\pi Mhk^2t/\rho \quad (2)$$

donde  $M$  y  $\rho$  son el peso molecular y la densidad del metal o de las especies que constituyen el núcleo en crecimiento y  $h$  es la altura del cilindro.

Cuando el crecimiento es tridimensional (Fig. 24) (crecimiento isotrópico, hemiesfera) la ecuación correspondiente es:

$$i = 2zF\pi M^2k^3t^2/\rho^2 \quad (3)$$

Estos cálculos se basan en la consideración de que las dimensiones lineales ( $r$ ) de un centro incrementan

en función del tiempo de la siguiente manera:

$$dr = (Mk/\rho) dt$$

$$r = Mkt/\rho$$

Teniendo en cuenta además la geometría de la superficie de los núcleos se llega a las ecuaciones para la corriente en función del tiempo. Si la geometría de los centros en crecimiento es más complicada, por ejemplo a consecuencia de diferentes constantes de velocidad para cada dirección cristalográfica, se tendrán que tomar los distintos valores de  $r$  para el cálculo. Si la constante de velocidad  $k$  no fuera independiente del tiempo el crecimiento de los centros no sería uniforme y el cálculo de  $r$  se transformaría en:

$$r = (M/\rho) \int_u^0 k(t) dt$$

donde  $u$  es la edad del centro. Este comportamiento es muy poco frecuente y se ha observado solamente en alguna reacción en fase sólida.

Si consideramos los estadios iniciales de la formación de una nueva fase podemos suponer que los centros crecen independientemente uno de otro sin superposiciones. De esta forma, es lícito combinar las leyes de crecimiento con las leyes de nucleación apropiadas para obtener como resultado la variación total de la corriente con el tiempo.

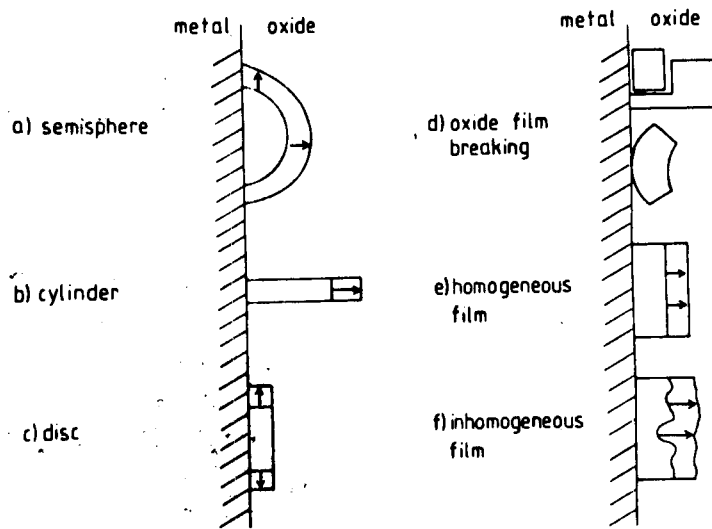


Fig. 24: Diagrama esquemático de varios óxidos. Las flechas indican la dirección de crecimiento del óxido. (Ref. 66)



Si se escribe la ley de crecimiento como

$$i = f(u)$$

y la ley de nucleación como

$$N = f'(t)$$

la corriente total estará dada por

$$i = \int_0^t f(u) (df'/dt)_{t=(t-u)} du \quad (4)$$

Usualmente se encuentra que los núcleos discretos se forman en sitios preferenciales y si hay una probabilidad uniforme en el tiempo de convertir sitios preferenciales en núcleos la ley de nucleación es de primer orden

$$B = N_0 [1 - \exp(-At)] \quad (5)$$

donde  $N_0$  es el número total de sitios y  $A$  la constante de velocidad de nucleación. En la etapa inicial del crecimiento y nucleación esta ecuación da dos casos límites de especial interés:

- i. Si A es grande todos los sitios se transforman en núcleos instantáneamente y

$$N = N_0 \quad (6)$$

- ii. Si A es pequeña

$$N = A N_0 t \quad (7)$$

Para obtener la corriente total de nucleación y crecimiento en función del tiempo hay que reemplazar en la ecuación que da la corriente total (ec. 5) las correspondientes leyes de crecimiento (ecs. 1, 2 y 3), junto con las leyes de nucleación (ecs. 6 y 7). Se obtienen los siguientes transitorios i-t:

- Crecimiento unidimensional - nucleación instantánea

$$i = z F N_0 k S \quad (8a)$$

- Crecimiento unidimensional - nucleación progresiva

$$i = z F A N_0 S k t \quad (8b)$$

- Crecimiento bidimensional - nucleación instantánea

$$i = 2 z F \pi M h N_0 k^2 t / \rho \quad (9a)$$

- Crecimiento bidimensional - nucleación progresiva

$$i = z F \pi M h A N_0 k^2 t^2 / \rho \quad (9b)$$

- Crecimiento tridimensional - nucleación instantánea

$$i = 2 z F \pi M^2 N_0 k^3 t^2 / \rho^2 \quad (10a)$$

- Crecimiento tridimensional - nucleación progresiva

$$i = 2 z F \pi M^2 A N_0 k^3 t^3 / \rho^2 \quad (10b)$$

Se puede observar en estos resultados que el conocimiento del comportamiento de la corriente con respecto al tiempo (exponente de t) es insuficiente para determinar el tipo de crecimiento en un determinado sistema. Sólo es posible hacerlo en el caso de crecimiento unidimensional con nucleación instantánea (ec. 8a) y en el crecimiento tridimensional con nucleación progresiva (ec. 10b). Un método empleado corrientemente para identificar el modelo de crecimiento es formar los núcleos a potenciales elevados y crecerlos a potenciales menores. Si la ley de corriente cambia disminuyendo en una unidad el exponente de t se trata de una nucleación progresiva ya que se logró la formación de todos los núcleos al elevar el potencial (104, 105).

Un estudio de la cinética de electrodeposición de NiOOH sobre platino en soluciones de acetato (105) indica la formación de una película muy delgada por crecimiento tridimensional de centros con nucleación progresiva, siguiendo una ley cúbica como puede apreciarse en la figura 25. Estos resultados son discutidos por Schultze y col. (66), quienes indicaron que la corriente medida en esas ex-

periencias incluye la corriente de oxígeno lo que impide extraer un modelo de crecimiento de las curvas  $i-t$ . Schultze y col. realizaron además medidas de capacidad que indican como más probable el modelo bidimensional, pero las propiedades electrónicas del  $NiOOH$  permitirían el crecimiento de hemisferas que podrían ser deformadas a lentes achatadas al aumentar el potencial dentro del óxido. Concluyen diciendo que se necesitaría una investigación más profunda para llegar a una conclusión final.

La electrodeposición de  $PbO_2$  en soluciones de acetato en electrodos de platino (104) indicó el crecimiento tridimensional con nucleación progresiva después de un período de inducción llamado  $t_0$  donde la corriente aumenta con una potencia de  $t$  mayor que 3 (Fig. 26).

Una vez transcurrida la etapa inicial de nucleación y crecimiento las ecuaciones de corriente total en función del tiempo (ecs. 8a a 10b) pierden validez por dos razones: primero, en el caso de nucleación progresiva habrá un cambio en la ley de nucleación desde la aproximación lineal (ec. 7) hacia la ecuación general de primer orden (ec. 5); segundo, en todos los casos los centros no pueden crecer libremente en todas las direcciones puesto que chocan unos con otros. En el caso de oxidación o reducción de un sólido o en la formación de sales el tamaño de los centros estará limitado en todas las direcciones y la corriente pa-

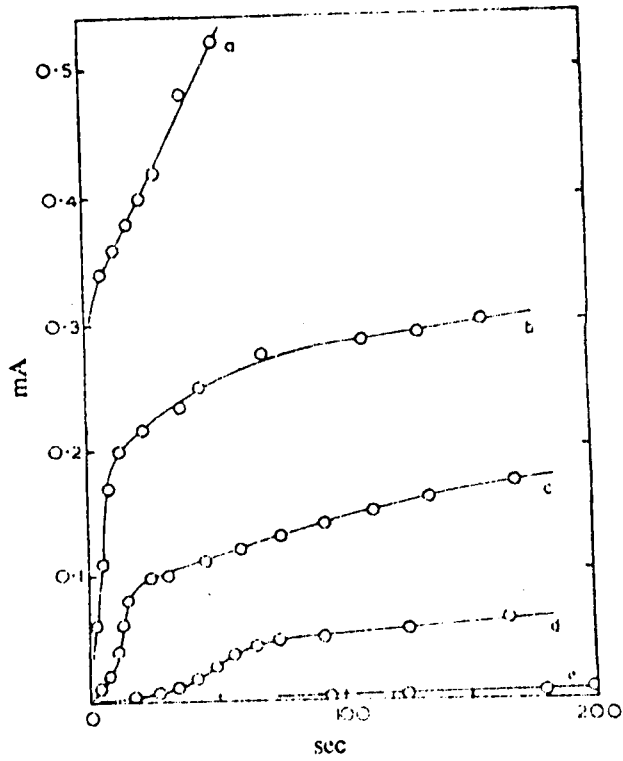


Fig. 25a: Curvas corriente-tiempo para Pt en solución de pH 7,3.  
a = 1,10 V; b = 1,07 V; c = 1,00 V; d = 0,95 V; e = 0,940 V

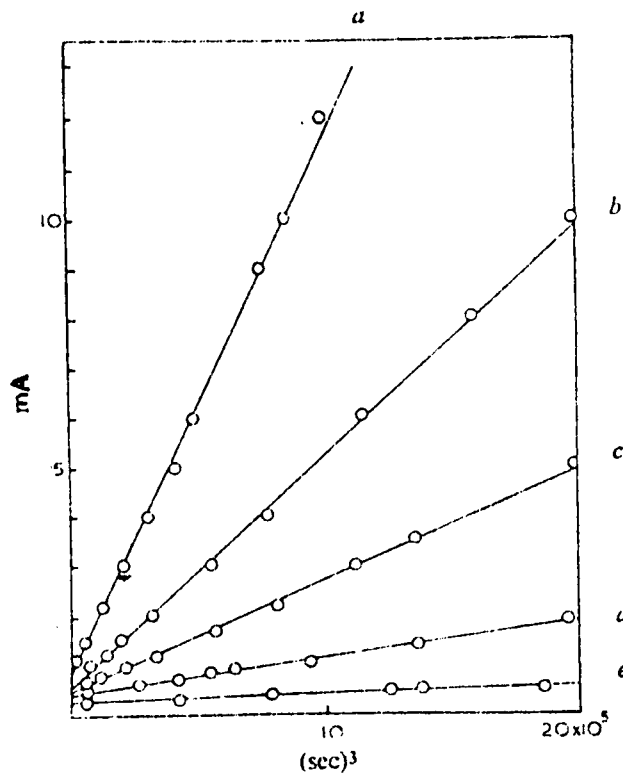


Fig. 25b: Curvas corriente-(tiempo)<sup>3</sup> para Pt en solución de pH 4,8  
a = 1,400 V; b = 1,390 V; c = 1,380 V; d = 1,370 V; e = 1,340 V  
(Ref. 105)



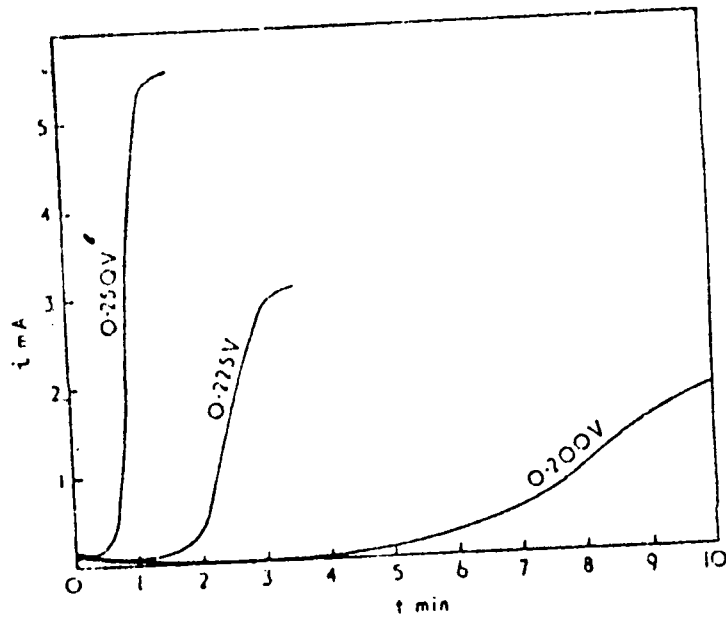


Fig. 26a: Curvas corriente-tiempo en función del sobrepotencial. Solución:  $\text{Pb}(\text{OAc})_2$  1M,  $\text{AcOH}$  1M.

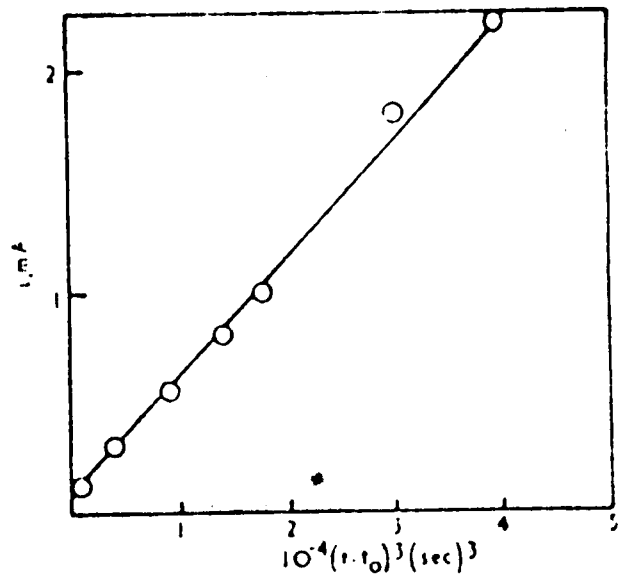


Fig. 26b: Curva  $i - (t-t_0)^3$ . Solución:  $\text{Pb}(\text{OAc})_2$  0,01M,  $\text{NaOAc}$  1M,  $\text{AcOH}$  1M; sobrepotencial: 0,250 V; tiempo de inducción  $t_0 = 17$  segundos. (Ref. 104)



sará por un máximo y luego se aproximará asintóticamente a cero (101-103, 106). Para poder calcular los transitorios corriente/tiempo en esta región es necesario estimar el grado de superposición de centros de crecimiento para cada modelo adoptado.

- Crecimiento bidimensional (sólo lateral) con nucleación progresiva:

$$i = (z F \pi h M A k^2 t^2 / \rho) \exp(-\pi M^2 A k^2 t^3 / 3 \rho^2) \quad (11a)$$

El término entre paréntesis es el factor de corrección debido a la superposición de centros de crecimiento a medida que transcurre el tiempo.

- Crecimiento bidimensional con nucleación instantánea

$$i = (2 z F \pi h N_0 M k^2 t / \rho) \exp(-\pi N_0 M^2 k^2 t^2 / \rho^2) \quad (11b)$$

- Crecimiento tridimensional con nucleación progresiva; caso especial de crecimiento esférico sobre otra película, con una nucleación en un volumen considerable de la misma;

$$i = (4 z F \pi M^2 N_0 v k^3 / A^2 \rho^2) \cdot |A^2 t^2 - 2A t + 2 - 2 \exp(-A t)| \cdot \exp\{(-4 N_0 M^3 k^3 / 3A^3) \cdot |A^3 t^3 - 3A^2 t^2 + 6A t - 6 + 6 \exp(-A t)|\} \quad (12)$$

donde  $v$  es el espesor de la otra película previamente formada.

En experiencias realizadas sobre la formación de sulfato de plomo y la posterior oxidación a  $\beta\text{PbO}_2$  (101) se encontró que tanto la formación de sulfato de plomo (Fig. 27) como la oxidación a  $\text{PbO}_2$  (Fig. 28) siguen una ley cúbica de crecimiento tridimensional con nucleación progresiva en la etapa inicial, alcanzando un máximo de corriente debido a la superposición de centros. La zona posterior al máximo es diferente para cada sistema y depende del potencial. La ecuación 12 fue derivada para el caso de la formación de  $\text{PbO}_2$  a partir de cristales grandes de sulfato de plomo.

Briggs y col. (106) estudiaron la oxidación electroquímica de  $\alpha\text{-Ni(OH)}_2$  a  $\gamma\text{-NiOOH}$  encontrando curvas  $i$ - $t$  como las que se observan en la Fig. 29. Adjudicaron la forma de estos transitorios a un proceso inicial de difusión a través de la película con su correspondiente ley hiperbólica ( $i = A t^{-1/2}$ ) y luego al crecimiento bidimensional con nucleación progresiva de centros de  $\text{NiOOH}$  que produce el aumento de corriente que conduce al máximo de  $i$  observado.

Otro ejemplo similar a los anteriores es la formación de  $\text{AgO}$  a partir de  $\text{Ag}_2\text{O}$  en soluciones alcalinas (103). Se obtuvieron curvas  $i$ - $t$  de la misma forma general que en los ejemplos anteriores (Fig. 30). La formación de  $\text{AgO}$  involucra el crecimiento tridimensional de centros con nucleación progresiva. Al igual que en el caso del crecimiento de  $\beta\text{-PbO}_2$  en cristales de sulfato de plomo se presentan va

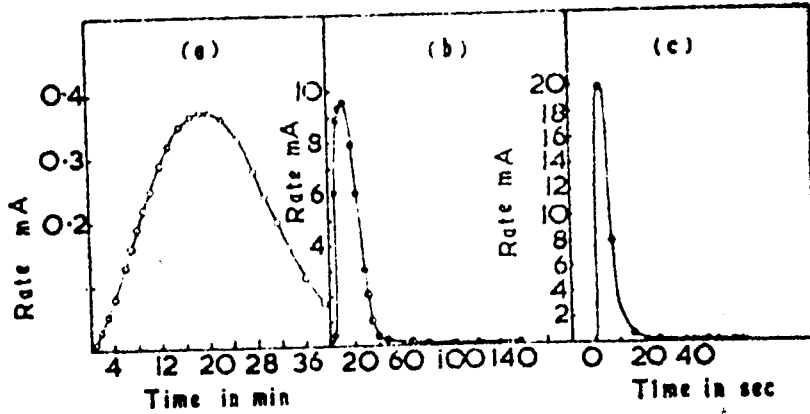


Fig. 27: Relaciones corriente-tiempo durante la sulfatación del Pb a 25°C en H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 2N. Potenciales en base al electrodo PbSO<sub>4</sub>/PbO<sub>2</sub>/2NH<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. a) -1,902 V, b) -1,884 V, c) -1,864 V (Ref. 101)

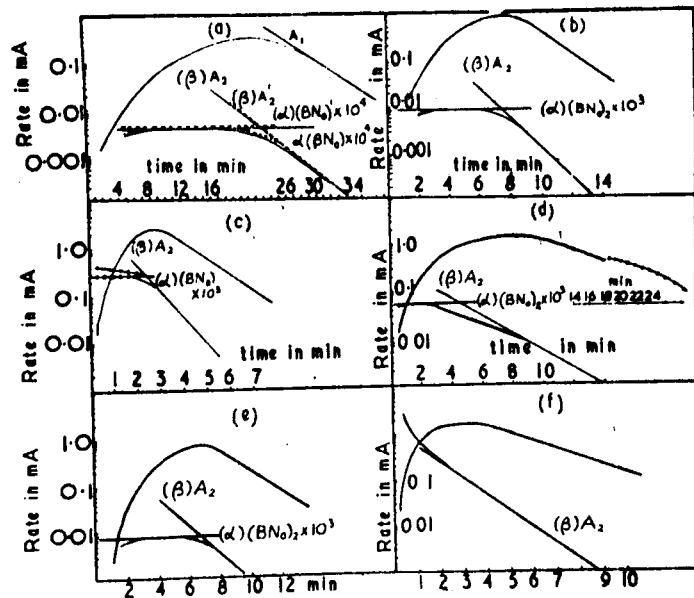


Fig. 28: Relaciones corriente-tiempo durante la oxidación a 25°C de depósitos de sulfato formados a 25°C en H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 2N. Potenciales en base al electrodo PbSO<sub>4</sub>/PbO<sub>2</sub>/2NH<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.

- a) Sulfato formado a -1,884 V, oxidado a 0,200 V
- b) " " -1,884 V, " 0,303 V
- c) " " -1,884 V, " 0,408 V
- d) " " -1,902 V, " 0,348 V
- e) " " -1,864 V, " 0,253 V
- f) " " -1,884 V, " 0,368 V en H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,02N y Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,99M. (Ref. 101)



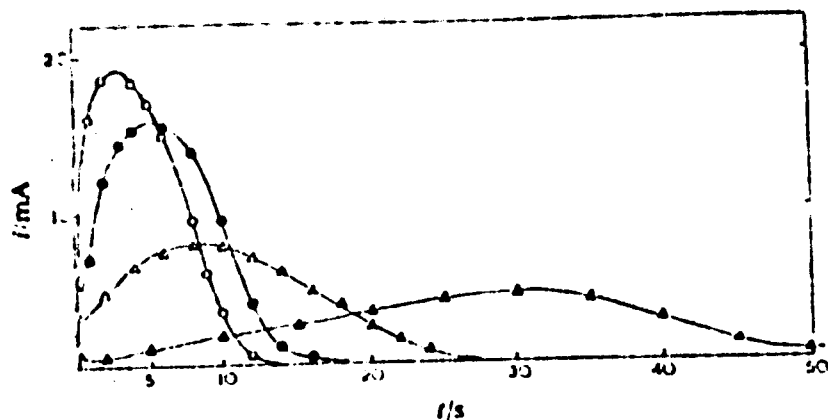


Fig. 29: Transitorios de corriente anódica para la oxidación de  $\alpha\text{-Ni(OH)}_2$  en KOH.  $1,6 \mu\text{mol Ni(OH)}_2 \text{ cm}^{-2}$ .  
 o 0,450 V; ● 0,445 V;  $\Delta$  0,440 V;  $\blacktriangle$  0,430 V (Ref. 106)

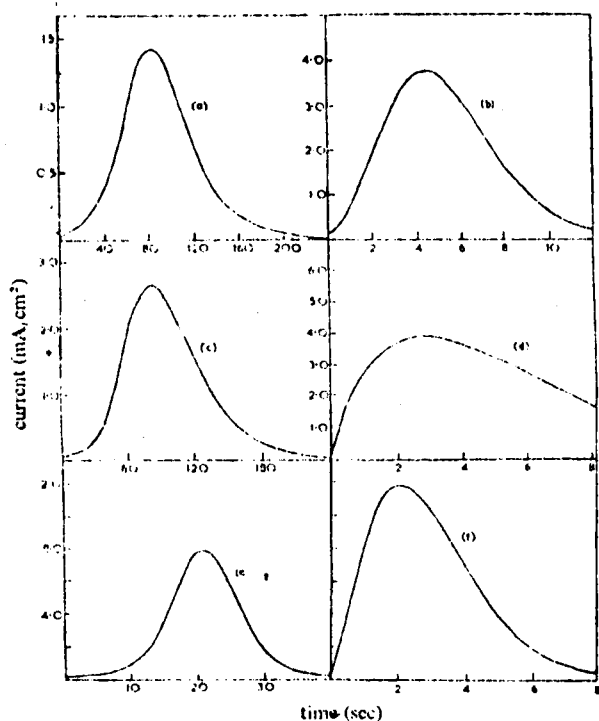


Fig. 30: Curvas corriente-tiempo para la oxidación de  $\text{Ag}_2\text{O}$  a  $\text{AgO}$  en soluciones de KOH. a) 405 mV, KOH 0,1N; b) 500 mV, KOH 0,1N; c) 350 mV, KOH 1N; d) 450 mV, KOH 1N; e) 365 mV, KOH 5N; f) 460 mV, KOH 5N. (Ref. 103)



rias posibilidades para la velocidad de la reacción:

- a. Si el núcleo de AgO ( $\beta$ -PbO<sub>2</sub>) se forma y crece en cada centro discreto de Ag<sub>2</sub>O(PbSO<sub>4</sub>) se tienen las siguientes posibilidades:

- centros hemisféricos, tiempos cortos

$$i = (2 z F \pi M^2 N_0 k^3 / A^2 \rho^2) |A^2 t^2 - 2At + 2 - 2\exp(-At)|$$

lo que para tiempos muy cortos (sin superposición de centros) se reduce a la ley cúbica (ec. 10b).

Si en lugar de centros hemisféricos se tienen centros esféricos hay que multiplicar por dos las ecuaciones anteriores.

- centros esféricos, tiempos largos

$$i = (4 z F \pi M^2 N_0 k^3 / A^2 \rho^2) |A^2 t_{m\acute{a}x}^2 - 2 A t_{m\acute{a}x} + 2 - 2 \exp(-A t_{m\acute{a}x})| \cdot \exp[-A(t - t_{m\acute{a}x})]$$

- b. Si los núcleos de AgO se distribuyen sobre un volumen considerable de toda la capa de Ag<sub>2</sub>O y el crecimiento es esférico se obtiene la ecuación 12 que se había dado como ejemplo genérico.

Hay que agregar a todo lo dicho que en las transformaciones sólido-sólido se observan otros comportamientos que podrían ser esperados en los procesos de electrocrista-

lización. Estos comportamientos diferentes se refieren principalmente a la existencia de otras leyes de nucleación distintas a las ya vistas que presentan por ejemplo  $t^2$  o  $t^3$ , los cuales han sido justificados por reacciones sucesivas o por la acción de intermediarios para formar el núcleo (100). Existe una variedad de modificaciones dependiendo de cada caso particular que deben ser introducidas en la ecuación (4) para obtener la corriente total en función del tiempo.

Todas estas leyes de crecimiento de películas superficiales, formadas con nucleación y crecimiento de centros a velocidades medibles experimentalmente, han sido deducidas bajo la suposición de que el crecimiento de estos centros controla la velocidad, es decir, que la corriente está determinada por la expansión de la interfase de una nueva fase. Si la disolución metálica controla la velocidad la corriente disminuye exponencialmente con el tiempo a potencial constante  $|i \propto \exp(-At)|$ . Finalmente, si la velocidad está dominada por la resistencia al flujo de la corriente en cualquier parte del circuito externo (resistencia de la solución por ejemplo) la corriente es constante hasta que la película es esencialmente continua; su resistencia empieza entonces a controlar el flujo de corriente y comienzan a regir leyes correspondientes al tipo de película que se forma (109). Este comportamiento se observa cuando la reacción de electrodo es muy rápida, cuando la resistencia externa es alta, o cuando se aplica un sobrepoten-

cial muy elevado.

### I.2.2 Películas-discontinuas (inhomogéneas)

#### Mecanismo de disolución precipitación (películas porosas):

Existen dos clases muy diferenciadas de películas anódicas según su estructura, morfología y propiedades. La primera clase la constituyen las películas continuas que cubren la superficie del metal completamente (Sección I.2.3). Muchas películas continuas son formadas en sistemas donde el catión no entra en la solución como ion, ya sea porque no existe un ion estable o porque la velocidad de formación del mismo es muy baja (109). Es característico de estas películas el tener una resistencia que aumenta con el espesor de las mismas, pudiendo ésta llegar a valores tan elevados (millones de ohms) que se necesitan cientos de volts para continuar la reacción. Estas películas crecen con un espesor uniforme en toda la superficie del electrodo, comenzando con espesores de sólo una o dos moléculas. En general, el espesor de una película continua no es superior al micrón y su estructura es amorfa. Las transformaciones de películas continuas a discontinuas son frecuentes (102).

La segunda clase de películas anódicas son las discontinuas, es decir, las que no cubren la superficie completamente sino que presentan poros de distintos tamaños.

Estas películas porosas se forman en sistemas que permiten que el catión entre en solución como ion. Ejemplos de películas no continuas son las de haluros formados en Cu, Ag, Pb y Hg; los sulfatos formados en Pb, Fe y Ni; y las películas de óxido o hidróxido formadas en Cd, Zn y Mg. Los electrodos cubiertos con estas películas tienen resistencias muy bajas (del orden del ohm) para el pasaje de corriente durante el crecimiento; por lo tanto, se forman a potenciales cercanos al potencial de equilibrio de la reacción. Si la película discontinua cubre la mayor parte de la superficie su espesor tiene que ser mayor que 100 Å, llegando a espesores de 0,1 cm. Su estructura es siempre cristalina y puede crecer como cristales grandes con caras cristalográficas bien desarrolladas o como masas irregulares de cristales muy pequeños. Las películas discontinuas crecen por difusión de los iones a través de la solución electrolítica dentro de los poros.

Evans (110) tabuló un número de casos en los cuales crece espontáneamente una película de óxido porosa adherente y gruesa a potencial libre sobre superficies metálicas sumergidas en electrolitos apropiados (Tabla 1). Estas películas gruesas no pueden formarse por difusión sólida a través de la película pues necesitaríamos potenciales muy elevados que no son alcanzados normalmente en oxidación anódica. Estas películas crecen por un mecanismo que involucra la disolución del metal o la aleación y la posterior

Tabla 1

Leyes de crecimiento para películas porosas crecidas a potencial libre. (Ref.110)

Meta1	Solución	Película	Ley de crecimiento
Acero dulce	$\text{FeCl}_2$ 0,1M, $\text{NiCl}_2$ 0,1M, 5%NaOH (300°C)	$\text{Fe}_3\text{O}_4$	Parabólico
Acero dulce	13% NaOH (300°C)	$\text{Fe}_3\text{O}_4$	Parabólico
Mg	$\text{MgSO}_4$ $10^{-4}$ M + KOH hasta pH 10	$\text{Mg}(\text{OH})_2$	Parabólico en tiempos cortos
Al	Agua + distintas soluciones	$\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$	Variable
Aleaciones de Cu y Cu/Zn	Cu disuelto en $\text{NH}_3$ 15N saturado con $\text{O}_2$	$\text{Cu}_2\text{O}$	Lineal
Acero inoxidable	$\text{CrO}_2$ 2,5M + $\text{H}_2\text{SO}_4$ 5M (70°C)	Oxido spinel rico en Cr	Crecimiento exponencial



precipitación de la película protectora desde la solución. De la tabla informada por Evans (110) se distinguen para este mecanismo por lo menos tres leyes de crecimiento y se sugiere que estas leyes pueden derivarse de un mismo modelo sencillo y que cada ley depende de cual sea el paso limitante de la velocidad.

El crecimiento de películas porosas se produce sólo cuando se sobrepasa la constante del producto de solubilidad ( $K_{ps}$ ) de la especie que forma la película. Los iones metálicos necesarios para formarla pueden provenir de la disolución directa del metal o de la disolución de otra película ya existente sobre el metal. El problema físico se restringe a una difusión en fase líquida (de los iones metálicos) existente en los poros de la película. Una condición esencial para el crecimiento continuo de la película es que exista en todo momento una cantidad suficiente de poros que conecten la superficie del metal con la solución. Esto implica que la composición del electrolito dentro de los poros debe favorecer la disolución del metal y no su pasivación.

Siempre y cuando las concentraciones de los otros reactantes y productos se mantengan constantes, la concentración de los iones metálicos en la interfase permanece constante ( $c_0$ ). La velocidad de formación de precipitados, o sea, la velocidad de crecimiento de la película ( $dx/dt$ ),

está determinada por el flujo de difusión de los iones metálicos que salen de los poros ( $j$ )

$$(dx/dt) = R j \quad (13)$$

$j$  depende del área de metal no cubierta y por la primera ley de Fick depende del gradiente de concentración de los iones metálicos dentro de los poros. La concentración ( $c$ ) dentro de los poros siempre es mayor que  $c_0$ . Una vez establecida la película porosa se puede considerar como una membrana a través de la cual se ha generado una diferencia de potencial difusional ( $\Delta E$ ), de tal manera que

$$\Delta E = (RT/zF) \ln (c/c_0) \quad (14)$$

Existen tres casos límites:

a. Flujo limitante

Si el flujo  $j$  es constante ( $dx/dt$ ) es constante y esto implica que tanto  $x$  como  $c$  son directamente proporcionales al tiempo y  $\Delta E \propto \log t$

$$x \propto t$$

b. Concentración limitante

Cuando la concentración  $c$  es constante implica que  $\Delta E$  es constante (ec. 14). En cada momento  $j$  es inversa

mente proporcional a  $x$  (primera ley de Fick) y el espesor de la película sigue una ley parabólica

$$x \propto t^{1/2}$$

c. Cuando la velocidad de reacción no está limitada ni por  $j$  ni por  $c$  se puede mostrar que  $c$ ,  $j$ ,  $(dx/dt)$  y  $x$  aumentan exponencialmente con  $t$  y  $\Delta E$  aumenta linealmente con  $t$  (111). Para ello es necesario que los sitios catódicos y anódicos estén separados, ocurriendo la reacción catódica en la interfase película/solución. Para que esto ocurra la película porosa tiene que ser conductora.

Estos tres modelos son válidos siempre y cuando la sección de los poros se mantenga constante durante el crecimiento de la película. Si la sección de los poros disminuye a medida que la película crece

$$i \propto \exp(-At) \quad \bullet$$

y la película se convierte en una película homogénea.

Se concluye de lo expuesto que en experiencias a potencial controlado y en presencia de una película porosa, que mantenga constante la sección de los poros, el crecimiento seguirá una ley parabólica.

### I.2.3 Películas continuas

La exposición de la mayoría de los metales a oxígeno gaseoso produce la formación de óxidos y éstos frecuentemente constituyen capas protectoras que separan el metal del oxígeno gaseoso inhibiendo por lo tanto la formación posterior de óxido. Si esta película de óxido inicialmente formada que cubre la superficie metálica está libre de fisuras y de poros macroscópicos, para que pueda ocurrir cualquier reacción química con el metal será necesaria la difusión de metal u oxígeno a través de la película de óxido. La velocidad de reacción química en esos casos dependerá del tiempo. En las primeras etapas será alta, disminuyendo significativamente a medida que la película crece ya que las partículas tardan más en atravesar completamente las películas más gruesas.

Se consideran aquí todas las reacciones entre un metal y un gas (solución) que producen un compuesto en forma de una película delgada que actúa como una barrera dieléctrica o semiconductor que separa el metal del gas (o solución). Los óxidos representan sólo una categoría de capas protectoras en metales. Además, los procesos físicos por los cuales la reacción química puede continuar, a pesar del obstáculo presentado por la capa protectora, son los mismos independientemente de si esta capa es de óxido, sulfuro, haluro o cualquier otro compuesto similar. Por lo

tanto, el término "óxido" usado aquí se extiende a cualquier capa protectora y el término "oxígeno" a cualquier gas o solución atacante.

El crecimiento de una película de óxido dieléctrica (o semiconductor) sobre un sustrato metálico se inicia cuando el reactivo en fase gaseosa o en solución interactúa con el metal de tal manera que puedan ocurrir la adsorción y la reacción química. Estos procesos están indicados como etapas 1, 2 y 3 en la Fig. 31 (112). Hay una gran variedad de técnicas experimentales disponibles para el estudio de superficies limpias y para la identificación de la estructura y el estado de oxidación de las películas superficiales. La resolución de muchas de estas técnicas es tan alta que permiten el estudio de monocapas parciales y aún de átomos individuales, lo cual permitió penetrar en la naturaleza de los mecanismos que figuran como etapa cuatro en la figura 31.

La continuación de la formación del óxido y el crecimiento de la película (etapa 5) dependen del transporte de masa a través de la película inicial. Algunos de los mecanismos clásicos de transporte de masa son: difusión de defectos con carga o sin carga (vacancias, intersticiales), difusión superficial en la película y en imperfecciones de la misma (fisuras, poros, etc.) y difusión interfacial a través de los bordes de grano, de fallas de apilamiento en

la película y de pasos de dislocaciones en la película. Además, puede haber emisión térmica de partículas dentro de la película y efecto túnel mecano-cuántico. Determinar cual de estos mecanismos es el operativo depende del metal y la solución en cuestión, del espesor y la naturaleza de la película y de la presión y temperatura del sistema. Pueden ocurrir transiciones de un mecanismo a otro a medida que aumenta el espesor de la película protectora.

Desde el punto de vista termodinámico el desprendimiento de energía libre debido a la reacción química puede ser considerado como la fuerza impulsora para el transporte de masa a través de la película. Desde el punto de vista físico el desprendimiento de energía libre asegura una reacción química rápida en la interfase de la película de óxido. La reacción química utiliza las especies y éstas disminuyen en la interfase de reacción, lo que genera un gradiente de concentración a través de la película. El gradiente de concentración produce la difusión de las especies hacia la interfase y de este modo se produce nuevamente la reacción química, continuando el crecimiento del óxido. Si las especies están cargadas el gradiente de concentración corresponde a una distribución no uniforme de cargas y se genera un campo eléctrico a través de la película. La carga superficial debida a las especies adsorbidas en las interfaces puede contribuir al campo eléctrico y éste favorece o retarda la difusión dependiendo de la dirección del

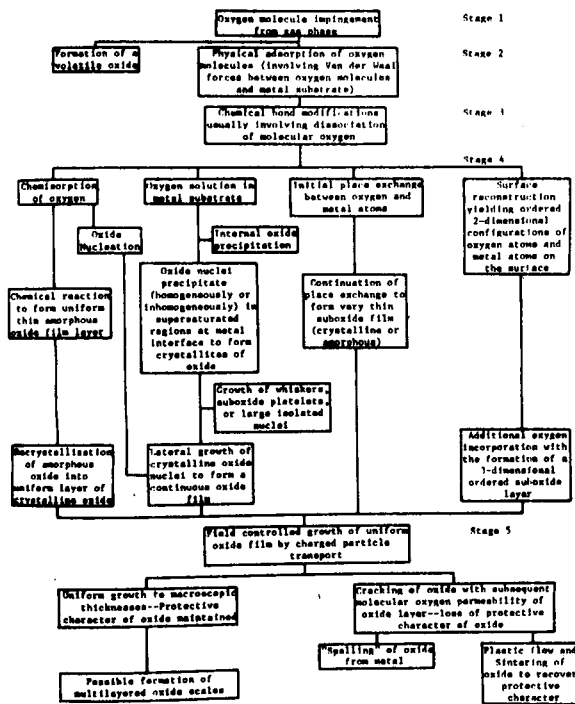


Fig. 31: Diagrama esquemático que ilustra las posibilidades de incorporación de oxígeno en metales y el posterior crecimiento de una película de óxido. (Ref. 112)

THEORETICAL APPROACH

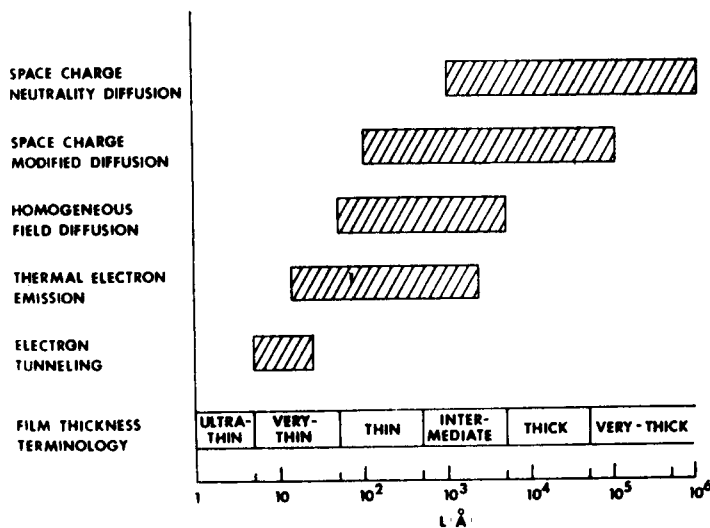


Fig. 32: Esquema de la terminología del espesor de películas y los dominios de espesor esperados por varias teorías de oxidación de corrientes acopladas categorizadas por el mecanismo de transporte electrónico. (Ref. 112)



mismo y del signo de la carga de las especies que difunden. El campo eléctrico aporta a las especies que difunden una fuerza adicional que se suma al efecto producido por el gradiente de concentración. Se dice entonces que el campo le da dirección al paseo al azar.

Se debe considerar que el transporte debido a la emisión térmica de electrones puede llegar a reemplazar a la difusión como mecanismo de transporte de electrones mayoritario, ocurriendo esto en el límite de películas delgadas. Se puede observar entonces que la teoría de la formación de películas de óxido involucra una variedad de mecanismos complejos e interrelacionados. El tratamiento más exacto desarrollado hasta ahora es el de "aproximación de corrientes acopladas" (112). Este implica considerar que el óxido formado está compuesto de cantidades iguales (o casi iguales) de cargas positivas y negativas que deben viajar a través del óxido a la interfase de reacción como corrientes de difusión u otras corrientes de transporte. Para que esto se produzca se requiere corrientes iguales de cargas negativas y positivas, siendo este requisito lo que establece el campo eléctrico dentro del óxido. La dirección del campo colabora con el transporte de las especies cargadas más lentas y la magnitud del campo debe reflejar en forma cualitativa la diferencia en conductividades de las especies con cargas opuestas. Como las conductividades iónicas y electrónicas son distintas para un determinado óxido el requisito de

transporte de cargas iguales sólo se puede lograr si el campo eléctrico dentro del óxido equipara esas corrientes. Esto conduce a la aproximación de corrientes acopladas.

Se deduce entonces que el campo eléctrico y sus variaciones con el espesor de la película dependerán significativamente de las formas de transporte iónico y electrónico operativas para un determinado espesor. La esencia de la "aproximación de corrientes acopladas" reside en la determinación del campo, considerando cuidadosamente y en forma simultánea el transporte iónico y el electrónico. Debido a la posibilidad de existencia de diversos mecanismos en el transporte electrónico (efecto túnel, emisión térmica, difusión), habrá varios modelos diferentes para la oxidación metálica. El gráfico de la figura 32 da límites arbitrarios para los espesores de películas que son muy útiles para demarcar las regiones de crecimiento de películas de óxidos. En él se observan los dominios de espesor esperados para varias teorías de oxidación de corrientes acopladas categorizadas por los mecanismos de transporte de electrones. El mecanismo de transporte iónico siempre es la difusión, que puede ser lineal (campo bajo) o no lineal (campo alto). Se puede ver en este gráfico que la región correspondiente al espesor ultrafino tiene un límite superior de  $5 \text{ \AA}$  y el diagrama de la figura 31 indica que la adsorción, el reordenamiento superficial, etc., predominan en esta región ya que el espesor promedio no excede valores del

orden de una monocapa (aproximadamente  $4 \text{ \AA}$ ). La región siguiente, designada como películas muy delgadas, se extiende desde  $5 \text{ \AA}$  hasta  $50 \text{ \AA}$ . En esta región el efecto túnel mecano-cuántico de electrones debe ser considerado como el mecanismo principal de transporte de electrones; el transporte iónico es debido principalmente a difusión no lineal ayudada por el alto campo eléctrico existente. La emisión térmica de electrones también puede ser importante en esta región. La región de películas delgadas se caracteriza por una contribución significativa al transporte electrónico por emisión térmica desde una interfase del óxido hasta la interfase opuesta. También hay que considerar en esta región las difusiones bajo campo homogéneo y modificadas por carga espacial, pues en los espesores superiores de esta región tiene lugar una dispersión (scattering) de electrones significativa. Eventualmente, el proceso de emisión térmica da lugar a una difusión electrónica dentro de la película. La región de películas intermedias es la región típica de difusión en campo homogéneo (sin carga espacial apreciable). Estos mecanismos persisten en la región de películas gruesas ( $5000 - 50000 \text{ \AA}$ ) antes de dar lugar a las situaciones alcanzadas en películas muy gruesas (más de  $50000 \text{ \AA}$ ) en la cual cada elemento de volumen se puede considerar con carga espacial neutra. Cuando el óxido es muy grueso se puede considerar que el campo eléctrico en el seno del mismo es constante, limitándose el problema a una difusión lineal en campo homogéneo con la correspondiente ley de creci

miento parabólica ( $x \propto t^{1/2}$ ).

Antes de introducirnos en la descripción de la aproximación de corrientes acopladas se dará un breve análisis de las teorías anteriores a ésta, alguna de las cuales sigue siendo una alternativa válida para el crecimiento de películas homogéneas, como el mecanismo de intercambio (place exchange) propuesto por Sato y col. (113).

#### I.2.3.1 Modelos de Mott y otros:

Inicialmente Mott (114, 115) propuso un primer modelo involucrando un mecanismo de transporte electrónico alternativo para explicar la cinética de crecimiento de óxidos delgados a bajas temperaturas en metales que presentaban un espesor límite. Despreció la excitación térmica de los electrones por estar a bajas temperaturas. Los electrones pueden moverse entonces sólo por efecto túnel. Esta corriente de electrones puede ser importante sólo para partículas de unas pocas decenas de Å. La temperatura tiene que ser lo suficientemente alta como para permitir el movimiento térmico de los iones y lo suficientemente baja como para que no haya emisión térmica de electrones desde el metal a la banda de conducción del óxido (Fig. 33). La cinética de crecimiento que surge de este modelo es muy simple: la difusión térmica de iones limita la velocidad de crecimiento en el caso de películas que son tan delgadas que en ellas

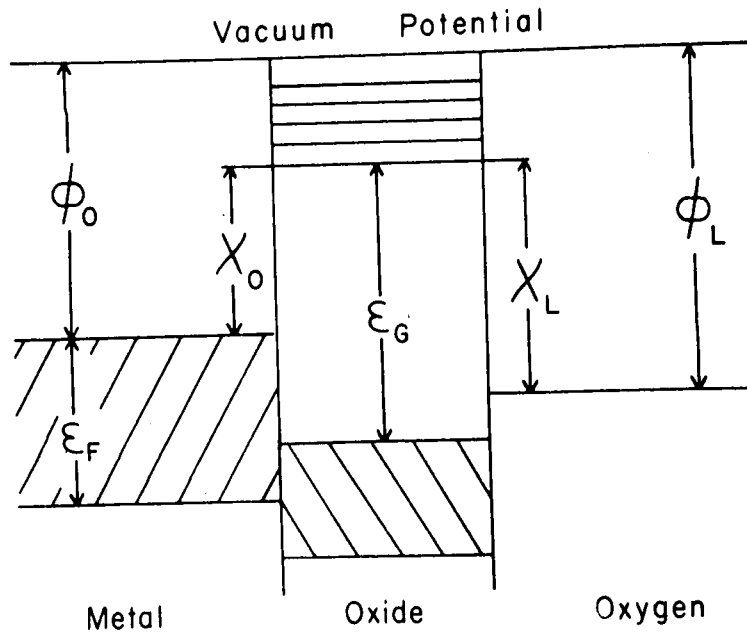


Fig. 33: Diagrama de niveles de energía para un sistema metal/óxido/oxígeno. (Ref. 112)

- $\phi_0$  : función trabajo metal-vacío
- $\chi_0$  : función trabajo metal-óxido
- $\phi_L$  : diferencia entre el potencial de vacío y el nivel de  $O^-$  en el oxígeno adsorbido
- $\epsilon_L$  : diferencia de energía entre la banda de conducción en el óxido y el nivel de  $O^-$  en el oxígeno adsorbido
- $\epsilon_F$  : Amplitud de la porción llena de la banda de conducción en el metal
- $\epsilon_G$  : Amplitud entre la banda de valencia y la banda de conducción (band gap) en el óxido.



la corriente electrónica por efecto túnel es mayor que la de difusión iónica, lo que da una ley de crecimiento parabólica

$$x^2 \propto t$$

Por otro lado la corriente electrónica limita el crecimiento en películas más gruesas en las cuales la corriente electrónica es menor que la de difusión iónica, dando ésto una ley de crecimiento logarítmica directa

$$x \propto \ln t$$

Mott formuló entonces un segundo modelo (116) que fue ampliado más tarde por Cabrera y Mott (117). Hay dos características principales que diferencian este segundo modelo del primero:

- a. Se considera que los electrones viajan a través de la película tanto por emisión termoiónica desde el metal hacia la banda de conducción del óxido como por efecto túnel y lo hacen mucho más rápidamente que la difusión de iones a través de la película. De esta manera, se establece un potencial de contacto eléctrico  $V_M$  entre el metal y el oxígeno adsorbido sobre el óxido.
- b. El campo eléctrico así creado,  $F = -V_M/x$ , disminuye la barrera de energía para la iniciación del movimiento iónico en la dirección directa aún a

bajas temperaturas, haciendo despreciable de esa manera la difusión ordinaria

$$J = - D (dC/dx)$$

donde J es la corriente iónica de difusión normal, D es el coeficiente de difusión y C es la concentración.

Esta difusión se llama difusión no lineal. En estas condiciones el campo eléctrico es tan fuerte que la velocidad de movimiento de iones ya no es proporcional a él. Además, como el campo es muy elevado sólo se puede hablar de movimiento de iones en una sola dirección, la del campo, negando de esa manera la condición de equilibrio. Se deduce entonces que cada ion que se escapa del metal es empujado a través de la película y no se recombina con el metal. La velocidad de oxidación está determinada en este caso sólo por la velocidad a la cual los iones escapan del metal.

En la Fig. 34 está representado el diagrama de energía de un ion según su posición en el óxido. El punto P representa la energía de un ion listo para moverse dentro del óxido cuando se disuelva la capa superficial del metal.  $Q_1$  y  $Q_2$  son las posiciones intersticiales en el óxido y  $S_1$  y  $S_2$  la cima de las barreras de potencial. El calor de solución para un ion positivo está indicado como  $W_1$  y la energía de activación para la difusión como U

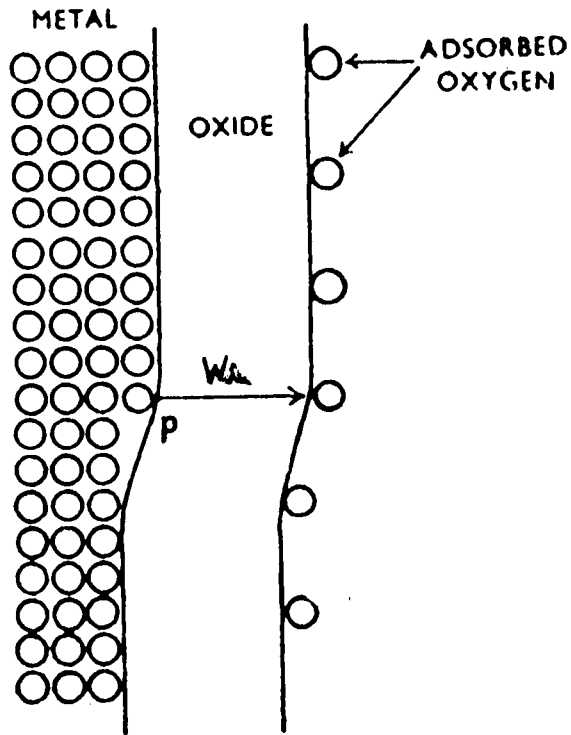


Fig. 34a: Diagrama esquemático que muestra el mecanismo por el cual los iones dejan el metal y atraviesan la capa de óxido.

