

**MECANISMO DE CORROSION  
BAJO TENSION POR  
MOVILIDAD SUPERFICIAL**

**María Liliana Montoto**

Tesis Presentada para el grado de  
**DOCTOR EN INGENIERIA**

Depto. de Ingeniería Química

Facultad de Ingeniería

U.N.L.P.

Julio de 1997

*A Ramón e Ivanchu*

*A mi papi Alfonso*

## AGRADECIMIENTOS

- Al Dr. José Galvele por haber dirigido y orientado la presente tesis y por ser un vivo ejemplo de tesón y perseverancia.
- Al Dr. Gustavo Duffó por haber dirigido y asesorado en todo momento en la ejecución del presente trabajo.
- A mis compañeros de la Sección Corrosión, especialmente a la Sra. Mabel Giordano que de una y otra manera colaboró en forma desinteresada en el desarrollo de esta tesis,
- A mi esposo, Ramón, e hijo, Iván, por su continuo apoyo y amor brindados, y por haber tolerado largamente la falta de merecida atención para ayudar a la culminación de la presente.
- A Silvia Fernández por su constante apoyo y sincera amistad.
- A todos los integrantes del Departamento de Materiales, especialmente a los pertenecientes a las áreas de Microscopía Electrónica y Difusión: Fabiana Bottini, Susana Lozada, Sara Novas, Adriana Domínguez, Silvia Balart y Daniel Goicochea.
- Al Sr. Julio Papalia por la infinita paciencia que dedicó en crear y reponer celdas y otros elementos de vidrio empleados en el presente trabajo.
- Al Sr. Rubén González por la ejecución de los análisis de muestras por Microsonda Electrónica.

- A mis compañeros del Curso de Materiales por los consejos, apoyo y amistad brindados, en especial a la Sra. Patricia Bozzano, a la Srta. Susana Macías y a la Sra. Martha Mirassou.
- A la Comisión Nacional de Energía Atómica, donde se realizó el presente trabajo, al Proyecto Multinacional de Materiales OEA-CNEA y al Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas (CONICET) por haberlo financiado parcialmente.



# ÍNDICE

## CAPÍTULO 1

### CORROSIÓN BAJO TENSION MECANISMOS

Introducción	1
Definición de corrosión	2
Tipos de corrosión	3
Corrosión bajo tensión	4
Definición de corrosión bajo tensión	5
Fuente de tensiones mecánicas	9
Inducción y propagación de fisuras	10
Susceptibilidad de los metales a la corrosión bajo tensión	12
Efecto del medio corrosivo	12
Efecto de la composición de la aleación	17
Efecto de la estructura de la aleación	19
Efecto de las tensiones	20
Técnicas experimentales usadas en corrosión bajo tensión	23
Ensayos a carga constante	23
Ensayos con deformación impuesta	24
Ensayos a velocidad de deformación constante	26
Ensayos a carga constante con probetas prefisuradas	26
Antecedentes históricos de corrosión bajo tensión	29
Mecanismos de corrosión bajo tensión	31
Mecanismo de disolución anódica	32
Mecanismo discontinuo de clivaje	39
Mecanismo basado en la movilidad superficial	44
Confirmación experimental del mecanismo de movilidad superficial	52

## CAPÍTULO 2

### TÉCNICA EXPERIMENTAL

Criterio de selección del metal y del medio corrosivo	57
Metales y soluciones	59
Ensayos de tracción	66