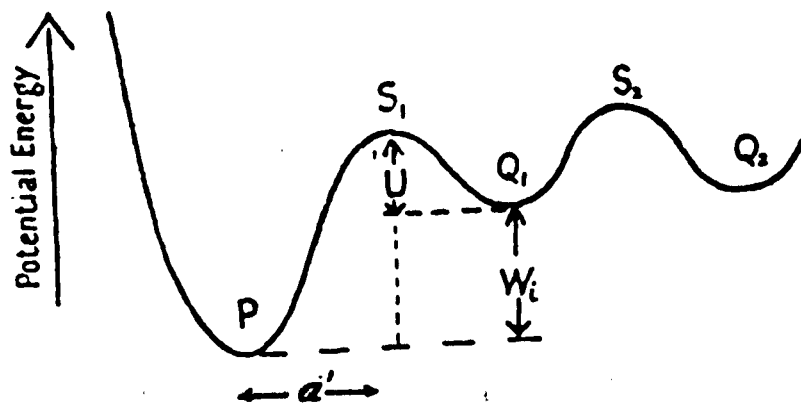


Fig. 34b: Energía potencial de un átomo intersticial en las cercanías de la interfase metal-óxido. Mecanismo de Cabrera-Mott. (Ref. 117)



$$W = W_i + U$$

La probabilidad de que un ion se escape a la posición  $Q_1$  (Fig. 34) por unidad de tiempo en presencia del campo es

$$v \exp(-W/kT) \exp(q a' F/kT)$$

donde  $v$  es la frecuencia de salto de un átomo y  $a'$  es la distancia de  $P$  hasta la cima de la barrera. Por lo tanto, la velocidad de crecimiento de la película es:

$$(dx/dt) = N' \Omega v \exp(-W/kT) \exp(q a' F/kT)$$

donde  $N'$  es el número de iones por unidad de área superficial en sitios como  $P$  y  $\Omega$  es el volumen del óxido por ion metálico. Esta ecuación se puede escribir

$$(dx/dt) = v \exp(X_1/x)$$

donde  $X_1 = q a' U/kT$  y  $v = v_0 \exp(-w/kT)$ , siendo  $v_0 = N' \Omega v$ .  $X_1$  es del orden de  $10^{-6} - 10^{-5}$  cm y  $v_0 \approx 10^{-4}$  cm/seg o menor. Se observa que la velocidad de crecimiento es muy grande para pequeños valores de  $x$  ( $x \ll X_1$ ). Una consecuencia importante de la ecuación anterior es que para una diferencia de potencial constante,  $V_M$ , la película crece hasta un espesor límite aún para temperaturas bajas donde la movilidad es

muy pequeña. El valor del espesor límite es

$$X_L = V_M a' q / (W - 39 kT) \quad (15)$$

Vemos que existe una temperatura crítica  $W/39k$ . Para temperaturas por debajo de ese valor la película crece rápidamente hasta un espesor crítico y luego se detiene; mientras que para temperaturas mayores no hay espesor límite. En este caso el crecimiento inicial rápido se transforma en un crecimiento parabólico. Integrando la ecuación diferencial que da la velocidad de crecimiento se obtiene una ley logarítmica inversa del tipo:

$$(1/x) = A - B \ln t$$

Se han hecho muchas extensiones a esta teoría simple de Cabrera-Mott (117) pero todas ellas conducían finalmente a ecuaciones similares para la corriente en función del campo eléctrico

$$i = A \exp \beta F$$

Una de las extensiones más importantes de la teoría de Cabrera-Mott fue la de Dewald (118), quien consideró los efectos de la carga espacial y la posibilidad de que el control de la velocidad de crecimiento de la película podría estar en una de las interfaces de la misma. Derivó ecuaciones pa

ra el campo eléctrico y la concentración iónica en la película en función de la distancia, de la densidad de corriente y de la temperatura. En particular, mostró que bajo ciertas circunstancias la pendiente del gráfico campo eléctrico vs.  $\log t$  podría ser independiente de la temperatura, contrariamente al resultado de Cabrera-Mott.

#### I.2.3.2 Mecanismo de intercambio (place exchange):

Sato y col. (113) encontraron que la formación de la película anódica formada en hierro en soluciones reguladoras de borato seguían una ley logarítmica directa, en contradicción con la teoría de Cabrera-Mott y los trabajos de Vetter (119) y Weil (120) en hierro en ácido sulfúrico. Nagayama y col. (121) encontraron la misma relación para el mismo sistema estudiado por Sato y observaron en la zona pasiva una película de óxido de entre 10 y 30 Å de espesor, dependiendo del potencial, que estaba compuesta por una capa interna de  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  y una externa de  $\gamma\text{Fe}_2\text{O}_3$ . Sato encontró que la ecuación experimental de la corriente para este sistema es

$$i = k' \exp(\beta V - x/B)$$

donde  $V$  es el potencial,  $x$  el espesor de la película y  $k'$ ,  $\beta$  y  $B$  son constantes. Ningún intento de explicar este comportamiento pudo satisfacer todos los resultados obtenidos experimentalmente excepto el de Kruger (122) basado en la teo-

rfa de Cabrera-Mott, pero de ninguna manera descarta el mecanismo de Sato.

El crecimiento anódico que muestra la ecuación de Sato puede explicarse por un mecanismo en el cual la energía de activación aumenta linealmente con el espesor. Tal proceso puede ser derivado de un mecanismo que involucre el intercambio "simultáneo" de átomos de metal y oxígeno, es decir, la rotación de sistemas M-O como se puede observar en la figura 35. Este mecanismo fue propuesto inicialmente para explicar la oxidación de los metales (123-125). Un átomo de oxígeno es adsorbido e intercambia su posición (posiblemente por rotación) con un átomo del metal de la superficie. Un segundo átomo de oxígeno es adsorbido y ahora dos pares de M-O deben rotar simultáneamente. Este proceso continúa y a medida que aumenta el espesor va aumentando el número de M-O que deben rotar simultáneamente, con el consiguiente incremento de la energía de activación del proceso. Usando este mecanismo de intercambio Sato llegó a obtener una ecuación como la experimental con las constantes expresadas en función de parámetros atómicos

$$i = k' \exp(\beta V - x/B)$$

donde

$$k' = (2FkT/h) | N_s^{n/\nu} (N_{O_{fe}})^{2/\nu} |^{1/2}$$

$$\beta = (nF/2\nu RT)$$

$$(1/B) = (1^2 w_o / 4neRT) = (1^2 / 4neR) | (\Delta H_o^* / T) - \Delta S_o^* |$$

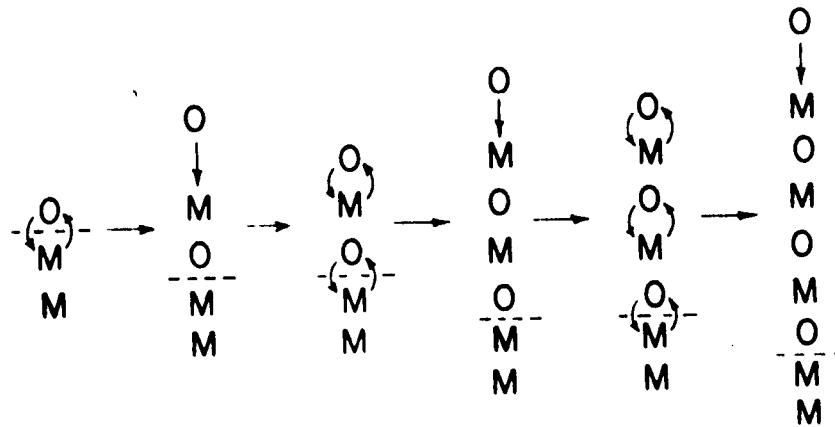


Fig. 35: Representación esquemática del mecanismo de intercambio (place exchange). (Ref. 113) M ion metálico; O ion oxígeno.

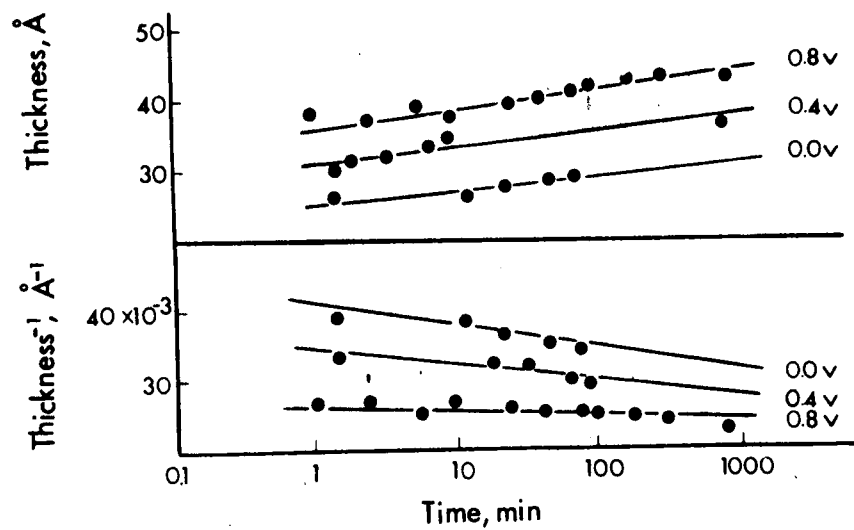


Fig. 36: Oxidación de Fe en soluciones débilmente básicas de borato de sodio - ácido bórico. Los datos se ajustan tanto a la ley logarítmica ( $x \propto \log t$ ) como a la ley logarítmica inversa ( $x^{-1} \propto \log t$ ). (Ref. 122)

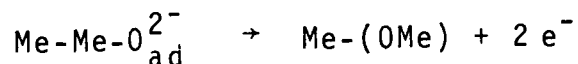


$v$  es el número estequiométrico de la reacción de oxidación;  $n$  es la valencia del ion hierro en el óxido y  $z$  el número de electrones involucrados en la reacción;  $W_0$  es la diferencia de potencial químico entre un ion hierro en estado activado y en estado normal en cualquier lugar de la red;  ${}_0N_{Fe}$  es el número de iones hierro por unidad de área de óxido en la superficie metálica;  $N_s$  es el número total de sitios superficiales en el óxido para la adsorción de oxhidrilos;  $l$  es el parámetro de red del oxígeno en la red fcc;  $\Delta H_0^*$  y  $\Delta S_0^*$  son la entalpía y entropía de activación;  $R$  es la velocidad de oxidación anódica;  $e$  la carga del electrón;  $T$  la temperatura en grados Kelvin y  $F$ ,  $k$  y  $h$  son las constantes de Faraday, Boltzmann y Planck, respectivamente.

Se obtiene con este mecanismo una energía de activación  $W_0$  de 3,5 Kcal que al ser demasiado pequeña podría indicar la existencia de un fenómeno cooperativo en capas y filas de átomos. Como se dijo anteriormente, la energía de activación aumenta a medida que aumenta el espesor de la película. Cuando éste se hace lo suficientemente grande, la energía de activación del mecanismo de intercambio superará a la de otros mecanismos (por ejemplo, el de difusión lineal a través de la película) pasando estos mecanismos a ser operativos.

Vetter y col. (108) informaron que este mecanismo está presente en la oxidación de monocristales de oro y lo

describen mediante la siguiente ecuación:



El espesor de la película formada es de 2 a 10 Å.

Fromhold (126) propone que un mecanismo de intercambio "no simultáneo" daría valores de energías de activación más adecuadas que los valores tan bajos obtenidos por el mecanismo de intercambio simultáneo; este valor tendría que ser por lo menos un orden de magnitud superior.

Kruger y col. (122) realizaron estudios elipsométricos para medir la velocidad de formación de la película formada en hierro en soluciones básicas de borato. Lo significativo de este trabajo reside en que los resultados seguían igualmente bien la ley logarítmica directa (113) como la ley logarítmica inversa (117). Estos resultados se pueden apreciar en la figura 36. Otros autores (127, 128) tuvieron igual dificultad gráfica para distinguir estos dos mecanismos. El mecanismo de Cabrera-Mott se puede aplicar perfectamente debido a la gran cantidad de publicaciones que indican la existencia de una película externa de  $\gamma\text{Fe}_2\text{O}_3$  que al ser mala conductora electrónica puede generar un campo eléctrico en su interior y hacer viable este mecanismo. Kruger concluye diciendo que es imposible decidir cual de los mecanismos es el actuante mediante estudios de velocidad de reacción.

Como se ve en la Fig. 31, en el paso 4, el mecanismo de intercambio es uno de los posibles actuantes para formar películas muy delgadas de subóxido. Mediante él se llega a cubrir uniformemente la superficie del metal con espesores de una a dos monocapas, comenzando a actuar el mecanismo propuesto por Fromhold. En la figura 32 esta etapa corresponde a películas ultradelgadas.

### I.2.3.3 Aproximación de corrientes acopladas (coupled currents)

Dependiendo del espesor de la película existen cuatro mecanismos de aproximación de corrientes acopladas:

- i. Difusión iónica no lineal acoplada al efecto túnel mecanocuántico de electrones.
- ii. Emisión térmica de electrones.
- iii. Ley parabólica de crecimiento.
- iv. Difusiones iónica y electrónica no lineales.

#### i. Difusión iónica no lineal acoplada al efecto túnel mecanocuántico de electrones:

Es una especie de síntesis de las teorías de Mott y de Cabrera-Mott en la región donde el transporte de electrones tiene lugar por efecto túnel. Se incorporaron a estos modelos las siguientes consideraciones: a. El gradiente de concentración iónica contribuye a la corriente de difusión no lineal. b. El potencial de equilibrio iónico contribuye a la corriente de efecto túnel. c. Ambas especies cargadas tienen la capacidad de llegar a una corriente de equilibrio virtual.

La hipótesis de Mott que dice que el potencial de contacto

$V_M$  es constante queda descartada y en este modelo dicho potencial se evalúa numéricamente en función del tiempo.

Los resultados obtenidos por computación muestran una primera etapa de crecimiento de acuerdo con las predicciones de la teoría de Mott-Cabrera, es decir, un crecimiento limitado por la difusión iónica no lineal y una etapa posterior con una ley logarítmica directa que corresponde a un crecimiento de películas limitado por efecto túnel de electrones. En la Fig. 37 se observa que cuando no se mantiene constante el potencial de Mott la cinética cambia drásticamente. Esta transición se debe al cambio de corriente limitante mencionado anteriormente. La diferencia existente entre la aproximación de corrientes acopladas y la de Cabrera-Mott tiene serias implicancias con respecto al espesor límite de la película, con la dependencia a la temperatura y con el signo del potencial eléctrico a través de la película cuando ésta ha dejado de crecer. La mejor evidencia experimental que puede ser ofrecida y que confirma la transición es el hecho de que muchos datos cinéticos experimentales en la oxidación de películas muy delgadas dan leyes logarítmicas directas. Vemos en la figura 37 que las curvas de Cabrera-Mott (primadas) siguen muy de cerca a las curvas de corrientes acopladas (sin primar) durante la fase que corresponde a la corriente de equilibrio de electrones por efecto túnel, o sea, en la zona donde la difusión iónica no lineal es la etapa controlante. Por lo

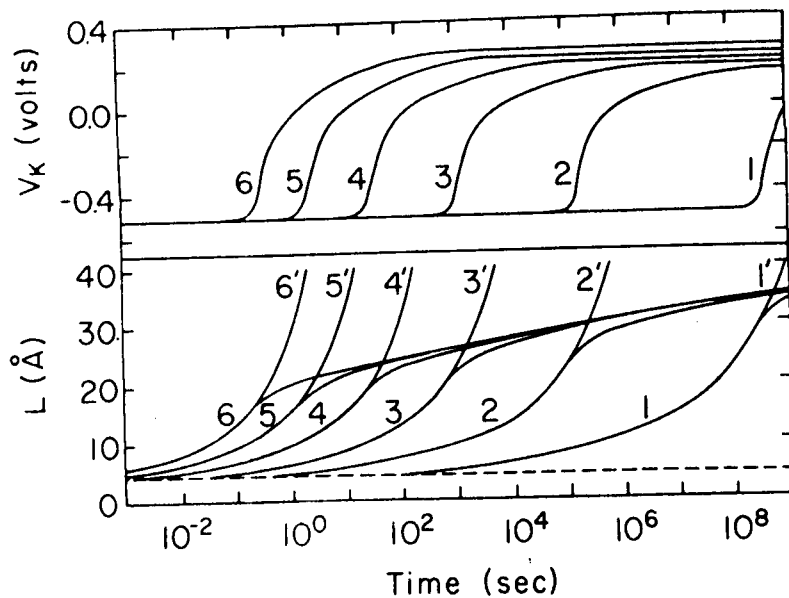


Fig. 37: Comparación entre las curvas espesor (L) - tiempo del modelo de Cabrera-Mott para  $V_M = 0,50$  V (curvas primadas) con las correspondientes deducidas de la aproximación de corrientes acopladas (curvas sin primar). Curvas 1-6,  $T = 200$  K, 250 K, 300 K, 350 K, 400 K y 450 K, respectivamente. (Ref. 112)



tanto, en esta primera etapa los dos modelos concuerdan como se dijo anteriormente. En la zona donde el potencial se aleja del potencial constante de Mott,  $V_M$ , la cinética cambia drásticamente para el modelo de corrientes acopladas. A causa de la gran disminución que se produce en la corriente de efecto túnel de electrones es imposible mantener constante el potencial de Mott. Esto da lugar a un potencial de equilibrio iónico y, por lo tanto, la velocidad es controlada por el efecto túnel de los electrones. Por esta razón las curvas del modelo de corrientes acopladas presentan una transición a un determinado tiempo, que para cada sistema depende de la temperatura.

Cálculos numéricos por computación muestran que el tiempo ( $t_M^*$ ) y el espesor ( $L_M^*$ ) críticos para la transición dependen de la movilidad iónica ( $\mu_i$ ) de campo nulo y por lo tanto de la temperatura (Fig. 38). El área a la izquierda de las curvas es la región de pretransición (Mott-Cabrera) mientras que el área a la derecha de las curvas es la región de post-transición (corrientes acopladas). Para  $\mu_i > 10^{-10} \text{ cm}^2/\text{Vs}$ ,  $t_M^*$  es menor que 10 s y  $L_M^*$  es menor que 20 Å, mientras que para  $\mu_i < 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{Vs}$ ,  $t_M^*$  es mayor que 10 s y  $L_M^*$  es mayor que 22,5 Å.

Es muy común que se presentes oxidaciones térmicas que son inicialmente muy rápidas y luego muy lentas con un espesor límite efectivo en el rango de 20 a 50 Å, sobre

todo para temperaturas menores de  $30^{\circ}\text{C}$ , aunque se han observado también hasta del orden de los  $300^{\circ}\text{C}$ . Los datos publicados a veces concuerdan con la forma de pretransición de Mott y Cabrera (129) y en otros casos siguen la ley logarítmica directa (130). Sin embargo, también hay casos en los que ninguna de las dos formas es adecuada. En el caso del cobre (131) se han observado grandes deformaciones en el óxido que modifican la cinética de crecimiento. El resultado experimental más relevante que apoya la teoría de Mott y Cabrera es la dependencia lineal de la recíproca del espesor límite con la temperatura (ec. 15)(132). En la aproximación de corrientes acopladas no se observa variación del espesor límite con la temperatura (Fig. 37). Han sido obtenidos datos experimentales que sustentan la ecuación logarítmica directa para el crecimiento de películas delgadas para el hierro a  $30^{\circ}\text{C}$  (133); para Ni a  $200^{\circ}\text{C}$  (134).

Hasta el momento no se cuenta con datos experimentales que presenten las dos zonas debido a una gran variedad de inconvenientes. Entre ellos están los graves problemas experimentales para implementar las técnicas de medición, problemas debidos a que la nucleación enmascara la zona de Mott y Cabrera, etc.

#### ii. Emisión térmica de electrones:

La emisión térmica de electrones se hace posible como mecanismo de transporte cuando la película de óxido so

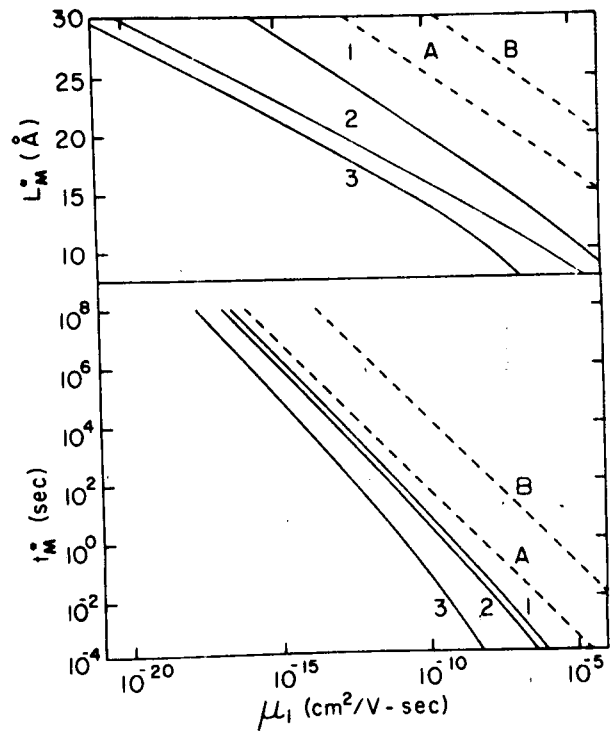


Fig. 38: Tiempo  $t^*$  para alcanzar la transición mostrada en la Fig. 37 (difusión no lineal  $\rightarrow$  efecto túnel de electrones) y el espesor de la película de transición  $L^*$  en función de la movilidad iónica de campo nulo  $\mu_i$ . (Ref. 112)

Curva	$x_0$ (eV)	$V_M$ (V)
1, A, B	1,5	-0,50
2	2,5	-0,50
3	2,5	-1,00



brepasa los 20 ó 30 Å de espesor ya que el efecto túnel, que compite con la emisión térmica, se hace muy difícil cuando sobrepasa ese espesor. El espesor de la película para el cual el efecto túnel y la emisión térmica de electrones se presentan simultáneamente y en magnitudes comparables está muy limitado y por lo tanto las regiones en las cuales actúa cada mecanismo están muy bien definidas (Fig. 39). Se observa en esta figura que a 300 K el espesor de transición está entre 28 y 47 Å dependiendo de la función trabajo metal-óxido  $\chi_0$  (Fig. 33). O sea, la emisión térmica a 300 K es aplicable para espesores superiores a los valores indicados arriba.

El valor límite del espesor de la película hasta el cual se cumple el dominio de la emisión térmica de electrones se estima que es un múltiplo pequeño de  $\lambda_e$  (camino libre medio electrónico en la banda de conducción del óxido)(135). Para el caso de películas más gruesas, en las cuales la dispersión impide la emisión térmica de electrones en procesos de un solo evento, se establece un gradiente de concentración de electrones y comienza un control difusional (ley parabólica). Esta transición de emisión térmica a difusión depende de la temperatura, la pureza y las deformaciones en el óxido y es por lo tanto difícil de estimar.

Uno de los parámetros críticos en el tratamiento de las corrientes acopladas en el caso de la emisión térmi-

ca de electrones (la corriente iónica es por difusión) es la temperatura. Los resultados son distintos para la zona de bajas temperaturas y para la de altas temperaturas. Se analizará brevemente sólo la cinética de oxidación de bajas temperaturas, a título ilustrativo. Los resultados analizados tienen aplicabilidad en el rango de 300 a 600 K en el cual las películas de óxido tienen un espesor de 50 a 1000 Å y no cumplen ni la ley parabólica ni las leyes de espesor límite (135, 136).

Este modelo se basa en las siguientes hipótesis:

- a. El paso limitante de la velocidad es la emisión de electrones de Schottky desde el metal hacia la banda de conducción de la capa semiconductor o dieléctrica.
- b. El campo eléctrico necesario para la emisión de Schottky es creado por la difusión iónica que resulta del gradiente por defecto de una de las especies iónicas a través de la película.

Estas dos condiciones serán válidas siempre y cuando la diferencia de energía  $\chi_0$  (Fig. 33) entre el nivel de Fermi del metal y el fondo de la banda de conducción del óxido sea el menor salto de energía para la conducción electrónica y a la vez sea mayor que la energía de activación  $W_i$  para el movimiento térmico de defectos (intersticiales o vacancias catiónicas o aniónicas) hacia y a través del óxido.

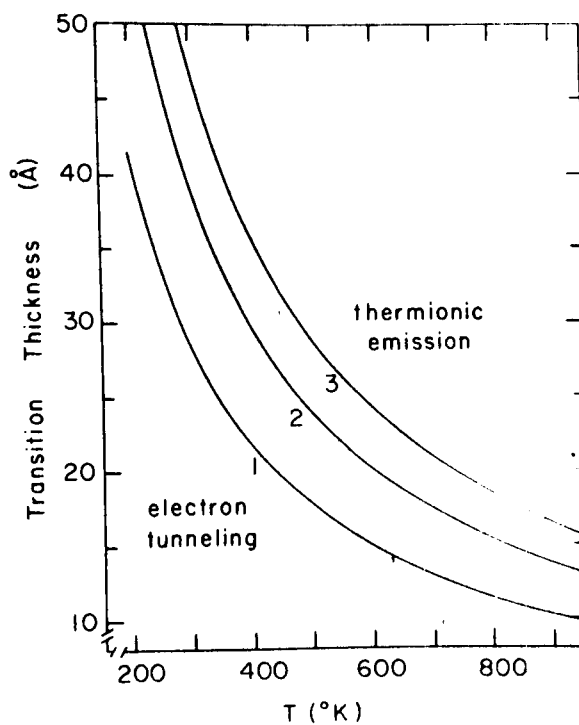


Fig. 39: Espesor de la película dieléctrica al cual la corriente termiónica de electrones es igual a la corriente de efecto túnel de electrones en función de la temperatura (Curvas 1-3,  $\chi_0 = 0,5; 1,0$  y  $1,5$  eV, respectivamente) (Ref. 112)



Las condiciones experimentales típicas son: temperaturas del orden de los 300 K o superiores, campos eléctricos del orden de  $10^5$  V/cm y espesores de capas dieléctricas suficientes como para impedir el efecto túnel. La ecuación diferencial para el crecimiento del óxido dentro del marco de la presente aproximación es

$$(dx(t)/dt) = R_e j_e = \gamma \exp(\beta/x(t)^{1/2})$$

$$\beta = (e^3 V_D^i / \epsilon)^{1/2} kT$$

$$\gamma = AR_e T^2 \exp(-x_0/kT)$$

donde  $x$  es el espesor del óxido;  $R$  representa el volumen del óxido formado por cada electrón procedente del par cristal-metálico hacia la interfase óxido-oxígeno;  $j_e$  es la corriente electrónica;  $V_D^i$  es el potencial de equilibrio iónico;  $k$  es la constante de Boltzmann;  $\epsilon$  es la constante dieléctrica y  $x_0$  es la función trabajo metal-óxido (Fig. 33). Integrando por partes se llega a

$$\gamma t = x(1-\beta x^{1/2}) \exp(-\beta x^{1/2}) + \beta^2 E_1(\beta x^{1/2})$$

donde  $E_1$  es una integral exponencial tabulada (137). Esta expresión fue derivada por primera vez por Fromhold (138). Algunos resultados numéricos obtenidos para esta ecuación se pueden ver en las figuras 40 y 41. La Fig. 40 ilustra

la marcada dependencia con la función trabajo predicha para la velocidad de crecimiento. Esto explica la anisotropía observada en la velocidad de oxidación para diferentes orientaciones cristalinas de un dado metal. La Fig. 41 ilustra la dependencia teórica de la velocidad de oxidación con la temperatura, encontrándose nuevamente una buena concordancia con los resultados experimentales.

iii. Ley parabólica de crecimiento:

Antes de analizar este tratamiento de corrientes acopladas para películas gruesas se hará una breve discusión sobre los primeros mecanismos presentados sobre la difusión de partículas.

La ley parabólica de crecimiento de películas protectoras se relaciona con el fenómeno de difusión de especies sin carga a partir de los trabajos de Tammann (139) y Pilling y col. (140), que decían que la velocidad de difusión era proporcional a  $1/x$ . Por lo tanto, si esta difusión controla la velocidad de crecimiento de un óxido

$$(dx/dt) = (k/t)$$

donde  $k = RD(c_0 - c_L)$ ;  $D$  es el coeficiente de difusión de la especie en el óxido;  $c_0$  y  $c_L$  son las concentraciones en el óxido cerca de la interfase metal/óxido y de la interfase óxido/oxígeno, respectivamente; y  $R$  es el volumen de óxido formado por cada átomo que difunde a través de la pe

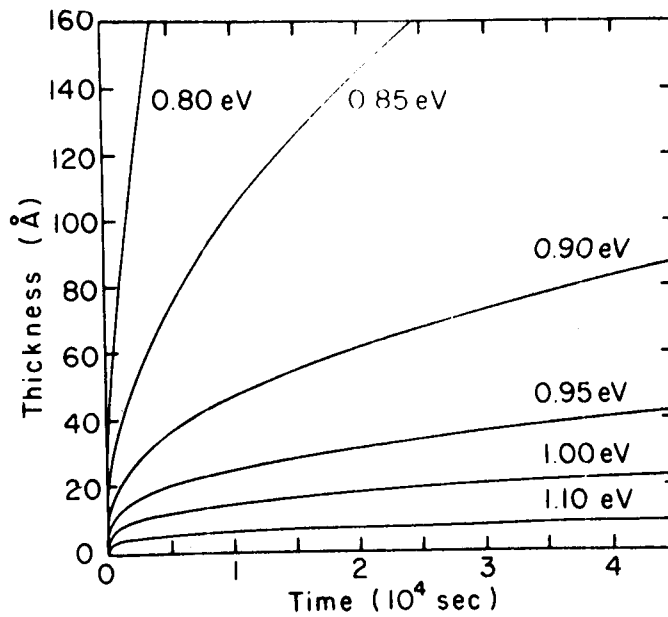


Fig. 40: Emisión térmica de electrones. Curvas obtenidas por computación que muestran el espesor de la película de óxido en función del tiempo para distintos valores de la función trabajo metal-óxido. (Ref. 112)

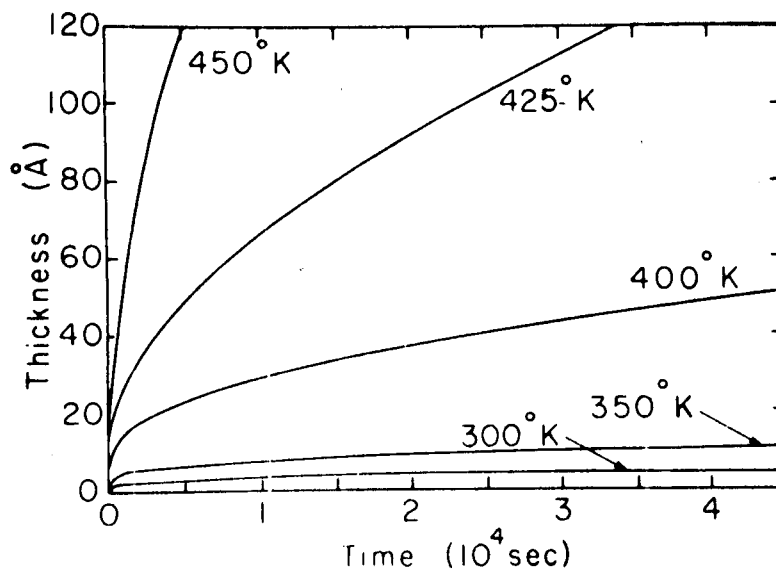


Fig. 41: Emisión térmica de electrones. Curvas obtenidas por computación que muestran la dependencia de la temperatura del espesor de la película de óxido en función del tiempo. (Ref. 112)



lícula de óxido. Si se supone que las concentraciones en las interfases son constantes al igual que el coeficiente de difusión:

$$x \, dx = k \, dt$$

Integrando obtenemos:

$$x^2 - x_0 = 2 \, kt$$

que es la ley de crecimiento parabólica para partículas sin carga. Esta puede deducirse de las leyes de difusión de Fick

$$j = -D \, (dc/dx)$$

donde  $j$  es la corriente de partículas. Si no hay variación de la concentración con el tiempo

$$(dc/dt) = 0$$

y por la segunda ley de Fick:

$$(dc/dx) = (-j/D) = \text{constante}$$

Integrando esta ecuación

$$c - c_0 = (-j/D)$$

Evaluando el resultado para  $x = L$

$$1 = D(c_0 - c_L) / L$$

según la velocidad de crecimiento de una película

$$(dx/dt) = R j$$

reemplazando  $j$  en esta ecuación se obtiene la velocidad de crecimiento obtenida por Tammann y Pilling.

Las suposiciones adoptadas para este desarrollo teórico son las siguientes:

- a. El óxido crece por la difusión de partículas sin carga.
- b. El coeficiente de difusión  $D$  es independiente de la concentración  $c$ .
- c.  $c_0$  y  $c_L$  son independientes del espesor de la película.
- d. El crecimiento del óxido es un fenómeno de estado estacionario.

La primera de estas suposiciones fue descartada por Wagner y col. (141). Estos autores desarrollaron una aproximación a la oxidación metálica en la cual se suponía que las partículas que difundían estaban cargadas (iones metálicos, iones no metálicos y electrones). El trabajo estaba influen

ciado por las teorías de difusión iónica de electrolitos. Wagner y col. utilizaron la ecuación básica de difusión lineal

$$j = -D(dc/dx) + \mu F c$$

donde F es el campo eléctrico y  $\mu$  la movilidad.

Dentro del desarrollo de Wagner y col. el aspecto creativo es la manera por la cual se trata de relacionar las concentraciones de las especies que difunden entre sí y con las especies reactantes neutras necesarias para formar el óxido. Esto constituye en esencia la teoría de Wagner. Las condiciones matemáticas necesarias para los cálculos de la aproximación de corrientes acopladas se reducen a los resultados de Wagner. La ecuación diferencial que es la velocidad de crecimiento en la teoría de Wagner tiene solución con una ley de crecimiento parabólico sólo en condiciones de aproximaciones muy severas, pero no hay una forma rigurosa de decidir si estas aproximaciones son válidas en el contexto de la teoría. No hay duda que la hipótesis de Wagner sobre que el transporte a través de la película de óxido en crecimiento es análogo al transporte en soluciones iónicas es correcta. Esto ha representado un gran paso hacia adelante en el entendimiento del fenómeno de oxidación metálica. Esta teoría se basa en la imposición de equilibrio local en cada punto de la película. La pregunta que natural-

mente surge es ¿hasta qué punto los conceptos de equilibrio pueden ser aplicados a un sistema que no está en equilibrio como una película de óxido en crecimiento? En este punto hay que considerar si la teoría de Wagner es autoconsistente internamente desde el punto de vista de la termodinámica de no-equilibrio. Es decir, para que esta teoría sea significativa en forma cuantitativa las relaciones de equilibrio locales utilizadas en la termodinámica de no-equilibrio deben ser autoconsistentes con las ecuaciones de transporte de estado estacionario para la oxidación metálica. Un análisis detallado de esta teoría indica que los resultados son generalmente autoconsistentes solamente en el límite de un equilibrio termodinámico total. Este escueto análisis no se debe considerar como una prueba de que la condición de equilibrio local no puede mantenerse, sino que implica que en determinadas situaciones es inaplicable. La objeción es el uso del postulado de equilibrio local para simplificar la integración de un sistema de transporte caracterizado por ecuaciones acopladas en un sistema físico para el cual no es obvio que exista un mecanismo físico dominante que imponga el equilibrio local.

Posteriormente, Mott y col. (117) dedujeron una ecuación para la corriente iónica a través de un óxido, que obedece la ley de Ohm:

$$j = (\sigma F / z e)$$

siempre y cuando los gradientes de concentración puedan ser despreciados.  $\sigma$  es la conductividad iónica del óxido;  $F$  es el campo eléctrico. Si se supone que los electrones pasan desde el metal a través del óxido para llenar los niveles electrónicos en la capa de oxígeno adsorbida, se establece una diferencia de potencial constante  $V_0$ .

$$j = - (\sigma / z e) (V_0 / x)$$

Teniendo en cuenta que la cinética de crecimiento en la aproximación de estado estacionario es

$$(dx/dt) = R j$$

reemplazando e integrando se tiene

$$x^2 = - (2 R \sigma V_0 / z e) t$$

Esta aproximación es un buen ejemplo de consideración de una sola corriente en la oxidación metálica, ya que se ignora por completo el transporte electrónico. Tampoco se da una explicación satisfactoria sobre la suposición de que  $V_0$  es una constante independiente del espesor de la película. Estos resultados, aunque basados en hipótesis incorrectas, llegan a ser coincidentes con los datos obtenidos experimentalmente.

Nuevamente en este caso se hace imprescindible el tratamiento aproximado de corrientes acopladas para considerar el transporte de todas las especies que difunden. Se considera la difusión de iones y electrones a través de la película de óxido bajo condiciones en las cuales hay gradientes de concentración y un campo eléctrico en la película. Si se consideran películas de por lo menos  $100 \text{ \AA}$  de espesor el valor del campo eléctrico ( $F_x$ ) será del orden de o menor que  $10^5 \text{ V/cm}$ , en cuyo caso puede aplicarse en buena aproximación la ecuación de difusión lineal para deducir las corrientes de partículas que son responsables del crecimiento del óxido:

$$j = -D (dc_x/dx) + \mu F_x c_x$$

donde  $\mu$  es la movilidad de las partículas en el óxido. Cuando el campo eléctrico es del orden de  $10^6 - 10^7 \text{ V/cm}$  se produce una difusión no lineal. Como se trata de películas delgadas se puede despreciar el efecto de carga espacial y por lo tanto el campo eléctrico es constante,  $F_x = F_0$ . Para cada especie cargada se tiene

$$I_s = -D_s (dc_{x,s}/dx) + \mu_s F_0 c_{x,s} \quad (s = 1, 2, \dots)$$

Suponiendo que la difusión está en estado estacionario y que  $D_s$  y  $\mu_s$  son constantes independientes de la concentración de defectos, y haciendo uso de la aproximación de ve-

locidad de crecimiento en estado estacionario

$$(dx/dt) = \sum_{s=1}^r R_s j_s$$

se llega a la ley parabólica de crecimiento bajo un campo eléctrico homogéneo (es decir, para películas delgadas)(136):

$$x^2 - x_0^2 = 2 D_\alpha t$$

donde

$$D_\alpha = \sum_{s=1}^r R_s \gamma_s$$

$$\gamma_s = \mu_s (kT/e) \left| (c_{L,s} - c_{O,s} n_0^{2s}) / (1 - n_0^{2s}) \right| \ln n_0$$

$$n_0 = \exp (F_0 e x / k T)$$

Independientemente de la especie cuya difusión sea la etapa limitante de la velocidad (electrones, iones, huecos, intersticiales, vacancias, etc.) siempre el resultado es una ley parabólica de la misma forma con distintas constantes.

Al aplicar un potencia externo no se modifica la naturaleza parabólica de la ley de crecimiento, pero la constante de velocidad se modifica significativamente.

Una restricción importante para el cumplimiento de la ley parabólica es la suposición de que la carga espacial es despreciable. Esta restricción limita la ley parabólica a la región de películas delgadas (hasta 500 - 1000 Å)

y de bajas temperaturas, ya que a altas temperaturas la concentración de defectos aumenta, lo que incrementa significativamente la carga espacial. Por esta razón, aún con peli-  
culas delgadas la ley parabólica no se cumple si se trabaja a temperaturas muy elevadas. La concentración de defectos en un sistema debe ser menor que  $10^{17} - 10^{18} \text{ cm}^{-3}$  para que la ley parabólica se pueda aplicar estrictamente. De lo di-  
cho se deduce que la ley parabólica de crecimiento se puede aplicar en sistemas para los cuales el óxido formado es co-  
herente, de modo tal que la velocidad de formación en cual-  
quier momento está limitada por el transporte a través del espesor del óxido.

Se observan alejamientos de la ley parabólica cuando el óxido presenta deformaciones producidas por diver-  
sas causa (crecimiento epitaxial, etc.). Como el desarro-  
llo de la ley parabólica está basado en la independencia de  $D$  y  $\mu$  con la distancia, cualquier perturbación que produzca un cambio local de la estructura del óxido lleva a una des-  
viación de la ley de crecimiento. Esta desviación se debe a que al cambiar la estructura del óxido con la distancia en la película cambian el coeficiente de difusión  $D$  y la mo-  
vilidad  $\mu$  de las partículas en el óxido.

#### iv. Difusiones iónica y electrónica no lineales

La ecuación de transporte que describe la difu-  
sión no lineal en el límite de campo eléctrico homogéneo es

$t_d$  derivada en base a un modelo de saltos para conductividad (142). Este modelo se puede considerar como una extensión del modelo de ley parabólica de crecimiento en el rango de grandes campos eléctricos.

Se destaca que tanto los iones como los electrones difunden en forma no lineal y que el efecto túnel y la emisión térmica de electrones son despreciables frente a esta difusión en campo alto. Usando la aproximación de corrientes acopladas se llega a la siguiente ley de crecimiento:

$$(t/t_{crit}) = 2(x/x_{crit}) \sum_{m=0}^{\infty} E_2 |(2m+1) x_{crit}/x|$$

$x_{crit}$  y  $t_{crit}$  están determinadas por los parámetros de transporte del sistema en cuestión. Cada uno de los términos de la sumatoria es una integral exponencial de segundo orden tabulada numéricamente (137). Esta serie de integrales exponenciales convergen muy rápidamente, de tal manera que usualmente unos pocos términos son necesarios. Como las cantidades  $t/t_{crit}$  y  $x/x_{crit}$  son adimensionales, es posible tabular curvas universales de las cuales se pueden obtener  $x$  vs.  $t$  para cada conjunto de parámetros en particular (Figs. 42 y 43). Se observa en estas curvas que la difusión no lineal causa un agudo incremento en las primeras etapas del crecimiento en comparación con la difusión lineal. Sin embargo, en las últimas etapas de crecimiento

las curvas para difusión no lineal son asintóticas a aquellas de difusión lineal ( $x^2 \propto t$ ).

La discusión de estos mecanismos de corrientes acopladas se basó en la suposición de que el efecto de la carga espacial no es apreciable. El efecto fundamental que produciría la existencia de una carga espacial significativa (143, 144) es que el campo eléctrico dejaría de ser homogéneo. Al modificarse el campo eléctrico todas las ecuaciones hasta ahora derivadas pierden validez. La carga espacial puede retardar, aumentar o no tener influencia significativa en la velocidad de crecimiento dependiendo del potencial desarrollado a través de la película y el signo de la carga espacial con respecto a las especies que limitan la velocidad. En general, se pueden dar las siguientes reglas:

- a. La carga espacial retarda la velocidad de crecimiento siempre que la carga de las especies limitantes tenga el mismo signo que la carga espacial total de la película; la carga espacial incrementa la velocidad de crecimiento siempre que la carga de las especies limitantes no tengan el mismo signo que la carga espacial total de la película.
- b. Para una dada carga espacial la velocidad de crecimiento es modificada en una magnitud que depende de la magnitud del potencial.

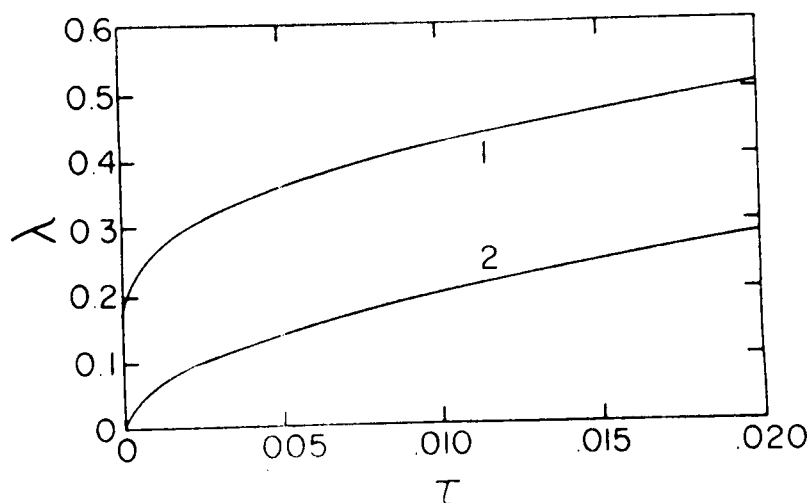


Fig. 42: Espesor universal ( $\lambda$ ) de la película en función del tiempo universal ( $\tau$ ) para cinética de difusión no lineal (1) y para cinética de difusión lineal (2). (Ref. 112)

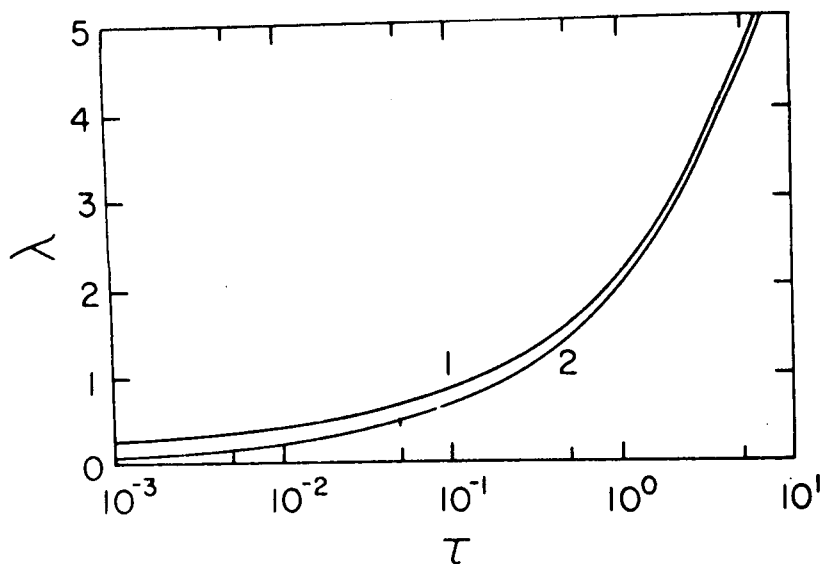


Fig. 43: Espesor universal de película ( $\lambda$ ) en función del logaritmo del tiempo universal ( $\tau$ ) para cinética de difusión no lineal (1) y para cinética de difusión lineal (2). (Ref. 112)



A medida que el óxido aumenta su espesor en límite del control difusional puede surgir una condición que se aproxima a la neutralidad de la carga espacial local en el seno del óxido. Esto determina también una ley parabólica de crecimiento para óxidos gruesos en ciertas condiciones (145).

Este análisis muy simplificado del efecto de la carga espacial en la cinética de crecimiento de películas está dado solamente a título ilustrativo. El caso que nos ocupa específicamente es el crecimiento de películas en soluciones electrolíticas en condiciones de potencial controlado y a bajas temperaturas. Por lo tanto, nunca se llega a películas crecidas por difusión con espesores para los cuales haya influencia de la carga espacial. Para obtener películas tan gruesas habría que aplicar potenciales muy elevados. Sumado a esto está el hecho de trabajar a bajas temperaturas, lo cual permite llegar hasta espesores mayores sin tener influencias marcadas de la carga espacial. Esto no significa que no existan en solución películas con espesores superiores a los 500 Å. Por el contrario, es común encontrar películas gruesas, pero éstas han crecido a través de otros mecanismos, por ejemplo, el de disolución-precipitación (Sección I.2.2)

Los mecanismos analizados en base a la aproximación de corrientes acopladas son aplicables para experiencias a potencial libre; en el caso de aplicar un potencial

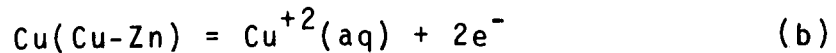
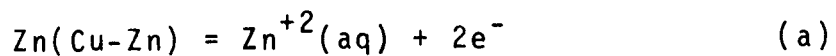
externo controlado determinado se elimina el efecto del transporte de electrones (siempre que la película inicialmente formada no cambie su estado de oxidación) ya que dicho transporte se realiza por el circuito externo de la celda electrolítica (107). Como consecuencia de esto las leyes de crecimiento a potencial controlado se limitan a la ley logarítmica inversa por difusión no lineal de iones para películas muy delgadas (en coincidencia con Cabrera-Mott) y a la ley de crecimiento parabólica para películas delgadas. Es importante tener en cuenta esta limitación ya que en este trabajo todas las experiencias se realizaron aplicando un potencial controlado.

#### I.2.4 Dealeado

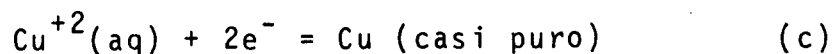
Cuando una aleación binaria se disuelve anódicamente en una solución acuosa puede suceder que se disuelvan los dos componentes simultáneamente o que se disuelva preferencialmente el metal menos noble dejando una superficie rica en el metal más noble. Para que esto último ocurra tiene que existir una diferencia significativa entre los potenciales de electrodo de los metales puros y además el potencial al cual se está disolviendo la aleación tiene que ser superior al del metal menos noble y bastante inferior al del metal más noble. Este fenómeno, denominado aleado, puede ocurrir según los siguientes mecanismos:

- a. Disolución simultánea y redeposición del metal más noble.
- b. Disolución del metal menos noble y agregación del más noble por difusión superficial.
- c. Disolución del metal menos noble y difusión en volumen de ambos metales.

a. Para explicar este mecanismo se puede tomar el ejemplo de la aleación Cu-Zn (146). Las reacciones anódicas serán:



y la reacción catódica



El potencial de equilibrio de la reacción (b) es más noble que el de la reacción (c) pues el coeficiente de actividad del Cu es menor que la unidad en la aleación Cu-Zn. Si se supone que todas las reacciones son independientes entre sí y si se aplica a la aleación un potencial superior al de la reacción (b) ocurrirá la disolución de Cu de la aleación y éste no se redepositará (c). Sin embargo, si de acuerdo con los principios de la termodinámica irreversible hay una interacción entre las reacciones (a) y (b) la disolución de Cu de la aleación (reacción (b)) puede llevarse a cabo a po

tenciales inferiores que el de equilibrio de la reacción (c). Si se aplica al electrodo un potencial entre los de las reacciones (b) y (c) el Cu disuelto de la aleación se redepositará de acuerdo con la reacción (c).

Hasta el presente no hay un modelo matemático que de cuantitativamente la variación de la corriente con el tiempo para este mecanismo de disolución preferencial, debido a la complejidad de los factores implicados.

b. La agregación de adátomos del metal más noble por medio de una difusión superficial conduce a la creación de islas monoatómicas que ayudará a la formación de cristales tridimensionales si continúa la difusión superficial, llegando finalmente a formarse una capa densa por crecimiento de estos núcleos tridimensionales del metal más noble.

Recientemente Forty y col. (147) propusieron un modelo de dealeado por difusión superficial para aleaciones de Ag-Au y Cu-Au en ácido nítrico y cloruro férrico. La capa de oro se forma inicialmente desde núcleos aislados que crecen llegando a formar una estructura conectada, encerrando canales y picaduras cuando la conexión entre los núcleos es completa. Sugieren un modelo en el cual la superficie de la aleación se desordene por disolución selectiva y luego se reordene por difusión superficial de los átomos de oro residuales (Fig. 44). Finalmente llegan a una relación

de la corriente con el tiempo de la forma

$$i(t) \propto (1/t)^{c/(1-2c)}$$

donde  $c$  es la fracción del metal noble en la aleación. Por lo tanto, la corriente de disolución parcial disminuye con el tiempo a una velocidad que depende de la composición de la aleación, siempre y cuando  $c < 1/2$ . Para valores de  $c > 1/2$  la relación de la corriente con el tiempo no se deduce del modelo pues para aleaciones ricas en el componente más noble (más del 50%) los canales se cierran, dando una capa compacta de metal noble. La corriente de disolución selectiva sería entonces la debida a la difusión del metal menos noble a través de la capa de aleada.

c. Este mecanismo de difusión en volumen debido a Pickering y Wagner (146) es el más desarrollado y el que presenta mayor cantidad de evidencias experimentales. La disolución anódica de un metal puede seguir las etapas que se detallan a continuación: movimiento de un átomo de un kink formando un átomo adsorbido en un escalón, luego hacia la superficie plana y finalmente pasaje a la solución. La disolución directa desde un kink o desde un escalón es posible pero rara vez ocurre. También es posible la disolución de un átomo en una capa de red completa (superficie plana) formando así una vacancia superficial, pero esto requiere una gran energía de activación. En resumen, la disolución anódica de un metal puro tiene lugar con la formación de un átomo adsorbi

do como intermediario.

La situación es distinta en el caso de una aleación A-B donde A es el componente menos noble y por lo tanto el único que pasa a la solución (Fig. 45). Si sometemos esta aleación a una polarización directa pasará corriente anódica como consecuencia del movimiento de un átomo A desde su posición en un kink para convertirse en un átomo adsorbido y luego pasar a la solución. El átomo B se moverá también y se transformará en un átomo adsorbido. Entonces el átomo A siguiente pasará a la solución de la misma manera que el anterior, y así sucesivamente con cada uno de los átomos que se encuentren en el escalón. Debido al aumento continuo de la cantidad de átomos B adsorbidos aumentará enormemente la tendencia de éstos a volver a la posición kink al final del escalón. Después de un tiempo será casi imposible encontrar un átomo A en la posición kink y esto generará una polarización electroquímica, es decir, el electrodo tomará un potencial superior al potencial de equilibrio. El aumento de la fuerza impulsora necesaria para mantener una corriente constante hará posible la salida de un átomo que no está al final de un escalón y también de átomos pertenecientes a capas de red completa, creando en ambos casos vacancias que pueden ser ocupadas por átomos adsorbidos. En el caso de una vacancia superficial en capa de red completa ésta puede ser llenada por un átomo que esté por debajo de esta capa (dentro de la aleación), creando de esta manera vacancias y divacancias que pueden difundir

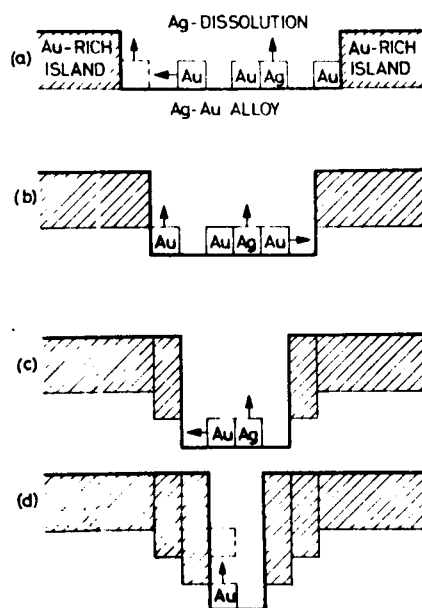


Fig. 44: Dealeado por difusión superficial. Secuencia de cambios morfológicos que ocurren en una aleación que sufre corrosión por desordenamiento y ordenamiento superficial. (Ref. 147)

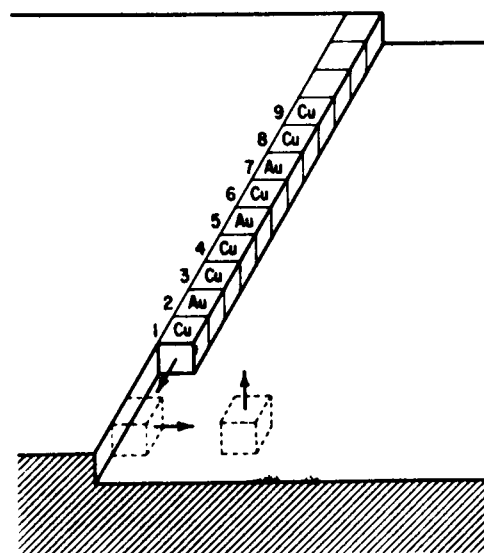


Fig. 45: Dealeado por difusión en volumen. Disolución de Cu (A) de una aleación Cu-Au (A-B) con átomos de Cu (A) adsorbidos como intermediarios. Ref. (146)



hacia el interior de la aleación. La creación de un exceso de vacancias en las cercanías de la superficie provocará la difusión de los átomos A del metal menos noble desde el seno de la aleación hacia la superficie y la difusión de los átomos B en sentido contrario. De esta manera, la superficie se enriquecerá del metal más noble B.

Pickering y Wagner hicieron un desarrollo matemático considerando una superficie plana y una difusión unidimensional normal a la superficie para una aleación de Cu-Au. Supusieron que la concentración de cobre (menos noble) en la superficie es aproximadamente cero y que el coeficiente de interdifusión  $D$  del cobre a través de los átomos de Au es independiente de la composición y de la ubicación para aplicar la segunda ley de Fick en forma sencilla. La expresión que obtienen para la densidad de corriente  $i$  para la formación de iones cobre divalentes es:

$$i = (N_{Cu}^{\circ} 2F/V_m) |D/2(1 - N_{Cu}^{\circ})t|^{1/2}$$

y para el "espesor efectivo"  $\delta$  de la zona de interdifusión

$$\delta = |2(1 - N_{Cu}^{\circ}) D t|^{1/2}$$

donde  $F$  es la constante de Faraday;  $N_{Cu}^{\circ}$  es la fracción molar de cobre en el seno de la aleación;  $V_m$  es el volumen molar del cobre;  $D$  es el coeficiente de interdifusión de

cobre en oro y t el tiempo.

Las vacancias y divacancias que difunden al interior de la aleación pueden ser aniquiladas en las dislocaciones o pueden segregarse y formar vacancias múltiples (huecos, etc.). Entonces, la corriente calculada por la ecuación anterior representa un límite superior. En la comparación con los resultados experimentales se debe tener en cuenta el área real introduciendo el factor de rugosidad para calcularla.

Se puede observar que la ley que gobierna el dealeado por el mecanismo de difusión en volumen es parabólica si se considera el espesor de la capa dealeada  $\delta$  en función del tiempo; y es hiperbólica si se considera la corriente de disolución en función del tiempo. Después del desarrollo de este mecanismo, muchos han sido los trabajos experimentales que han corroborado la validez del mismo.

Zhdanov y Filanovskii (148) estudiaron la disolución de una aleación de Pb-Cd en solución de KCl y HCl por medio de las técnicas de electrodo rotante de anillo-disco y "stripping voltametry" encontrando que en los primeros minutos se produce una disolución selectiva de Cd que luego es reemplazada por una disolución uniforme de la aleación. En esta primera etapa encontraron una relación lineal entre la densidad de corriente y la recíproca de la raíz cuadrada

del tiempo, indicando que actúa un mecanismo de difusión en volumen.

Marshakov y col. (149) encontraron que el mecanismo de difusión en volumen rige la disolución selectiva de la aleación Sn-In (5% at.) en soluciones de  $\text{NaClO}_4 + \text{HClO}_4$  utilizando el método potencioestático. El coeficiente de difusión de In en esta aleación fue determinado experimentalmente por diversas técnicas (150).

Otros resultados que confirman la difusión en volumen obtenidos en aleaciones de Sn-Zn (0,1% at.) en solución de  $\text{NH}_4\text{Cl} + \text{HCl}$  (151, 152) para la disolución selectiva de Zn usando métodos electroquímicos combinados con métodos radioquímicos. Estas mismas técnicas se usaron para el estudio de la disolución selectiva de Zn en aleaciones de In-Zn en soluciones de cloruro y perclorato (153) encontrándose para ambas soluciones una relación lineal  $i$  vs.  $t^{1/2}$  que indica el predominio del mecanismo de difusión en volumen.

Métodos radiométricos se usaron para el estudio de la disolución selectiva de Zn en aleaciones de Cu-Zn (154-156) con contenidos de Zn de 30 y 6% atómico en soluciones de cloruro. Este proceso está limitado también por la difusión en volumen del Zn hacia la interfase aleación/solución.

### 1.2.5 Cinética de crecimiento de picaduras

A pesar de no corresponder a un modelo de formación de películas anódicas se ha incluido en esta sección el tema de picado con el fin de considerar todas las variaciones posibles de la corriente con el tiempo para interpretar las curvas de repasivación.

El picado es una de las formas más frecuentes y peligrosas en que suele presentarse la corrosión de metales y aleaciones en determinados medios. Se caracteriza por la localización del ataque en áreas muy pequeñas de la superficie metálica, en tanto que el resto de la misma permanece pasiva. El ataque se propaga hacia el interior del metal en forma de canales cónicos o cilíndricos, denominados picaduras, las cuales a menudo aparecen cubiertas por productos de corrosión. El ataque en las picaduras es muy intenso, correspondiendo a velocidades de disolución de  $3 \times 10^4$  o  $10^6$  veces más altas que en el resto de la superficie pasiva (157).

Los estudios cinéticos del crecimiento de picaduras en condiciones de potencial constante fueron iniciados por Engell y Stolica (158), quienes supusieron que las picaduras eran hemiesféricas y la corriente dentro de ellas constante. Por lo tanto, el radio de las picaduras se incrementa proporcionalmente con el tiempo. El resultado es que la densidad de corriente de picado sigue la siguiente

ley:

$$i = k t^b$$

donde  $b = 2$  ó  $3$ , dependiendo de si la nucleación de picaduras es instantánea o progresiva. Se pueden obtener valores mayores que 3 si la velocidad de nucleación es proporcional a  $t^2$  ó  $t^3$ , encontrándose valores de  $b$  de 4 y 5 (159). Los valores de  $b$  pueden ser menores que 2, lo que implicaría otros modelos de picado en cuanto a su geometría. Si se trata de picaduras cilíndricas es posible formular la siguiente expresión general (160):

$$i = \frac{Kd^2hN}{t}$$

donde  $K$  es una constante,  $d$  es el diámetro de las picaduras;  $h$  es la profundidad y  $N$  el número de picaduras.

$$d \sim t^{b_d}$$

$$h \sim t^{b_h}$$

$$N \sim t^{b_N}$$

ésto conduce a que

$$i = k t^b$$

$$\text{donde } b = 2b_d + b_h + b_N - 1$$

Hay falta de información que pueda explicar por que en un caso las picaduras se desarrollan más rápido en ancho que

en profundidad mientras que en otros casos se observa la tendencia opuesta, o por que la velocidad de crecimiento es la misma en todas las direcciones.

Como resultado de esta cinética de crecimiento de picaduras cilíndricas se observaron para un acero inoxidable Cr18 - Ni12 - Mo2 - Ti pendientes  $b$  con valores tan bajos como 0,1 - 1,6, dependiendo de la temperatura (160).

El tiempo necesario para formar la primera picadura (tiempo de inducción) depende de la concentración del ion agresivo y en algunos casos del potencial. Una interpretación del período de inducción (161) habla de una competencia entre dos procesos: pasivación y activación. La Fig. 46 (159) muestra el gráfico de  $i = f(t)$  para un acero Cr13 - Fe en solución de HCl donde hay picado y en  $H_2SO_4$  donde no lo hay. El tramo AB corresponde a la pasivación y el tramo CD al picado.

La conclusión es que la presencia de picado en un electrodo producirá el incremento de la corriente con el tiempo después de un período de inducción. Este crecimiento sigue leyes del tipo  $i = kt^b$ , donde  $b$  puede tener valores tan bajos como 0,1 o tan altos como 5. ,

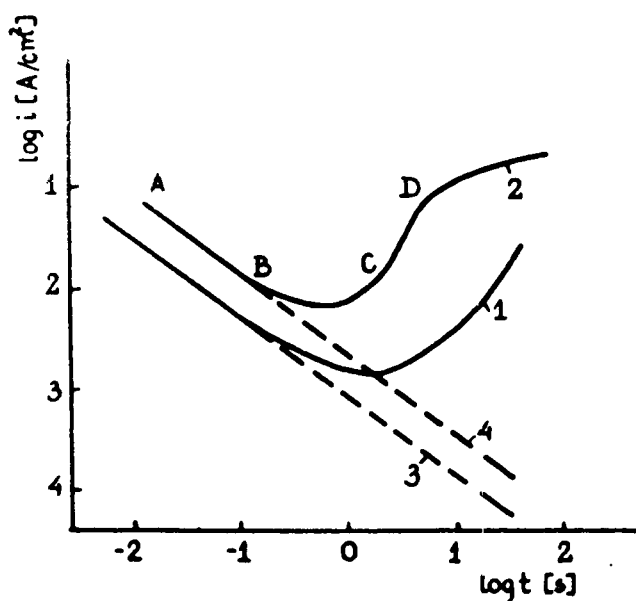


Fig. 46: Cinética de nucleación de picaduras. Relación entre la velocidad de disolución de un acero 13Cr y el tiempo en HCl 0,1M (curvas 1 y 2) y H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (curvas 3 y 4) a potenciales de 0,6 V y 0,9 V, respectivamente. (Ref. 159)



### I.2.6 Relaciones corriente - tiempo

Con la información recopilada sobre películas anódicas se está en condiciones de confeccionar una lista (Tabla 2) de las relaciones corriente-tiempo más sencillas que pueden encontrarse al aplicar un potencial constante a un electrodo sumergido en una solución electrolítica. Esta Tabla abarcará los resultados más comúnmente encontrados en las experiencias hasta ahora realizadas. Como ya se ha dicho, es común encontrar situaciones de transición entre los distintos mecanismos, como así también situaciones complejas, algunas de las cuales han sido detalladas en esta recopilación, que no se mencionarán en esta Tabla.

Para la confección de esta Tabla partimos de la siguiente afirmación:

$$(dx/dt) = A i \quad (16)$$

donde  $A = (M/z F \rho)$ , siendo  $x$  el espesor de la película,  $t$  el tiempo,  $i$  la corriente, y  $M$  y  $\rho$  el peso molecular y la densidad de óxido, respectivamente. Esta relación permite pasar de  $x = f(t)$  a  $i = f'(t)$ . En todos los casos las derivaciones o integraciones son sencillas salvo en el caso de Mott-Cabrera (117) que indica una ley de crecimiento logarítmica inversa ( $x^{-1} \propto \log t$ ).

Mediante la combinación de la ec.(16) y de una ecuación del tipo Cabrera-Mott

$$i = i_0 \exp (\beta E/x) \quad (17)$$

donde E es el potencial y  $\beta$  e  $i_0$  son constantes. Beck (96) llega a una expresión reducida

$$dT = - |dI/I^2 (\ln I)^2| \quad (18)$$

donde  $I = (I_i/i_0)$  y  $dT = (A i_0/\beta E)dt$ . La ecuación (18) tiene una solución numérica tabulada como una integral exponencial  $E_2$  (137) y está graficada en la Fig. 23. Beck transformó estos resultados a valores de  $i-t$  para el caso de Al, Zr y Ti. Como se observa en la figura 48 los valores teóricos obtenidos, además de coincidir con los resultados experimentales, pueden tomarse como una línea recta sin errores apreciables.

Las leyes de corriente así como las de espesor en función del tiempo se encuentran tabuladas en la Tabla 2 según las estructuras de las películas y los distintos mecanismos actuantes.

Tabla 2

Relación de la corriente (i) con el tiempo (t) para los principales mecanismos de formación de películas anódicas.

ETAPA LIMITANTE	TIPO DE PELICULA	MECANISMO	$i = (f)t$	
Crecimiento de la película	Continua o Discontinua	1. Nucleación y Crecimiento		
		Monodimensional (normal)	Nucl. I	$t^0$
			Nucl. P	$t^1$
		Bidimensional (lateral)	Nucl. I	$t^1$
	Nucl. P		$t^2$	
	Tridimensional (isotrópico)	Nucl. I	$t^2$	
		Nucl. P	$t^3$	
	Continua (homogénea)	2. Difusión		$t^{-1/2}$
		3. Campo alto	Cabrera-Mott	-
			Fromhold	-
Empírico			$t^{-1}$	
4. Intercambio (place exchange)		$t^{-1}$		
Discontinua (inhomogénea)	5. Disolución-precipitación		$t^{-1/2}$	
Dealeada	6. Difusión en volumen		$t^{-1/2}$	
	7. Difusión superficial		-	
	8. Disolución-redeposición		-	
Flujo de corriente en circuito externo		9. Difusión en solución	$t^0$	
Disolución del metal		10. Disolución metálica	$\exp(-At)$	

Nucl. I = nucleación instantánea

Nucl. P = nucleación progresiva



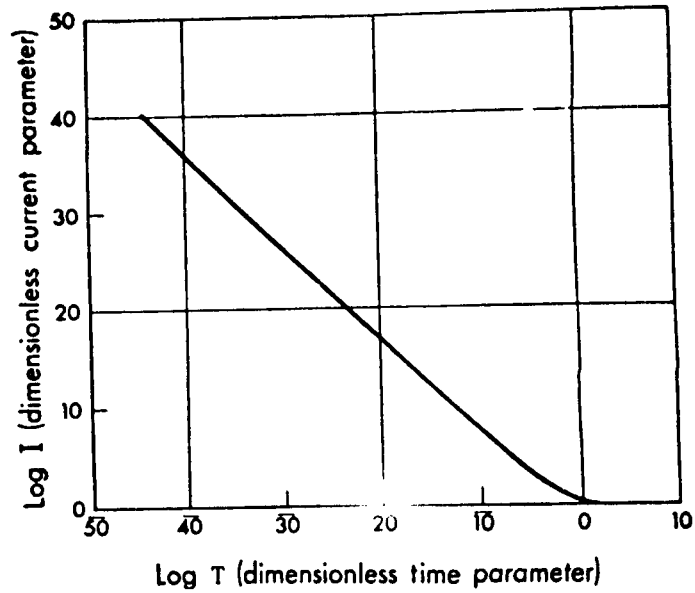


Fig. 47: Gráfico de parámetros de corriente y tiempo adimensionales para la formación de una película de óxido anódica por el mecanismo de campo alto. (Ref. 96)

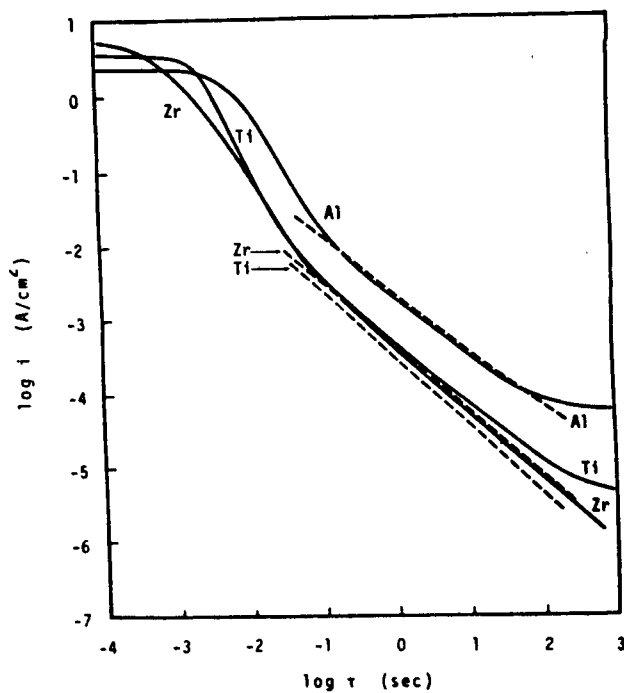


Fig. 48: Crecimiento de óxidos por el mecanismo de campo alto. Transitorios de densidad de corriente anódica para superficies de Al, Ti y Zr creadas por fractura rápida, comparadas con la teoría (líneas discontinuas)(Al en Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 1M, Ti y Zr en HCl 3N).(Ref. 96)



## C A P I T U L O    I I

### METODOS Y RESULTADOS EXPERIMENTALES

#### II.1        Materiales y electrolitos

Para el estudio de la influencia de la velocidad de repasivación en corrosión bajo tensión se eligieron distintos sistemas metal-electrolito cuya susceptibilidad a este fenómeno se conoce cuantitativamente.

##### II.1.1     Acero inoxidable AISI 304

Se utilizaron alambres de acero inoxidable AISI 304 de 0,8 mm de diámetro cortado en trozos de 25 cm de longitud. La composición de la aleación en porcentaje en peso fue:

	%	Determinado por:
C	0,07	Combustión
Ni	9,9	Espectroscopía de absorción atómica
Cr	18,2	Espectroscopía de absorción atómica
Mo	0,30	Espectroscopía de absorción atómica
Fe	Balance	

Los alambres fueron desengrasados con acetona y recocidos durante una hora a 1100°C bajo atmósfera de 120 mm de Hg de argón y templados en agua a temperatura ambiente.

Este tratamiento térmico asegura la existencia de una única fase  $\gamma$  (Fig. 1) que es retenida al templar la probeta, evitando también así la sensitización o precipitación de carburos de cromo en los bordes de grano (162).

Antes de las experiencias las muestras fueron pulidas electroquímicamente en una solución de butilcellosolve (90%) - ácido clorhídrico (10%) refrigerada con un baño de agua y hielo, aplicando un potencial de 36 V. El pulido electroquímico se realizó en cuatro etapas de 60 segundos cada una agitando constantemente durante la aplicación del potencial. Las probetas se lavaron con agua destilada y alcohol y se secaron bajo corriente de aire caliente.

Las soluciones utilizadas se prepararon con drogas de grado analítico y agua deionizada y destilada y fueron degasadas con nitrógeno de alta pureza, eliminando el oxígeno existente por el método de Gilroy y Mayne (163). La lista de electrolitos y potenciales utilizados es la siguiente:

- Sistemas que presentan corrosión bajo tensión

HCl 1M a 0, -90, -100, -110  $mV_{enh}$

- Sistemas que no presentan corrosión bajo tensión

NaCl 1M a 300, 200, -160  $mV_{enh}$

Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,5M a -140, 40, 650  $mV_{enh}$

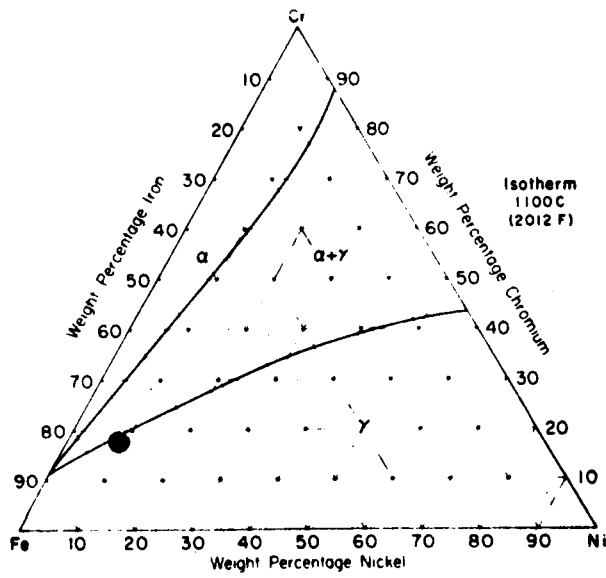


Fig. 1: Diagrama de fases ternario Fe-Cr-Ni a 1100°C. El punto (●) indica la ubicación en el diagrama del acero inoxidable AISI 304 a esa temperatura. (Ref. 189)

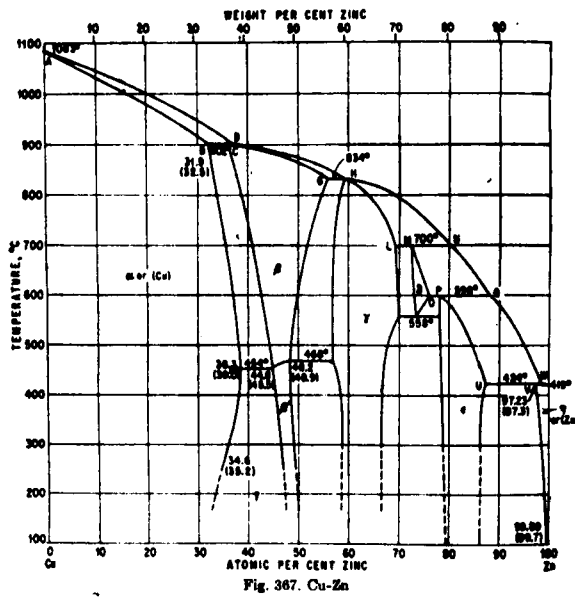


Fig. 2: Diagrama de fases binario Cu-Zn. El punto (●) a 450°C indica la posición en el diagrama del  $\alpha$ -latón 64/36. (Ref. 164)



Todos los potenciales se informan en base a la escala del electrodo normal de hidrógeno ( $V_{enh}$  ó  $mV_{enh}$ ). Todas las experiencias se realizaron a temperatura ambiente ( $20^{\circ}C$ ).

### II.1.2 $\alpha$ Latón 64/36

Se utilizaron alambres de latón 64/36 comercial de 0,8 mm de diámetro cortado en trozos de 25 cm de longitud. La composición de la aleación en porcentaje en peso fue:

	%	Determinado por:
Cu	63,7	Electrogravimetría
Sn	< 0,1	Espectrofotometría de absorción atómica
Pb	~ 0,01	Espectrofotometría de absorción atómica
Zn	Balance	

Los alambres fueron desengrasados con acetona y recocidos durante distintos tiempos a  $450^{\circ}C$  bajo atmósfera de 120 mm Hg de argón hasta encontrar metalográficamente la ausencia de la fase  $\beta'$  (Fig. 2)(164). La fase  $\alpha$  es la única presente para esta composición a la temperatura de recocido. Se incluyeron en resina epoxi alambres de latón sin recocer y con recocidos de 90 minutos, 24 horas y 36 horas. Se pulieron mecánicamente hasta diamante de  $0,25\mu$  y luego electroquímicamente con una solución de 100 ml de  $H_2O$ , 20 ml de HCl y 5 g de  $FeCl_3$ . Esto permitió el revelado de las fases presentes. Para las probetas sin recocer o con recoci-

do de 90 minutos se encontró una segunda fase ( $\beta'$ ) en los bordes de grano (Figs. 3 y 4), con mayor cantidad en el primero que en el segundo. Para los alambres recocidos durante 24 y 36 horas no se encontró una segunda fase con el microscopio óptico. Estudios realizados por rayos X dieron el mismo resultado. Se eligió en consecuencia el tiempo de 24 horas para el recocido de las probetas para asegurar la presencia de una fase única ( $\alpha$ ) que se retiene al templar la probeta. A las probetas recocidas 24 horas se les realizó un ataque químico con solución de persulfato de amonio al 10% para determinar el tamaño de grano (Fig. 5). El tamaño de grano promedio es de aproximadamente 50 micrones.

Antes de las experiencias las muestras fueron pulidas químicamente en una solución de 25% de ácido acético, 55% de ácido fosfórico y 20% de ácido nítrico a temperatura ambiente, sumergiéndolas con agitación unos pocos segundos. Se lavaron con agua destilada y alcohol y se secaron bajo corriente de aire caliente.

Las soluciones utilizadas se prepararon con drogas de grado analítico y agua deionizada y destilada y fueron degasadas con nitrógeno de alta pureza al cual se eliminó el oxígeno por el método de Gilroy y Mayne (163). La lista de electrolitos y potenciales utilizados es la siguiente:



Fig. 3: Micrografia del revelado de fases presentes en un alambre de latón sin tratamiento térmico. Se observa fase  $\beta'$  en los bordes de grano. (400 x)

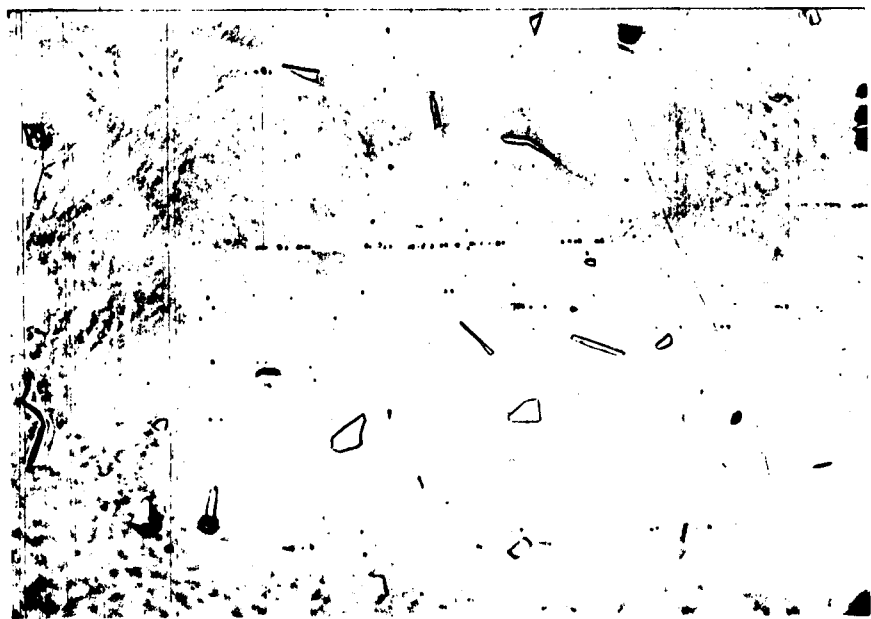


Fig. 4: Micrografia del revelado de fases presentes en un alambre de latón con recocido a 450°C durante 90 minutos. Se observa fase  $\beta'$  en los bordes de grano. (400 x)





Fig. 5: Micrograffa del revelado de granos en un alambre de latón con recocido a 450°C durante 24 horas. Tamaño promedio: 50  $\mu\text{m}$ . (600 x)



Soluciones		Potencial ( $mV_{enh}$ )
$NaNO_2$ 1M	(pH 10)	70; 125; 150; 200; 250
$NaNO_2$ 0,1M	(pH 10)	125; 150; 200; 250; 325
$NaNO_2$ 0,01M	(pH 10)	70; 125; 150; 200; 250; 350; 500
$NaNO_2$ 1M + $Na_2SO_4$ 0,5M	(pH 10)	70; 125; 150; 200; 250
$NaNO_2$ 0,1M + $Na_2SO_4$ 0,5M	(pH 10)	70; 125; 150; 200; 250
$NaNO_2$ 0,01M + $Na_2SO_4$ 0,5M	(pH 10)	70; 125; 150; 200; 250
$Na_2SO_4$ 0,5M + $H_3BO_3$ 0,2M	(pH 9,2)	200; 250; 300; 325; 335; 350; 375
$Na_2S$ 0,01M + $Na_2SO_4$ 0,5M		-200; 200; 300; 350; 400; 550
$Na_2S$ 0,05M + $Na_2SO_4$ 0,5M		-200; 200; 300; 350; 400; 550; 650; 800

En estos medios el latón se fisura dependiendo del potencial que se aplique. A potenciales suficientemente bajos es posible detener la fisuración en algunos de ellos. La información detallada de su comportamiento se dará en la sección de resultados experimentales. Todos los potenciales se informan en base a la escala del electrodo normal de hidrógeno ( $V_{enh}$  ó  $mV_{enh}$ ). Todas las experiencias se realizaron a temperatura ambiente.

## II.2 Técnicas experimentales

### II.2.1 Ensayos de tracción rápida

Como ya se dijo anteriormente en este trabajo se utiliza como técnica principal la de tracción rápida de alambres a fin de romper la película superficial existente

en los mismos y seguir la variación de la corriente con el tiempo como una medida de la velocidad de repasivación del sistema. Con este objeto se diseñó y construyó una máquina de tracción rápida que permitió estirar los alambres un 10% a una velocidad de aproximadamente  $10 \text{ s}^{-1}$ . Esta máquina de tracción rápida (Fig. 6) consta de un esqueleto de hierro ángulo (a) por cuyo centro se hizo pasar por medio de bujas de bronce (b) una barra o eje de acero-plata perfectamente centrada (c) que es la parte activa del sistema. En el extremo de este eje se adosó una mordaza (d) de medidas adecuadas para el diámetro del alambre. Enfrentando este extremo de la barra y alineado con ella se colocó una mordaza fija (e) que sujeta la otra punta del alambre. En el otro extremo del eje se instaló un sistema de traba (f) que libera un resorte de compresión (g) el cual es controlado por una palanca de hierro (h). El recorrido del eje (porcentaje de elongación) es regulado por un sistema de tuercas (i) adosado a él. También en este extremo del eje se encuentra un sistema de descontactación metálico (j) que dispara el sistema de medición de la corriente una vez iniciada la tracción. Entre las dos mordazas que sujetan el alambre se encuentra una caja de lucite (k) que sirve de soporte para la celda electrolítica por la cual pasa el alambre.

La celda electrolítica (Fig. 7) se construyó en vidrio Pyrex y consta de dos compartimientos; uno es el cuerpo de la celda donde pasa la probeta a traccionar

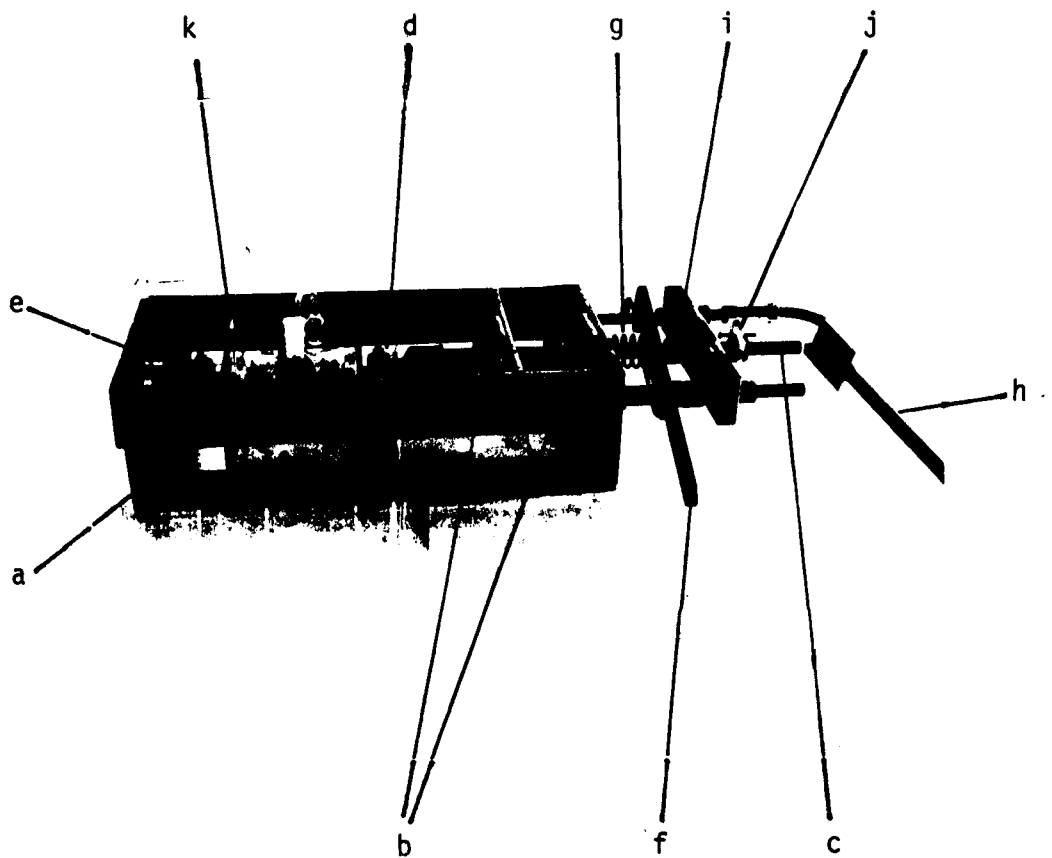


Fig. 6a: Vista general de la máquina de tracción utilizada en este trabajo.

- a. esqueleto de hierro
- b. bujes de bronce
- c. eje de tracción
- d. mordaza móvil
- e. mordaza fija
- f. traba
- g. resorte de compresión
- h. palanca que comprime el resorte
- i. tuercas que regulan el recorrido del eje
- j. sistema que activa los equipos de medición.
- k. caja de lucite donde se ubica la celda electrolítica



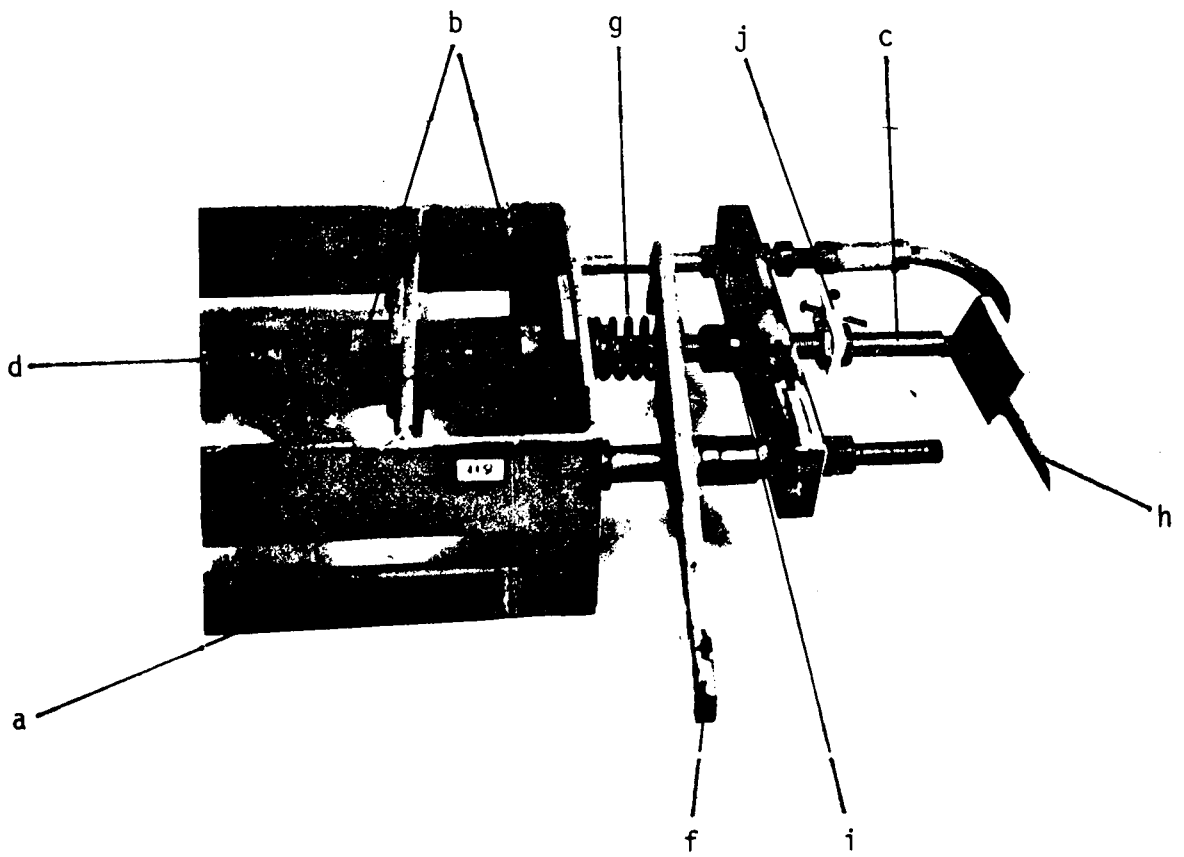


Fig. 6b: Vista parcial de la máquina de tracción.

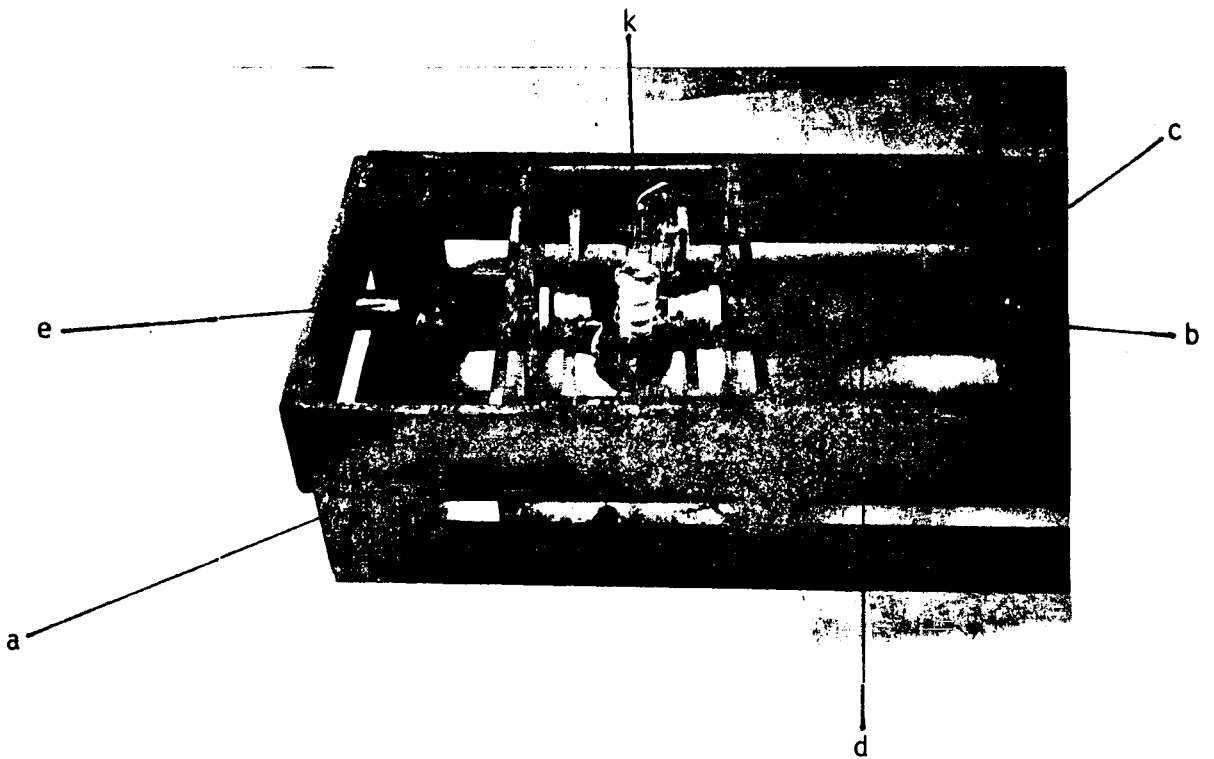


Fig. 6c: Vista parcial de la máquina de tracción.



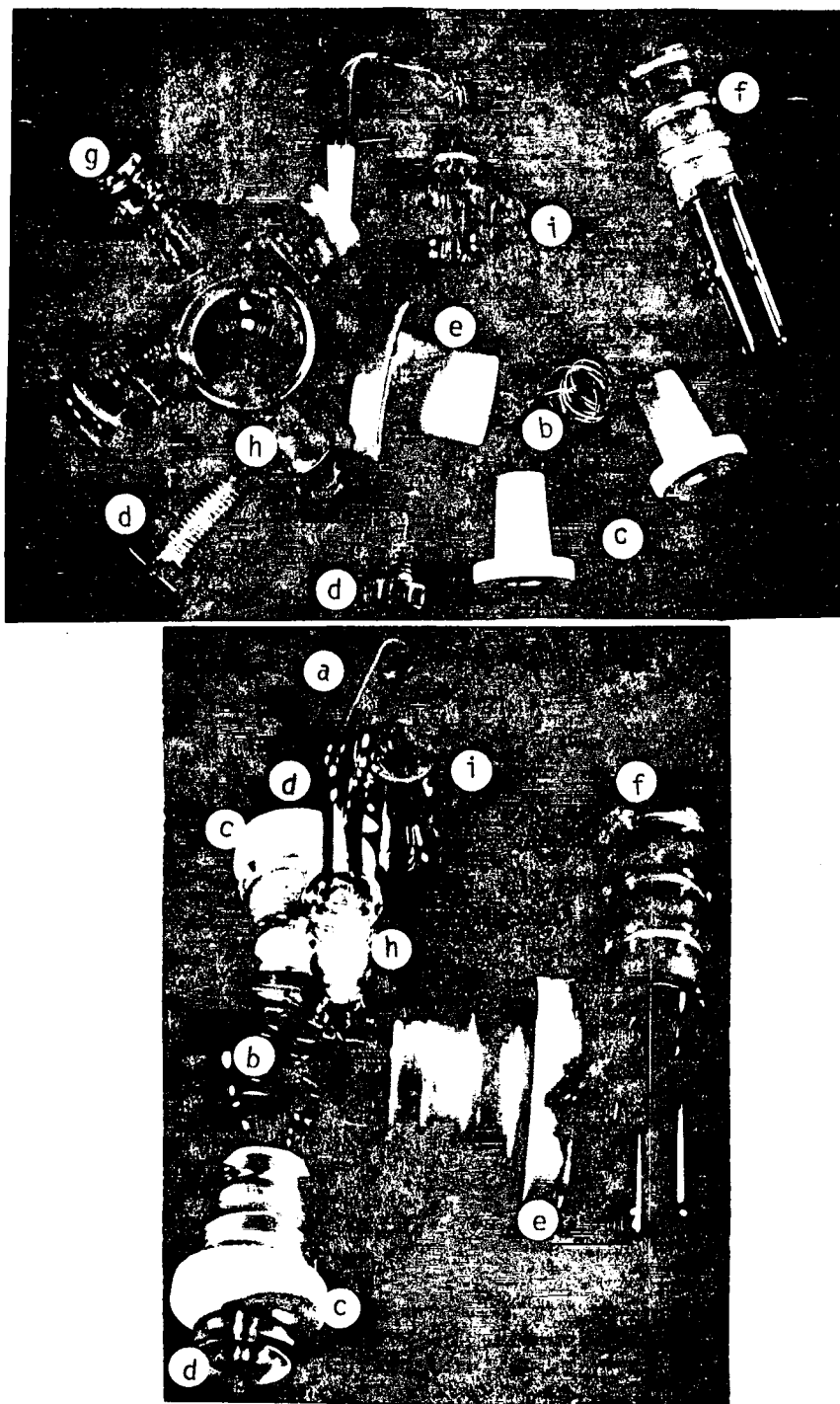


Fig. 7: Celda de tracción

- a. probeta de alambre
- b. contraelectrodo de Pt
- c. cierres laterales de teflón
- d. cierres laterales de lucite
- e. soporte de teflón del contraelectrodo
- f. comportamiento del electrodo de referencia
- g. - h. entrada y salida de gases
- i. trampa de salida de gases



(electrodo de trabajo) (a) alrededor de la cual se encuentra el contraelectrodo de alambre de platino (b). Este compartimiento tiene cierres laterales de teflón (c) y lucite (d) que permiten el deslizamiento del alambre dentro de la celda, sin pérdida de solución. A través del cierre de teflón que soporta el contraelectrodo (e) se introduce el compartimiento del electrodo de referencia (f) que termina en un capilar de Lugging que enfrenta a la probeta. Para las soluciones de cloruros se utilizó un electrodo de calomel saturado y para las demás uno de sulfato mercurioso saturado. El cuerpo de la celda está provisto de una entrada (g) y una salida (h) de gases (nitrógeno en este caso) y a esta última se le introdujo una trampa de salida (i) que se llenaba con la solución utilizada en cada experiencia.

El transitorio de corriente obtenido al traccionar el alambre fue registrado simultáneamente por tres equipos con distintos rangos de tiempo de medición cada uno. Entre 0 y 60 milisegundos se utilizó un sistema de adquisición de datos a alta velocidad Hewlett Packard 3051 A (una lectura cada 60 microsegundos). Este sistema está compuesto por:

- Una unidad de control constituida por una computadora HP 9825 B con una capacidad de memoria de 23 Kbytes que utiliza un lenguaje HPL. La computadora posee un sistema térmico impresor de datos y ofrece la posibilidad de grabación en cinta magné

tica.

- Un graficador digital XY HP 9872 B.
- Un multiprogramador HP 6942 A compuesto por un módulo que actúa como voltímetro rápido convertidor analógico digital, capaz de tomar 33.000 lecturas de potencial por segundo. Un módulo de memoria con capacidad de almacenar 1.024 palabras de 16 bits y un módulo que genera ondas cuadradas con un número de pulsos y frecuencia programables.

Entre cero y un segundo se utilizó un osciloscopio Tektronix 5115 con memoria que es disparado internamente por la señal a medir (trigger interno). Entre 0 y 400 segundos se utilizó un registrador mecánico XY Houston 2000 disparado manualmente.

Para aplicar el potencial elegido se utilizó un potencióstato PARC modelo 173 con módulo medidor de corriente modelo 176 de alta velocidad de respuesta (1 Volt/microsegundo).

En la Fig. 8 se puede observar un diagrama del circuito eléctrico utilizado. Los datos de estos tres equipos de medición se introdujeron en la computadora 9825 B y mediante un programa adecuado (Ver Apéndice) se elaboraron los datos para graficarlos luego en la forma deseada.

La técnica de medición consistió en lo siguiente:

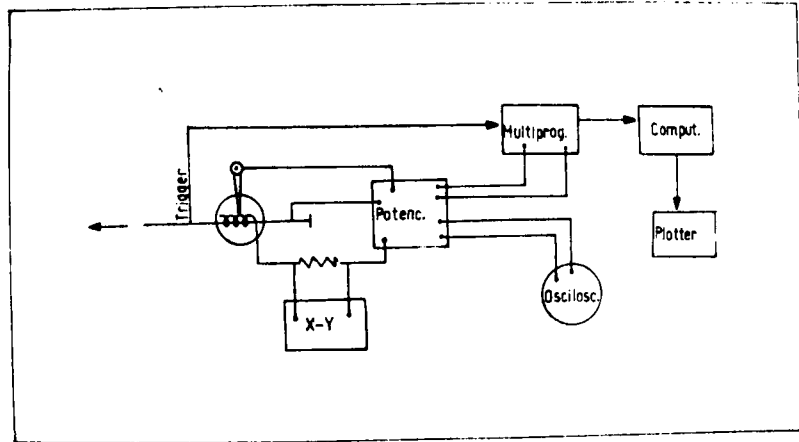


Fig. 8: Diagrama esquemático del circuito de medición utilizado.

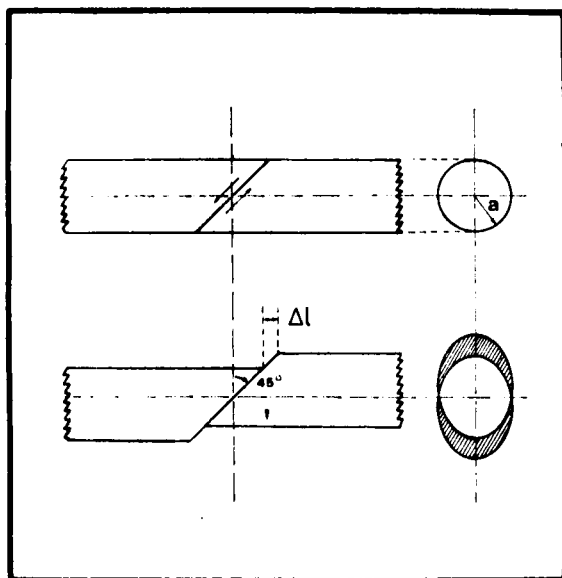


Fig. 9: Diagrama esquemático del proceso de creación de área nueva por deslizamiento durante la tracción. (Ref. 165)  
a: radio del alambre  
 $\Delta l$ : crecimiento de la longitud del alambre con cada escalón de deslizamiento



Se degasó la solución con nitrógeno hasta alcanzar un potencial de corrosión estable. Luego se aplicó el potencial deseado hasta alcanzar una corriente constante y se liberó el resorte de la máquina de tracción produciendo la ruptura de la película formada en la superficie.

Para poder calcular la densidad de corriente sobre la superficie del metal expuesta a la solución durante la tracción es necesario conocer dicha área de metal desnudo. Se utilizó para ello un modelo teórico (165) que tiene en cuenta los escalones de deslizamiento que aparecen en la superficie al traccionar el alambre y supone que la película superficial es perfectamente adherente (Fig. 9). Se considera que

$$S = \pi r \Delta l / \text{sen } 45^\circ$$

donde S es el área descubierta durante la tracción; r es el radio del alambre y  $\Delta l = l_0 \epsilon$ , siendo  $l_0$  la longitud inicial del alambre dentro de la celda y  $\epsilon$  la deformación (fracción). Introduciendo una corrección que considere que al ser traccionado el alambre parte de él sale de la celda, el área expuesta dentro de la misma es:

$$S_b = (\pi r l / \text{sen } 45^\circ) \left[ l_0 / (l_0 + \Delta l) \right]$$

Para calcular la densidad de corriente del metal desnudo

( $i_b$ ) se parte de la corriente total medida que es (166):

$$I = i_b S_b + i_s S_s$$

$S_s$  es el área cubierta por la película superficial e  $i_s$  es la densidad de corriente de esa área (estado estacionario). Si  $S_0$  es el área inicial de la probeta dentro de la celda,

$$S_s = (S_0 l_0 / l_0 + \Delta l) = S_0 / (1 + \epsilon_0)$$

y de allí

$$i_b = \frac{I - i_s S_0 / (1 + \epsilon)}{(\pi r l_0 / \text{sen } 45^\circ) | 1 / (1 + \epsilon) |}$$

Otros modelos para evaluar el área expuesta durante la tracción, como el de Vermilyea (167), no consideran los escalones de deslizamiento sino que toman al alambre como una goma que se estira con una película superficial perfectamente adherente

$$S_b = 1 - | l_0 / (l_0 + \Delta l) |^{1/2}$$

Esta aleación da resultados similares al modelo de Gravano (165) para deformaciones tan bajas como el 10%, que es la utilizada en este trabajo. Las diferencias se hacen significativas para porcentajes de deformación superiores.

La densidad de corriente así calculada está compuesta por

$$i_b = i_c + i_a = i_c + i_p + i_{O_2} + i_d + i_x$$

donde  $i_c$  es la densidad de corriente catódica,  $i_a$  la anódica,  $i_p$  la de repasivación (reformación de la película superficial),  $i_{O_2}$  la de evolución de oxígeno,  $i_d$  la de disolución e  $i_x$  la de oxidación de componentes del electrolito (66). En los sistemas de este trabajo se puede descartar sin error  $i_c$ ,  $i_{O_2}$  e  $i_x$  pues se trabaja a potenciales donde tanto la reacción catódica como la evolución de oxígeno son despreciables y los componentes de las soluciones son estables a los potenciales de trabajo. Cuando se forman películas protectoras se puede suponer que la corriente de disolución es despreciable excepto cuando se produce una ruptura de la pasividad por picado o corrosión en rendijas. Entonces en una buena aproximación se supone que

$$i_b = i_p$$

Esta densidad de corriente incluye la densidad de corriente aportada por el cargado de la doble capa resultante de exponer una superficie nueva a la solución. La capacidad de la doble capa de platino como la de mercurio y la de otras superficies pulidas es de valores que van desde 10 microF/cm<sup>2</sup> hasta 40 microF/cm<sup>2</sup> (99). Estos valores dependen de la concentración del electrolito, de su composición y del potencial aplicado. Se supone que en el caso de las aleaciones utilizadas en este trabajo los valores de capacidad están

comprendidos en este rango. Para poder realizar un cálculo de la carga (Q) utilizada en la doble capa en las experiencias de tracción se considera que instantáneamente se le aplica al metal expuesto un sobrepotencial formado por

$$\Delta E = E - E_b$$

donde E es el potencial aplicado y  $E_b$  el potencial de corrosión del metal desnudo. En el caso de acero inoxidable AISI 304 en HCl 1M (166) este potencial de corrosión está ubicado a menos de 100 mV por debajo del potencial de corrosión normal de la aleación, de manera que para los potenciales utilizados el  $\Delta E$  no sobrepasa los 200 mV. Tomando entonces el máximo valor de la capacidad de doble capa y una diferencia de potencial  $\Delta E$  de 1 V se obtiene un valor de Q sobrestimado de

$$Q = C \Delta E = 40 \text{ microC cm}^{-2}$$

Este valor es muy pequeño en comparación con los calculados por integración de las curvas i-t obtenidas en las tracciones y corresponde a los primeros milisegundos de la tracción. De lo expuesto se concluye que es lícito despreñar el aporte del cargado de doble capa a la densidad de corriente calculada.

En la figura 10 se puede ver un transitorio de corriente típico para la formación de una película protectora. En él se observan dos tramos: el primero es una subida de

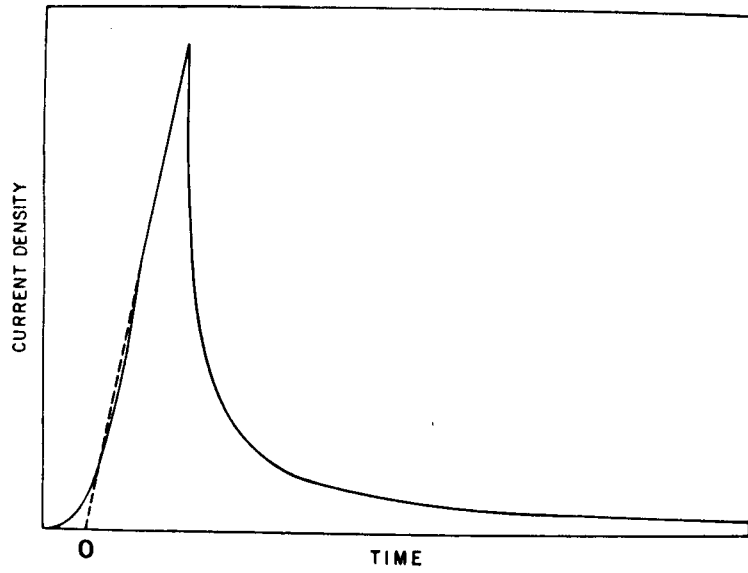


Fig. 10: Transitorio de corriente típico para la formación de una película protectora donde se indica la posición del tiempo cero escogido.

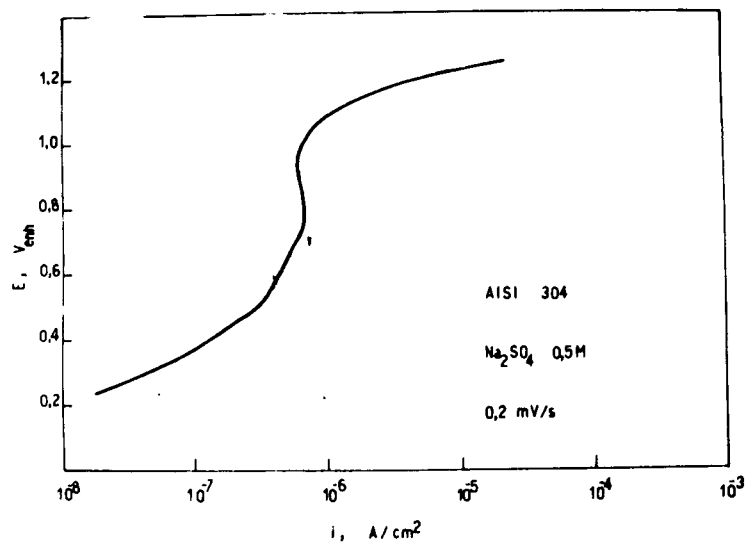


Fig. 11: Curva de polarización potenciodinámica.



la corriente aproximadamente lineal con el tiempo y corresponde a la tracción de la probeta, indicando el máximo de corriente la finalización de la tracción (aproximadamente 10 milisegundos); el segundo tramo corresponde a la reformación de la película protectora, siendo éste el tramo de interés en este estudio.

De lo expuesto en el Capítulo I en la sección I.2 (películas anódicas) se infiere que la forma más práctica de exponer los resultados experimentales para determinar qué leyes rigen el comportamiento de la corriente es la graficación en escala logarítmica. Las pendientes obtenidas en este tipo de gráficos pueden aclarar los mecanismos actuantes. Para pasar las curvas  $i-t$  a la forma logarítmica es necesario fijar con precisión el tiempo cero de la tracción pues su elección modifica significativamente la forma de la curva en la primera etapa de la caída de corriente. Hay autores (59, 97, 98) que tomaron el tiempo cero como aquel al cual comienza la subida de la corriente, pero este punto es muy impreciso. Otros en cambio eligieron como tiempo cero la finalización de la tracción (44, 68), pero de esta manera no se tiene en cuenta la carga circulada durante la tracción. Hay también quienes eligieron un tiempo cero intermedio entre los dos anteriores (75) sin fundamentar su elección en forma explícita. En este trabajo se determinó el tiempo cero trazando una recta desde la corriente máxima hasta cortar el eje de tiempo de modo de encerrar la misma

área (carga) que la curva experimental de tracción (Fig. 10). De la discusión de los resultados obtenidos se desprende que la elección del tiempo cero de la repasivación no modifica las conclusiones finales pues de las primeras etapas de la repasivación no se pueden extraer resultados fehacientes por las características de la técnica y de los procesos electroquímicos actuantes.

Todas las experiencias de tracción se realizaron como mínimo por triplicado.

### II.2.2 Curvas de polarización

Se realizaron curvas de polarización potenciodinámicas anódicas de todos los sistemas en los cuales se hicieron estudios de repasivación a fin de determinar las características electroquímicas generales de cada sistema.

Las curvas se realizaron en celdas electrolíticas convencionales de tres electrodos. El electrodo de trabajo era un alambre de la aleación en estudio de  $1 \text{ cm}^2$  de área, cubierto en los extremos con resina epoxi. El contraelectrodo era un alambre de platino de 0,5 mm de diámetro que rodeaba circularmente la probeta. En las soluciones de cloruros se utilizó un electrodo de referencia de calomel saturado y en las demás soluciones un electrodo de sulfato mercurioso saturado. Las soluciones se degasaron con nitrógeno.

no de alta pureza y se eliminó el oxígeno del mismo por el método de Gilroy y Mayne (163). Todas las experiencias se realizaron a temperatura ambiente y por duplicado como mínimo.

Se utilizó un potencióstato PARC, modelo 173, con un módulo conversor logarítmico de corriente, modelo 376, acoplado a una rampa de potencial PARC, modelo 175. Las curvas se registraron en un registrador mecánico XY Houston 2000. Se utilizó una velocidad de barrido de  $0,2 \text{ mV s}^{-1}$ . Una vez obtenido un potencial de corrosión estable se aplicó el barrido anódico a partir de un potencial de 50 mV por debajo del potencial de corrosión.

### II.2.3 Otras técnicas

Las demás técnicas experimentales utilizadas, como rayos X, espectroscopía electrónica para análisis químico (ESCA), microscopía electrónica de barrido (MEB), etc., empleadas como técnicas accesorias, se describirán en los casos en los cuales fueron aplicadas.

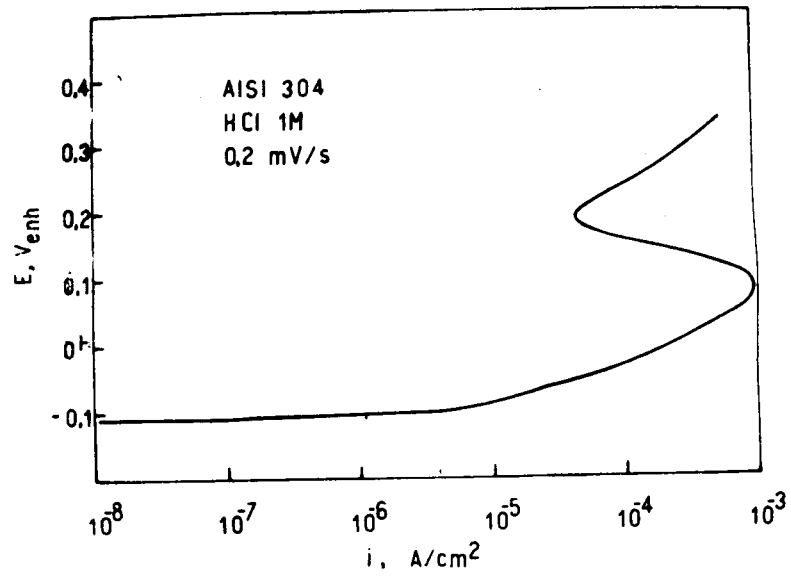
## II.3 Resultados experimentales

### II.3.1 Acero inoxidable AISI 304

Con el acero inoxidable austenítico AISI 304 se trabajó en soluciones de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{NaCl}$  y  $\text{HCl}$  a distintos potenciales como se indicó en la sección anterior. A fin de determinar las características electroquímicas generales del material se realizaron curvas de polarización en los electrolitos mencionados. En las figuras 11, 12 y 13 se pueden observar las curvas de polarización para este acero en soluciones de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  0,5M,  $\text{HCl}$  1M y  $\text{NaCl}$  1M, respectivamente. Como ya se señaló, se eligieron estos sistemas para poder comparar las velocidades de repasivación en soluciones que inducen fisuración y en soluciones que no lo hacen.

La curva de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  0,5M presenta una zona pasiva muy amplia con corriente del orden de  $10^{-7}$   $\text{A/cm}^2$  hasta evolución de oxígeno a potenciales superiores a 1 volt.

En  $\text{NaCl}$  la zona pasiva es muy pequeña, con densidades de corriente de  $10^{-6}$   $\text{A/cm}^2$ . A potenciales de aproximadamente 0 mV comienzan a producirse fluctuaciones abruptas de la corriente debido a la formación y subsecuente repasivación de picaduras. Finalmente se produce la subida rápida de la corriente al llegar al potencial de picado, el cual varía significativamente en cada experiencia.



g. 12: Curva de polarización potenciodinámica anódica.

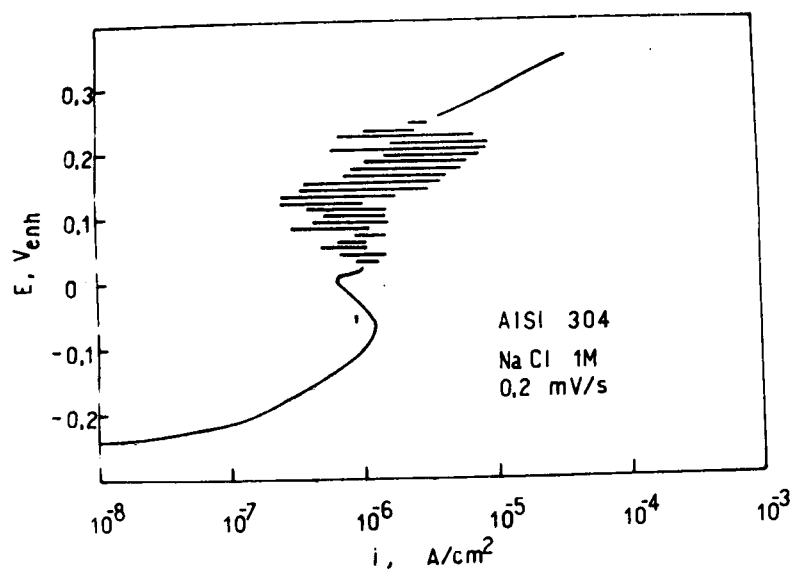


Fig. 13: Curva de polarización potenciodinámica anódica.



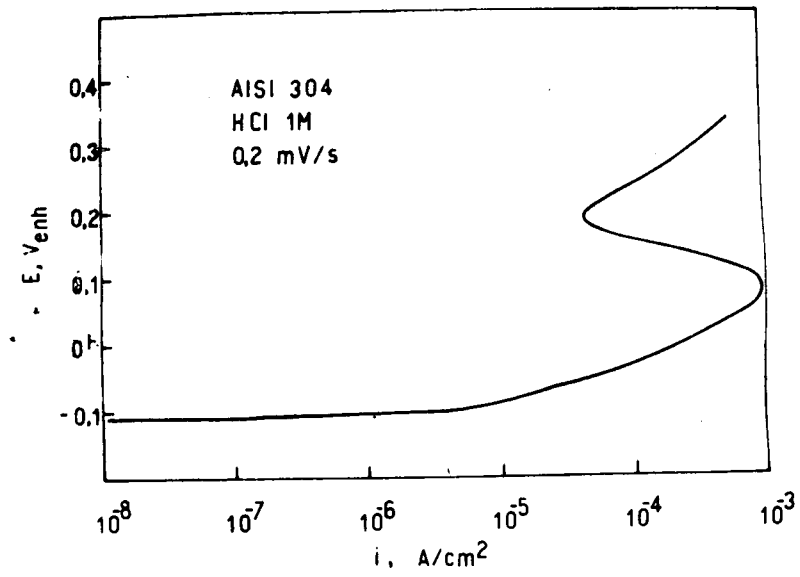


Fig. 12: Curva de polarización potenciodinámica anódica.

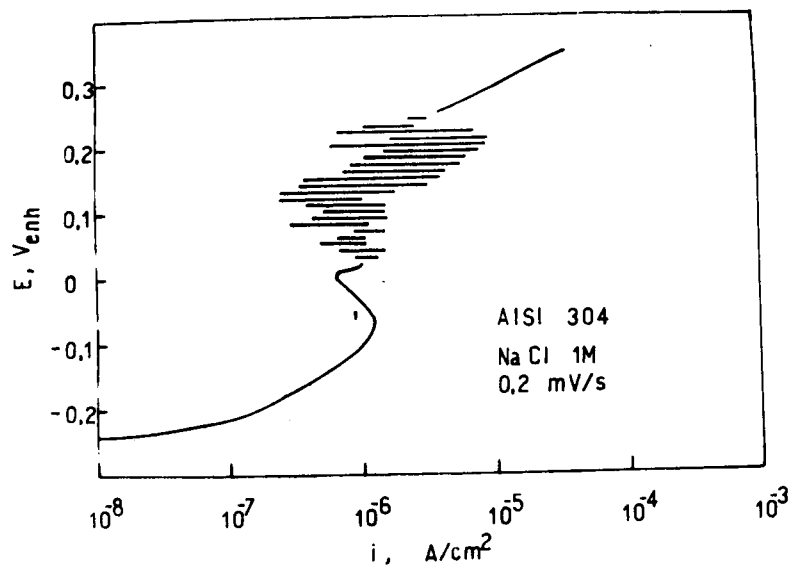


Fig. 13: Curva de polarización potenciodinámica anódica.



En HCl 1M el comportamiento inicial corresponde a una disolución activa de la aleación, pero como fue demostrado anteriormente (166) en esta zona de disolución activa hay formación de una película poco protectora. A potenciales cercanos a 70 mV se produce una pasivación de la superficie donde las densidades de corriente llegan a valores del orden de  $10^{-5}$  A/cm<sup>2</sup> pero inmediatamente tiene lugar la ruptura de la pasividad por picado. Tanto en NaCl como en HCl la presencia de picado fue confirmada por microscopía óptica (65).

En las primeras etapas del estudio de la cinética de repasivación para AISI 304 se consideró que era suficiente el análisis de los primeros milisegundos (60 mseg) en el comportamiento de la corriente después de destruida la película superficial. Se realizaron tracciones en los electrolitos mencionados obteniéndose curvas de repasivación típicas como las mostradas en la descripción de las técnicas experimentales. Para poder caracterizar estas curvas mediante parámetros medibles en forma sencilla se las llevó a escala logarítmica (únicamente la zona de repasivación) y se las descompuso en tres zonas lineales que seguirían por lo tanto una ley del tipo  $i = A t^b$ . De este modo, una curva de repasivación completa está representada en forma aproximada por  $i = A_n t^{b_n}$ , donde "n" va de 1 a 3; para cada n hay un rango de tiempo para el cual esa ecuación tiene validez (Fig. 14). Las pendientes  $b_n$  se determinaron por

cuadrados mínimos y cada experiencia se realizó por lo menos por triplicado. Al no encontrarse diferencias significativas entre las pendientes como tampoco entre las densidades de corriente máximas en estos medios se realizaron además tracciones en soluciones más concentradas. Si se supone que en el fondo de la fisura hay acumulación iónica, al aumentar las concentraciones de los electrolitos tendrían que surgir las diferencias en las velocidades de repasivación de los distintos medios, siempre y cuando esta velocidad sea la determinante de la susceptibilidad a la corrosión bajo tensión. Los resultados se muestran en las figuras 15 y 16. En estas figuras se observa que dentro del error experimental no hubo variación significativa de las pendientes al variar el medio electrolítico utilizado y sus concentraciones respectivas. La gran dispersión observada en la determinación de las pendientes  $b_1$  se debe a que éstas corresponden a la parte inicial de la caída de corriente, la cual es muy abrupta y de muy corta duración (1 ms) por lo que se hace difícil la determinación experimental del valor de la pendiente en esta zona. De todas maneras, por su escasa duración las pendientes  $b_1$  no tienen influencia marcada en el comportamiento general. En relación a la densidad de corriente máxima (Fig. 16) ésta es similar en los distintos electrolitos usados, lo cual no justifica el diferente comportamiento de la aleación en ellos (se fisura en HCl; no se fisura en  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  y en NaCl). Todos los resultados se encuentran dentro del mismo orden de magnitud y las diferen

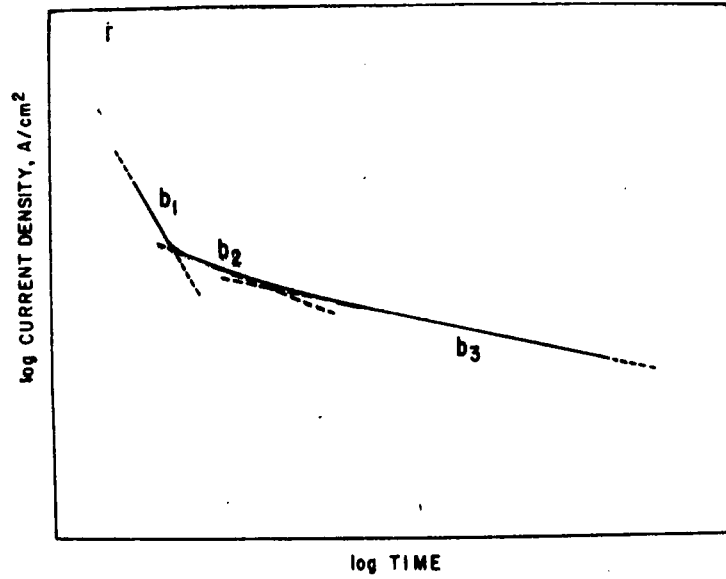


Fig. 14: Descomposición de las primeras etapas de una curva de repasivación típica de una película protectora en tres rectas que cumplen con la ecuación  $i = At^{b_i}$ , siendo  $b$  la pendiente de este gráfico  $\log i - \log t$ .

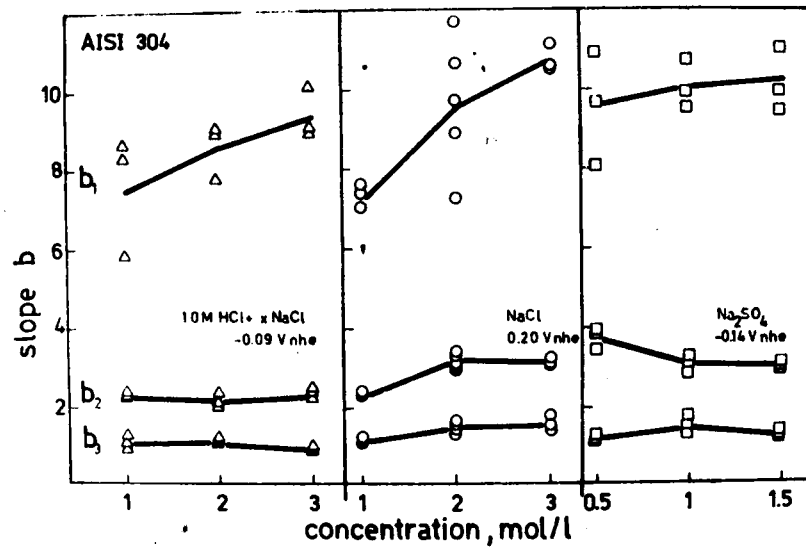


Fig. 15: Pendientes de las curvas de repasivación  $\log i - \log t$  en función del electrolito y su concentración.



cias que pueden verse no corresponden a la existencia o no de fisuración. En la Tabla 1 están listados los valores estadísticos de estos parámetros, indicándose los valores de  $\sigma_{n-1}$  y  $\% \sigma_{n-1}$ .

Como consecuencia de estos resultados se decidió ampliar el rango de tiempos en los cuales se registra la caída de la corriente a fin de encontrar entre los distintos medios diferencias atribuibles a la presencia de corrosión bajo tensión. Se registró entonces la caída de corriente hasta tiempos del orden de 400 segundos, puesto que en la técnica de tracción intermedia desarrollada por Galvele (168) con tiempos de este orden es posible predecir la velocidad de propagación de fisuras y el aspecto de las mismas. Tiempos similares fueron utilizados por Ford (4) en su estudio de la cinética de repasivación en aceros inoxidables a alta temperatura.

Se estudiaron además los transitorios i-t para diferentes potenciales. Las soluciones y potenciales estudiados en esta segunda etapa fueron:

HCl 1M	a	0, 90, -100, -110 mV <sub>enh</sub>
NaCl 1M	a	-160, 200, 300 mV <sub>enh</sub>
Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 0,5M	a	40, 650 mV <sub>enh</sub>

En la Fig. 17 pueden observarse los resultados obtenidos en

las tracciones rápidas. Al analizar todas estas curvas se observa una semejanza entre las obtenidas en HCl y NaCl. En la Fig. 18 se han seleccionado sólo algunas curvas a fin de observar con mayor claridad las diferencias y similitudes en los distintos medios. En  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  0,5M el comportamiento es sencillo y la corriente cae rápida y monotónicamente con el tiempo. Para HCl y NaCl las curvas siguen aproximadamente la forma de la curva de sulfato en las primeras etapas, para luego disminuir la velocidad de caída de la corriente llegando a producirse un aumento de la misma con el tiempo. En las curvas elegidas en la Fig. 18 se nota el comportamiento casi idéntico de NaCl 1M a -160 mV con el de HCl 1M a -110 mV. Es conveniente recordar que en HCl 1M a -110 mV el AISI 304 sufre de corrosión bajo tensión (65), mientras que en NaCl 1M no se encontraron fisuras en las experiencias de tracción lenta.

### II.3.2 Latón 64/36

En esta sección se expondrán los resultados obtenidos en latón 64/36 ordenados según la solución electrolítica utilizada.

#### II.3.2.1 Soluciones de $\text{NaNO}_2$

Se trabajó con soluciones de  $\text{NaNO}_2$  a distintas concentraciones y pH y con el agregado de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  0,5M como se

Tabla 1

Tabla de valores estadísticos de las pendientes y la corriente máxima obtenidos de las curvas  $\log i - \log t$  para las primeras etapas de la repasivación del acero inoxidable AISI 304.

SISTEMA	PARAMETRO	MAGNITUD	$\sigma_{n-1}$	% $\sigma_{n-1}$
HCl 1M 200 mV	b1	7,5	0,5	6,5
	b2	1,8	0,1	5,6
	b3	0,91	0,05	5,5
	$i_m$	0,5	0,06	11,5
HCl 1M -90 mV	b1	7,5	1,6	20,7
	b2	2,25	0,03	1,3
	b3	1,1	0,2	16,8
	$i_m$	0,110	0,06	5,5
HCl 1M + NaCl 1M -90 mV	b1	8,5	0,7	8,7
	b2	2,2	0,2	8,5
	b3	1,05	0,03	3,0
	$i_m$	0,12	0,01	9,8
HCl 1M + NaCl 2M -90 mV	b1	9,3	0,6	6,8
	b2	2,3	0,1	5,4
	b3	0,87	0,05	5,3
	$i_m$	0,28	0,09	3,2
NaCl 1M 200 mV	b1	7,3	0,3	4,2
	b2	2,29	0,07	2,94
	b3	1,12	0,04	3,59
	$i_m$	0,31	0,04	11,6
NaCl 2M 200 mV	b1	9,9	1,7	16,9
	b2	3,0	0,4	14,9
	b3	1,3	0,3	20,4
	$i_m$	0,33	0,03	9,1
NaCl 3M 200 mV	b1	10,8	2,0	18,7
	b2	2,8	0,4	15,5
	b3	1,5	0,1	8,9
	$i_m$	0,32	0,02	6,8
Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 0,5M -140 mV	b1	9,5	1,4	14,6
	b2	3,7	0,3	7,6
	b3	1,21	0,04	3,3
	$i_m$	0,13	0,02	13,0
Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 1M -140 mV	b1	10,0	0,6	6,1
	b2	3,1	0,2	6,4
	b3	1,5	0,2	14,0
	$i_m$	0,14	0,02	14,3
Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 1,5M -140 mV	b1	10,1	0,8	8,3
	b2	3,2	0,3	7,9
	b3	1,29	0,02	1,9
	$i_m$	0,13	0,01	10,6

$b_1, b_2, b_3$  = pendientes del gráfico logarítmico  
 $i_m$  = densidad de corriente máxima ( $A/cm^2$ )



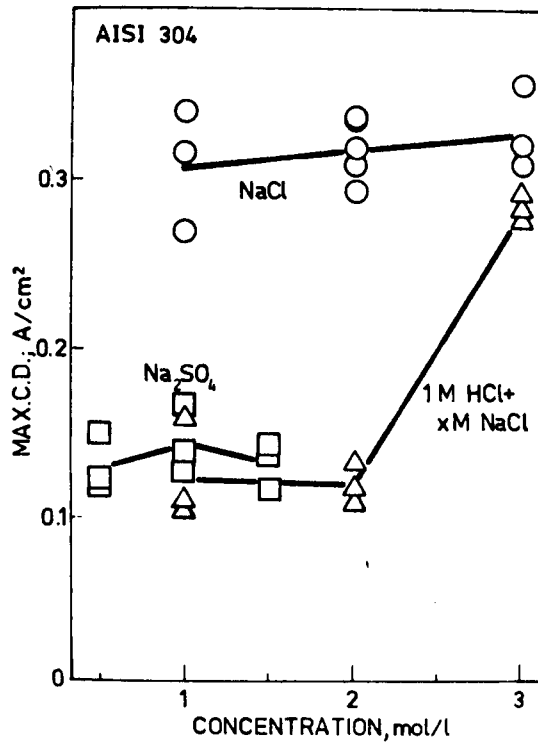


Fig. 16: Corriente máxima ( $i$  de pico) de los transitorios de corriente en función de la concentración para los diferentes electrolitos utilizados.

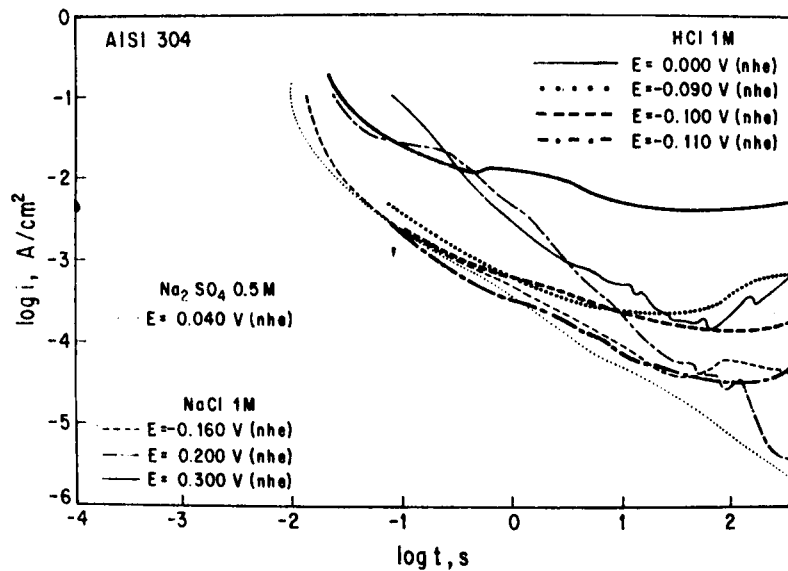


Fig. 17: Curvas de repasivación que muestra el comportamiento del acero inoxidable AISI 304 en todos los electrolitos utilizados.



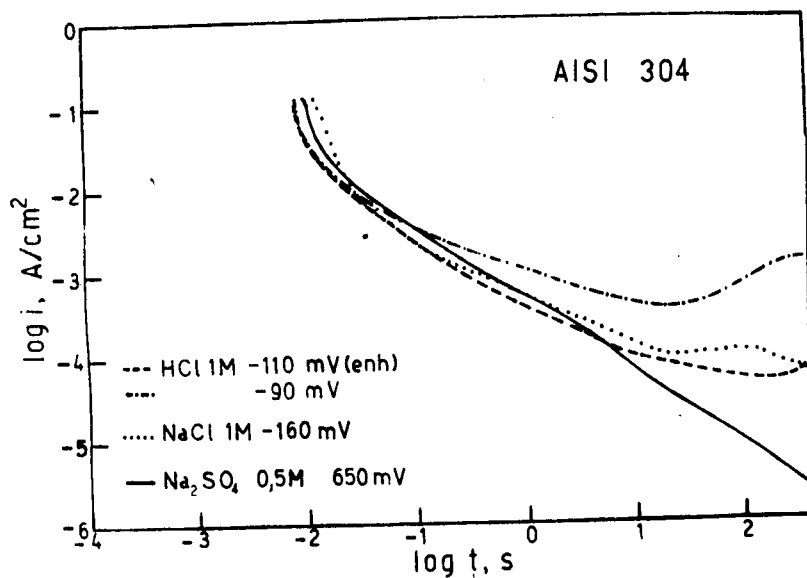


Fig. 18: Curvas de repasivación escogidas del acero inoxidable AISI 304 que muestran las diferencias y similitudes más significativas entre los distintos electrolitos utilizados.

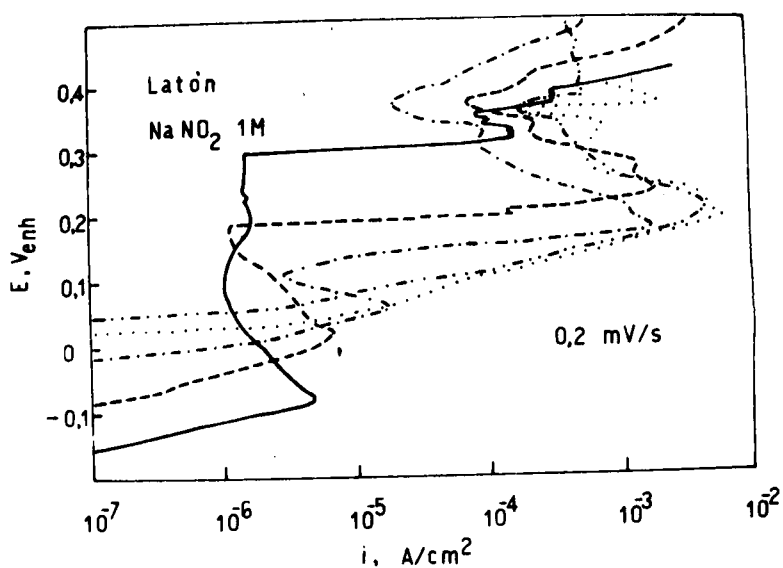


Fig. 19: Curvas de polarización potenciodinámicas anódicas.

- pH12    - - - - - pH11    - · - · - · pH10
- · · · · pH7    - · - · - · pH6



indica en la sección II.1.2.

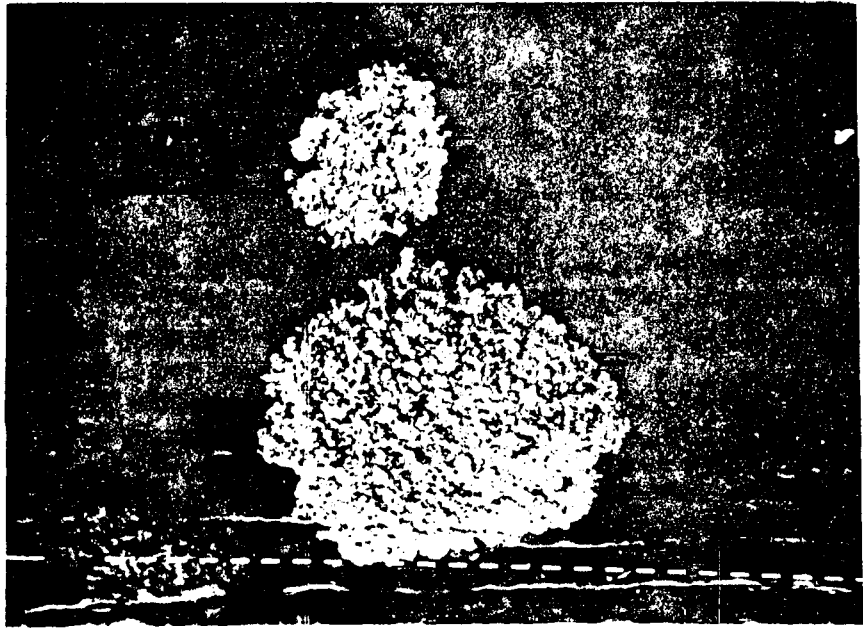
i. Curvas de polarización:

Para todas las soluciones indicadas se realizaron curvas de polarización anódicas de la manera descritas en la sección II.2.2

En la figura 19 se pueden observar las curvas de polarización del latón en soluciones de  $\text{NaNO}_2$  1M para pH 6, 7, 10, 11 y 12. Una observación general es la disminución del potencial de corrosión a medida que aumenta el pH, siendo éste de 40 mV a pH 6 y de -160 mV a pH 12. Para los tres pH superiores las curvas presentan un máximo de corriente a potenciales que disminuyen al aumentar el pH. Luego de este máximo la corriente disminuye hasta valores del orden de  $10^{-6}$  A/cm<sup>2</sup> y se mantiene este valor en un rango de más de 200 mV a pH 12, mientras que a pH 10 esta zona pasiva es muy estrecha. En estas curvas existe un potencial, que disminuye al disminuir el pH, para el cual se produce un incremento abrupto de la corriente con formación de una película negra sobre la probeta que la cubre totalmente a pH 10 y sólo parcialmente a medida que sube el pH. Para pH 6 y 7 no se observa el primer pico de corriente; una vez superado el potencial de corrosión la corriente sube rápidamente cubriéndose la probeta de un color marrón parduzco.

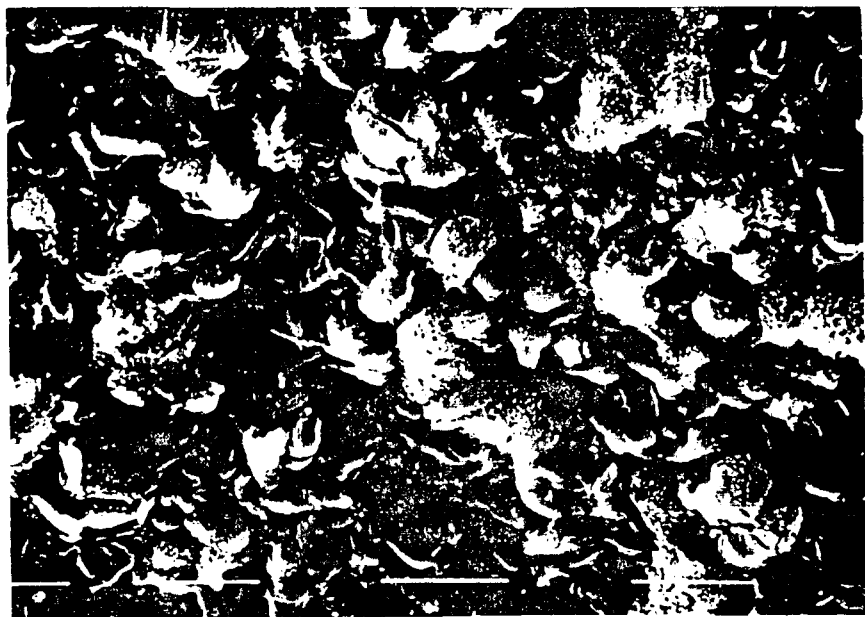
Se detuvo la curva de polarización a pH 12 una vez formadas las primeras manchas negras sobre la superficie y se observó la probeta en el microscopio electrónico de barrido (MEB), encontrándose islas de productos de corrosión de aspecto amorfo (Fig. 20). Estos productos de corrosión fueron eliminados sumergiendo la probeta en una solución de HCl al 5% durante unos segundos. Se observó nuevamente la probeta en el MEB encontrándose la superficie intensamente atacada por picaduras, en su mayoría de formas geométricas definidas, en la zona donde se habían depositado los productos de corrosión (Fig. 21). A partir de estos resultados se determinó que el incremento abrupto de la densidad de corriente y la consiguiente formación de productos de corrosión oscuros corresponde a una ruptura de la pasividad. Por lo tanto, la forma de la curva de polarización después de este potencial de ruptura no tiene una interpretación sencilla e inmediata, escapando al interés de este estudio.

Se realizaron curvas de polarización en soluciones de  $\text{NaNO}_2$  0,1M y 0,01M a pH 10 (Fig. 22). Comparando dichas curvas con la de  $\text{NaNO}_2$  1M se observó que el potencial de corrosión es bastante más anódico, que se pierde el primer pico anódico de corriente y que el potencial de ruptura de la pasividad se desplaza también hacia potenciales más anódicos.



(a)

200 x

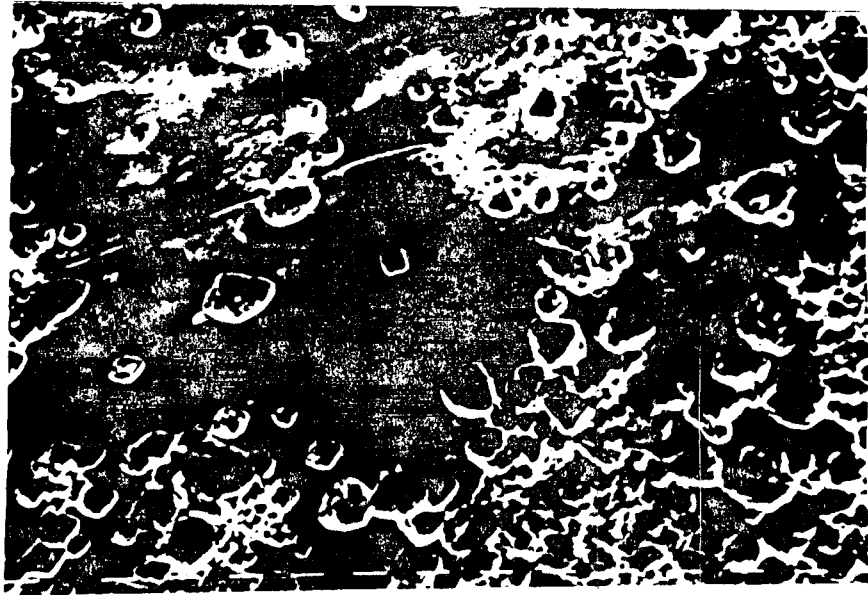


(b) Detalle

1600 x

Fig. 20: Latón  $\text{NaNO}_2$  1M pH 12. Productos de corrosión formados al potencial de ruptura de la pasividad.





(a)

400 x



(b) Detalle

1600 x

Fig. 21: Idem Fig. 20. Los productos de corrosión fueron eliminados sumergiendo la probeta en solución de HCl al 5%. Se observan picaduras debajo de los productos de corrosión.



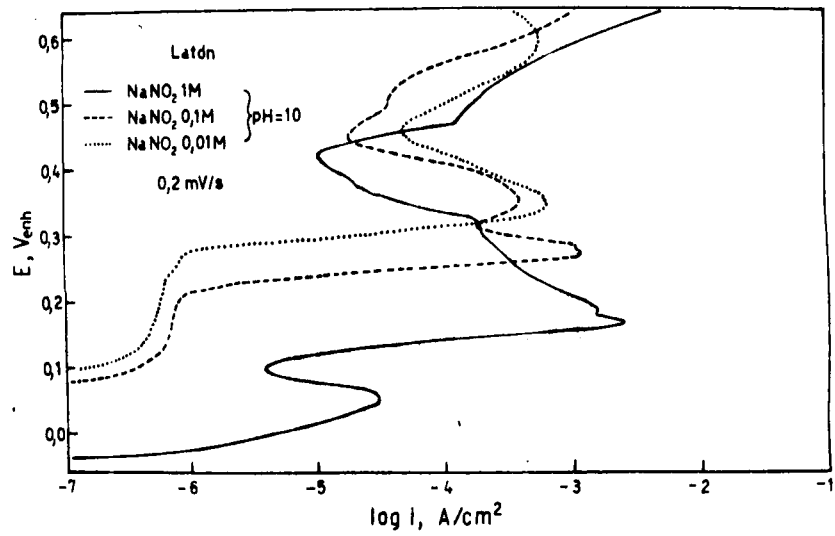


Fig. 22: Curvas de polarización potenciodinámicas anódicas.

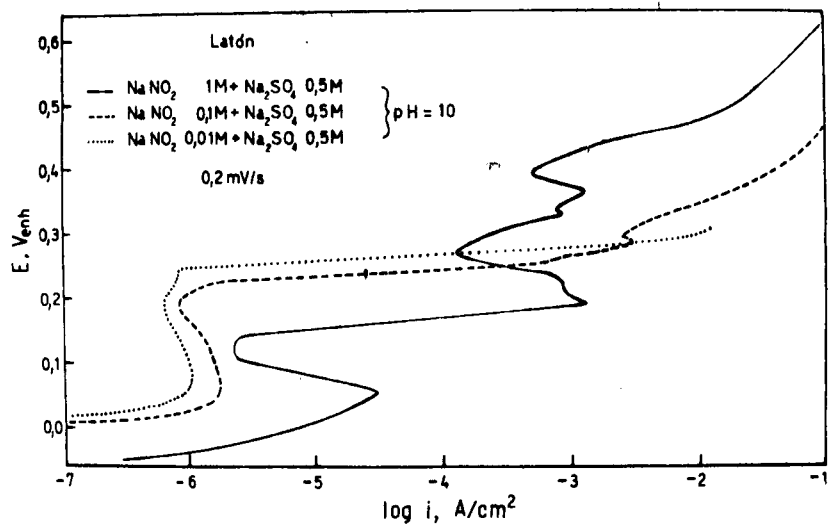


Fig. 23: Curvas de polarización potenciodinámicas anódicas.



A estas mismas soluciones de nitrito a distintas concentraciones se les agregó sulfato de sodio, manteniendo el pH 10, con el fin de aumentar la conductividad de la solución y evitar posibles problemas de caída óhmica en las experiencias de tracción rápida. Las curvas de polarización obtenidas (Fig. 23) muestran muy pequeñas variaciones hasta la zona de ruptura de la pasividad en comparación con las soluciones sin sulfato. El ion sulfato es un ion agresivo en sí mismo y produce picado en latón (169) y de alguna manera elimina el efecto pasivante que tienen los productos de corrosión formados al potencial de ruptura para las concentraciones menores (0,1 y 0,01M) pues no se observan posteriores disminuciones de la densidad de corriente. En todos los casos la formación de productos de corrosión oscuros, que pueden o no cubrir toda la superficie, se produce una vez alcanzado el potencial de ruptura de la pasividad.

ii. Estudios de la película superficial:

Para determinar la composición de los productos de corrosión que forman la película superficial del latón en soluciones de  $\text{NaNO}_2$  se realizaron estudios de difracción de electrones por haz rasante a la superficie con el microscopio electrónico de transmisión (MET) y estudios mediante la técnica de espectroscopía electrónica para análisis químico (ESCA).

Análisis por MET (170): En todo microscopio electrónico es posible observar y fotografiar diagramas de difracción provenientes de láminas delgadas cristalinas o amorfas. En el caso particular del microscopio Philips EM 300 esta posibilidad se puede extender utilizando un dispositivo auxiliar denominado PW 6524/01. Es posible obtener así diagramas de difracción de muestras masivas, evitándose la preparación de láminas delgadas. El dispositivo se monta debajo de la lente proyectora del microscopio y las lentes del mismo se utilizan solamente para producir un haz coherente de electrones de sección muy pequeña, que incide directamente sobre la muestra y da origen al diagrama de difracción. Este diagrama se observa directamente en la pantalla final del microscopio, sin que intervenga ninguna otra lente. Por lo tanto, se puede calibrar esta cámara de difracción con gran precisión pues desaparecen los errores de reproducibilidad debidos a posibles ciclos de histéresis en las lentes magnéticas. Partiendo de la ley de Bragg

$$2 d_{hkl} \sin \theta = \lambda$$

que relaciona el ángulo total  $2\theta$  de difracción con la longitud de onda  $\lambda$  del haz electrónico incidente y con los espaciados interplanares  $d_{hkl}$  de la muestra observada. Si se llama  $r_{hkl}$  a los radios de los anillos de difracción de una muestra policristalina

$$r_{hkl} = L \operatorname{tg} 2\theta$$

donde  $L$  es la distancia muestra-placa fotográfica. Como los ángulos  $\theta$  son muy pequeños en difracción de electrones

$$r_{hkl} = L 2\theta$$

entonces

$$2 d_{hkl} \theta = \lambda$$

y finalmente

$$r_{hkl} = \lambda L / d_{hkl}$$

Se pueden individualizar de esta manera las distintas reflexiones que caracterizan la sustancia observada, conociendo los espaciados cristalinos  $d_{hkl}$  a través de los radios  $r_{hkl}$  de los anillos de difracción correspondientes. La magnitud  $\lambda L$  se suele llamar constante de difracción de la cámara y depende directamente de la longitud de onda de los electrones, que a su vez depende del voltaje acelerador de los mismos. En este caso  $L$  vale 353,5 mm y la longitud de onda  $\lambda$  correspondiente a la tensión de aceleración de 80 kV utilizada es de 0,04177 Å. En la figura 24 se pueden observar los anillos de difracción obtenidos de una muestra de latón 64/36 potenciostatizada durante 60 minutos a 250 mV en solución de  $\text{NaNO}_2$  1M a pH 10. En la misma figura están

tabulados los valores de  $r_{hkl}$  medidos y sus correspondientes  $d_{hkl}$  calculados. Por comparación de estos resultados con los patrones clasificados de los productos que puede formar la película se encontró que el diagrama de  $\text{Cu}_2\text{O}$  (óxido cuproso) es el que se ajusta mejor a las líneas obtenidas. El diagrama patrón de  $\text{CuO}$  tiene tal complejidad de líneas de difracción que puede ser eliminado como posible componente de la película superficial. Se observan también algunas líneas correspondientes a la aleación base.

Análisis por ESCA (171): Esta técnica - además del nombre de ESCA suele ser designada como XPS (X-ray Photoelectron Spectroscopy) - puede analizar muy pequeñas cantidades de muestra sólida y es aplicable, en principio, a cualquier elemento de la tabla periódica (excepto H y He). La información que proporciona está directamente relacionada con la estructura electrónica de la molécula y la interpretación es relativamente sencilla. La muestra a analizar es expuesta a un flujo de fotones monoenergéticos de energía  $h\nu$ . El espécimen emitirá fotoelectrones, electrones Auger y electrones secundarios. En el caso de analizar sólo fotoelectrones se pueden determinar sus energías cinéticas y en una distribución dada de energías cinéticas es posible determinar las posiciones de los picos de fotoelectrones, características de los elementos de la muestra, y sus intensidades relativas. La técnica ESCA consiste en determinar las energías de ligadura de los electrones, tanto de las capas interiores como de valencia, midiendo las ener-

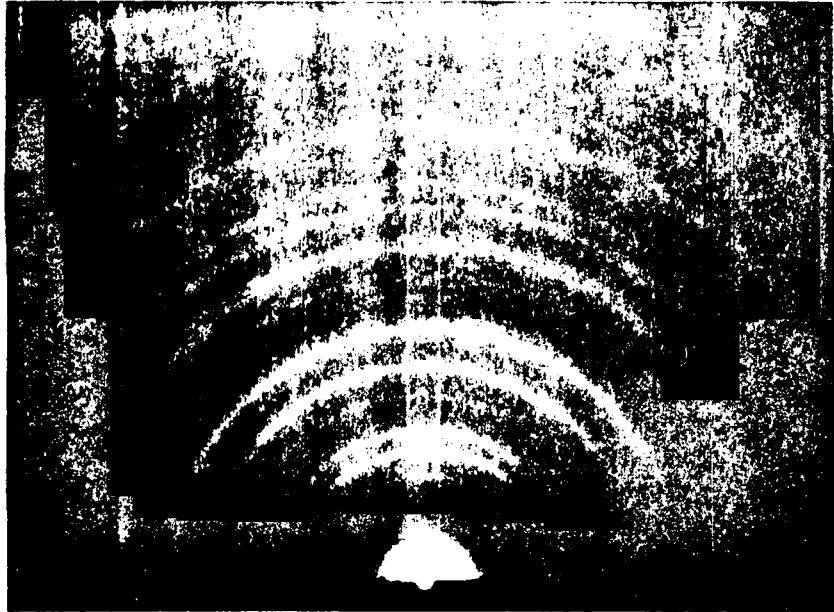


Fig. 24: Anillos de difracción observados en el microscopio electrónico de transmisión con la técnica de haz rasante sobre la película formada en latón en solución de  $\text{NaNO}_2$  1M pH 10 potenciostático a 250 mV durante 60 min. En la tabla inferior se detallan los valores de los radios de los anillos de difracción  $r_{hkl}$  y sus correspondientes espaciados interplanares  $d_{hkl}$ . Estos concuerdan con los valores de tablas para  $\text{Cu}_2\text{O}$ .

$r_{hkl}$ (cm)	$d_{hkl}$ (Å)
0,510	2,895
0,618	2,389
0,701	2,106
0,864	1,709
1,001	1,475
1,177	1,255
1,327	1,113
1,418	1,041
1,544	0,956
1,590	0,929
1,739	0,849
1,839	0,803
2,098	0,704



gías cinéticas de los electrones eyectados por la molécula al ser excitada por un haz de rayos X. La profundidad del análisis es de 1 a 8 monocapas.

Se analizaron superficies de probetas de latón potenciostatizadas en solución de  $\text{NaNO}_2$  1M pH 10 a potenciales de 70 y 250 mV. Se comprobó la ausencia de  $\text{CuO}$  en la película superficial y la presunción de la existencia de  $\text{Cu}_2\text{O}$  y  $\text{ZnO}$ . Estos últimos se infieren por la presencia de los picos de energía correspondientes a oxígeno, pero es imposible distinguir entre los picos de  $\text{Cu}_2\text{O}$  y  $\text{Cu}$  metálico y entre los de  $\text{ZnO}$  y  $\text{Zn}$  metálico pues sus energías son muy cercanas y la diferencia es del orden del error experimental. En las figuras 25 y 26 se pueden ver los perfiles de concentración (% atómico) en función de la profundidad del análisis y las concentraciones existentes en la superficie de un blanco. En estos gráficos se observa que la concentración de  $\text{Cu}$  en la superficie es menor que en el seno de la aleación, aumentando a medida que se avanza en la profundidad del análisis. En el caso del  $\text{Zn}$  la concentración en la superficie es mayor que en el seno de la aleación y ésta disminuye a medida que se avanza en la profundidad del análisis. El único resultado concreto en este análisis es que no se encuentran rastros de  $\text{CuO}$  pues no fueron observados sus picos satélites característicos. No es conveniente efectuar otras deducciones cuantitativas debido a los errores experimentales implicados en esta técnica.

iii. Curvas de repasivación:

Una vez conocidas las curvas de polarización se realizaron experiencias de tracción rápida en estos medios a distintos potenciales que se indican en la sección II.1.2. En las figuras 27 a 32 pueden observarse los transitorios  $i-t$  obtenidos para los distintos sistemas expuestos en forma logarítmica.

Al realizar tracciones en  $\text{NaNO}_2$  aplicando una pequeña tensión inicial se encontraron fisuras transgranulares en el microscopio electrónico de barrido (Fig. 33) debido a la alta velocidad de propagación de fisuras (64). Al no aplicar la tensión inicial desaparecieron casi por completo las fisuras una vez terminada la experiencia. Con el propósito de poder calcular una densidad de corriente real a través de un área conocida sin fisuras se realizaron todas las tracciones en latón en los distintos medios sin aplicarles la tensión inicial.

En las curvas  $\log i - \log t$  para  $\text{NaNO}_2$  1M (Fig. 27) se observa que para 70 mV la ley de caída de la corriente con el tiempo es una ley sencilla  $i = A t^{-b}$  con una pendiente  $b$  aproximadamente igual a -1. Para potenciales superiores se pierde este comportamiento lineal  $\log i - \log t$ . Si bien la densidad de corriente disminuye con el tiempo hay una zona intermedia donde esta disminución es muy pequeña, manteniéndose la corriente en valores elevados del or-

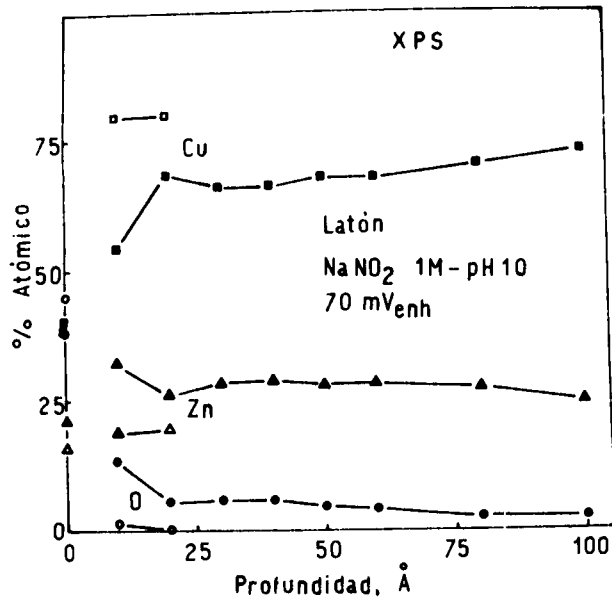


Fig. 25: Análisis por XPS de la composición de la película superficial en función de la profundidad. Los símbolos llenos muestran la composición de la probeta sometida al tratamiento indicado en la figura. Los símbolos vacíos muestran la composición de una probeta sin tratamiento posterior (blanco).

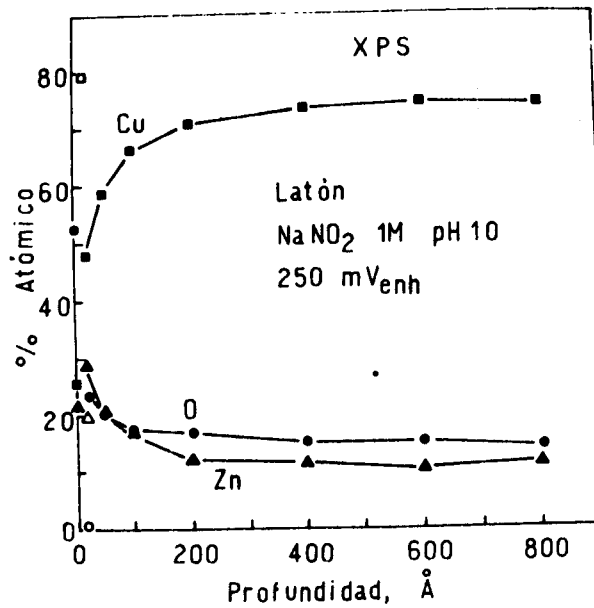


Fig. 26: Idem Fig. 25, con la película formada a otro potencial.



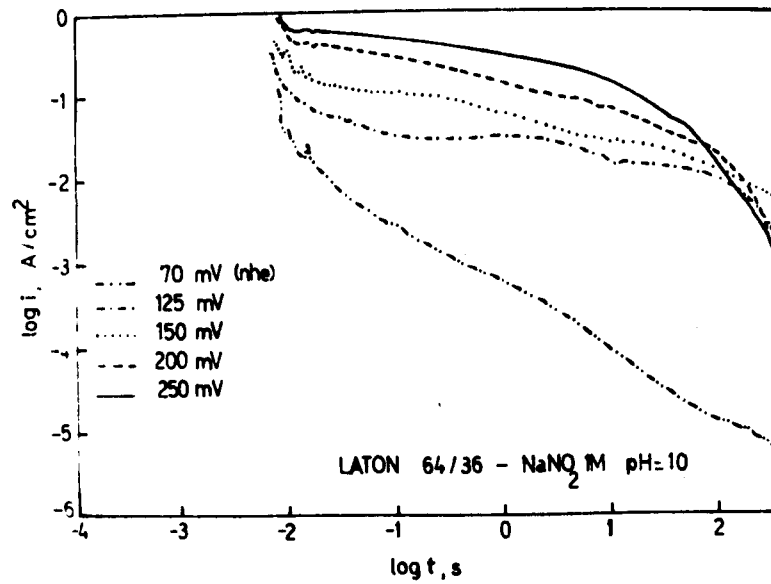


Fig. 27: Curvas de repasivación  $\log i - \log t$

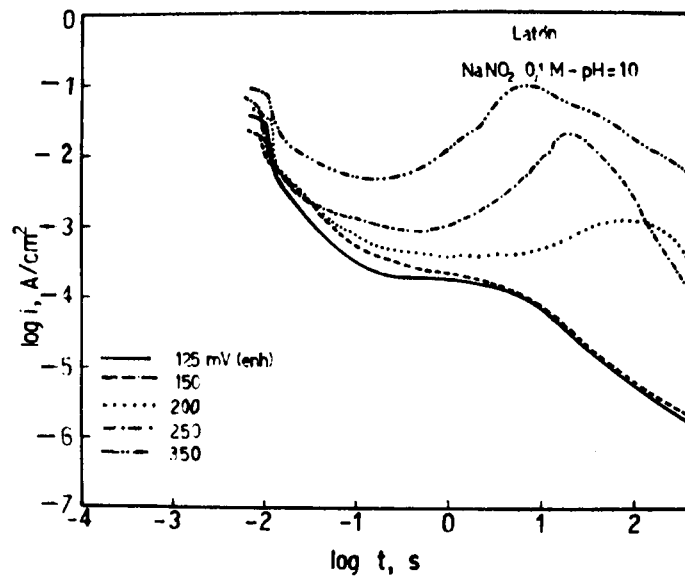


Fig. 28: Curvas de repasivación  $\log i - \log t$ .



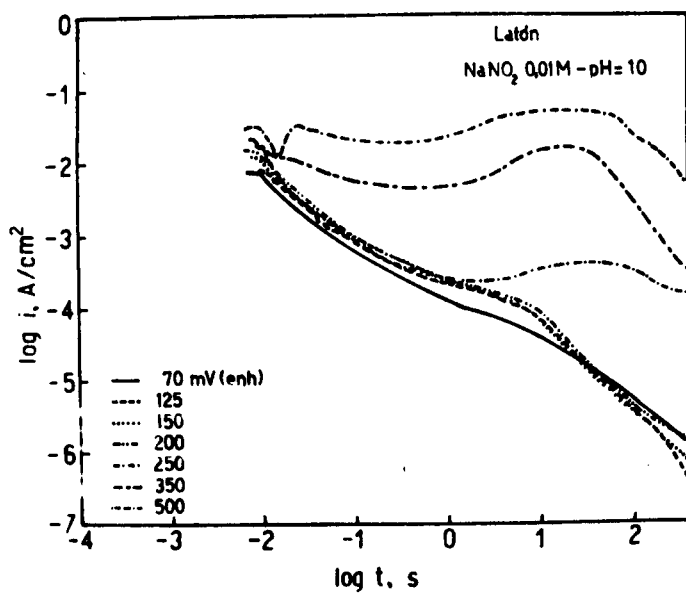


Fig. 29: Curvas de repasivación log i - log t.

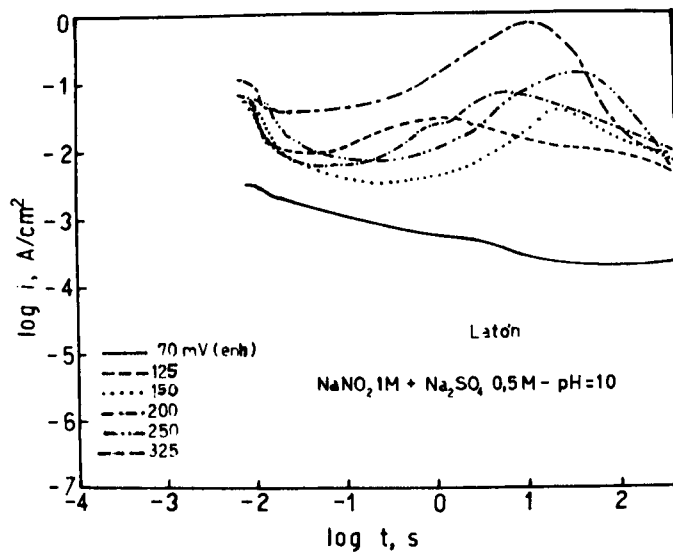


Fig. 30: Curvas de repasivación log i - log t.



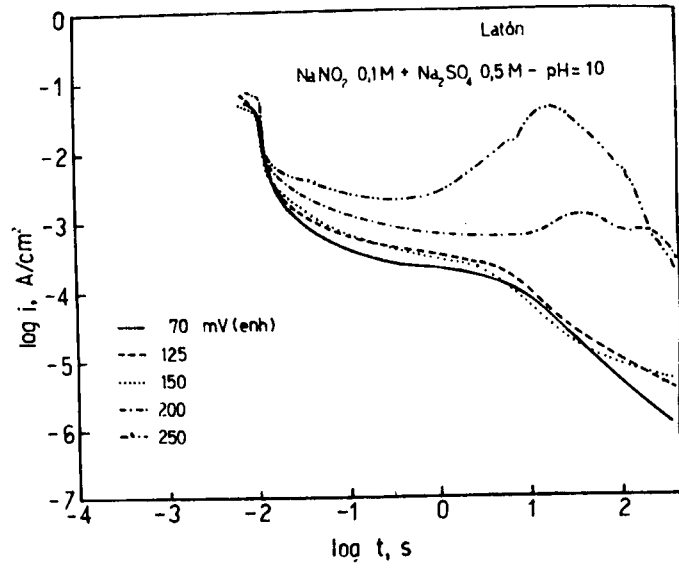


Fig. 31: Curvas de repasivación log  $i$  - log  $t$ .

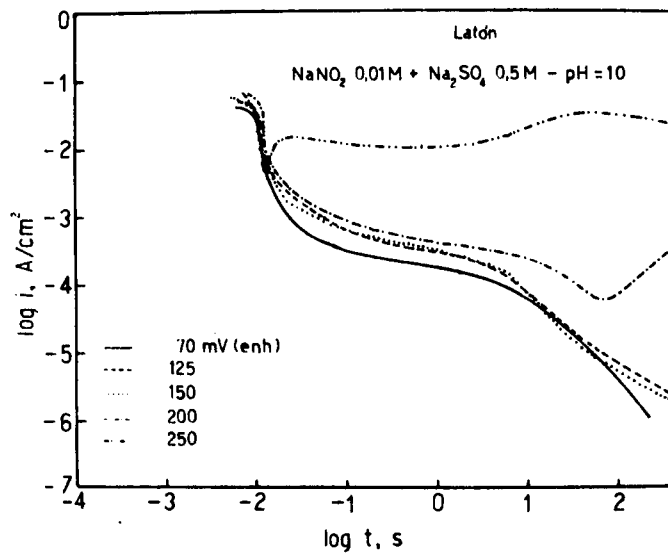


Fig. 32: Curvas de repasivación log  $i$  - log  $t$ .



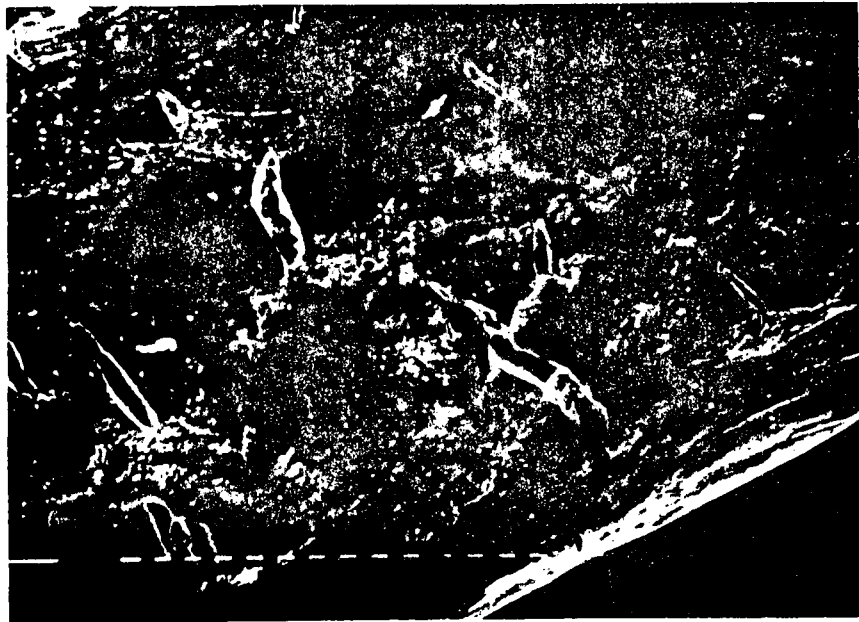


Fig. 33a: Alambre de latón traccionado a 250 mV en solución de  $\text{NaNO}_2$  1M pH 10 al cual se le aplicó una pequeña tensión inicial antes de la tracción. Vista de la superficie. (200 x)



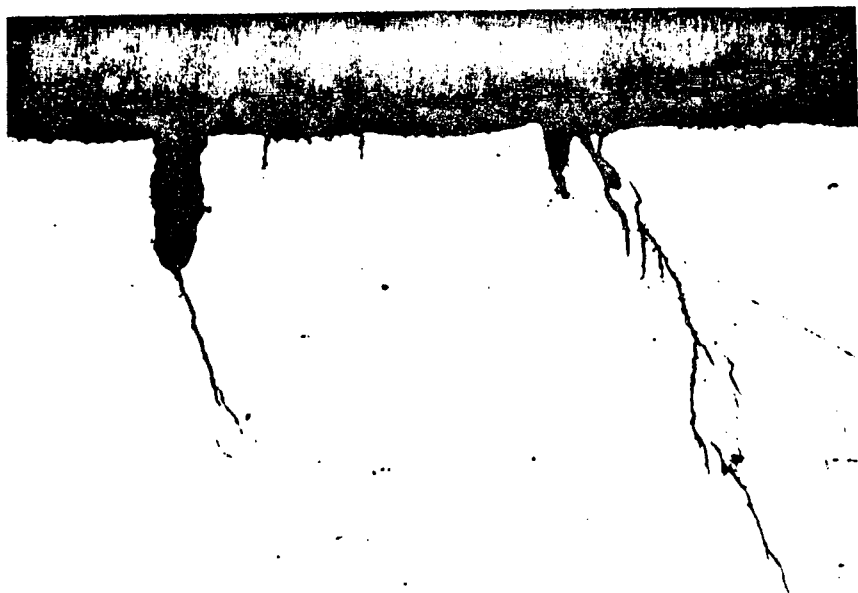


Fig. 33b: Corte longitudinal. (500 x)



Fig. 33c: Corte longitudinal con revelado de grano. (500 x)



den de  $0,1 \text{ A/cm}^2$  o mayores dependiendo del potencial.

Las curvas de  $\text{NaNO}_2$   $0,1\text{M}$  y  $0,01\text{M}$  (Figs. 28 y 29) son similares. A potenciales bajos la corriente presenta comportamientos semejantes a los obtenidos a  $70 \text{ mV}$  en  $\text{NaNO}_2$   $1\text{M}$ , aunque su caída no es lineal en todo su recorrido. Al subir el potencial se llega a un potencial en el cual a tiempos del orden del segundo la corriente comienza a aumentar produciendo un máximo de intensidad que varía con el potencial y el electrolito.

Para los potenciales más elevados en  $\text{NaNO}_2$   $1\text{M}$  se encontraron superficies cubiertas por una película resquebrajada en las líneas de deslizamiento (Fig. 34). Para determinar el grado de descascaramiento de esta película se cubrió la probeta con una resina acrílica, la cual al ser despegada extrajo de la superficie las partes de la película no adherida a ella. En la figura 35 se pueden observar zonas donde se extrajeron trozos de la película no adherida fuertemente a la superficie. Este descascaramiento puede llevar a un error en el cálculo de la densidad de corriente, pero la corrección (imposible de calcular en forma exacta) no cambia el orden de magnitud de los resultados y mucho menos la tendencia observada al variar el potencial y el medio. Para  $70 \text{ mV}$ , en cambio, se observaron superficies más limpias donde se distinguen las líneas de deslizamiento con mucho menos ataque (Fig. 36) y que presentan un leve revela

do de los bordes de grano.

Al observar las probetas traccionadas en  $\text{NaNO}_2$  0,1M en el MEB se encontró que la superficie estaba limpia en todos los potenciales inferiores al potencial de ruptura con revelación de los bordes de grano en los cuales se distinguen nítidamente las familias de líneas de deslizamiento. No se detectan fisuras ni zonas con película superficial descascarada (Fig. 37).

En el caso de  $\text{NaNO}_2$  0,01M se produce la revelación de granos. Se observa una superficie muy limpia con líneas de deslizamiento, sin ningún tipo de ataque evidente ni existencia de fisuras (Fig. 38). A partir de 125 mV aparecen en la superficie picaduras distribuidas al azar de formas irregulares que presentan planos cristalográficos (Figs. 39 y 40). Para 350 mV, es decir, a un potencial más anódico que el potencial de ruptura se encuentra el mismo aspecto observado en el caso de  $\text{NaNO}_2$  1M con líneas de deslizamiento que evidencian una película gruesa y descascarada (Fig. 41).

Con el agregado de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  0,5M a las soluciones de nitrito se observa un cambio en la respuesta de la corriente con el tiempo después de la tracción, pero sólo para la solución de nitrito 1M (Figs. 27 y 30). En este caso se producen aumentos de corriente con el tiempo similares a



Fig. 34: Alambre de latón traccionado a 200 mV en solución de  $\text{NaNO}_2$  1M a pH 10. Vista de la superficie que muestra la película superficial resquesbrajada. (12500 x)

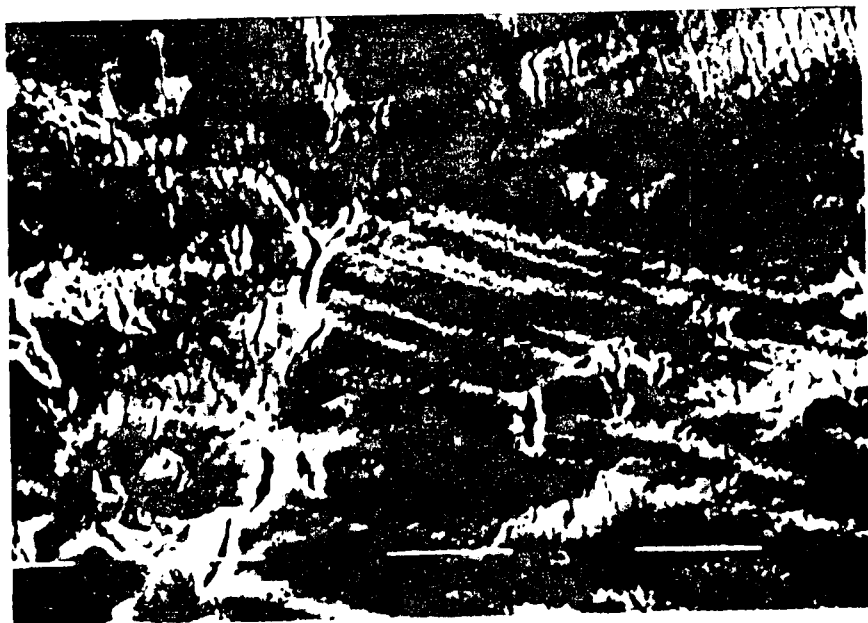


Fig. 35: Idem Fig. 34, con trozos de película superficial extraída con resina acrílica. (1600 x)





Fig. 36: Vista de la superficie de un alambre de latón traccionado a 70 mV en solución de  $\text{NaNO}_2$  1M pH 10 que muestra una superficie limpia donde se distinguen nítidamente las líneas de deslizamiento. (1600 x)





125 mV

(b)

800 x



150 mV

(b)

1600 x

Fig. 37: Vistas de la superficie de alambres de latón traccionados en solución de  $\text{NaNO}_2$  0,1M pH 10. Superficies limpias de bordes de grano. Se distinguen claramente las familias de líneas de deslizamiento.



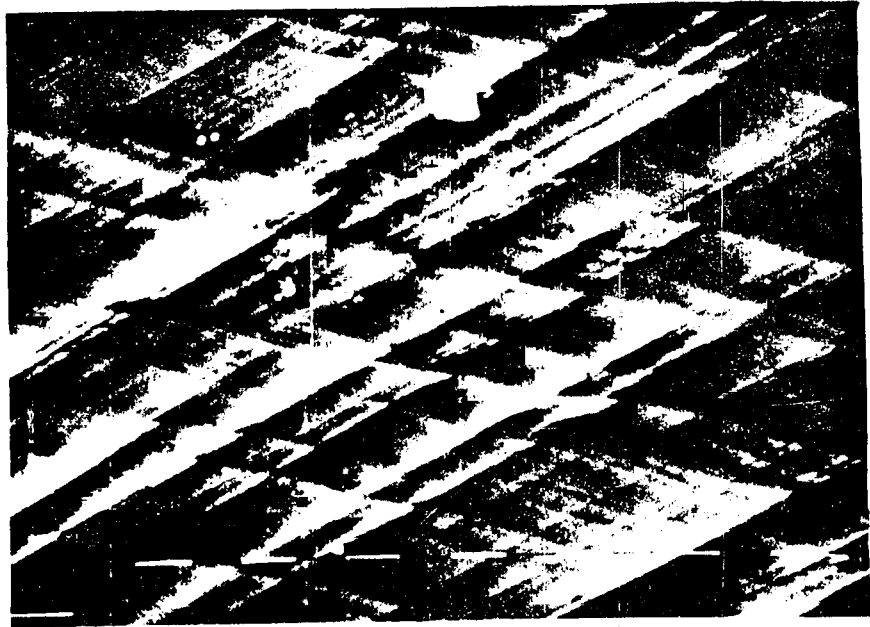


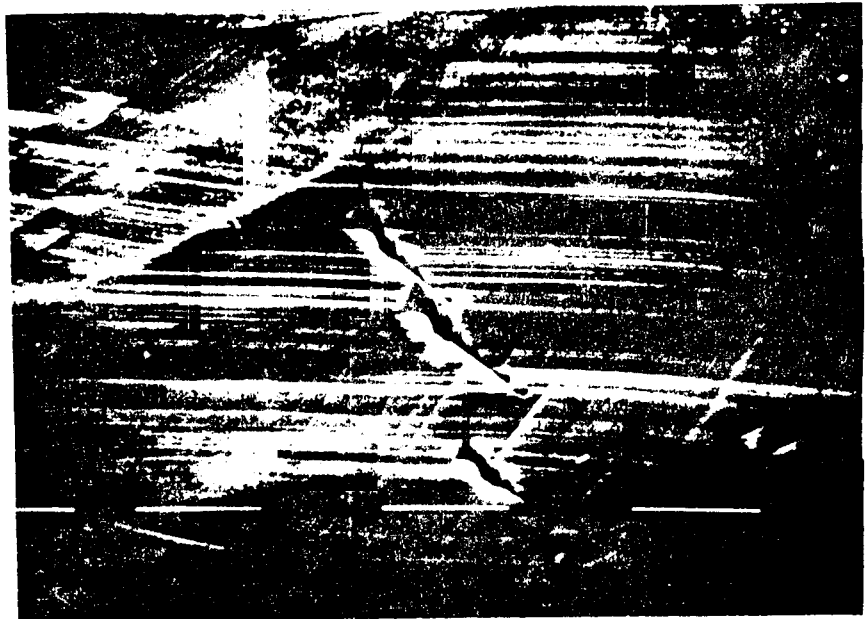
Fig. 38: Vista de la superficie de un alambre de latón traccionado en solución de  $\text{NaNO}_2$  0,01M pH 10 a 70 mV. Superficie muy limpia con líneas de deslizamiento sin ataque químico. (6400 x)





ã

400 x



(b) Detalle

1600 x

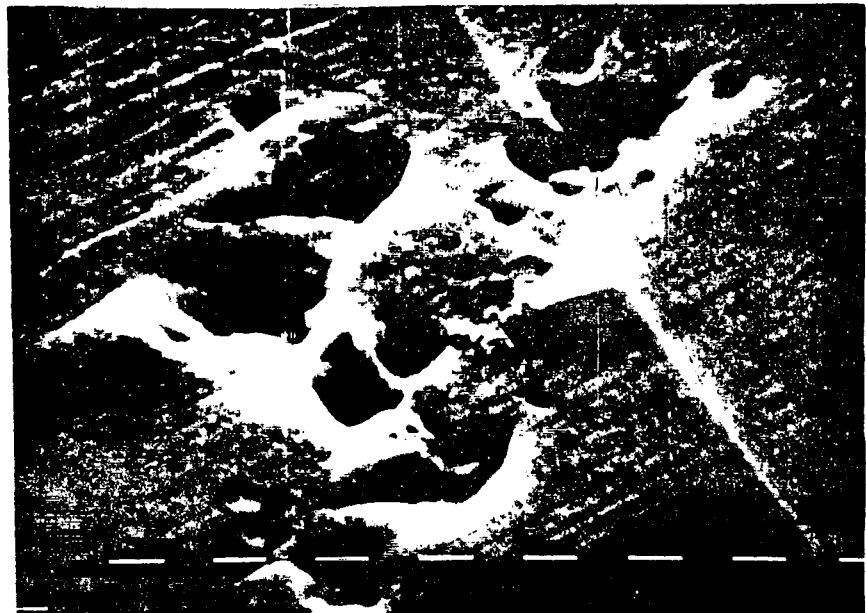
Fig. 39: Picaduras formadas en la superficie de un alambre de latón traccionado en solución de  $\text{NaNO}_2$  0,01M pH 10 a 150 mV.





(a)

6400 x



(b)

6400 x

Fig. 40: Idem Fig. 39, a 200 mV



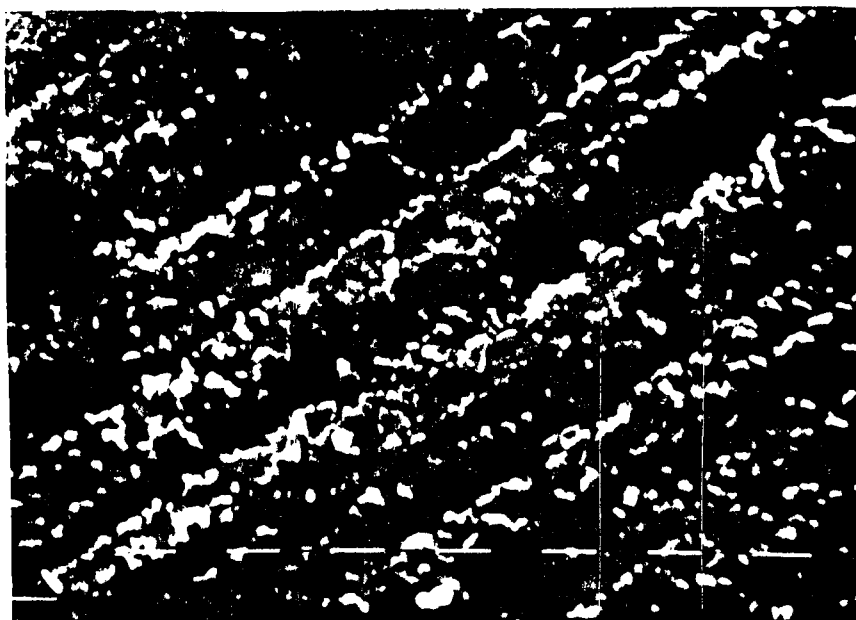


Fig. 41: Vista de la película superficial gruesa y descascarada formada en un alambre de latón traccionado en solución de  $\text{NaNO}_2$  0,01M pH 10 a 350 mV. (6400 x)



los observados en  $\text{NaNO}_2$  0,1 y 0,01M. El agregado de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  a las soluciones de nitrito 0,1 y 0,01M no modifica significativamente las curvas (Figs. 31 y 32). En cuanto al aspecto superficial, a diferencia de las soluciones sin sulfato, se observa una gran variedad de productos de corrosión tanto amorfos como con aspecto cristalino (Figs. 42 y 43). Para  $\text{NaNO}_2$  1M con sulfato se encuentran también líneas de deslizamiento donde se ha roto una película gruesa (Fig. 44). Para potenciales muy elevados (325 mV) se observan zonas donde la película superficial se ha descascarado y debajo se ha producido un picado muy intenso (Fig. 45). En  $\text{NaNO}_2$  0,1M con sulfato se observan superficies un poco más limpias con líneas de deslizamiento sin película rota y se detecta la presencia de picaduras (Fig. 46). Para  $\text{NaNO}_2$  0,01M con sulfato se encuentran nuevamente, como en  $\text{NaNO}_2$  0,01M, picaduras de formas irregulares que parecen presentar caras cristalográficas (Fig. 47). A potenciales altos (250 mV) la superficie presenta un ataque intenso y una película superficial totalmente descascarada (Fig. 48).

II.3.2.2  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  0,5M +  $\text{H}_3\text{BO}_3$  0,2M pH = 9.2

i. Curva de polarización:

En la figura 49 se puede observar la curva de polarización de latón en solución de sulfato con borato a pH 9,2. Esta curva presenta un máximo inicial de corriente a 85 mV, subiendo luego a valores del orden de  $10^{-5}$  A/cm<sup>2</sup> don

de se mantiene constante hasta potenciales cercanos a 400 mV. A este potencial tiene lugar la ruptura de la pasividad con un aumento brusco de la corriente. Una vez terminada la curva de polarización se observó en la probeta, por microscopía electrónica de barrido, la presencia de picaduras cristalográficas en una superficie llena de productos de corrosión (Fig. 50).

ii. Curvas de repasivación:

Todos los potenciales aplicados en las tracciones caen dentro de la zona pasiva de la curva de polarización. Al potencial más bajo aplicado (200 mV) la caída de corriente sigue una ley sencilla  $\log i - \log t$  con pendiente de -1 hasta alcanzar la corriente de base ( $10^{-5}$  A/cm<sup>2</sup>) donde permanece constante. Que la corriente del metal desnudo alcance valores cercanos a la densidad de corriente del metal estático impide el cálculo correcto de la densidad de corriente sobre el metal descubierto ya que la diferencia entre la corriente total y la corriente de base es muy pequeña, e inferior al error experimental. Al aumentar el potencial comienza el fenómeno observado en las soluciones de menor concentración de nitrito y en las que tienen agregado de sulfato. Después de una etapa inicial de rápido descenso de la corriente ésta aumenta con el tiempo. Se debe recordar que en esta solución el latón sufre corrosión bajo tensión a potenciales a partir de 300 mV, como se indica en la Fig. 51 (169). En todos los casos se encontró que la probeta esta-

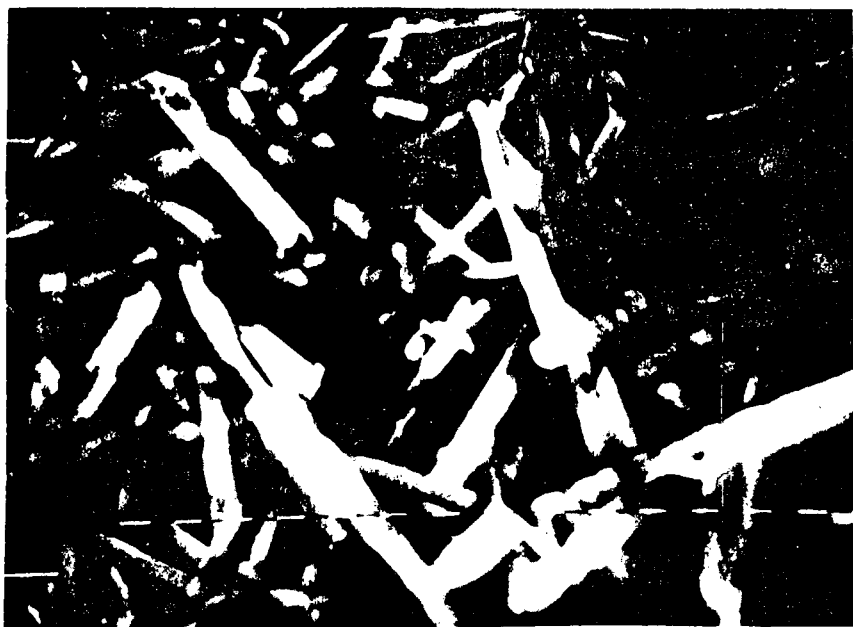


Fig. 42: Vista de los productos de corrosión formados sobre la superficie de un alambre de latón traccionado en solución de  $\text{NaNO}_2$  1M +  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  0,5M pH 10 a 70 mV. (3200 x)



Fig. 43: Idem Fig. 42, en solución de  $\text{NaNO}_2$  0,1M +  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  0,5M pH 10 a 125 mV. (1600 x)



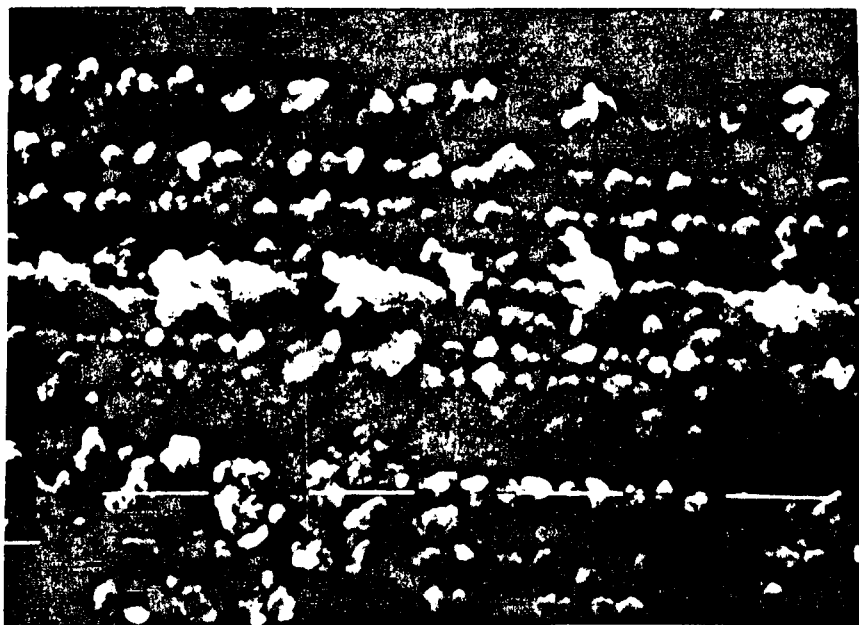


Fig. 44: Vista de la película superficial formada en un alambre de latón traccionado en solución de  $\text{NaNO}_2$  1M +  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  0,5M pH 10 a 150 mV. Esta película gruesa se rompió por la aparición de escalones de deslizamiento.. (12500 x)



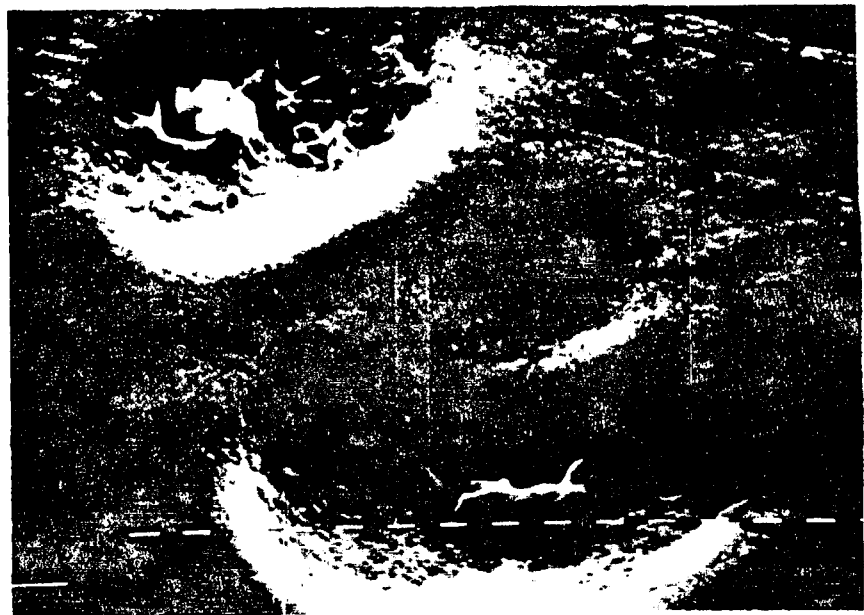
Fig. 45: Película descascarada, bajo la cual se observa un picado intenso. Superficie de un alambre de latón traccionado en solución de  $\text{NaNO}_2$  1M +  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  0,5M pH 10 a 325 mV. (1600 x)





(a)

100 x



(b) Detalle

3200 x

Fig. 46: Vista de la superficie de un alambre de latón traccionado en solución de  $\text{NaNO}_2$  0,1M +  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  0,5M pH 10 a 200 mV. Picaduras tapadas por productos de corrosión.





(a)

800 x



(b) Detalle

3200 x

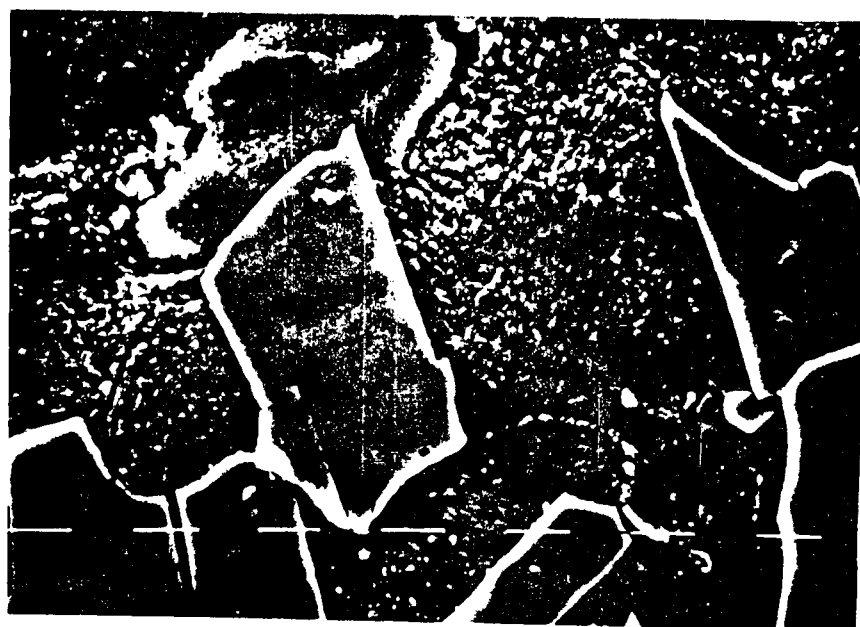
Fig. 47: Picaduras cristalográficas encontradas en la superficie de un alambre de latón traccionado en solución de  $\text{NaNO}_2$  0,01M +  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  0,5M pH 10 a 125 mV.





(a)

100 x



(b) Detalle

800 x

Fig. 48: Aspecto superficial de un alambre de latón traccionado en solución de  $\text{NaNO}_2$  0,01M +  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  0,5M pH 10 a 250 mV.



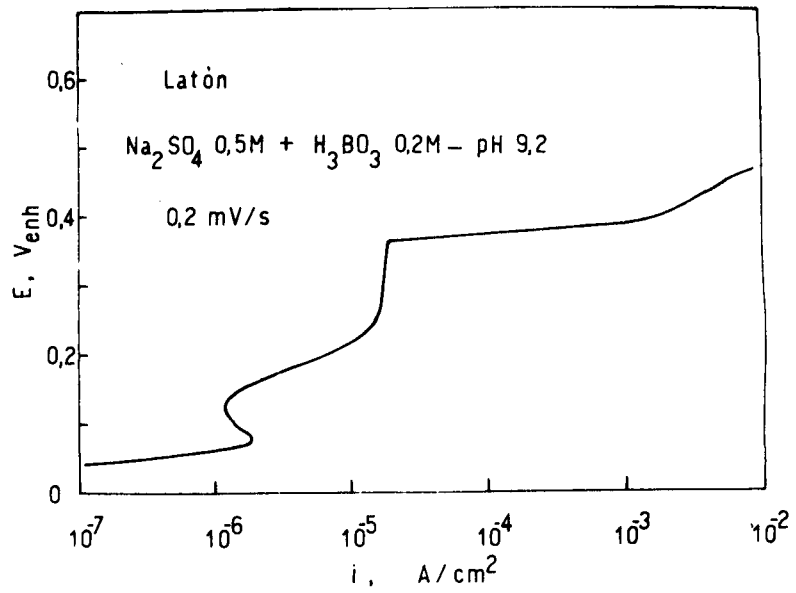


Fig. 49: Curva de polarización potenciodinámica anódica.

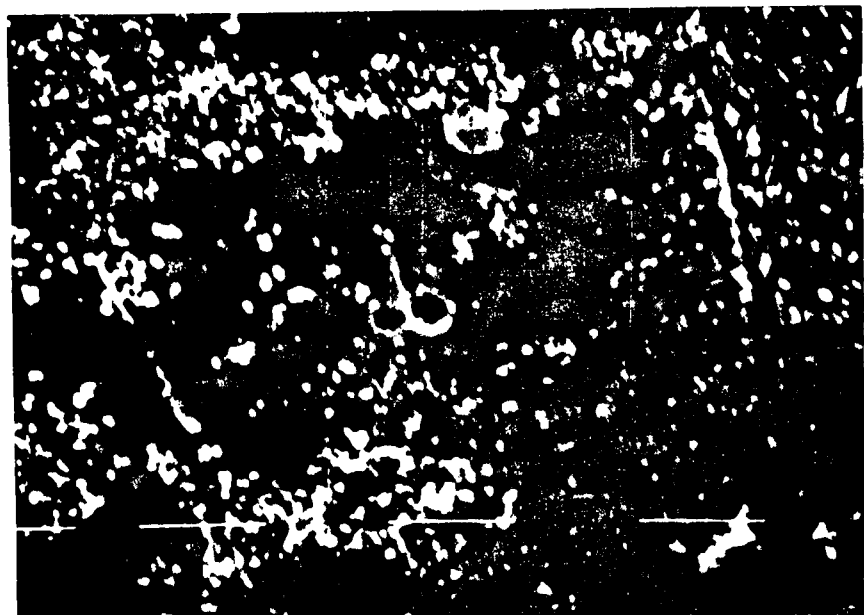


Fig. 50: Picaduras cristalográficas encontradas en la superficie de un alambre de latón en solución de Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,5M + H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub> 0,2M pH 9,2, al finalizar la curva de polarización anódica. (800 x)



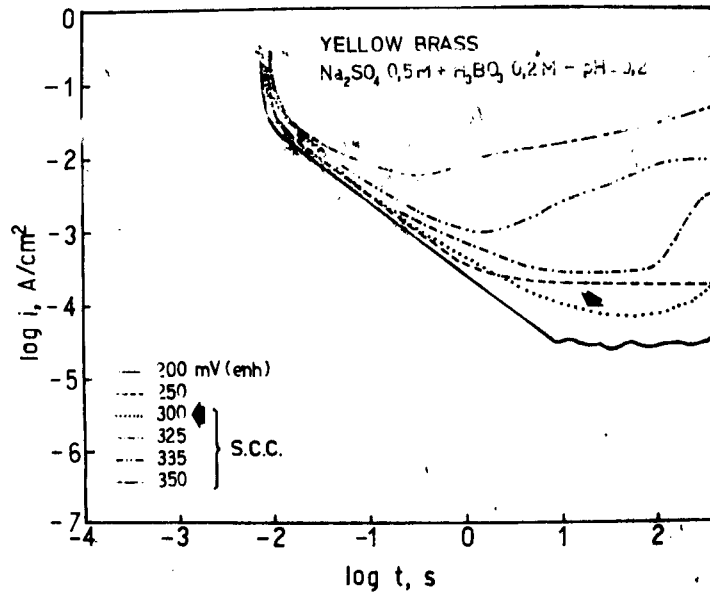


Fig. 51: Curvas de repasivación. La flecha indica el potencial más bajo en el cual se encontró corrosión bajo tensión (SCC).

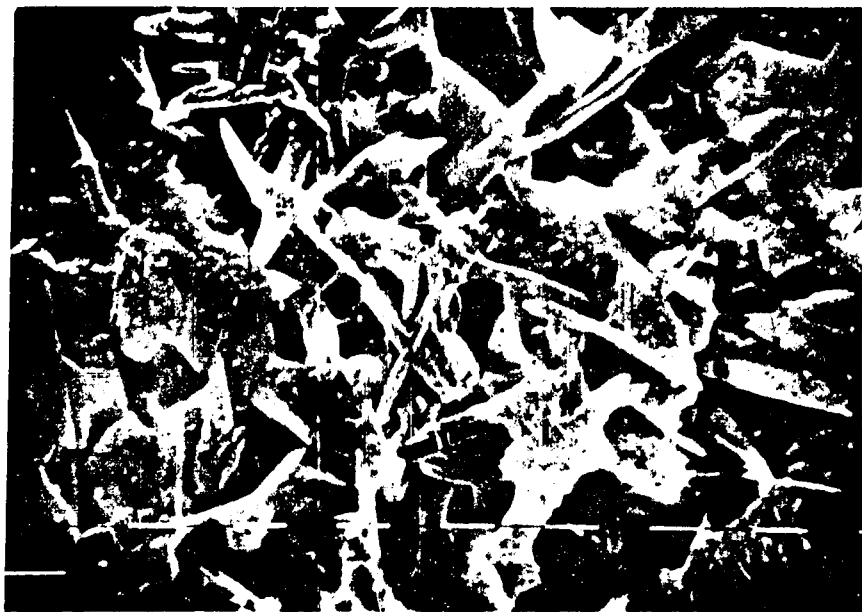


Fig. 52: Aspecto de los productos de corrosión encontrados en un alambre de latón traccionado en solución de  $Na_2SO_4, 0,5M + H_3BO_3, 0,2M$  pH 9,2 a 280 mV. (6400 x)



ba cubierta con una gran cantidad de productos de corrosión (Figs. 52-54).

### II.3.2.3 Soluciones de $\text{Na}_2\text{S} + \text{Na}_2\text{SO}_4$

#### i. Curvas de polarización:

En la Fig, 55 se observan las curvas de polarización realizadas en soluciones de sulfuro de sodio con sulfato de sodio. A partir del potencial de corrosión aumenta rápidamente la corriente hasta valores del orden de  $10^{-4}$  A/cm<sup>2</sup>, donde permanece produciendo algunos picos en un amplio rango de potenciales hasta la ruptura de la pasividad. Para sulfuro 0,05M este rango pseudopasivo es mayor que para sulfuro 0,01M, extendiéndose en el primer caso hasta valores cercanos a 1 V mientras que para el segundo la ruptura se produce a potenciales cercanos a los 400 mV. Una vez producida la ruptura de la pasividad se detecta sobre la probeta la formación de un producto de corrosión negro y espeso con aspecto barroso que se desprende de la superficie al ser ésta lavada una vez terminada la curva de polarización. Debajo de este producto de corrosión espeso se encontraron picaduras cristalográficas como puede observarse en la Fig. 56. Aparentemente el ion sulfuro actúa como un inhibidor del picado, acercándose el potencial de ruptura a potenciales más nobles a medida que se aumenta su concentración. Lo contrario parece observarse en Cu puro en soluciones de sulfuro con hidróxido de sodio o con soluciones de carbonato ácido (172) donde el ion sulfuro favorece

ce la formación de picaduras más fácilmente a medida que au  
menta su concentración.

ii. Curvas de repasiyación:

En las figuras 57 y 58 pueden verse los transito-  
rios  $\log i - \log t$  para la tracción de alambres de latón en  
las soluciones de sulfuro mencionadas. En las curvas co-  
rrespondientes a la mayor concentración de sulfuro se obser-  
va casi el mismo comportamiento lineal para los potenciales  
inferiores a 400 mV presentando una pendiente de aproximada-  
mente -0,5. A los potenciales de 550 mV y 800 mV las densi-  
dades de corriente son muy elevadas y no siguen un comporta-  
miento sencillo. A diferencia de lo que indica la curva de  
polarización en estos potenciales se formó el producto de  
corrosión negro en la experiencia de tracción. Para la so-  
lución de menor concentración de sulfuro el comportamiento  
es similar, sin embargo, el alejamiento de una ley sencilla  
de decaimiento de la corriente con el tiempo se produce a  
potenciales más bajos. A partir de 350 mV se producen in-  
crementos de la corriente con el tiempo similares a los ob-  
servados con las soluciones de nitrito de sodio y en acero  
inoxidable AISI 304 en soluciones de cloruros.

Como está indicado en la figura 57 el latón sufre  
corrosión bajo tensión (SCC) a potenciales de 400 mV y supe-  
riores. Observando esta figura vemos que no hay diferen-  
cias entre la curva de 400 mV, donde hay corrosión bajo ten-



Fig. 53: Idem Fig. 52, a 300 mV, (800 x)

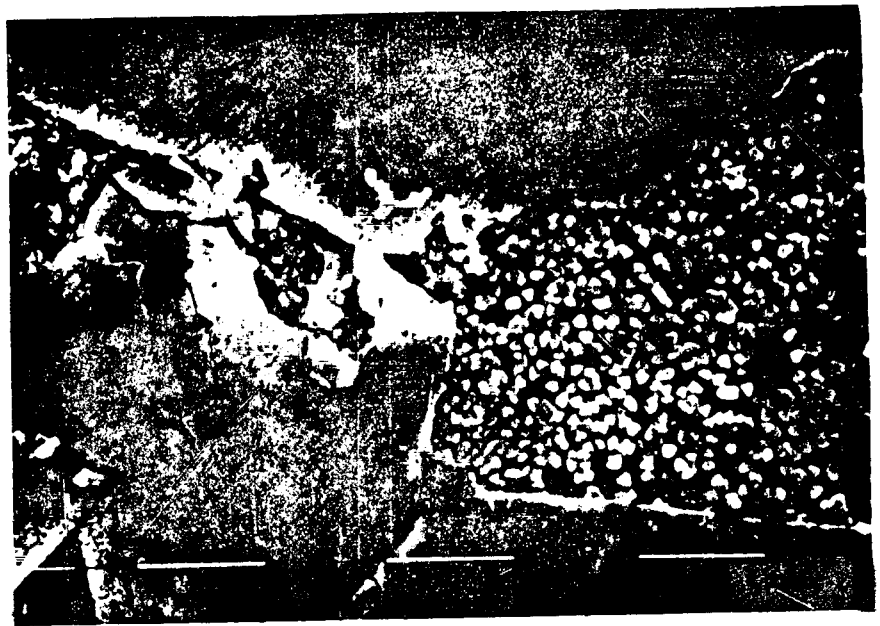


Fig. 54: Idem Fig. 52, a 375 mV, (1600 x).



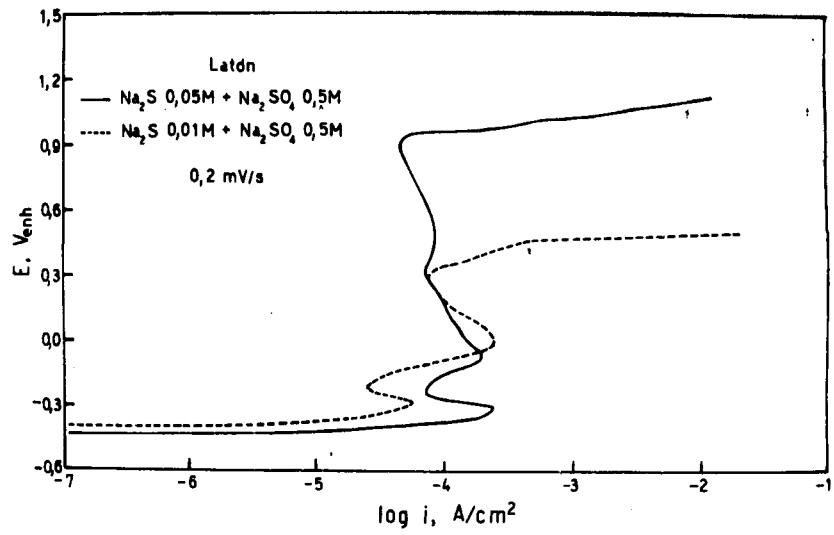
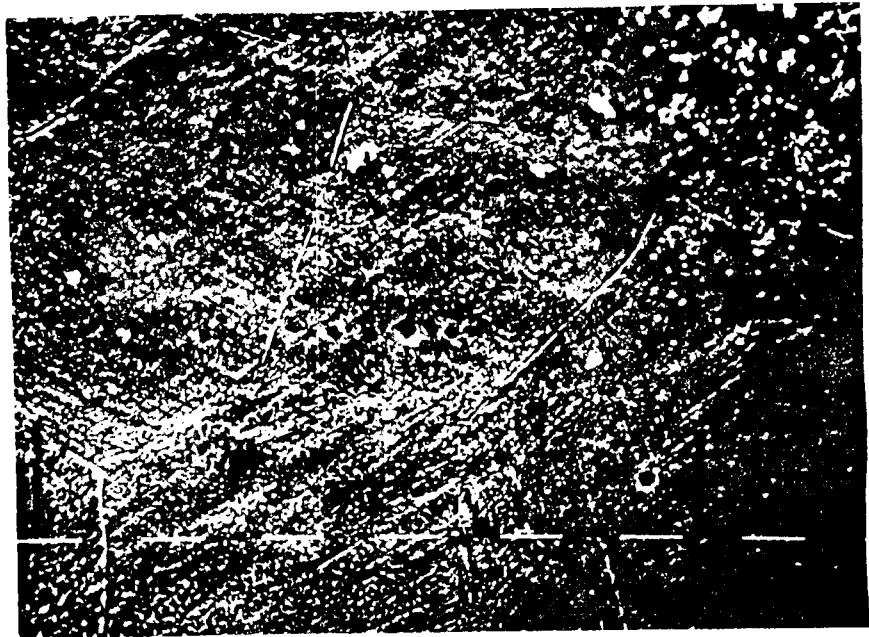


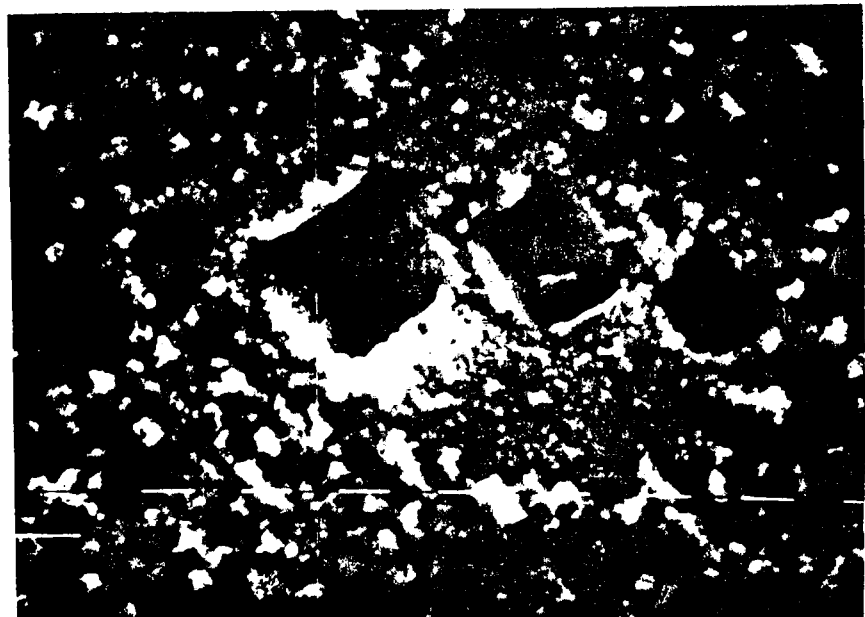
Fig. 55: Curvas de polarización potenciodinámicas anódicas.





(a)

800 x



(b) Detalle

12500 x

Fig. 56: Picaduras cristalográficas encontradas en la superficie de un alambre de latón en solución de  $\text{Na}_2\text{S}$  0,05M +  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  0,5M al finalizar la curva de polarización anódica.



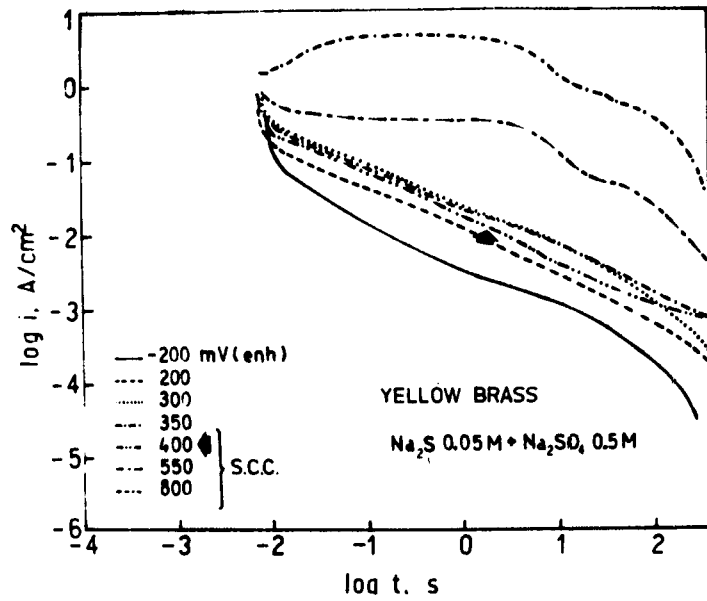


Fig. 57: Curvas de repasivación. La flecha indica el potencial más bajo al cual se encontró corrosión bajo tensión (SCC).

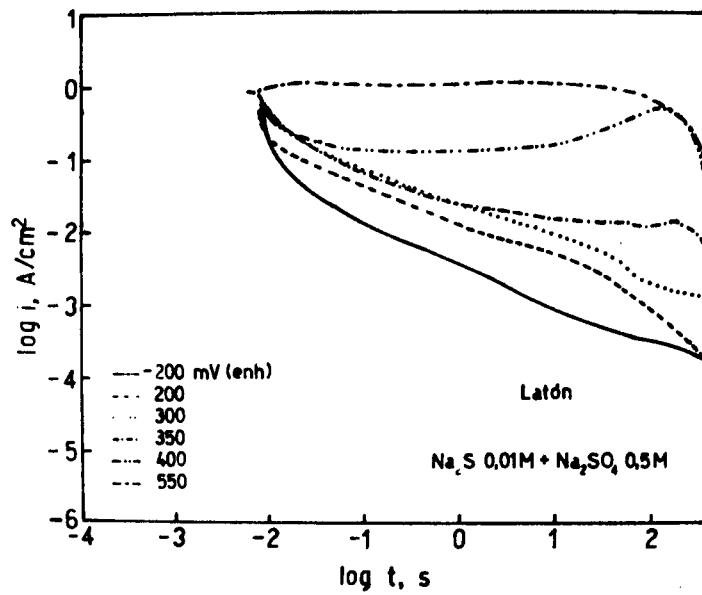


Fig. 58: Curvas de repasivación.





Fig. 59: Aspecto de los productos de corrosión encontrados en un alambre de latón traccionado en solución de  $\text{Na}_2\text{S}$  0,05M +  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  0,5M a 200 mV. (1600 x)





Fig. 60: Picaduras cristalográficas encontradas en la superficie de un alambre de latón en solución de  $\text{Na}_2\text{S}$  0,01M +  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  0,5M a 550 mV. (800 x)

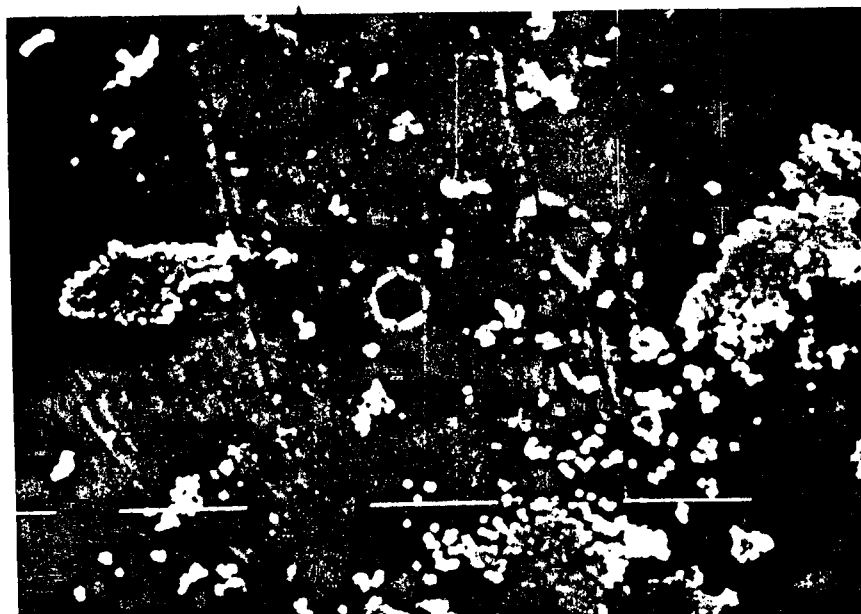


Fig. 61: Picadura cristalográfica encontrada en la superficie de un alambre de latón en solución de  $\text{Na}_2\text{S}$  0,01M +  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  0,5M a 400 mV. (1600 x)



sión, y las de potenciales inferiores, donde no se presenta este fenómeno.

En todos los casos la superficie de las probetas se encontró cubierta de productos de corrosión (Fig. 59). En los potenciales más elevados, a partir de 550 mV para 0,05M y a partir de 400 mV para 0,01M, se encontraron picaduras cristalográficas y ataque preferencial en las maclas (Figs. 60 y 61). Es a partir de estos potenciales donde se encuentra la formación del producto de corrosión negro y es peso en las curvas de tracción.



## C A P I T U L O    I I I

### DISCUSION Y CONCLUSIONES

En este capítulo se analizan los resultados obtenidos para cada aleación estudiada, detallándose en cada caso las conclusiones parciales y se presentan finalmente las conclusiones generales extraídas del estudio de la cinética de repasivación en estos sistemas.

#### III.1      Acero inoxidable AISI 304

##### III.1.1    Discusión

Entre los trabajos publicados sobre medidas de repasivación en aceros inoxidable hay uno presentado por Ford (4) en el cual se estudia aceros inoxidable austeníticos (Fe - 18Cr - 8Ni y Fe - 12Cr - 10Ni) en solución diluida de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  0,01M a 97°C. El trabajo se basa en que los mecanismos más aceptados de corrosión bajo tensión por disolución anódica (26, 27, 34, 35, 42, 45) relacionan faradaicamente la velocidad de propagación de fisuras con la velocidad de oxidación total en el fondo de la fisura, donde la película protectora está siendo rota mecánicamente debido a cambios en el campo de tensiones concentrado allí. Entonces, la velocidad de propagación de fisuras dependerá de la velocidad

de disolución de la superficie descubierta (sin película protectora), de la velocidad de repasivación en el fondo de la fisura, de la periodicidad de la ruptura del óxido y, finalmente, de la velocidad de transporte de masa de las moléculas de agua de solvatación a la superficie en disolución y del flujo de cationes metálicos solvatados desde la superficie (Fig. 1)(Capítulo I).

La velocidad de propagación promedio  $V$  puede ser calculada si se conoce la relación entre la densidad de carga de oxidación  $Q$  y el tiempo existente después de la ruptura de la película y conociendo además la periodicidad de la ruptura del óxido. Aplicando entonces la ley de Faraday:

$$V = (M/\rho Fz)(Q_f/t_f) \quad ; \quad t_f = (\epsilon_f/\dot{\epsilon})$$

donde  $M$  y  $\rho$  son el peso atómico y la densidad del metal, respectivamente,  $z$  es el cambio de valencia en el proceso de oxidación,  $F$  es la constante de Faraday (96500 Coul.),  $t_f$  es la periodicidad de la ruptura de la película,  $Q_f$  es la densidad de carga de oxidación pasada en  $t_f$  después de la ruptura de la película,  $\epsilon_f$  es la deformación de ruptura de la película y  $\dot{\epsilon}$  es la velocidad de deformación en el fondo de la fisura. La deformación de ruptura  $\epsilon_f$  de películas pasivas adherentes se encuentra en el orden de  $10^{-3}$  (173, 174), aunque Ford lo determinó experimentalmente mediante la técnica de tracción lenta ( $1,5 \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ ) (Fig. 2).

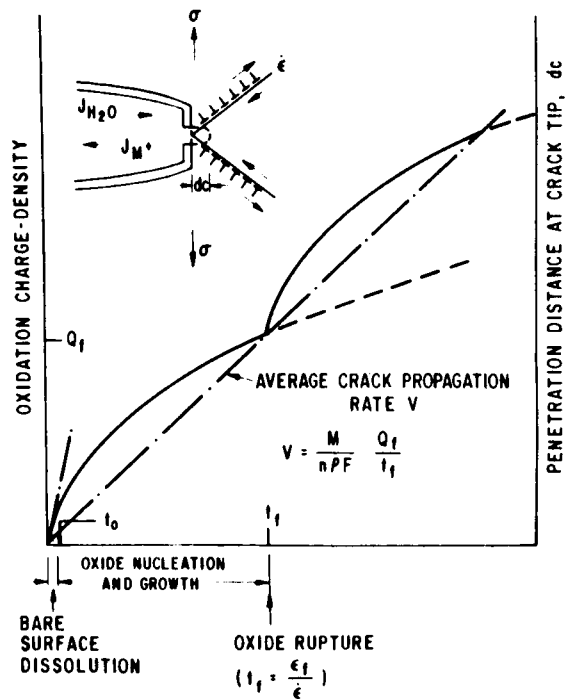


Fig. 1: Variación esquemática de la densidad de carga de oxidación con el tiempo durante la propagación de la fisura que muestra los parámetros relevantes en el modelo de disolución anódica y deslizamiento. (Ref. 4)

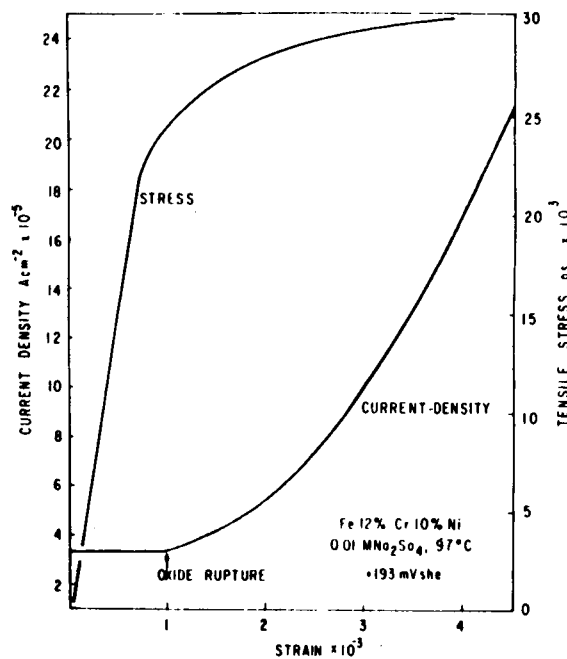


Fig. 2: Variación de la densidad de corriente con la deformación aplicada durante un ensayo de tracción en Fe 12% Cr 10% Ni en Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> a 193 mV, 98°C. De este gráfico se determina la deformación de ruptura del óxido  $\epsilon_f$ . (Ref. 4)



La técnica utilizada por Ford para obtener la variación  $Q$  con el tiempo fue la de tracción de alambres mediante la caída libre de un peso (97) y las velocidades de propagación obtenidas con esta técnica, suponiendo válido el modelo de disolución anódica y deslizamiento (35, 42) concuerdan razonablemente con las observadas experimentalmente con la técnica de Parkins de tracción lenta (175) a una velocidad de  $2,1 \cdot 10^{-6} \text{ s}^{-1}$  (Fig. 3).

Se realizaron estos cálculos para acero inoxidable AISI 304 en los distintos medios estudiados y se compararon con los obtenidos por la técnica de tracción lenta (65). Los valores de los parámetros utilizados fueron los siguientes:

$$\begin{array}{ll} \epsilon_f = 0,001 & M = 55,20 \\ \dot{\epsilon} = 4 \cdot 10^{-6} \text{ s}^{-1} & \rho = 7,8 \text{ g cm}^{-3} \\ t_f = 250 \text{ s} & z = 3 \end{array}$$

Estos resultados están tabulados en la Tabla 1 y en la figura 4 en comparación con los resultados obtenidos por tracción lenta. Como era de esperarse, no se observan diferencias en las velocidades de propagación de NaCl y HCl por este tipo de cálculo ya que no hay diferencias apreciables entre las curvas  $i-t$  para estos medios. Para el caso de HCl, donde hay fisuración, los valores obtenidos son inferiores a los experimentales y la diferencia se acentúa a medida

que disminuye el potencial. Aunque para el caso del HCl la tendencia de aumentar la velocidad de propagación al aumentar el potencial es predicha por el cálculo de transformación faradaica propuesto por Ford, éste no predice cuantitativamente los valores correctos en todos los potenciales y, fundamentalmente, no puede explicar la ausencia de corrosión bajo tensión en el caso de NaCl. Si el mecanismo actuante fuera de disolución anódica habría que considerar otros parámetros que den cuenta de los hechos experimentales observados.

Burstein (75 - 78) realizó medidas de repasivación en un acero inoxidable 304 L a distintos pH utilizando la técnica de raspado en un electrodo de disco rotatorio. Un disco de  $0,5 \text{ cm}^2$  de área fue rotado a 100 Hz y las raspaduras fueron hechas por una punta de diamante movida rápidamente por un electroimán. Se encontraron en este trabajo densidades de corriente de metal desnudo (corriente de pico) del orden de  $10 \text{ A/cm}^2$ , un orden de magnitud superiores a las encontradas en las técnicas donde la solución estuvo estanca (4). Esto indicaría que la corriente inicial está controlada por difusión. Las curvas obtenidas graficando  $\log i$  vs.  $\log t$  (Fig. 5) dan una línea recta con pendiente aproximadamente igual a -1. Burstein supone válido en principio un mecanismo de crecimiento de óxido impulsado por un campo eléctrico elevado que sigue la siguiente ecuación general:

Tabla

Comparación entre las velocidades de propagación de fisuras experimentales obtenidas en ensayos de tracción lenta y las teóricas calculadas a través de la carga circulada entre eventos de ruptura de la película superficial de acero inoxidable AISI 304.

Solución	Potencial mV(enh)	$V_p$ Experim. m/s	$V_p$ Teórica	$Q$ A.s/cm <sup>2</sup>
HCl 1M	-110	$9,17 \cdot 10^{-10}$	$1,50 \cdot 10^{-11}$	$2,55 \cdot 10^{-2}$
HCl 1M	-100	SCC	$4,20 \cdot 10^{-11}$	$4,30 \cdot 10^{-2}$
HCl 1M	- 90	SCC	$1,89 \cdot 10^{-10}$	$1,93 \cdot 10^{-1}$
HCl 1M	0	$3 \cdot 10^{-9} (*)$	$1,21 \cdot 10^{-9}$	1,24
NaCl 1M	-160	No SCC	$2,46 \cdot 10^{-11}$	$2,52 \cdot 10^{-2}$
NaCl 1M	200	No SCC	$2,13 \cdot 10^{-11}$	$2,18 \cdot 10^{-2}$
NaCl 1M	300	No SCC	$1,01 \cdot 10^{-10}$	$1,04 \cdot 10^{-1}$
Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 0,5M	650	No SCC	$0,90 \cdot 10^{-11}$	$9,25 \cdot 10^{-3}$

$V_p$  = Velocidad de propagación de fisuras

$Q$  = Densidad de carga

SCC = Corrosión bajo tensión

(\*) : disolución generalizada



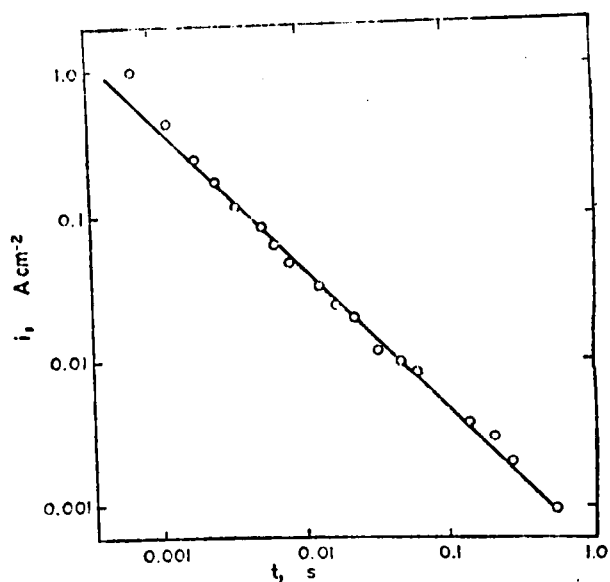


Fig. 5: Decaimiento de la corriente de un acero inoxidable 304 L raspado en solución de KOH 1,0M a un potencial de -605 mV. (Ref. 75)

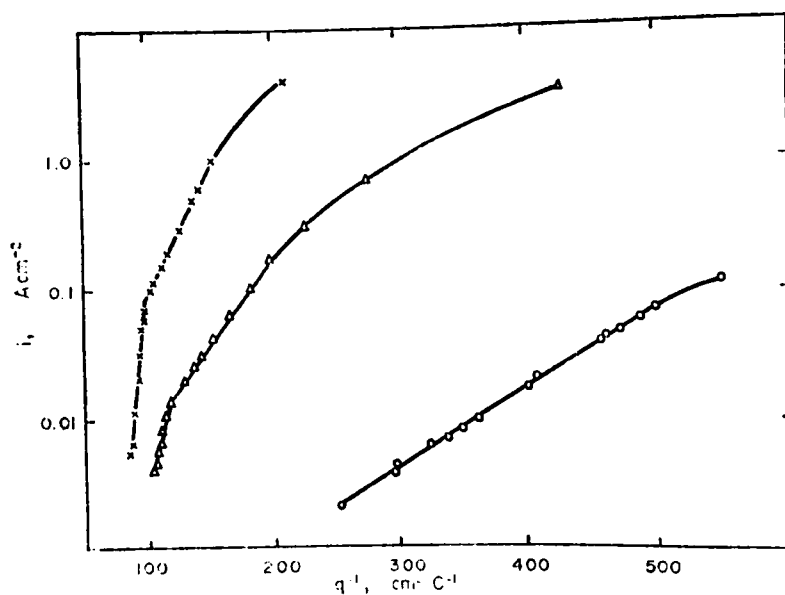


Fig. 6: Decaimiento de la densidad de corriente de acuerdo al mecanismo de conducción iónica en campo alto para acero inoxidable 304 L en KOH 1,0M a potenciales de 95 mV (x), -155 mV (Δ) y -605 mV (o). (Ref. 75)



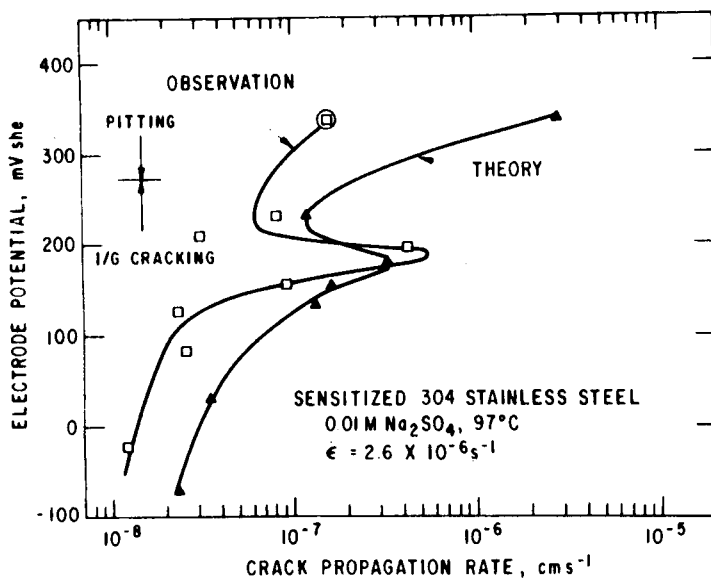


Fig. 3 Comparación entre velocidades de propagación de fisuras observadas y calculadas según el modelo de disolución anódica y deslizamiento ( $t_f = 475$  s) (Ref. 4)

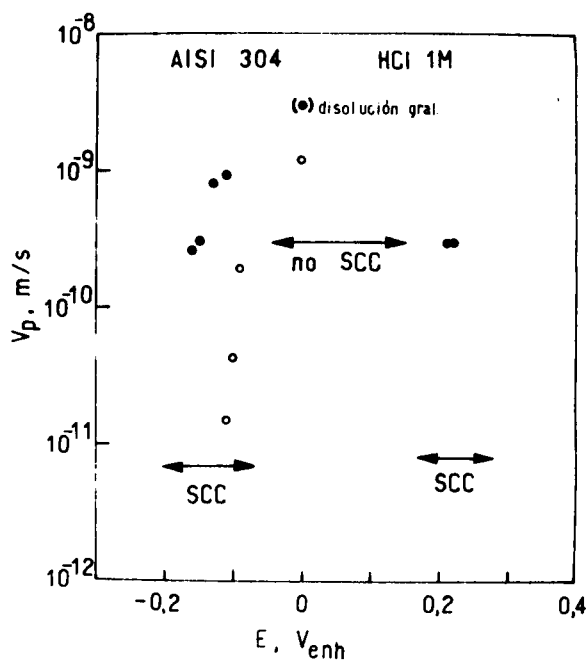


Fig. 4 Velocidad de propagación de fisuras en función del potencial aplicado.

- $V_p$  experimental por tracción lenta  $\dot{\epsilon} = 4 \times 10^{-6} s^{-1}$
- $V_p$  teórica calculada a través de  $Q_f - t_f = 250$  s



$$i = A \exp (B V/x)$$

A y B son constantes, V es el potencial y x el espesor de la película. Suponiendo que toda la carga anódica que fluye de la raspadura sirve para la formación de la película (no hay disolución significativa durante la formación de la película) se puede relacionar x a la densidad de carga que ha fluido desde la raspadura

$$x = (M Q / z F \rho)$$

donde  $\rho$  es la densidad de la película, M su peso molecular, z el número de electrones por el cual cada átomo metálico ha sido oxidado, Q la densidad de carga y F la constante de Faraday. Introduciendo este valor de x en la ecuación de campo alto

$$\log i = \log A + (B V z F \rho / 2,3 M Q)$$

Así, si se grafica  $\log i$  vs.  $Q^{-1}$  se tendría que obtener una recta si se cumpliera este mecanismo. Los resultados obtenidos por Burstein se pueden ver en la Fig. 6. A altas densidades de corriente estos gráficos están curvados y esto es causado por un crecimiento del espesor de la película poco uniforme. Esta falta de uniformidad en el crecimiento surge porque la raspadura no se genera instantáneamente y así la parte raspada inicialmente presenta un espesor mayor.

Todos los valores de  $Q$  registrados en esta región son altos comparados con la densidad de carga esperada para la formación de una monocapa ( $330 \text{ a } 1000 \text{ microC/cm}^2$ ) (78, 82) independientemente de qué óxido se forme primero. Por lo tanto, no se asocian estos datos a la formación de la primera monocapa sino al crecimiento de la película formada. Al continuar la caída de la corriente se distinguen dos porciones lineales. Estas dos leyes de crecimiento de campo alto obtenidas en ese gráfico no representan la formación de una segunda película más resistiva sobre una menos resistiva formada a densidades de corriente superiores, sino que toda esta última película es alterada al pasar de una ley a otra. Esta deducción está basada entre otras cosas en la suposición de que la diferencia de potencial  $V$  existente a través de la película se mantiene constante durante la experiencia, ya que la pendiente de la recta resultante de graficar  $\log i$  vs.  $Q^{-1}$  es

$$(B z F \rho / 2,3 M) V$$

Se supuso que  $V = (E - E_g)$  donde  $E$  es el potencial de electrodo aplicado y  $E - E_g$  es el sobrepotencial para el crecimiento de la película. Esto implica que las diferencias de potencial metal-película y película-solución son despreciables o al menos constantes e independientes del potencial  $E$  y del espesor  $x$ . Esto nunca es así para la diferencia de potencial en la interfase película-solución y solamente es

válido para la diferencia de potencial metal-película cuando la corriente de intercambio del proceso de transferencia de iones metálicos entre el metal y el óxido es muy elevada (107). Vemos entonces que, dependiendo del espesor de la película y de la corriente que circule, la diferencia de potencial a través de la película tiene que variar para compensar las variaciones de las diferencias de potencial en las interfases. Es simple que un gráfico  $\log i$  vs.  $Q^{-1}$  en estas condiciones da una línea recta.

Se realizaron estos gráficos con los resultados del acero inoxidable AISI 304 en los distintos medios estudiados no observándose ninguna recta sino un cambio continuo de pendiente. En la figura 7 se puede ver el gráfico del acero inoxidable AISI 304 en sulfato de sodio. Estos resultados no descartan el mecanismo de campo alto pues hay que considerar las limitaciones que tiene este método. Siguiendo el camino de Burstein se podrían obtener varias rectas aproximadas de estos gráficos, pero ello implicaría suposiciones muy arriesgadas como por ejemplo el cambio de resistividad de toda una película ya formada para seguir la misma ley con otras constantes

Se observa hasta ahora que el análisis de la repasivación a través de la medición de la carga circulada después de la tracción no conduce a resultados que concuerden con los datos experimentales disponibles. El análisis del

tipo de películas superficiales formadas y la ley de crecimiento que las gobierna puede ser de mayor utilidad para este análisis.

De los métodos para determinar el espesor de películas superficiales el de elipsometría es el más utilizado (128, 176 - 182). Smialowska y Lukomski (183) midieron el espesor de la película formada en función del tiempo en el acero inoxidable AISI 304 en HCl 1M a temperatura ambiente utilizando la técnica de elipsometría. El procedimiento experimental consistió en aplicar una polarización catódica fuerte y luego liberar el potencial y medir el espesor de la película que se forma en esas condiciones. La polarización catódica del acero no induce la reducción de la película. En este estudio, como en otras investigaciones elipsométricas de las películas superficiales en aceros inoxidables, la polarización catódica se usa para obtener un estado de referencia óptico. Durante el tiempo que duró la medida del espesor el potencial varió muy poco (sólo 20 mV); por lo tanto, se puede considerar como una buena aproximación que se trabajó a potencial constante. El resultado se puede observar en la figura 8, donde el espesor de la película en HCl 1M a aproximadamente 20 minutos de exposición es de aproximadamente 100 Å. Además, la relación entre el espesor y el tiempo sigue una ley del tipo

$$x = A + B \log t$$

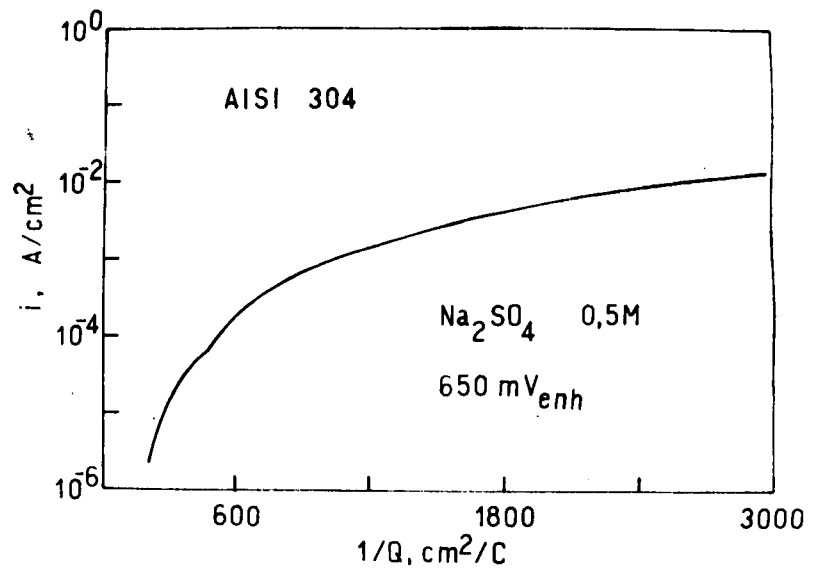


Fig. 7: Decaimiento de la densidad de corriente en función de la inversa de la densidad de carga pasada para acero inoxidable AISI 304 traccionado en solución de Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,5M a 650 mV.



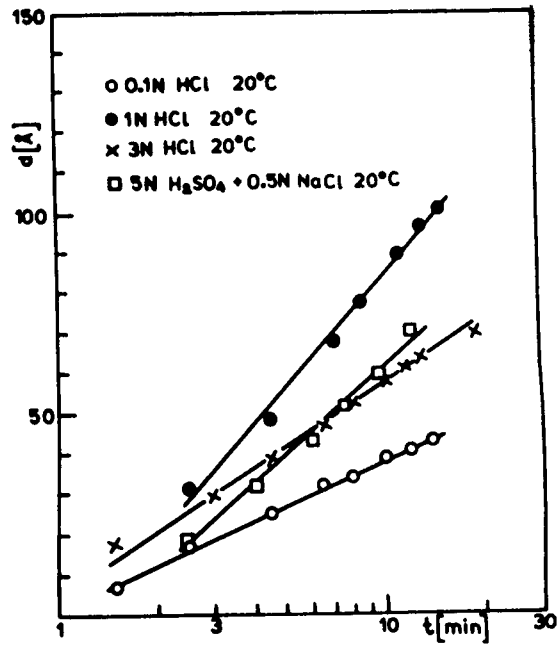


Fig. 8: Efecto del tiempo sobre el espesor de la película superficial de acero inoxidable AISI 304 en soluciones ácidas de cloruro. Mediciones realizadas por elipsometría. (Ref. 182)

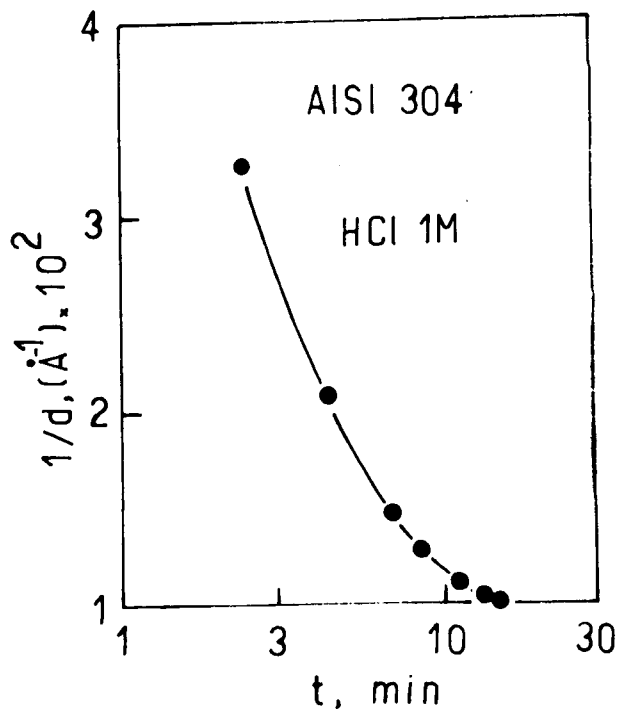


Fig. 9: Influencia del tiempo sobre la recíproca del espesor (d) de la película superficial del acero inoxidable AISI 304 en solución de HCl 1M. Datos extraídos de la Fig. 8.



que es la ley logarítmica directa propuesta por Sato para hierro en borato (113). Hay varios trabajos publicados en los cuales no se puede distinguir gráficamente entre los mecanismos que proponen una ley logarítmica directa y la inversa ( $x^{-1} = A - B \log t$ ) pues ambas dan una recta (122, 127, 128, 184). Al graficar en base a los datos de (183)  $1/x$  vs.  $\log t$  el comportamiento se aleja significativamente del lineal (Fig. 9), lo cual eliminaría la posibilidad de un mecansmo como el de Mott y Cabrera (117), pero puede ser aplicable el mecanismo propuesto por Fromhold (112) de transmisión electrónica por efecto túnel ya que las medidas se realizaron a circuito abierto y el flujo de electrones puede ser la etapa limitante. Además, como ya se mencionó, el mecansmo de intercambio de Sato (place exchange) puede actuar en este sistema.

Cualquiera sea el mecanismo real actuante es posible a través de esta recta pasar a una curva  $\log i - \log t$  suponiendo la formación de una película en particular. Si se supone que se forman óxidos estequiométricos y anhidros de  $FeO$  y  $CrO$  y partimos de la ley logarítmica directa que cumple el sistema anterior

$$x = A + B \ln t$$

$$(dx/dt) = B/t$$

y como

$$(dx/dt) = (i M / z F \rho)$$

$$i = (z F \rho / M) B t^{-1} = B' t^{-1}$$

donde A y B son constantes. B es la pendiente que extraemos del gráfico  $x - \ln t$  y en el caso de HCl 1M vale  $9,27 \cdot 10^{-7}$  cm. Tomando  $z = 2$ ,  $\rho = 5,7 \text{ g cm}^{-3}$  y  $M = 70$ , valores compatibles con FeO y CrO, se tiene que  $B' = 1,457 \cdot 10^{-2}$  As/cm<sup>2</sup>. Queda entonces

$$i = 1,457 \cdot 10^{-2} (\text{As} / \text{cm}^2) t^{-1}$$

Si este valor es llevado a la curva  $\log i - \log t$  que se obtuvo en tracción rápida para HCl 1M a -110 mV y se traza una recta con pendiente -1, se encuentra que los valores de corriente necesarios para la formación de una película protectora homogénea y anhidra de FeO y CrO son muy superiores a los obtenidos experimentalmente por tracción rápida (Fig. 10). Si se considera la formación de NiO además de los óxidos anteriores, el resultado no cambiaría significativamente pues el NiO tiene valores similares de M y  $\rho$ . Se desprende de este resultado que la película formada sobre acero inoxidable AISI 304 en HCl 1M no puede ser un óxido estequiométrico anhidro sino otro tipo de compuesto de densidad inferior o mayor peso molecular de manera de tener el espesor dado por elipsometría con la densidad de corriente obte

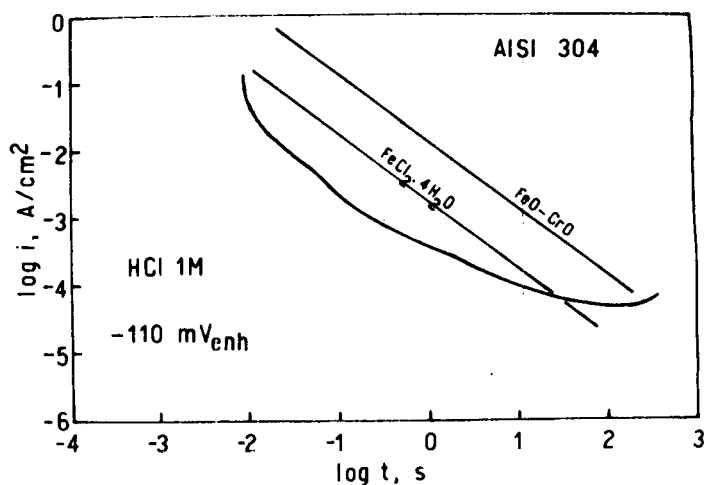


Fig. 10: Comparación de la curva de decaimiento de la densidad de corriente experimental con curvas calculadas teóricamente a partir de una ley de crecimiento logarítmica directa para la formación de películas superficiales de  $FeCl_2 \cdot 4H_2O$  y  $FeO-CrO$ .



nida en la tracción rápida. En la misma figura se puede observar el cálculo realizado para la formación de otro compuesto superficial  $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  con los parámetros correspondientes:  $z = 2$ ,  $M = 198,81$  y  $\rho = 1,93 \text{ g/cm}^3$ . De todas maneras no es suficiente para llegar a la curva experimental  $\log i - \log t$  (Fig. 10). Otra de las razones por las cuales la transformación faradaica del espesor en densidad de corriente no concuerdan es que la película puede ser porosa y por lo tanto a una misma cantidad de carga pasada corresponda un espesor mucho mayor que el de la película continua pues tienen una densidad macroscópica mucho menor.

Este análisis tiene la limitación de estar basado en un dato de espesor medido por elipsometría tomando como cero un espesor de película previamente formada e imposible de reducir catódicamente. Es de suponer que para espesores tan grandes como  $100 \text{ \AA}$ , el espesor de esta película previa sea despreciable. Si no lo es, se toma este espesor como límite inferior para este sistema.

Aunque no hay datos en la bibliografía en cuanto al espesor de las películas formadas en  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  0,5M y en  $\text{NaCl}$  1M para comparar con la formada en  $\text{HCl}$  1M, se informarán los resultados obtenidos en estos medios a concentraciones diferentes a las estudiadas en este trabajo como una aproximación para el análisis cualitativo.

Matsuda y col. (185) hicieron medidas elipsométricas en probetas de acero inoxidable AISI 304 en una solución de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  1M. Después de un hora de exposición midieron espesores de entre 13 y 38 Å en la zona pasiva, dependiendo del potencial (Fig. 11). Estos resultados no son directamente comparables con los de Smialowska pues los autores determinaron las constantes ópticas de la superficie libre de película del acero midiendo los parámetros elipsométricos de la superficie del acero en metanol deshidratado inmediatamente después de haber eliminado la película superficial por medio de una solución de bromo-metanol fuera del contacto con el aire. Estos autores realizaron también medidas elipsométricas de la película formada al aire obteniendo un espesor de 22 Å. Estudios de la composición de la película superficial por medio de ESCA mostraron que la película está formada principalmente por óxidos de Fe y Cr mientras que la intensidad del pico correspondiente al NiO era muy débil. El contenido de Fe fue mayor en la película formada en aire respecto a la formada en  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  1M y también en la película formada en solución neutra respecto a aquella formada en solución ácida.

La misma técnica fue utilizada por los autores para determinar el espesor de la película formada en acero inoxidable AISI 304 en soluciones de cloruros (186). Después de una hora de potencioestabilizar la probeta por debajo del potencial de picado en solución de NaCl 0,1M se encon-

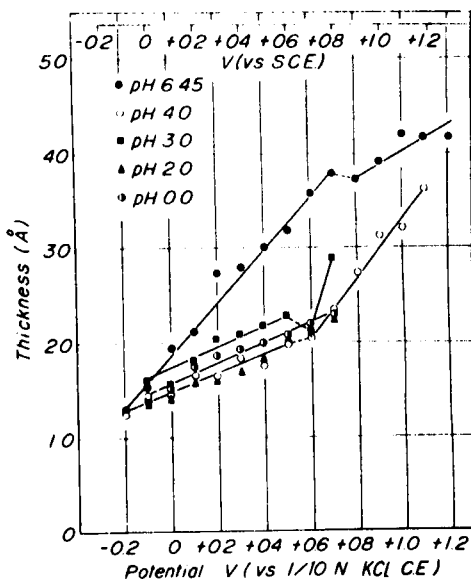


Fig. 11: Cambios en el espesor de la película superficial, formada en acero inoxidable 18-8 (AISI 304) en solución de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  1M a varios pH en función del potencial. Las medidas fueron realizadas por elipsometría. (Ref. 184)

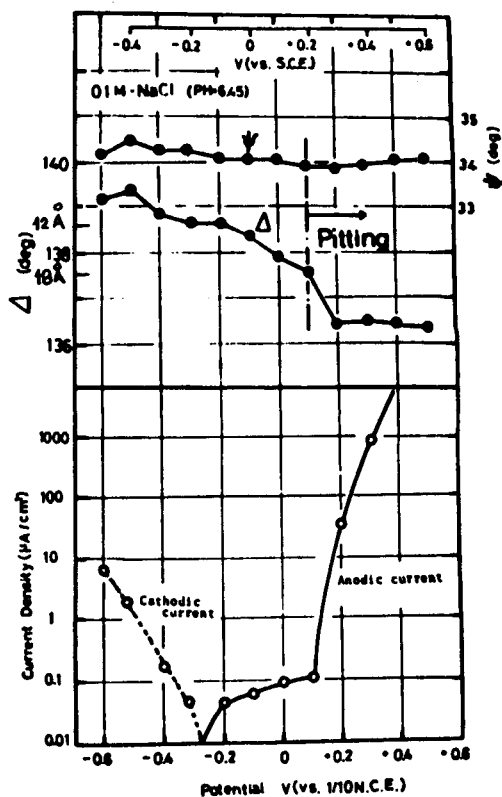


Fig. 12: Cambios en  $\Delta$ , en  $\psi$  y en la densidad de corriente en función del potencial, para el crecimiento de una película superficial en el acero inoxidable AISI 304 en solución de  $\text{NaCl}$  0,1M a pH 6,45. En el eje de  $\Delta$  se encuentran señalados los puntos equivalentes a 12 y 18 Å de espesor de la película. (Ref. 185)



traron espesores que aumentaban de 12 a 18 Å a medida que se aumentaba el potencial (Fig. 12).

Estos autores realizaron medidas también en  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  0,1M obteniéndose espesores similares a los obtenidos en  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  1M y en NaCl 0,1M en la zona pasiva.

Estos valores de espesor coinciden aproximadamente con los obtenidos por transformación faradaica de la carga en las experiencias realizadas en este trabajo en  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  0,5M (Fig. 13):

$$x = (M Q / z F \rho) \quad \begin{array}{ll} z = 2 & \rho = 5,7 \text{ g cm}^{-3} \\ M = 70 & F = 96500 \text{ C} \end{array}$$

donde  $x$ ,  $M$  y  $\rho$  son respectivamente el espesor, el peso molecular y la densidad de la película de óxido, suponiendo  $\text{FeO}$  y  $\text{CrO}$  como los componentes de la película.  $Q$  es la carga,  $z$  la valencia y  $F$  la constante de Faraday.

De esta recopilación de datos se desprende que los espesores de las películas formadas en acero inoxidable AISI 304 en soluciones de sulfato y cloruro son mucho menores que los espesores formados en soluciones de HCl. Esto implica diferentes mecanismos de formación, con formación de películas esencialmente distintas en HCl respecto a los otros medios.

Análisis de las curvas log i - log t en los dife-  
tes electrolitos:

En las figuras 14 a 18 se pueden observar algunas de las curvas log i - log t obtenidas en las tracciones rápidas del acero inoxidable AISI 304 y su descomposición según los valores de pendientes que dan los mecanismos más comunes detallados en el Capítulo I.

- El caso más sencillo es el de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  0,5M (Fig. 14) donde el comportamiento es lineal con una pendiente cercana a -1 a partir de tiempos de 20 ms. Este tiempo corresponde a un espesor de óxido de aproximadamente  $3 \text{ \AA}$  (Fig. 13) valor correspondiente al espesor de una monocapa. El valor de la carga es de  $436 \mu\text{C}/\text{cm}^2$  y corresponde perfectamente a los valores señalados para la transformación de una monocapa ( $300 - 400 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ )(75). Por lo tanto, la variación de la corriente con el tiempo en los primeros 20 ms corresponde a la formación de la primera monocapa, incluyendo la corriente de cargado de doble capa que como ya se demostró es despreciable. Se debe recalcar además la imposibilidad de analizar el comportamiento de la densidad de corriente en esta etapa inicial debido a las inexactitudes provenientes de las características de la técnica experimental utilizada. Entre estas inexactitudes se encuentra el hecho de que la tracción no es instantánea y por lo tanto se crean zonas de metal nuevo (sin película superficial) a distintos tiempos, lo que trae aparejado diferencias en la etapa de repasivación de cada zona. Este efecto se hace despreciable a tiem

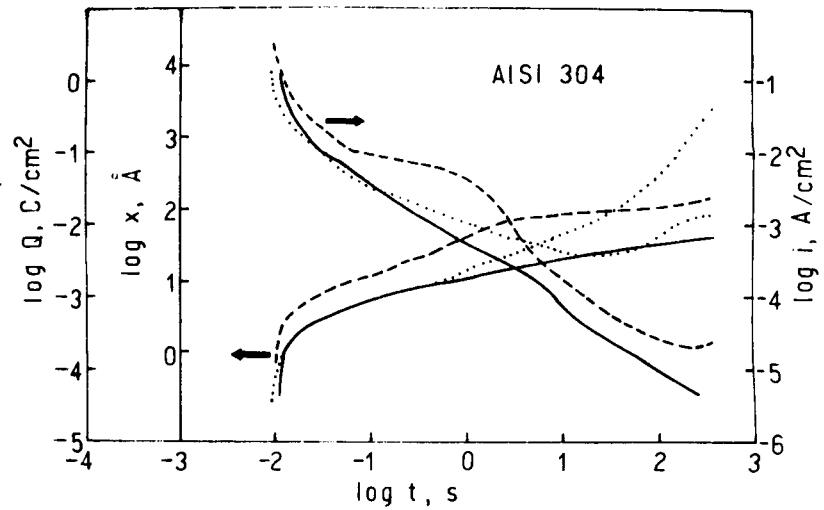


Fig. 13: Variaciones de la densidad de corriente  $i$ , densidad de carga  $Q$  y espesor de la película superficial  $x$ , calculada por transformación faradaica en función del tiempo para acero inoxidable AISI 304 en distintos medios.

- $\text{Na}_2\text{SO}_4$  0,5M a 650 mV
- - - NaCl 1M a 200 mV
- ..... HCl 1M a -90 mV

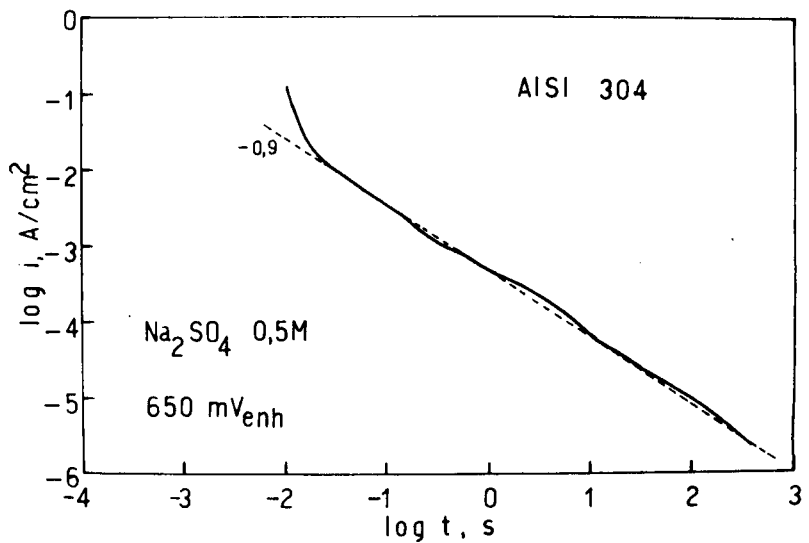


Fig. 14: Curva de decaimiento de la densidad de corriente con el tiempo (continua). La línea discontinua indica una pendiente de -0,9.



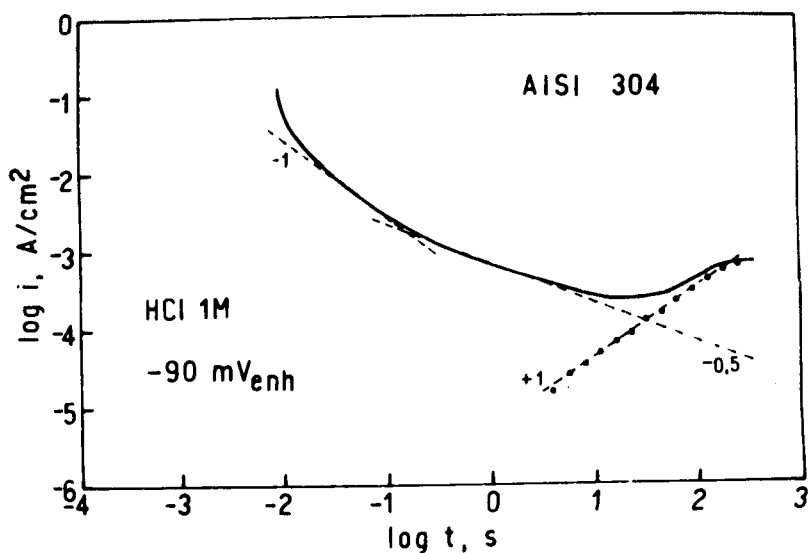


Fig. 15: Descomposición de la curva de repasivación en rectas que indican mecanismos de crecimiento de películas anódicas de pendiente -1 y -0,5 y mecanismo de nucleación y crecimiento de picaduras (pendiente +1).

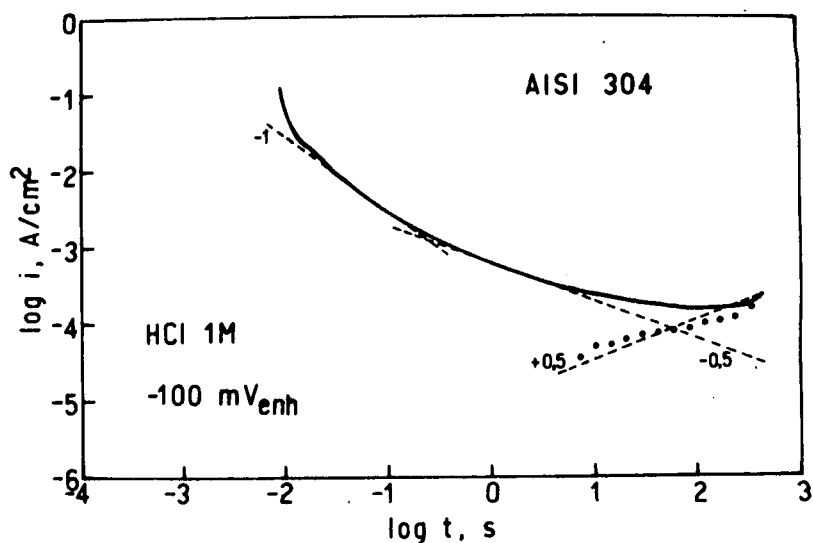


Fig. 16: Descomposición de la curva de repasivación en rectas que indican mecanismos de crecimiento de películas anódicas (pendientes -1 y -0,5) y mecanismo de nucleación y crecimiento de picaduras (pendiente +0,5).



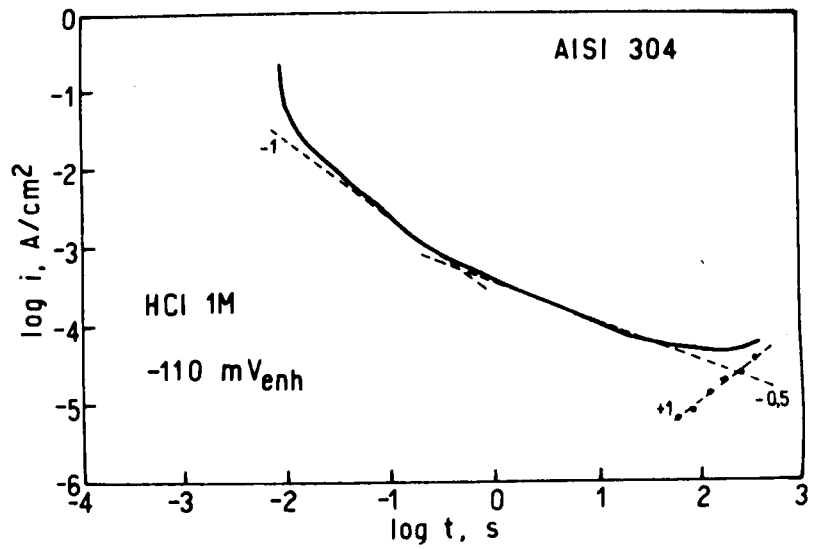


Fig. 17: Descomposición de la curva de repasivación en rectas que indican mecanismos de crecimiento de películas anódicas (pendientes -1 y -0,5) y mecanismo de nucleación y crecimiento de picaduras (pendiente +1).

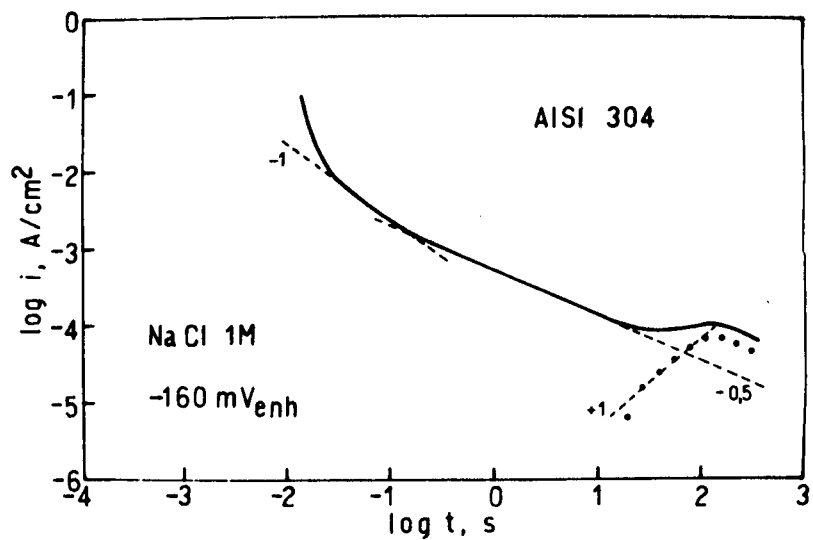


Fig. 18: Descomposición de la curva de repasivación en rectas que indican mecanismos de crecimiento de películas anódicas (pendientes -1 y -0,5) y mecanismo de nucleación y crecimiento de picaduras (pendiente +1)



pos mayores. Asociado a estos problemas puede estar el de una caída óhmica debida a las altas corrientes iniciales. El comportamiento lineal observado en acero inoxidable AISI 304 en solución de sulfato con pendiente cercana a -1 es tipico de los metales válvula (45, 85, 95, 96), para los cuales se propone un mecanismo de crecimiento de la película protectora regulado por la difusión iónica no lineal como consecuencia de un alto campo eléctrico a través del óxido (Capítulo I). Este mecanismo parte de una ley logarítmica inversa para el espesor en función del tiempo ( $x^{-1} = A - B \ln t$ ) y puede dar una ley aproximadamente lineal  $\log i - \log t$  (96). También se ha obtenido una ley  $\log i - \log t$  lineal para el caso de hierro en soluciones neutras de boratos (113) que corresponde a una ley logarítmica directa del espesor con el tiempo ( $x = A + B \ln t$ ), que ha sido explicada por medio de un mecanismo de intercambio (place exchange). Cualquiera de los dos mecanismos puede ser aplicado en el análisis de este comportamiento, no pudiendo ser distinguidos uno de otro con medidas cinéticas.

- Para el caso de HCl 1M (Figs. 15 a 17) el comportamiento no es tan simple como para el de sulfato. Presenta una etapa inicial de caída muy rápida de la corriente de bido a la formación de una monocapa y con las imprecisiones mencionadas anteriormente. Después de esta etapa inicial se encuentra una etapa lineal con pendiente -1. El intervalo de tiempo para el cual se cumple esta ley aumenta al au-

mentar el potencial, y la carga circulada en él indica un espesor de película superior a dos monocapas, siempre considerándolas como monocapas homogéneas y compactas (Fig. 13). Para tiempos superiores hay un cambio de pendiente de  $-1$  a  $-1/2$ , que se mantiene hasta aproximadamente  $10$  s después de la tracción, independientemente del potencial. A partir de allí la pendiente disminuye rápidamente llegando a aumentar con el tiempo. Si se supone que la ley con pendiente  $-1/2$  continúa actuando en esta etapa este alejamiento de la corriente indica la presencia simultánea de algún otro mecanismo. Se puede observar que para este sistema se cumple una ley  $\log i - \log t$  lineal con pendiente  $+1$  en la primera etapa de aumento de la corriente para los potenciales  $-90$  y  $-110$  mV, mientras que para  $-100$  esta pendiente se acerca más a  $+0,5$ . Como está indicado en el Capítulo I, en la sección de películas anódicas, este tipo de aumentos de la corriente puede atribuirse a la nucleación y crecimiento de picaduras en las cuales pueden obtenerse pendientes tan pequeñas como  $0,1$  o tan altas como  $5$ , dependiendo de su geometría. El aumento de la corriente con el tiempo no significa necesariamente la presencia de picaduras pues este efecto puede deberse a la nucleación y crecimiento de una nueva fase. Sin embargo, se ha detectado la existencia de picado en estos sistemas al observarlos al microscopio óptico (65). Para  $0$  mV gran parte de la corriente medida se debe a la disolución observada experimentalmente (65) lo cual impide determinar la corriente de formación de la película.

- En el caso de NaCl a -160 mV la curva  $\log i - \log t$  (Fig. 18) es similar a las obtenidas para HCl 1M. Los potenciales de 200 y 300 mV se encuentran prácticamente sobre el potencial de picado determinado por la curva de polarización y el análisis se dificulta debido a la complejidad de las curvas resultantes.

Luego de la formación de las primeras monocapas de película homogénea (en las soluciones con cloruro) crecidas a través de un mecanismo de campo alto o similar, se produce una ruptura de esta película o una transformación de la misma en una película porosa (111) que brinda un paso optativo (paralelo) más rápido para el movimiento de los iones responsables de la formación de la película. Este camino paralelo constituye la difusión que, como se vió en el Capítulo I, da una ley hiperbólica independientemente de la especie que difunda y de si la difusión se produce en estado sólido, líquido, etc. Esto da como resultado una zona de pendiente  $-1/2$  en los gráficos  $\log i - \log t$ . A través de los valores de corriente obtenidos en esta región domina da por la difusión se realizaron cálculos de los coeficientes de difusión correspondientes a películas hipotéticas formadas por FeO y CrO. Si bien ya se vió a través de la relación faradaica entre la corriente y el espesor de las películas analizadas que las mismas no son homogéneas para el caso de HCl 1M, este cálculo aproximado sirve para confirmar la característica porosa de las películas obtenidas

en estos medios.

Partiendo de la primera ley de Fick

$$j = - D (dc/dx)$$

y considerando que

$$i = z F j$$

se tiene

$$i = - z F D (dc/dx)$$

Integrando entre los límites '0' y 'x' y sus correspondientes 'C<sub>0</sub>' y '0'

$$i x = z F D C_0 \quad (*)$$

Conociendo que

$$(dx/dt) = (M i / z F \rho)$$

e integrando entre los límites '0' y 'x' y sus correspondientes '0' y 't'

$$x = (M i / z F \rho) t$$

combinando con (\*) queda finalmente

$$i = (\rho D C_0 / M)^{1/2} z F t^{1/2}$$

donde  $j$  es el flujo de la especie que difunde,  $D$  el coeficiente de difusión,  $c$  la concentración de la especie que difunde,  $C_0$  la concentración de la especie que difunde en la interfase metal/óxido,  $x$ ,  $M$  y  $\rho$  el espesor, el peso molecular y la densidad de la película formada, respectivamente,  $t$  el tiempo,  $z$  la valencia y  $F$  la constante de Faraday. Los valores utilizados para estos parámetros son los ya usados anteriormente en el cálculo de la corriente a través del espesor de la película formada. Los valores de los coeficientes de difusión obtenidos se muestran en la Tabla 2.

Según los coeficientes de autodifusión informados en la literatura para óxidos se obtienen unos valores inferiores a los obtenidos por estos cálculos. En la figura 19 (187) se pueden observar los coeficientes de difusión en el punto de fusión para varias clases de sólidos cristalinos (el espesor de la franja es dos a cuatro veces la desviación standard de la media geométrica). A temperaturas tan elevadas como son las temperaturas de fusión se obtienen coeficientes de difusión en un rango entre  $10^{-13}$  y  $10^{-15} \text{ m}^2/\text{s}$ . Esto indicaría que los coeficientes de difusión que se obtuvieron a partir de las curvas  $\log i - \log t$  a temperatura ambiente son demasiado altos como para tratarse de una difusión en un sólido. Un cálculo de coeficientes de difusión a temperaturas ambiente en un sólido no puede realizarse experimentalmente debido a la extremada lentitud de la difusión. La dependencia de las velocidades de reacción con la

temperatura está gobernada por una relación exponencial conocida como la ecuación de Arrhenius. De acuerdo con esta ecuación la relación de la velocidad de difusión con la temperatura

$$D = D_0 \exp (-Q / RT)$$

donde  $D_0$  y  $Q$  son constantes,  $D$  es el coeficiente de difusión,  $R$  la constante de los gases y  $T$  la temperatura en grados Kelvin. Esta ecuación ha demostrado tener validez en los rangos de altas temperaturas en los cuales se han realizado mediciones. Las extrapolaciones a tan bajas temperaturas como la temperatura ambiente ( $20^\circ\text{C}$ ) pueden llevar a grandes errores si por ejemplo hay un cambio de fase sólida. Si se toma el ejemplo de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , que puede existir como hematita o magnetita siendo ambas estables a temperaturas ambiente y hasta temperaturas del orden de  $1400^\circ\text{C}$  (Fig. 20), el cálculo de  $D$  según las constantes de la ecuación de Arrhenius dadas por Kubaschewski (188) da  $D = 1,45 \cdot 10^{-62} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ . El  $\text{Al}_2\text{O}_3$  es estable hasta su temperatura de fusión (alrededor de  $2000^\circ\text{C}$ ) en la forma  $\alpha$  romboédrica:  $D = 4,693 \cdot 10^{-54} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ . El  $\text{Cu}_2\text{O}$  se presenta sólo en fase  $\beta$  (cúbico) y es estable hasta temperaturas superiores a los  $1200^\circ\text{C}$ :  $D = 1,39 \cdot 10^{-32} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$  (188, 189). Con estos resultados se ve que los valores de  $D$  para temperatura ambiente en óxidos son muchos órdenes de magnitud inferiores a los obtenidos a través de las curvas  $\log i - \log t$ , confirmando que la difusión responsable de la pendiente  $-1/2$  obtenida no es difusión en un sólido

Tabla 2

Coefficientes de difusión extraído de las curvas de repasivación ( $\log i - \log t$ ) para acero inoxidable AISI 304.

Solución	Potencial ( $mV_{enh}$ )	Coefficiente de Difusión ( $m^2s^{-1}$ )
HCl 1M	- 90	$1,11 \times 10^{-19}$
HCl 1M	-100	$7,65 \times 10^{-20}$
HCl 1M	-110	$2,53 \times 10^{-20}$
NaCl 1M	-160	$5,80 \times 10^{-20}$



10KK BROWN AND ASHBY: CORRELATIONS FOR DIFFUSION CONSTANTS

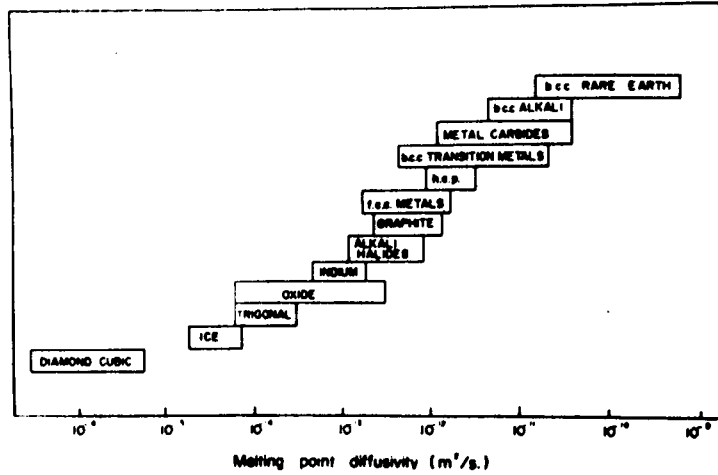


Fig. 19: Valores de los coeficientes de autodifusión para varios sólidos cristalinos a la temperatura de fusión. (Ref. 186)

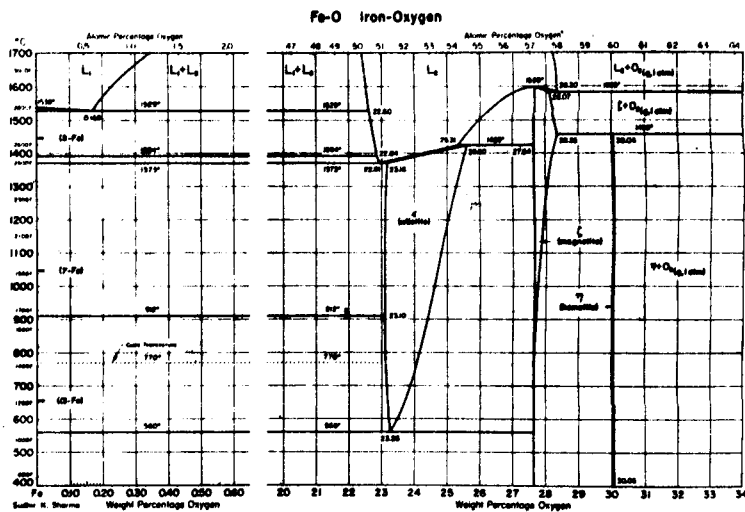


Fig. 20: Diagrama de fase Fe - O - t°C en función del % en peso. (Ref. 188)



lido cristalino. Esto refuerza la idea de que se trata de una película porosa en la cual la difusión puede ser relativamente rápida.

### III.1.2 Conclusiones

- Las primeras etapas de la repasivación (60 ms) no ofrecen diferencias significativas en los distintos medios estudiados debido a la similitud entre los procesos que tienen lugar en los distintos medios: formación de la primera monocapa y crecimiento de una película homogénea de unas pocas monocapas.

- En  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  0,5M hay formación de una película homogénea y delgada, probablemente de óxidos de Fe y Cr. El mecanismo de formación de esta película protectora puede ser el de Cabrera-Mott de campo alto o el de Sato de intercambio (place exchange), siendo imposible diferenciar uno de otro por medidas cinéticas.

- Entre NaCl 1M y HCl 1M no hay diferencias significativas en las curvas  $\log i - \log t$  a los potenciales donde no hay gran disolución y que son bastante menores que el potencial de picado. En el caso de NaCl, donde no se observa corrosión bajo tensión, el cambio de mecanismo de formación de la película superficial con respecto al caso de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  se debe indudablemente a la presencia de los iones agresivos.

vos cloruros. La existencia de corrosión bajo tensión en HCl se debe a la acción conjunta de los iones cloruros y protones, si bien no es claro su mecanismo de actuación. La existencia de fisuración no se ve representada en las curvas  $i-t$ . Sin embargo, los datos de espesor de las películas en HCl y NaCl indicarían un espesor mayor en HCl 1M, lo que indicaría que hay diferencias en las películas superficiales, si bien ambas son inhomogéneas. En estos medios se producen aumentos de la corriente atribuible a la existencia de picado aún a potenciales inferiores al potencial de picado determinado por las curvas de polarización.

- Estos resultados indican que la velocidad de repasivación no es criterio suficiente para explicar la existencia de corrosión bajo tensión en el acero inoxidable AISI 304 en presencia de cloruros.

- La existencia de una película gruesa y tal vez menos protectora en HCl hace pensar en la necesidad de este tipo de películas para que se propague la corrosión en forma de fisuras.

### III.2 Latón

#### III.2.1 Discusión

##### III.2.1.1 Soluciones de NaNO<sub>2</sub>

De los resultados obtenidos en las curvas de polarización se desprende claramente la aparición del fenómeno de picado por efecto del ion agresivo nitrito. Es conocido que en muchos sistemas el potencial de picado aumenta al aumentar el pH, pudiendo incluso llegar a inhibirse la aparición de picaduras (190-192). Los potenciales de picado obtenidos para las soluciones de NaNO<sub>2</sub> 1M han sido graficados (Fig. 21) sobre un diagrama de Pourbaix para el sistema Cu - H<sub>2</sub>O - 1M NaNO<sub>2</sub> (25°C) calculado por Galvele (193). Se observa aquí como el potencial de picado aumenta en forma aproximadamente lineal con el pH, fenómeno encontrado repetidas veces en otros sistemas como se mencionó anteriormente. En esta misma figura se han graficado los valores de los potenciales de los picos de corriente obtenidos en NaNO<sub>2</sub> 1M a los distintos pH. También está incluido el valor del potencial del pico obtenido en la curva de polarización de latón en solución de Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,5M con solución reguladora de borato a pH 9,2. Puede observarse que el potencial del pico aumenta al disminuir el pH siguiendo aproximadamente la línea de equilibrio termodinámico Cu<sub>2</sub>O/CuO. Por lo tanto, podría atribuirse este pico de corriente a la oxidación del Cu<sub>2</sub>O.

Los potenciales de ruptura de la pasividad se encuentran dentro de la zona de estabilidad del  $\text{CuO}$ . Sin embargo, como se vió en los estudios realizados con ESCA y MET la película oscura formada a partir del potencial de ruptura está compuesta principalmente por  $\text{Cu}_2\text{O}$ . Esto indicaría que aún siendo el  $\text{CuO}$  más estable termodinámicamente bajo estas condiciones experimentales, la formación de  $\text{Cu}_2\text{O}$  debe estar controlada cinéticamente. Comportamientos similares se observan en latón en la solución de Mattson, en la cual a determinados pH se observa la formación de una película oscura (tarnish film) sobre la superficie de la probeta. En el diagrama de Pourbaix para este sistema la formación de esta película se encuentra dentro de la zona de estabilidad termodinámica del  $\text{CuO}$ . Sin embargo, ya ha sido suficientemente confirmado que esta película es esencialmente  $\text{Cu}_2\text{O}$  epitaxial. La determinación de la composición de la película se ha realizado por difracción de electrones (28), por difracción de rayos X (194), por microsonda electrónica (195), por coulometría (196) y por elipsometría (197). No se han realizado estudios similares en  $\text{NaNO}_2$  pues es muy reciente el descubrimiento de la fisuración de latones en este medio (198). En estudios recientes de corrosión bajo tensión de latón en  $\text{NaNO}_2$  (199) se encontró que en potenciales en la zona de estabilidad termodinámica de  $\text{Cu}_2\text{O}$  la fisuración es intergranular, mientras que a potenciales más anódicos, en la zona de estabilidad del  $\text{CuO}$ , la fisuración es transgranular. Es incorrecto inferir la

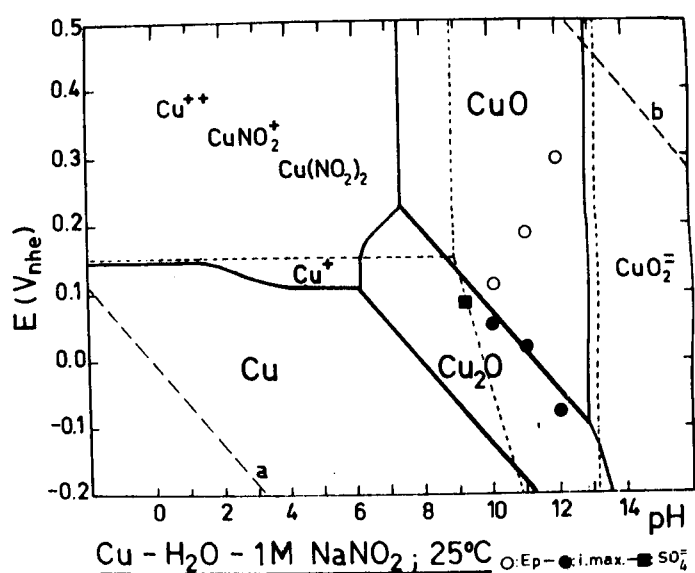


Fig. 21: Diagrama de Pourbaix para el sistema Cu - H<sub>2</sub>O - NaNO<sub>2</sub> 1M. (Ref. 192). En este diagrama se indican los valores de potencial correspondientes a los picos de corriente obtenidos en las curvas de polarización de NaNO<sub>2</sub> 1M a distintos pH (●) y en la de Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,5M + H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub> 0,2M (■). También están indicados los valores de los potenciales de ruptura de la pasividad en las soluciones de NaNO<sub>2</sub> 1M (o).



forma de fisuración a través del tipo de óxido presente en la superficie sin un análisis previo de la composición del mismo pues su formación puede no seguir el orden termodinámico sino estar regulada por problemas cinéticos. Este hallazgo de corrosión bajo tensión intergranular es el único informado hasta la fecha y no coincide con las experiencias realizadas en este trabajo.

De los datos de velocidad de fisuración obtenidos por la técnica de tracción lenta de Parkins para  $\text{NaNO}_2$  1M, 0,1M y 0,01M (64, 200) se puede observar que la forma de las curvas de velocidad de propagación de fisuras en función del potencial aplicado es similar, si bien para un mismo potencial las velocidades de propagación de fisuras disminuyen con la concentración del electrolito. Sin embargo, las velocidades de propagación de las fisuras comparadas para los diferentes potenciales de ruptura de la pasividad son similares. Esto indica que una vez rota la pasividad y formada la película porosa de  $\text{Cu}_2\text{O}$  sobre la superficie la velocidad de propagación de fisuras es independiente de la concentración del electrolito.

Como se hizo para el acero inoxidable AISI 304 se probó para latón la validez del modelo de disolución anódica y deslizamiento (35, 42) mediante el cálculo de cargas de los transitorios  $i-t$  y su transformación faradaica a velocidad de propagación de fisuras. Recordando las ecuacio-

nes utilizadas por Ford (4)

$$V = (M/\rho F z)(Q_f/t_f)$$

$$t_f = (\epsilon_f/\dot{\epsilon})$$

donde M (64,20 g/mol) y  $\rho$  (8,47 g/cm<sup>3</sup>) son el peso atómico y la densidad del metal, respectivamente, z (2) el cambio de valencia en el proceso de oxidación, F la constante de Faraday (96500 C),  $Q_f$  la densidad de carga de oxidación pasada en  $t_f$  después de la ruptura de la película,  $t_f$  la periodicidad de ruptura de la película.  $\epsilon_f$  (0,001) la deformación de ruptura de la película y  $\dot{\epsilon}$  ( $2 \cdot 10^{-4}$  y  $1,7 \cdot 10^{-5}$ ) la velocidad de deformación en el fondo de la fisura. Se calcularon así las velocidades de propagación de las fisuras y se compararon con los valores reales publicados (64, 200) y se representaron en las figuras 22 a 24. Se ve que en todos los casos (al igual que para el acero inoxidable AISI 304) las velocidades predichas por el modelo de disolución anódica y deslizamiento son inferiores a las experimentales, acentuándose esta diferencia en las soluciones más diluidas y en los potenciales más elevados. Además de un problema de caída óhmica en las concentraciones menores, necesariamente tiene que existir otro proceso en el fondo de la fisura que no es tenido en cuenta por este cálculo a partir de las curvas de repasivación.

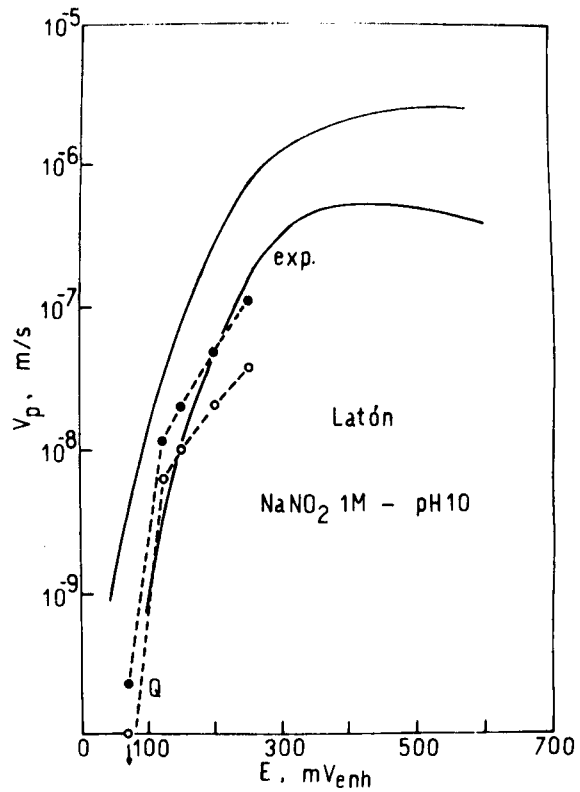


Fig. 22: Velocidad de propagación de fisuras en función del potencial aplicado. Las líneas continuas muestran el rango de velocidades experimentales obtenidas por tracción lenta a distintas velocidades de tracción (Ref. 65). Las líneas discontinuas indican los valores calculados a través de  $Q_f$ .  
(●)  $t_f = 5$  seg      (○)  $t_f = 58,8$  seg



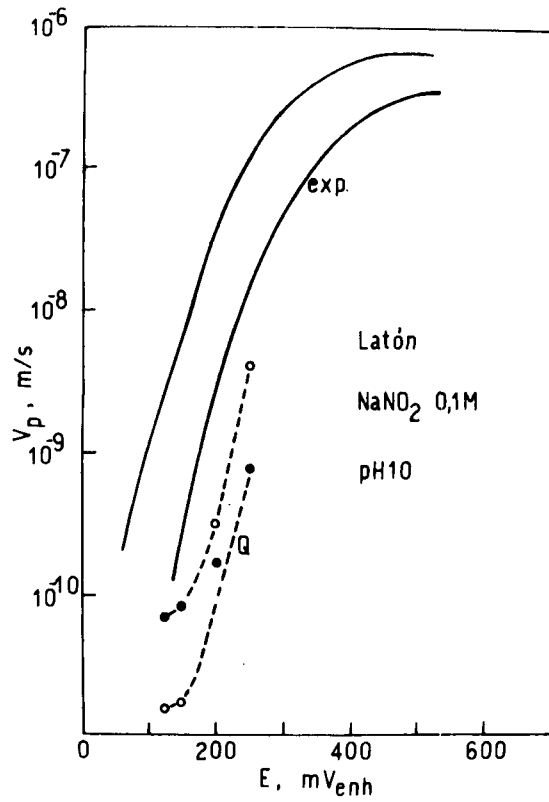


Fig. 23: Velocidad de propagación de fisuras en función del potencial aplicado. Las líneas continuas muestran el rango de velocidades experimentales obtenidas por tracción lenta a distintas velocidades de tracción (Ref. 200). Las líneas discontinuas indican los valores calculados a través de  $Q_f$ .  
(●)  $t_f = 5$  seg      (○)  $t_f = 58,8$  seg



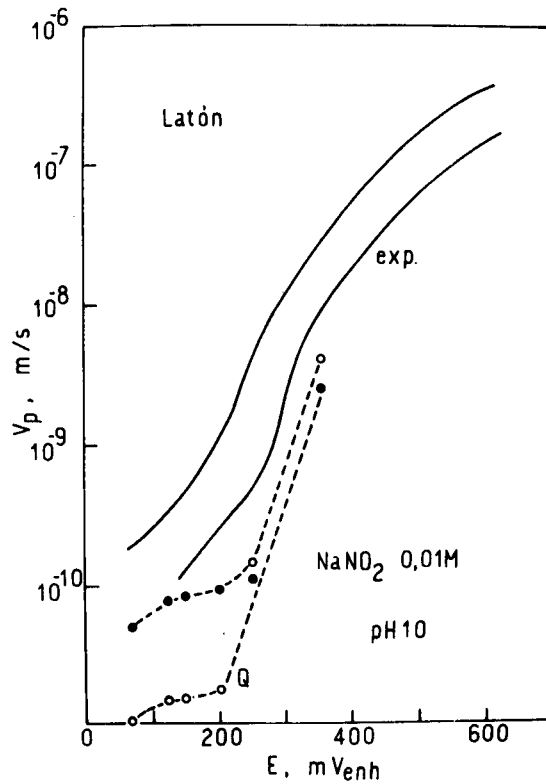


Fig. 24: Velocidad de propagación de fisuras en función del potencial aplicado. Las líneas continuas muestran el rango de velocidades experimentales obtenidas por tracción lenta a distintas velocidades de tracción (Ref. 200). Las líneas discontinuas indican los valores calculados a través de  $Q_f$ .  
(●)  $t_f = 5$  seg      (○)  $t_f = 58,8$  seg



Las velocidades de propagación de fisuras para las soluciones de  $\text{NaNO}_2$  con  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  son las mismas que para las soluciones sin sulfato (200). Se realizaron también los cálculos de velocidad de propagación de fisuras mediante la transformación faradaica de la carga circulada en un tiempo determinado (4) y los resultados fueron muy similares a los obtenidos en las soluciones sin sulfato. La concordancia de estos resultados en las distintas soluciones indica que los valores de intensidades de corriente obtenidos no están limitados por una baja conductividad de la solución (gran caída óhmica) que deformaría las curvas sin sulfato. Este comportamiento de la corriente tiene que ser analizado entonces por procesos característicos de la formación y destrucción de películas superficiales.

De las observaciones superficiales en el microscopio electrónico de barrido se desprende que en estos medios y potenciales las películas superficiales son gruesas y por lo tanto formadas necesariamente por un mecanismo de disolución-precipitación (Capítulo I). Para potenciales por debajo del potencial de ruptura en las soluciones sin sulfato la superficie se presenta limpia con revelación de los bordes de grano, no pudiendo inferirse por simple observación con el MEB si hay o no una película superficial gruesa.

En las figuras 25 a 29 se puede observar la composición de las curvas log i - log t según rectas que dan los

mecanismos de formación de películas anódicas más frecuentemente encontradas en la bibliografía. Eliminando del análisis la primera parte de la curva correspondiente al cargado de doble capa (despreciable) y a la formación de la primera monocapa se observa que durante tiempos muy pequeños y variables con el medio y el potencial se puede encontrar una zona con pendiente -1 correspondiente a un crecimiento bajo campo eléctrico elevado o a un mecanismo de intercambio. Luego se produce un cambio de pendiente de -1 a -1/2, que se puede atribuir tanto a mecanismos de difusión en fase sólida o de disolución-precipitación como a mecanismos de dealeado por difusión en volumen. En la Tabla 3 se calcularon los coeficientes de difusión suponiendo que la película superficial está formada principalmente por  $Cu_2O$  y  $ZnO$  y según la ecuación

$$D = (i^2 t M / \rho C_0 z^2 F^2)$$

Se tomaron los siguientes valores para los parámetros utilizados

$\rho = 6,209 \text{ g/cm}^3$	densidad del óxido
$M = 80,20 \text{ g/mol}$	peso molecular del óxido
$z = 1,36$	cambio de valencia en la oxidación
$F = 96500 \text{ C}$	constante de Faraday
$C_0 = 0,129 \text{ mol/cm}^3$	concentración del ion metálico en la interfase metal/óxido

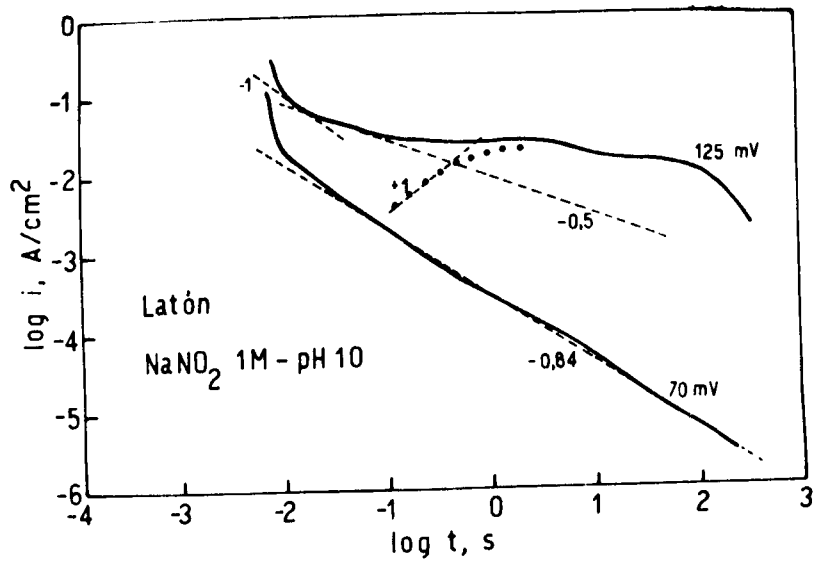


Fig. 25: Descomposición de las curvas de repasivación en rectas que indican mecanismos de crecimiento de películas anódicas (pendientes -0,84; -1; -0,5) y mecanismo de nucleación y crecimiento de picaduras (pendiente +1).

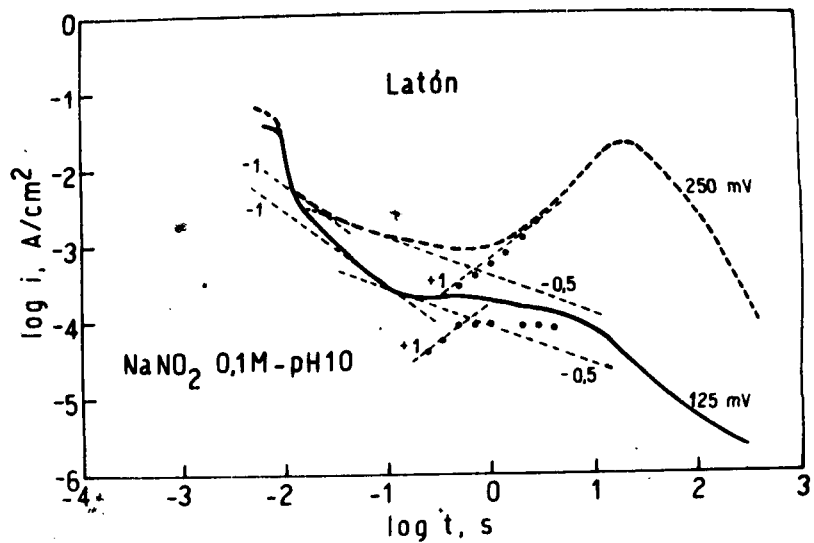


Fig. 26: Descomposición de las curvas de repasivación en rectas que indican mecanismos de crecimiento de películas anódicas (pendientes -1 y -0,5) y mecanismo de nucleación y crecimiento de picaduras (pendientes +1).



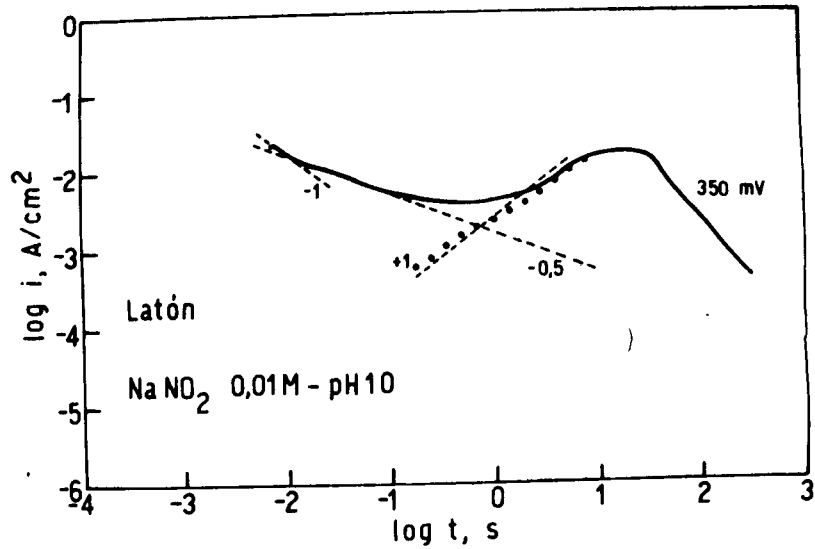


Fig. 27: Descomposición de la curva de repasivación en rectas que indican mecanismos de crecimiento de películas anódicas (pendientes -1 y -0,5) y mecanismo de nucleación y crecimiento de picaduras (pendiente +1).

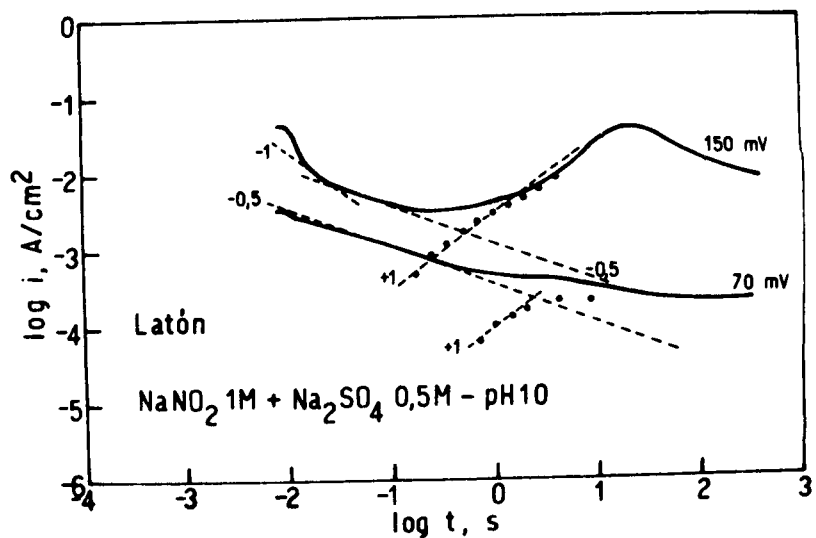


Fig. 28: Descomposición de las curvas de repasivación en rectas que indican mecanismos de crecimiento de películas anódicas (pendientes -1 y -0,5) y mecanismo de nucleación y crecimiento de picaduras (pendientes +1).



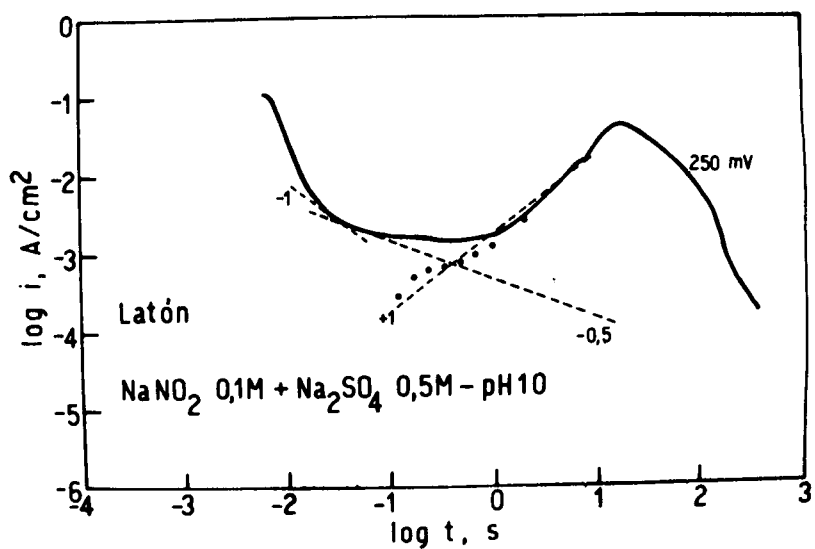


Fig. 29: Descomposición de la curva de repasivación en rectas que indican mecanismos de crecimiento de películas anódicas (pendientes -1 y -0,5) y mecanismo de nucleación y crecimiento de picaduras (pendiente +1).



Tabla 3

Coeficientes de difusión extraídos de las curvas de repasi-  
vación ( $\log i - \log t$ ) para latón.

Solución	E (mV <sub>enh</sub> )	D (m <sup>2</sup> s <sup>-1</sup> )
NaNO <sub>2</sub> 1M pH 10	125	4,6 x 10 <sup>-17</sup>
"	150	2,2 x 10 <sup>-16</sup>
"	200	9,6 x 10 <sup>-16</sup>
"	250	2,5 x 10 <sup>-15</sup>
NaNO <sub>2</sub> 0,1M pH 10	125	4,3 x 10 <sup>-21</sup>
"	200	2,6 x 10 <sup>-20</sup>
"	250	8,6 x 10 <sup>-19</sup>
"	350	7,1 x 10 <sup>-21</sup>
NaNO <sub>2</sub> 0,01M pH 10	70	7,8 x 10 <sup>-20</sup>
"	125	2,2 x 10 <sup>-20</sup>
"	150	2,8 x 10 <sup>-20</sup>
"	200	2,6 x 10 <sup>-20</sup>
"	250	2,1 x 10 <sup>-20</sup>
"	350	1,4 x 10 <sup>-18</sup>
NaNO <sub>2</sub> 1M + Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 0,5M pH 10	70	7,1 x 10 <sup>-20</sup>
"	150	8,2 x 10 <sup>-19</sup>
"	200	7,8 x 10 <sup>-19</sup>
"	250	2,3 x 10 <sup>-18</sup>
"	325	2,2 x 10 <sup>-19</sup>
NaNO <sub>2</sub> 0,1M + Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 0,5M pH 10	70	7,1 x 10 <sup>-21</sup>
"	125	1,9 x 10 <sup>-20</sup>
"	150	2,6 x 10 <sup>-20</sup>
"	200	1,0 x 10 <sup>-19</sup>
"	250	1,2 x 10 <sup>-19</sup>
NaNO <sub>2</sub> 0,01M + Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 0,5M pH 10	70	8,3 x 10 <sup>-21</sup>
"	125	2,3 x 10 <sup>-20</sup>
"	150	2,2 x 10 <sup>-20</sup>
"	200	3,8 x 10 <sup>-20</sup>
Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 0,5M + H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub> 0,2M pH 9,2	200	7,8 x 10 <sup>-21</sup>
"	250	9,4 x 10 <sup>-20</sup>
"	300	5,7 x 10 <sup>-20</sup>
"	325	2,3 x 10 <sup>-19</sup>
"	335	4,1 x 10 <sup>-18</sup>
"	350	3,9 x 10 <sup>-18</sup>
Na <sub>2</sub> S 0,05M + Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 0,5M	-200	7,1 x 10 <sup>-18</sup>
"	200	6,5 x 10 <sup>-17</sup>
"	300	3,1 x 10 <sup>-16</sup>
"	350	3,4 x 10 <sup>-16</sup>
"	400	1,6 x 10 <sup>-16</sup>

E = Potencial

D = Coeficiente de difusión



Los valores obtenidos son similares a los mostrados en acero inoxidable AISI 304 aunque en algunos casos son bastante mayores. Como se dijo anteriormente, estos valores son muy elevados para tratarse de una difusión en fase sólida homogénea. Esta conclusión ya se suponía por el aspecto de la película superficial observada en el MEB pues al ser tan gruesa necesariamente tiene que haberse formado por un mecanismo de disolución-precipitación, lo que da como resultado en la mayoría de los casos una película porosa.

Luego de esta etapa de difusión la caída de la corriente se desacelera llegando a aumentar dicha corriente con el tiempo. Si se supone que la ley con pendiente  $-1/2$  continúa actuando en esta etapa este aumento de la corriente indica la presencia simultánea de algún otro mecanismo. En general, se encuentra una ley de aumento de la corriente con pendiente positiva  $+1$  y en algunos casos  $+2$  ó  $+1/2$ . Este comportamiento puede ser atribuido a la nucleación y crecimiento de picaduras pues éstas siguen leyes con pendientes tan bajas como  $0,1$  o tan altas como  $6$  (Capítulo I). Esta suposición está basada en el hecho de haber encontrado picaduras en las probetas al ser examinadas en el microscopio electrónico de barrido. La posterior disminución de la corriente después del picado se debe a que las picaduras se cubren con productos de corrosión al superarse el producto de solubilidad en las zonas de picaduras.

La excepción a estos comportamientos se produce para  $\text{NaNO}_2$  1M a 70 mV, donde se encuentra que en todo el rango de tiempos se cumple una sola ley de crecimiento de la película superficial con pendiente de -0,84, o sea, muy cercana a -1, lo que correspondería a un crecimiento bajo campo eléctrico elevado o a un mecanismo de intercambio. Se puede decir entonces que se forma una película muy protectora. Sin embargo, experiencias de tracción lenta (64) muestran la presencia de fisuras en este potencial con una velocidad de propagación un poco menor que  $10^{-9}$  m/s. Si bien estas velocidades son bajas con respecto a las velocidades encontradas a los potenciales por encima del potencial de ruptura de la pasividad, no hay ausencia de fisuras como se supondría si se comportara como el acero inoxidable AISI 304 en  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  0,5M. Esto indica que para este sistema la formación de una película delgada y protectora formada en condiciones de un campo eléctrico elevado no asegura la inmunidad a la corrosión bajo tensión.

#### III.2.1.2 Soluciones de $\text{Na}_2\text{SO}_4$ 0,5M + $\text{H}_3\text{BO}_3$ 0,2M

En la curva de polarización para este sistema aparece un pico de corriente anódico antes del potencial de picado cuyo valor de potencial coincide con el correspondiente al equilibrio  $\text{Cu}_2\text{O}/\text{CuO}$  del diagrama de Pourbaix (Fig. 21) si bien no se hicieron medidas de la composición de la película superficial.

A través de los transitorios  $i - t$  se hicieron los cálculos de velocidad de propagación de fisuras propuestos por Ford (4). Los resultados son similares a los obtenidos en los otros medios (Fig. 30). En esta figura se muestran también las medidas experimentales obtenidas por tracción lenta (169). Las velocidades predichas por la integración de cargas y transformación faradaica son menores que las reales, aunque siguen la misma tendencia de aumentar con el potencial.

En la figura 31 se pueden observar dos de las curvas de repasivación obtenidas en este medio (200 y 300 mV). Para 300 mV y para todos los potenciales inferiores se nota que la pendiente -1 se mantiene durante períodos prolongados de tiempo; disminuyendo notoriamente los valores de la densidad de corriente. Esto indica que las películas formadas en estos medios son más protectoras que las obtenidas en otras soluciones. A potenciales superiores a 250 mV la descomposición de las curvas muestra una zona de pendiente -0,5 que se hace más evidente a medida que aumenta el potencial. Los elevados coeficientes de difusión obtenidos para esta región hacen suponer la existencia de un mecanismo de disolución-precipitación (Tabla 3). Este crecimiento controlado por difusión, asignable a un mecanismo de disolución-precipitación, se ve interrumpido por el aumento de la corriente atribuible a la nucleación y crecimiento de picaduras con pendiente +1. La existencia de picaduras fue com

probada por observación de las superficies con el MEB. Para el caso de 200 mV la descomposición de la curva (Fig. 31) muestra un crecimiento de una película protectora a través de un mecanismo de campo alto o de intercambio con pendiente -1 que actúa hasta tiempos del orden de los 10 segundos. Siguiendo el análisis realizado para los demás potenciales se puede construir el resto de la curva mediante la suma de una recta de pendiente -0,5 y otra de +0,5, atribuible esta última a un proceso de picado. Sin embargo, la validez de la descomposición de la curva en esta zona es discutible pues el valor de la corriente total registrada está muy próximo al de la corriente de base, lo que introduce grandes errores en el cálculo de la densidad de corriente sobre el metal desnudo. Se podría decir en este caso que la ley con pendiente -1 continúa actuando en todo el rango de tiempos (96), indicando que a este potencial se forma una película protectora del tipo de las propuestas por los mecanismos de campo alto de Cabrera-Mott o de intercambio de Sato. Sin embargo, la superficie de la probeta para este potencial muestra una gran cantidad de productos de corrosión dando un aspecto poroso a la película.

Algunos potenciales para los que se encontró experimentalmente corrosión bajo tensión en este medio (169) (300 mV y superiores) presentan las mismas curvas  $i-t$  que los potenciales a los cuales no se produce fisuración. Esto indica que la velocidad de repasivación así determinada

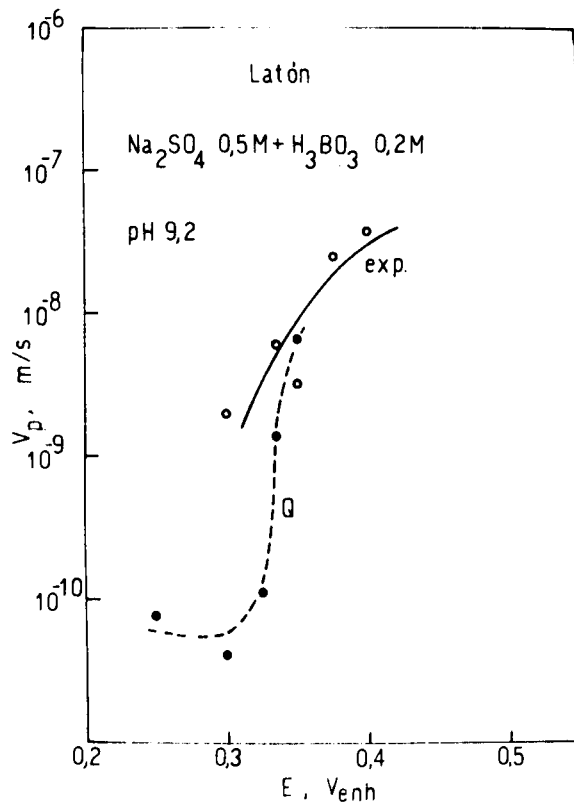


Fig. 30: Velocidad de propagación de fisuras en función del potencial aplicado.  
(o)  $V_p$  experimental por tracción lenta  $\dot{\epsilon} = 1,7 \times 10^{-5} \text{s}^{-1}$  (Ref. 169)  
(●)  $V_p$  teórica, calculada a través de  $Q_f - t_f = 58,8$  seg.



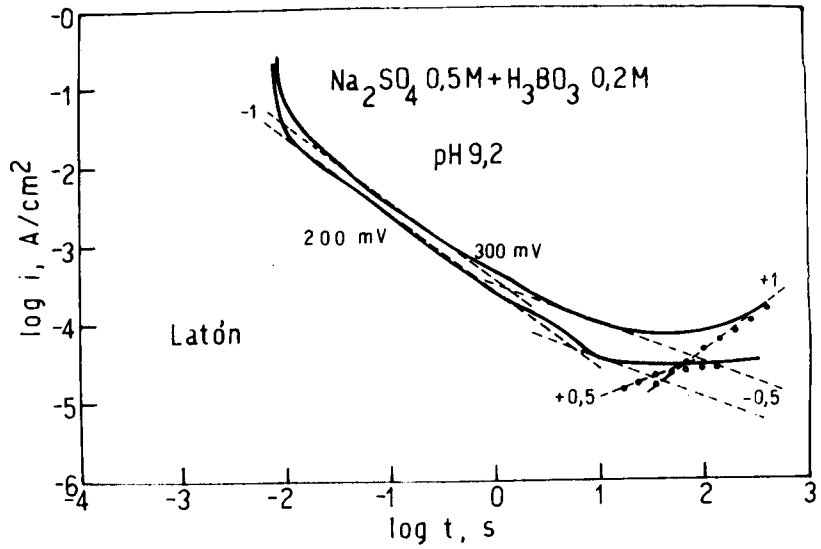


Fig. 31: Descomposición de las curvas de repasivación en rectas que indican mecanismos de crecimiento de películas anódicas (pendientes -1 y -0,5) y mecanismos de nucleación y crecimiento de picaduras (pendiente +1 y +0,5).

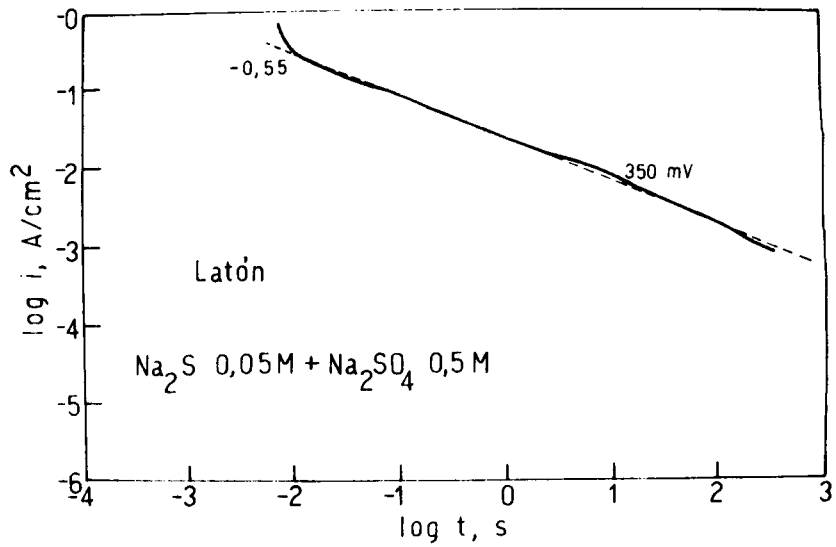


Fig. 32: Curva de repasivación (línea continua). La línea discontinua indica una pendiente de -0,55.



no detecta la presencia de corrosión bajo tensión.

### III.2.1.3 Soluciones de $\text{Na}_2\text{S} + \text{Na}_2\text{SO}_4$ 0,5M

A diferencia del ion nitrito, el ion sulfuro se presenta como un inhibidor tanto del picado como de la corrosión bajo tensión. En las curvas de repasivación se observa que el potencial de picado se hace más noble a medida que aumenta la concentración de sulfuro y que es superior al obtenido en soluciones de sulfato sin sulfuro. En cuanto a la corrosión bajo tensión este fenómeno se presenta en las soluciones con  $\text{Na}_2\text{S}$  a potenciales superiores que en soluciones de sulfato sin sulfuro, si bien no se modifica sustancialmente el orden de magnitud de la velocidad de propagación de fisuras (169).

La figura 32 presenta la curva  $\log i - \log t$  obtenida en  $\text{Na}_2\text{S}$  0,05M a 350 mV, observándose un comportamiento sencillo con control difusional pues su pendiente es de  $-1/2$ . Este comportamiento sencillo se produce también a potenciales inferiores. A potenciales superiores a 350 mV se forma una película gruesa con picaduras debajo de ella y el comportamiento se aleja de la linealidad. Este comportamiento es similar al observado en soluciones de nitrito 1M donde se produce un alejamiento de la linealidad al romperse la pasividad. Nuevamente la pendiente de  $-1/2$  se atribuye a la formación de una película porosa crecida por un mecanismo de disolución-precipitación.

Como se mencionó en el Capítulo II no se encuentran en este medio diferencias entre algunas curvas correspondientes a potenciales en los que hay corrosión bajo tensión (400 mV) y aquellas a potenciales que no presentan fisuración (350 mV e inferiores).

Se desprende de estos resultados que en este electrolito el crecimiento de una película gruesa y porosa, formada por un mecanismo de disolución-precipitación, no implica la presencia de corrosión bajo tensión. Nuevamente se destaca que la velocidad de repasivación no es criterio suficiente para explicar la existencia de fisuración.

### III.2.2 Conclusiones

- El ion nitrito es un ion agresivo para el latón que produce picado y corrosión bajo tensión. Esta última se acelera enormemente a partir de potenciales cercanos al potencial de ruptura de la pasividad y su velocidad es independiente de la concentración una vez alcanzado este potencial para las concentraciones estudiadas.

La película superficial formada a distintos potenciales está compuesta principalmente por  $\text{Cu}_2\text{O}$ , si bien los potenciales por encima de la ruptura de la pasividad se encuentran en zona de estabilidad termodinámica de  $\text{CuO}$ .

En las curvas de repasivación se observa que para los potenciales estudiados, exceptuando 70 mV, el mecanismo que parece dominar el crecimiento de las películas superficiales es principalmente un mecanismo controlado por difusión. El más probable es el mecanismo de disolución-precipitación pues la superficie presenta evidencias de películas gruesas. Este crecimiento es interrumpido rápidamente por la aparición de picaduras. A 70 mV se encuentra una ley de repasivación típica del mecanismo de Cabrera-Mott de campo alto o el mecanismo de intercambio de Sato (place exchange). Pero a diferencia de lo que sucede en el acero inoxidable AISI 304 en sulfato en este caso se produce corrosión bajo tensión. Esto descarta la suposición anterior en relación a que una película tan protectora como la formada por estos mecanismos imposibilite la propagación de fisuras.

- En el caso de las soluciones de sulfato con borato se observa la formación de una película protectora crecida por un mecanismo de campo alto o de intercambio (pendiente -1) para el potencial más bajo estudiado (200 mV). A medida que aumenta el potencial la caída de corriente presenta una zona atribuible al crecimiento de la película a través del mecanismo de disolución-precipitación (pendiente 0,5) que luego es interrumpido por la nucleación y el crecimiento de picaduras (pendiente +1). En este medio la velocidad de repasivación no se modifica al pasar de potencia-

les donde no hay corrosión bajo tensión a potenciales en los cuales se produce este fenómeno.

- Para sulfuro de sodio el mecanismo predominante en un rango de tiempos muy amplio es el de difusión en una película porosa crecida por disolución-precipitación, cuya formación se ve interrumpida en los potenciales más elevados por la aparición de picaduras. Este sistema demuestra que es posible el crecimiento de películas gruesas y porosas sin la presencia de corrosión bajo tensión. La existencia de fisuración no se ve reflejada en este caso por un cambio en la forma de las curvas de repasivación.

- En todos los sistemas se encuentran evidencias de picado que puede tener relevancia en la aparición de corrosión bajo tensión.

- De lo expuesto se concluye que además de no ser la velocidad de repasivación un criterio suficiente para la determinación de la susceptibilidad a la corrosión bajo tensión es posible que se formen películas muy protectoras y se produzca este fenómeno ( $\text{NaNO}_2$  1M a 70 mV) como así también que existan películas gruesas y porosas y no se originen fisuras ( $\text{Na}_2\text{S}$  0,05M +  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  0,5M a 350 mV e inferiores).

### III.3 Conclusiones generales

Siendo la intención de este trabajo determinar la relación existente entre el fenómeno de corrosión bajo tensión y la velocidad de repasivación se considera conveniente recordar, antes de presentar las conclusiones finales, los postulados generales sobre la velocidad de repasivación en el que se basan las teorías de disolución anódica en corrosión bajo tensión (Capítulo I):

- Si la repasivación es muy rápida la fisuración se detendrá cualquiera sea el mecanismo actuante.
- Si la repasivación es muy lenta se producirá un ataque generalizado (o picado) en toda la superficie impidiendo la formación de fisuras agudas.
- Sólo a una velocidad de repasivación "intermedia" (no determinada) es posible mantener la propagación de fisuras, sea o no la velocidad de repasivación la etapa limitante de la velocidad de propagación de las fisuras.

Los resultados del presente estudio contrarían lo esperado a partir de los postulados anteriores:

- Se han presentado situaciones en las cuales una aleación traccionada en dos soluciones distintas o en una misma solución a dos potenciales diferentes

tes presenta igual velocidad de repasivación, observándose en un caso fisuración y no en el otro.

- Se ha encontrado fisuración en condiciones de velocidad de repasivación elevada.
- Se ha observado que aún cuando la repasivación es muy lenta y se mantiene la densidad de corriente en valores altos durante un período de tiempo prolongado (debido a la formación de picaduras) las fisuras se propagan a velocidades elevadas.
- Ha quedado demostrado también que la ausencia de fisuración es posible en aleaciones que presentan películas gruesas y porosas donde la repasivación no es inmediata.

Por lo tanto, se descarta la creencia general y ampliamente difundida que afirma que una velocidad de repasivación "intermedia" es condición necesaria y suficiente para que se propaguen las fisuras.

Los datos obtenidos en latón, en el cual se forman películas gruesas y porosas y no se observa corrosión bajo tensión, no confirman la suposición deducida en este trabajo a partir de los resultados obtenidos para el acero inoxidable AISI 304 en relación a la necesidad de la existencia una película gruesa y poco protectora para que se

produzca la fisuración. Esto implica que el espesor y la homogeneidad de las películas superficiales tampoco pueden ser utilizados como parámetros determinantes de la susceptibilidad a la corrosión bajo tensión. Sin embargo, no es posible descartar la necesidad de la formación de películas superficiales para que se produzca este fenómeno.

De todo lo expuesto se deduce que o bien la disolución anódica no forma parte del mecanismo por el cual se produce la corrosión bajo tensión, en cuyo caso las teorías que así lo proponen son totalmente incorrectas, o estas teorías deben redefinir la relación de la velocidad de propagación de fisuras con la velocidad de repasivación para que sean aplicables a los casos concretos de fisuración.



APENDICE

Programa de computación para la lectura y el procesamiento de los datos obtenidos en las experiencias de tracción. Lenguaje HPL.

0: dim A(1000)

Dimensionamiento de la variable A() que albergará los valores de potencial tomados por el multiprogramador.

1: "M":clr 723;wait 5000;dsp "CONTACTO";stp

2: wrt 723,"SF,2,3,3,.5,12T"

3: wrt 723,"MI,2,1000,T,WF,3,999,T"

4: wrt 723,"AC,3T,WF,0,1000,.2,60,T"

5: "wait":if rds(723)#64;gto "wait"

6: gsb "Checker"

7: if V#0;gto "end"

8: if W=0;gto "wait"

9: red 72312,A

10: wrt 723,"DC,3T"

11: dsp "DATOS TOMADOS";wait 3000

12: for I=1 to 1000;red 72305,A(I);A(I)/1000 → A(I)

13: if A(I)>2;0→A(I)

14: next I

15: dsp "DATOS LISTOS"; clr 723;stp

16: fxd 3;prt max(A(\*))

Comandos de lectura para el multiprogramador. Tomará un dato cada 60  $\mu$ s. Además imprime el valor máximo de potencial que ha sido tomado.

```
17: dsp "PREPARE PLOTTER";stp
18: ent "Xmax(seg)",X;if flg13;jmp 0
19: ent "Ymax(Volt)",Y;if flg13;jmp 0
20: wrt 705,"IN;IP1100,1100,15720,10380;"
21: scl 0,X,0,Y
22: pen# 1
23: fxd 2;xax 0,.01,0,X,1
24: fxd 1;yax 0,.1,0,Y,1
25: for I=1 to 1000
26: A(I)+1.3e-2→A(I)
27: plt1.2e-4I,A(I);pen
28: next I
29: plt X,Y;dsp "MARCAR P2"
30: "end":end
```

Ingreso de los parámetros necesarios para el gráfico i - t.  
Comandos para la realización del mismo en el graficador.

```
31: "Cheker":red 72310,U,V,W,X,Y,Z
32: if V=0;ret
33: prt "error list:";spc
34: for J=1 toV;red72311,r1;prt r1;next J
35: spc ;ret
```

Subrutina que controla el funcionamiento del multiprogramador.

```
36: "LECTURA DE CURVAS":
37: dim T(200),I(200),S(4),R(2),L(1)
38: dim T$(40),F$(8),X(2),Y(2),P(2)
```

Dimensionamiento de variables para la lectura manual de las curvas i-t de los distintos registradores.

```
39: ent "Exp.#?",E;if flg13;jmp 0
40: ent "Titulo(40 let.max.)?",T$;if flg13;jmp 0
41: ent "Fecha?",F$;if flg13;jmp 0
42: fxd 0;prt "Exp.No.",E
43: prt T$,F$
44: spc 2;enp " Area (cm+2)?",S(1);if flq13;jmp 0
45: enp "longitud(cm)?",S(2);if flg13;jmp 0
46: enp "elongacion(fraccion)?",S(3);if flg13;jmp 0
47: ent "potencial de Ref.(V)?",P(1);if flg13;jmp 0
48: ent "potencial a aplicar(Vref)?",P(2);if flg13;jmp 0
49: enp "R para I de base (ohm)?",R(1);if flg13;jmp 0
50: enp "I de base(V)?",S(4);if flg13;jmp 0
```

```
51: S(4)/R(1)/S(1)→S(4)
```

```
52: flt 3;spc 2;prt "is(A/cm+2)=",S(4)
```

```
53: spc ;enp "R de traccion(ohm)?",R(2);if flg13;jmp 0
```

Ingreso de los parámetros necesarios para la elaboración de los datos obtenidos.

```
54: gsb "A"
```

Desvío a la subrutina A que ingresa los valores límites del gráfico i - t a leer.

```
55: for I=1 to 200
```

```
56: dig T(I),I(I);fxd 0;dsp I;beep
```

```
57: if Y<0;if>I(I) 0;gsb "A";I-1→I
```

```
58: if Y>0;if<I(I) 0;gsb "A";I-1→I
```

```
59: next I
```

Lectura manual de las curvas i - t

```
60: "B":spc ;fxd 0;prt "I#",I
```

```
61: I→L(1)
62: ent "CINTA DE DATOS#?",D;if flg13;jmp Ø
63: ent "Track#?",T;if flg13;jmp Ø
64: ent "File#?",F;if flg13;jmp Ø
65: spc ;prt "Datos#",D,"Track#",T,"File#",F
66: dsp "DATOS LISTOS-DESTRABE CINTA";stp
67: trk T;rcf F,T(*),I(*),S(*),R(*),L(*)
68: dsp "ASEGURE CINTA";stp
```

Introducción de los valores de potencial de las curvas i - t en cinta magnética.

```
69: for I=1 to L(1)
70: (I(I)/R(2)-S(4)S(1)/(1+S(3)))/π.Ø4S(3)S(2)*sin(45)(1+S(3))
    →I(I)
```

```
71: next I
72: spc ;flt 3;prt "i max(A/cm2)=",I(1)
73: prt "t max(s)=",T(1)
```

Transformación de los datos de potencial leídos, en densidad de corriente del metal desnudo. Impresión en cinta térmica de los valores de corriente y tiempo correspondientes al máximo de la curva i - t.

```
74: ent "Y max(A/cm2)?",Y(2);if flg13;jmp Ø
75: ent "Y min.#Ø(A/cm2)?",Y(1);if flg13;jmp Ø
76: ent "X max(seg)?",X(2);if flg13;jmp Ø
77: ent "X min.#Ø(seg)?",X(1);if flg13;jmp Ø
78: wrt 7Ø5,"IN;IP13ØØ,80Ø',1ØØØØ,68ØØ;"
79: scl log(X(1)),log(X(2)),log(Y(1)),log(Y(2))
80: ent "Ejes?(1-Ø)",J;if J=Ø; gto "C"
81: len(T$)→T;csiz 2.5,1.7,11/17,Ø
```

```
82: ent "¿isto plotter?(si=1,no=0)",J;if flg13;jmp 0
83: pen# 1
84: plt log(X(1))+log(X(2)/X(1))/2,log(Y(2)),1
85: cplt (-T-38)/2,1;0→I
86: ent "ANOTA EL POTENCIAL?(1-0)",I
87: fxd 0;lbl T$," - ";if I#0;fxd 3;lbl "E(Venh) =",P(2)+P(1)
88: fxd 0;yax log(X(1)),1,log(Y(1)),log(Y(2)),1
89: xax log(Y(1)),1,log(X(1)),log(X(2)),1
90: plt log(X(2)/X(1))/2+log(X(1)),log(Y(1)),1
91: cplt -5,-2;lbl "log t,s"
92: csiz 2.5,1.7,11/17,90
93: plt log(X(1)),log(Y(2)/Y(1))/2+log(Y(1)),1
94: cplt -6,3
95: lbl "log i,A/cm"
96: cplt 0,.3;lbl "2";csiz 2.5,1.7,11/17,0
97: "C":ent "Pen#?",P;pen# P;for I=1 to L(1)
98: plt log(T(I)),log(I(I));pen
99: next I;pen#

Ingreso de parámetros y trazado del gráfico log i - log t
mediante el graficador.

100: ent "Cuántas pendientes?",B;if flg13;jmp 0
101: for J=1 to B
102: ent "Punto inicial #?",P;if flg13;jmp 0
103: ent "Punto final #?",Q;if flg13;jmp 0
104: 0→r0→r1→r2→r3→r4→r5
105: for I=P to Q
106: log(T(I))log(I(I))+r0→r0
```

```
107: log(T(I))+r1→r1
108: log(I(I))+r2→r2
109: log(T(I))^2+r3→r3
110: next I
111: Q-P+1→N
112: -(Nr0-r1r2)/(Nr3-r1^2)→r4
113: (r2+r4r1)/N→r5
114: spc 1;fxd 0;prt "Recta No.",J,P,Q
115: flt 3;prt "b=",r4,"logA=",r5,"A=",10+r5;spc 2
116: next J
117: "end":end
```

Cálculo de las pendientes por cuadrados mínimos.

```
118: "CONTINUA (1-0)?",Z;if Z=0;gto "B"
119: dsp "MARQUE P1 Y P2";stp
120: ent "Xmax(s)?",X
121: ent "Ymax(V)?",Y
122: scl 0,X,0,Y
123: ret
```

Subrutina A. Ingrese los valores límites del gráfico i-t  
a leer.

REFERENCIAS

1. J.R. GALVELE, Review of Stress Corrosion Cracking, Comisión Nacional de Energía Atómica, Programa Multinacional de Metalurgia, PMM/R - 274 (1980).
2. H.H. UHLIG and D.J. DUQUETE, Corros. Sci. 9 (1969) 557.
3. S.P. PEDNEKAR, A.K. AGRAWAL, H.E. CHAUNG and R.W. STAEHLE, J. Electrochem. Soc. 126 (1979) 701.
4. F.P. FORD, "Mechanisms of Environmental Cracking in Systems Peculiar to Power Generation Industry", EPRI NP-2589, RP1332-1, Final Report, September (1982).
5. "Environmental Sensitive Mechanical Behaviour", Baltimore, Maryland, June (1965) (A.R.C. Westwood and N.S. Stoloff, eds.), Gordon and Breach
6. "Fundamental Aspects of Stress Corrosion Cracking", Ohio State University, September (1967) (R.W. Staehle, A.J. Forty, D. Van Rooyen, eds.) NACE, Houston.
7. "Theory of Stress Corrosion Cracking in Alloys", Eriçeira, Portugal, March (1971) (J.C. Scully, ed.), NATO, Brussels.
8. "Stress Corrosion Cracking and Hydrogen Embrittlement of Iron-Base Alloys", Firminy, France, June (1973) (R.W. Staehle, J.E. Hochmann, R.D. McCright and J.R.

Slater, eds.) NACE, Houston c.(1977).

9. "Mechanisms of Environmental Sensitive Cracking of Materials", University of Surrey, United Kingdom, April (1977) (P.R. Swann, F.P. Ford and A.R.C. Westwood, eds.) The Metal Society.
10. R.N. PARKINS, Br. Corros. J. 7 (1972) 15.
11. E.H. DIX, Trans. Am. Inst. Min. Metall. Eng. 11 (1940) 137.
12. "L'Hydrogen dans le Métaux", Paris, (1972) (M. Bastien, ed.) Science and Industrie.
13. "Htdrogen in Metals" (I. Bernstein, A.W. Thompson, eds.) ASM (1973).
14. "Effect of Hydrogen on Behavior of Materials", Jackson Lake, Wyoming, September (1975) (A.W. Thompson and I.M. Bernstein, eds.) AIME.
15. "Hydrogen Damage" (C.D. Beachmen, ed.) ASM (1977).
16. J.P. HIRTH and H.H. JOHNSON, Corrosion 32 (1976) 3.
17. H.H. UHLIG, "Physical Metallurgy of Stress Corrosion Fracture" (T.N. Rhodin ed.) Interscience, New York (1959) p. 11.
18. A.R. TROIANO, Trans. ASM 52 (1960) 54.
19. R.A. ORIANI, Ref. 8, p.351.

20. R. RAJ and V.K. VARADAN, Ref. 9, p. 426.
21. P. DOIG and G.T. JONES, Ref. 9, p. 446.
22. T.P. HOAR and J.G. HINES, J. Iron and Steel Inst. 182 (1956) 124.
23. T.P. HOAR and J.G. HINES, J. Iron and Steel Inst. 184 (1956) 166.
24. T.P. HOAR and J.G. HINES, en: "symposium on Stress, Corrosion Cracking and Embrittlement", p. 107 (Wiley ed.) (1956).
25. T.P. HOAR and J.M. WEST, Nature 181 (1958) 835.
26. H.L. LOGAN, J. Res. Nat. Bur. Stand. 48 (1952) 99.
27. R.W. STAEHLE, Ref. 7, p. 223.
28. A.J. FORTY and P. HUMBLE, Phil.Mag. 8 (1963) 247.
29. A.J. McEVILY, Jr. and A.P. BOND, J. Electrochem. Soc. 112 (1965) 131.
30. E.N. PUGH, Ref. 7, p. 418.
31. T.R. BECK, Ref. 7, p. 64
32. H.W. PICKERING, Ref. 6, p. 159

33. R.N. PARKINS, Br. Corros. J. 14 (1979) 5.
34. J.C. SCULLY, Corros. Sci. 7 (1967) 197.
35. J.C. SCULLY, Corros. Sci. 8 (1968) 513.
36. J.C. SCULLY, Corros. Sci. 15 (1975) 207.
37. J.C. SCULLY, Ref. 9, p. 77.
38. J.C. SCULLY, Metal Sci. 12 (1978) 290.
39. J.C. SCULLY, "The Role of Surface Films in Stress Corrosion Cracking and Corrosion Fatigue", en: "Environment Sensitive Fracture of Engineering Materials" p. 71 (1979) (Z.A. Foroulis, ed.) AIME, New York.
40. J.C. SCULLY, "Propagation of Stress Corrosion Cracks under Constant-Rate Conditions", en: Stress Corrosion Cracking - The Slow Strain-Rate Technique (G.M. Ugiansky and J.H. Payer, eds.) p. 237, ASTM STP 665 (1979).
41. J.C. SCULLY, Corros. Sci. 20 (1980) 997.
42. D.A. VERMILYEA, J. Electrochem. Soc. 119 (1972) 405.
43. D.A. VERMILYEA, Ref. 8, p. 208.
44. F.P. FORD and M. SILVERMAN, Corrosion 36 (1980) 558.
45. T.R. BECK, Corrosion 30 (1974) 408.
46. K. SIERADZKI and R.C. NEWMAN, Phil. Mag. 51 (1985) 95

47. C. EDELEANU and A.J. FORTY, *Phil. Mag.* 5 (1960) 1029.
48. M. KERMANI and J.C. SCULLY, *Corros. Sci.* 19 (1979) 489.
49. J.A. BEAVERS and E.N. PUGH, *Metall. Trans.* 11A (1980) 809.
50. D.V. BEGGS, M.T. HAHN and E.N. PUGH, *Proc. of A.R. Troiano Honorary Symposium on Hydrogen Embrittlement and Stress Corrosion Cracking*, Ohio (1980).
51. J.C. SCULLY and T.P. HOAR, *2nd. Int. Congress on Metallic Corrosion*, New York (1963) NACE, Houston, p. 184 (1966).
52. T. SHIBATA and R.W. STAEHLE, "Strain Electrochemistry of Passive Iron", en: *National Convention NACE* (1971) Chicago.
53. R.W. STAEHLE and T. SHIBATA, *Proc. 5<sup>th</sup> Int. Congress on Metallic Corrosion*, Tokyo (1972).
54. T. MURATA and R.W. STAEHLE, Report N°COO 1319-71 (Q19) Ohio State University Research Foundation, Columbus, Ohio (1971).
55. G. THEUS and R.W. STAEHLE, "Review of Stress Corrosion Cracking and Hydrogen Embrittlement in the Austenitic Fe-Cr-Ni Alloys", en: *Stress Corrosion Cracking and Hydrogen Embrittlement of Iron-Base Alloys*, p. 845, Firming, France, June (1973), (R. W. Staehle, J. Hochmann, R. D. Mc.Cright and J. E. Slater, eds.), NACE, Houston,

56. D.J. LEES, F.P. FORD and T.P. HOAR, *Met. Mater.* 7 (1973) 5.
57. D.J. LEES and T.P. HOAR, *Corros. Sci.* 20 (1980) 761.
58. J.R. AMBROSE and J. KRUGER, *Corrosion* 28 (1972) 30.
59. J.R. AMBROSE and J. KRUGER, *J. Electrochem. Soc.* 121 (1974) 599.
60. B.E. WILDE, *J. Electrochem. Soc.* 118 (1971) 1717.
61. H. LEIDHEISER, Jr. and E. KELLERMAN, *Corrosion* 26 (1970) 99.
62. G.J. BIGNOLD, *Corrosion* 28 (1972) 307.
63. R.N. PARKINS, "Stress Corrosion Cracking", en: *Proc. of a NATO Advanced Research Institute on Atomistics of Fracture, Calcatoggio, Corsica, France (1981)* p. 969 (R.M. Latanision and J.R. Pickens, eds.) New York, Plenum Press, c. (1983).
64. M.G. ALVAREZ, C. MANFREDI, M. GIORDANO and J.R. GALVELE, *Corros. Sci.* 24 (1984) 769.
65. I.A. MAIER, C. MANFREDI and J.R. GALVELE, *Corros. Sci.* 25 (1985) 15.
66. J.W. SCHULTZE, M.M. LOHRENGEL and D. ROSS, *Electrochim. Acta* 28 (1983) 973.

67. B.A. OKORIE and W.B. NOWAK, J. Electrochem. Soc. 130 (1983) 290.
68. J.F. RIMBERT and J. PAGETTI, Corros. Sci. 20 (1980) 189.
69. T. JOSSIC, J. TALBOT and J. PAGETTI, "Relationship between Repassivation Kinetics and Stress Corrosion Cracking Susceptibility for Stainless Steels in Chloride Media. Influence of Molybdenum", en: 8<sup>th</sup> Int. Congress on Metallic Corrosion, Vol. 1, Mainz, Alemania (1981) p. 455.
70. A. FRIGNANI, F. ZUCCHI, M. ZUCCHINI and G. TRABANELLI, Corros. Sci. 20 (1980) 791.
71. M. BARBOSA and J.C. SCULLY, "Repassivation Kinetics Studies on a Stainless Steel", en: Environment Sensitive Fracture of Engineering Materials, AIME (1979) (Z.A. Foroulis, ed.).
72. M. BARBOSA and J.C. SCULLY, Corros. Sci. 22 (1982) 1025.
73. R.C. NEWMAN, en publicación.
74. R.C. NEWMAN and E.M. FRANZ, J. Electrochem. Soc. 131 (1984) 223.
75. G.T. BURNSTEIN and P. I. MARSHALL, Corros. Sci. 23 (1983) 125.

76. G.T. BURSTEIN and P.I. MARSHALL, *Corros. Sci.* 24 (1984) 449.
77. G.T. BURSTEIN and P.I. MARSHALL, *Corros. Sci.* 24 (1984) 463.
78. P.I. MARSHALL and G.T. BURSTEIN, *Corros. Sci.* 23 (1983) 1219.
79. R.C. NEWMAN and G.T. BURSTEIN, *Corros. Sci.* 21 (1981) 119.
80. G.T. BURSTEIN and D.H. DAVIES, *J. Electrochem. Soc.* 128 (1981) 33.
81. G.T. BURSTEIN and G.W. ASHLEY, *Corrosion* 40 (1984) 110.
82. G.T. BURSTEIN and R.C. NEWMAN, *Electrochim. Acta* 25 (1980) 1009.
83. F.P. FORD, *Met. Sci.* 12 (1978) 326.
84. F.P. FORD, G.T. BURSTEIN and T.P. HOAR, *J. Electrochem. Soc.* 127 (1980) 1325.
85. T.R. BECK, *Electrochim. Acta* 18 (1973) 807.
86. Y. OKINAKA, *J. Electrochem. Soc.* 117 (1970) 289.
87. G.T. BURSTEIN, *J. Electrochem. Soc.* 130 (1983) 2133.
88. R.D.K. MISRA and G.T. BURSTEIN, *Corros. Sci.* 24 (1984) 305.

89. R.D.K. MISRA and G.T. BURSTEIN, J. Electrochem. Soc. 131 (1984) 1515.
90. T. KODAMA and J.R. AMBROSE, Corrosion 33 (1977) 155.
91. J.R. AMBROSE, "Repasivation Kinetics", en: Treatise on Materials Science and Technology, Vol. 23 (J.C. Scully, ed.) (1983) p. 175.
92. J.R. AMBROSE and J. KRUGER, NBSIR 73-244 Technical Summary Report N°4, NBS, Washington D.C., July (1973).
93. H. BUHL, Corros. Sci. 13 (1973) 639.
94. T.R. BECK, J. Electrochem. Soc. 115 (1968) 890.
95. T.R. BECK, Electrochim. Acta 18 (1973) 815.
96. T.R. BECK, J. Electrochem. Soc. 129 (1982) 2500.
97. R.B. DIEGLE and D.A. VERMILYEA, J. Electrochem. Soc. 122 (1975) 180.
98. R.W. STAEHLE, "Mechanical Rupture of Protective Films on Iron-Base Alloys in Aqueous Environment", en: Passivity and its Breakdown on Iron and Iron-Base Alloys, USA - Japan Seminar, Houston, Texas, NACE (1976) p. 155.
99. K.J. VETTER, Electrochemical Kinetics (Theoretical Aspects), Academic Press (1967) p. 79.

100. M. FLEISCHMANN and H.R. THIRSK, "Metal Deposition and Electrocrystallization", en: Adv. Electrochem. Electrochem. Eng., P. Delahay, ed. (John Wiley & Sons, N.Y. 1963) Cap. 3, p. 123.
101. M. FLEISCHMANN and H.R. THIRSK, Trans. Faraday Soc. 51 (1955) 71.
102. M. FLEISCHMANN, D.J. LAX and H.R. THIRSK, Trans. Faraday Soc. 64 (1968) 3128.
103. M. FLEISCHMANN, D.J. LAX and J.R. THIRSK, Trans. Faraday Soc. 64 (1968) 3137.
104. M. FLEISCHMANN and M. LILIER, Trans. Faraday Soc. 54 (1958) 1370.
105. G.W.D. BRIGG and M. FLEISCHMANN, Trans. Faraday Soc. 62 (1966) 3217.
106. G.W.D. BRIGG and M. FLEISCHMANN, Trans. Faraday Soc. 67 (1971) 2397.
107. K.J. VETTER, Electrochim. Acta 16 (1971) 1923.
108. D. DICKERTMANN, W. SCHULTZE and K.J. VETTER, J. Electroanal. Chem. 55 (1974) 429.
109. D.A. VERMILYEA, "Anodic Films" en: Adv. Electrochem. Electrochem. Eng., P. Delahay, ed. (John Wiley & Sons Inc., N.Y. 1963) Cap. 4, p. 211.

110. T.E. EVANS, "Growth of Surface Oxide Films on Metals and Alloys by Dissolution and Precipitation Processes" in: Int. Symposium on Passivity of Metals, Virginia (1977)( R.P. Frankenthal and J. Kruger, eds., New Jersey, The Electrochem, Soc, Inc., c. 1978) p. 410.
111. T.E. EVANS, Corros. Sci. 17 (1977) 105.
112. A.T. FROMHOLD, Jr., Theory of Metal Oxidation, Vol. 1 Fundamentals. (S. Amelinckx, R. Gevers, J. Nihoul, eds.) Series Defects in Crystalline Solids, Vol. 9, North-Holland Publishing Co. (1976).
113. N. SATO and M. COHEN, J. Electrochem. Soc. 111 (1964) 512.
114. N.F. MOTT, Trans. Faraday Soc. 35 (1939) 1175.
115. N.F. MOTT, Trans. Faraday Soc. 36 (1940) 472.
116. N.F. MOTT, Trans. Faraday Soc. 43 (1947) 429.
117. N. CABRERA and N.F. MOTT, Rept. Progr. Phys. 12 (1949) 163.
118. J.F. DEWALD, J. Electrochem. Soc. 104 (1957) 244.
119. K.J. VETTER, Z. Elektrochem. 58 (1954) 230.
120. K.G. WEIL, Z. Elektrochem. 59 (1955) 711.
121. M. NAGAYAMA and M. COHEN, J. Electrochem. Soc. 109 (1962) 781.

122. J. KRUGER and J.P. CALVERT, J. Electrochem. Soc. 114 (1967) 43.
123. A.H. LANYON and B.M.W. TRAPNELL, Proc. Roy. Soc. 227A (1955) 387.
124. M. GREEN, Progress in Semiconductors 4 (1960) 37.
125. J.T. LAW, J. Phys. Chem. Solids 4 (1958) 91.
126. A.T. FROMHOLD, Jr., "Ionic Transport in Passive Layers" in: Int. Symposium on Passivity of Metals, Virginia (1977) (R.P. Frankenthal and J. Kruger, eds.) The Electrochem. Soc. Inc., New Jersey, c. 1978, p. 59.
127. M. STERN, J. Electrochem. Soc. 106 (1959) 376.
128. K.N. GOSWAMI and R.W. STAEHLE, Electrochim. Acta 16 (1971) 1895.
129. M.J. DIGNAM, W.R. FAWXETT and H. BOHNI, J. Electrochem. Soc. 113 (1966) 656.
130. J. KRUGER and H.T. YOLKEN, Corrosion 20 (1964) 29t.
131. F.W. YOUNG, J.V. CATHCART and A.T. GWATHMEY, Acta Met. 4 (1956) 145.
132. M.W. ROBERTS, Trans. Faraday Soc. 57 (1961) 99.
133. H.T. YOLKEN and J. KRUGER, J. Electrochem. Soc. 114 (1967) 796.

134. K. HAUFFE and B. ILSCHNER, Z. Elektrochem. 58 (1954) 382.
135. N.F. MOTT and R.W. GURNEY, Electronic Processes in Ionic Crystals (Oxford University Press, Oxford) p. 47, 168, 256 (1964).
136. A.T. FROMHOLD, Jr., Bull. Am. Phys. Soc. 10 (1965) 454.
137. M. ABRAMOWITZ and I.A. STEGUN, eds., Handbook of Mathematical Functions, National Bureau of Standards - Applied Mathematics Series, N°55 (U.S. Government Printing Office, Washington D.C.)(1964). Ver especialmente el Capitulo 5, titulado "Exponential Integrals and Related Functions".
138. A.T. FROMHOLD, Jr. and E.L. COOK, Phys. Rev. Letters 17 (1966) 1212.
139. G. TAMMAN, Zeitschrift für Anorganische Chemie 111 (1920) 78.
140. N.B. PILLING and R.E. BEDWORTH, J. Inst. Metals 29 (1923) 529.
141. C. WAGNER and K. GRÜNEWALD, Z. Physik Chem, B40 (1938) 455.
142. A.T. FROMHOLD, Jr. and E.L. COOK, J. Appl. Phys. 38 (1967) 1546.
143. J. O'M. BOCKRIS and A.K.N. REDDY, Modern Electroche-

- mistry 2 (1970) 813, Plenum/Rosetta, New York.
144. H.J. ENGELL and K. BOHNENKAMP, "Electrode-Solution Interfaces" en: Symposium on the Surface Chemistry of Metals and Semiconductors, Columbus, Ohio (1959) (Harry C. Gatos, ed., New York, John Wiley & Sons Inc. c. 1960) p. 225.
  145. A.T. FROMHOLD, Jr., Theory of Metal Oxidation, Vol. 2 Space Charge (S. Amelinckx, R. Gervers, and J. Nihoul, eds.) Series Defects in Solids, Vol. 12, North Holland Publishing Co. (1980).
  146. H.W. PICKERING and C. WAGNER, J. Electrochem. Soc. 114 (1967) 698.
  147. A.J. FORTY and G. ROWLANDS, Phil. Mag. 43 (1981) 171.
  148. V.V. ZHDANOV and B.K. FILANOVSKII, Elektrokhimiya 20 (1984) 225.
  149. A.I. MARSHAKOV, T. M. SERDYUK, A.P. PCHEL'NIKOV and V.V. LOSEV, Elektrokhimiya 18 (1982) 1285.
  150. A.I. MARSHAKOV, A.P. PCHEL'NIKOV, V.V. LOSEV and Ya. M. KOLOTYRKIN, Elektrokhimiya 17 (1981) 725.
  151. A.P. PCHEL'NIKOV, A.D. SITNIKOV and Yu.A. STEKOL'NIKOV, Zashch. Met. 17 (1981) 89.
  152. A.P. PCHEL'NIKOV, A.D. SITNIKOV and V.V. LOSEV, Zashch Met. 13 (1977) 288.

153. A.P. PCHEL'NIKOV, L.I. KRASINSKAYA, A.D. SITNIKOV and V.V. LOSEV, *Elektrokhimiya* 11 (1975) 37.
154. A.D. SITNIKOV, A.P. PCHEL'NIKOV, I.K. MARSHAKOV and V.V. LOSEV, *Zashch. Met.* 14 (1978) 258.
155. A.P. PCHEL'NIKOV, A.D. SITNIKOV, I.K. MARSHKOV and V.V. LOSEV, *Electrochim. Acta* 26 (1981) 591.
156. N.N. VYAZOVIKINA, L.K. MARSHAKOV and N.M. TUTUKINA, *Elektrokhimiya* 17 (1981) 838.
157. I.L. ROSENFELD and I.S. DANILOV, *Corros. Sci.* 7 (1967) 129.
158. H.J. ENGELL and N.D. STOLICA, *Z. Phys. Chem. Neue Folge* 20 (1959) 113.
159. S. SZKLARSKA-SMIALOWSKA, "Localized Corrosion" NACE 3 Virginia, p. 312 (R.W. Staehle, B.F. Brown, J. Kruger and A. Agrawal, eds.)(c. 1974).
160. S. SZKLARSKA-SMIALOWSKA and J. MANKOWSKI, *Corros. Sci.* 12 (1972) 925.
161. G.V. GOLOVINA, G.M. FLORIANOVITCH and Ja.M. KOLOTYRKIN, *Elektrokhimiya* 1 (1965) 12.
162. *Metals Handbook*, Vol. 1, Properties and Selection of Metals, 8<sup>th</sup> Edition, ASME (1961).
163. A. GILROY and J.E. MAYNE, *J. Appl. Chem.* 12 (1962) 382.

164. M. HANSEN, Constitution of Binary Alloys, 2nd Ed., p. 650, McGraw-Hill, New York (1958).
165. S.M. GRAYANO, Tesis Doctoral, Instituto Balseiro, Universidad Nacional de Cuyo, Argentina (1986).
166. J.R. GALVELE, S.B. de WEXLER and I. GARDIAZABAL, Corrosion 31 (1975) 352.
167. S.F. BUBAR and A. VERMILYEA, J. Electrochem. Soc. 113 (1966) 892.
168. J.R. GALVELE, "Predictive Capabilities of the Constant-Potential, Intermediate Strain Rate Technique in Stress Corrosion Cracking", Symposium on Predictive Capabilities in Environmentally Assisted Cracking, Winter Annual Meeting of the ASME, Miami, Florida, November 17-21 (1985).
169. M.G. ALVAREZ, C. MANFREDI, M. GIORDANO and J.R. GALVELE, a publicar.
170. M. IPOHORSKI, Publicación interna CNEA, Argentina, CNEA/TE 27-111 (1973).
171. C. OVIEDO y E. GARCIA, Publicación interna CNEA, Argentina, PMM/A 284 (1980).
172. M.R. GENNERO de CHIALVO y A.J. ARVIA, en publicación.
173. R.B. DIEGLE and D.A. VERMILYEA, Corrosion 32 (1976) 411.

174. S.F. BUBAR and D.A. VERMILYEA, J. Electrochem. Soc. 114 (1967) 882.
175. R.N. PARKINS, Stress Corrosion Cracking, The Slow Strain Rate Technique (A. Ugiansky and J.M. Payer, eds.) ASTM, Philadelphia (1979) p. 5.
176. V.V. ANDREEVNA, Corrosion 20 (1964) 35.
177. G. OKAMOTO and T. SHIBATA, Corros. Sci. 10 (1970) 37.
178. G.M. BULMAN and A.C.C. Tseung, Corros. Sci. 13 (1973) 531.
179. F.L. MAC CRACKIN, E. PASSAGLIA, R.R. STROMBERG and H.L. STEINBERG, J. Res. N.B.S. 67A (1963) 363.
180. J. KRUGER, Corrosion 22 (1966) 88.
181. P.C.S. HAYFIELD, Advance in Corrosion Science and Technology, Vol. II, (M.G. Fontana and R.W. Staehle, eds.) Plenum Press, N.Y. (1972).
182. B.E. CONWAY, H. ANGERSTEIN-KOZLOWSKA and L.H. LALIBERTE, J. Electrochem. Soc. 121 (1974) 1596.
183. S. SZKLARSKA-SMIALOWSKA and N. LUKOMSKI, Corrosion 34 (1978) 177.
184. D.A. VERMILYEA, Acta Met. 1 (1953) 282.
185. S. MATSUDA, K. SUGIMOTO and Y. SAWADA, Trans. Japan Inst. Met. 18 (1977) 66.

186. S. MATSUDA, K. SUGIMOTO and Y. SAWADA, "Ellipsometric Study of the Passive Film on 18/8 St.St. in Chloride Solutions" en: 4<sup>th</sup> Int. Symposium on Passivity of Metals, Virginia, (1977) (R.P. Frankenthal and J. Kruger, eds.) The Electrochem. Soc. Inc., New Jersey, c. 1978, p. 699.
187. A.M. BROWN and M.F. ASHBY, Acta Met. 28 (1980) 1085.
188. O. KUBASCHEWSKI and B.R. HOPKINS, Oxidation of Metals and Alloys, Butterworths, London, 2nd edition (1962).
189. Metals Handbook, Vol. III, 8<sup>th</sup> edition, ASME, Ohio (1973).
190. M.G. ALVAREZ and J.R. GALVELE, Corros. Sci. 24 (1984) 27.
191. J. AUGUNSTYNSKI, F. DALARD and J.C. SOHM, Corros. Sci. 12 (1972) 371.
192. M. PRAZHAK, Ya. TOUSHEK and V. SPANILYI, Z. Metallov 5 (1969) 371.
193. J.R. GALVELE, a publicar.
194. T.P. HOAR and C.J.L. BOOKER, Corros. Sci. 5 (1965) 821.
195. A.J. FORTY and P. HUMBLE, Environment Sensitive Mechanical Behavior (A.R. Westwood and N.S. Stoloff, eds.) Gordon & Breach, N.Y. (1966) p. 421.

196. C.J.L. BOOKER and M. SALIM, Nature (Phys.) 239 (1972) 62.
197. J.A.S. GREEN, H.D. MENGELBERG and H.T. YOLKEN, J. Electrochem. Soc. 117 (1970) 433.
198. A. KAWASHIMA, A.K. AGRAWAL and R.W. STAEHLE, Stress Corrosion Crackin - The Slow Strain Rate Technique, (G.M. Ugiansky and J.H. Payer, eds.) ASTM STP 665 (1979) p. 266.
199. V.K. GOUDA, S.M. SAYED and H.A. EL-SAYED, Int. Congress on Metallic Corrosion Vol. I, Toronto, Canada, June (1984) p. 121.
200. R.B. REBAK, R.M. CARRANZA and J.R. GALVELE, a publicar.