## **CAPÍTULO 3**

### **RESULTADOS Y DISCUSIÓN**

Vel. de Propagación para Ag-40Cd en $\text{AgNO}_3 + \text{NaNO}_3$	69
Vel. de Propagación para Ag-30Cd en $\text{AgNO}_3 + \text{NaNO}_3$	77
Vel. de Propagación para Ag-20Cd en $\text{AgNO}_3 + \text{NaNO}_3$	87
Vel. de Propagación para Ag-10Cd en $\text{AgNO}_3 + \text{NaNO}_3$	91
Vel. de Propagación para Ag-Cd en $\text{AgNO}_3 + \text{NaNO}_3$	93
Vel. de Propagación para Ag-40Cd en $\text{AgClO}_4 + \text{NaClO}_4$	95
Vel. de Propagación para Ag-30Cd en $\text{AgClO}_4 + \text{NaClO}_4$	105
Vel. de Propagación para Ag-20Cd en $\text{AgClO}_4 + \text{NaClO}_4$	109
Vel. de Propagación para Ag-Cd en $\text{AgClO}_4 + \text{NaClO}_4$	112
Sistema Ag-Cd en $\text{AgNO}_3 + \text{NaNO}_3$ frente a valores teóricos	132
Sistema Ag-Cd en $\text{AgClO}_4 + \text{NaClO}_4$ frente a valores teóricos	133

<b>CONCLUSIONES</b>	136
---------------------	-----

<b>REFERENCIAS</b>	138
--------------------	-----

# 1

## **CORROSION BAJO TENSIÓN MECANISMOS**

### **Introducción**

Actualmente la tecnología permite disponer de una amplia variedad de materiales: metales, aleaciones, plásticos, caucho, elastómeros, cerámicos, materiales compuestos, etc. y la selección de un material apropiado es responsabilidad de la ingeniería de diseño. No existen reglas generales que gobiernen la elección de un material particular para un propósito específico, y una decisión lógica debe tener en cuenta propiedades relevantes: facilidad de fabricación, disponibilidad, costos relativos, etc. de una variedad de materiales: frecuentemente la última decisión es determinada por razones económicas más que por sus propiedades, y finalmente el material seleccionado debe ser el más barato entre aquellos que tengan las propiedades adecuadas para cumplir una función específica.

Mientras que un metal o una aleación deben ser seleccionados teniendo en cuenta sus propiedades físicas y mecánicas, se debe recordar que existen muy pocas aplicaciones en las cuales el efecto de la interacción del metal con el

medio puede ser completamente ignorada, además dicha interacción podrá ser más o menos importante, dependiendo ello de las circunstancias.

## **Definición de corrosión**

El término **corrosión metálica** involucra todas las interacciones de un metal o una aleación con el medio, independientemente de que dicha interacción sea perjudicial o benéfica<sup>1,2,3</sup>.

Por otro lado, la **corrosión** se definió como el deterioro indeseable de un metal o aleación<sup>4,5,6</sup>.

Finalmente, el uso adecuado de un metal o aleación como material de construcción debe estar basado en la comprensión de sus propiedades físicas, mecánicas y químicas. Estas, como se mencionó anteriormente, no pueden estar divorciadas del medio a utilizar. Luego, si se tiene en cuenta el fenómeno de corrosión, será necesario considerar aspectos relacionados con la estructura del metal, la naturaleza del medio y las reacciones que puedan ocurrir en la interfase metal/medio. Los factores más importantes a ser considerados son:

1. **Metal:** estructura atómica, composición, heterogeneidades microscópicas y macroscópicas, tensiones (tracción, compresión, cíclicas), etc.
2. **Medio:** naturaleza química, concentración de las especies reactivas, presencia de impurezas, presión, temperatura, pH, velocidad (en el caso de líquidos en movimiento), etc.
3. **Interfase metal/medio:** cinética de oxidación y disolución, cinética de reducción de las especies presentes en la solución, naturaleza y ubicación de los productos corrosivos, crecimiento y disolución de películas, etc.

## Tipos de corrosión

La corrosión puede afectar al metal en una amplia variedad de formas lo cual depende de la naturaleza del mismo, y de las condiciones ambientales presentes.

Se puede clasificar los distintos tipos de corrosión de la siguiente manera:

Tabla 1.1. Tipos de corrosión

Tipo	Características	Ejemplos
Uniforme	Todas las áreas del metal se corroen a velocidad igual o similar.	Oxidación. Disolución activa en ácidos Pulido químico o electroquímico, etc.
Localizada	Cierta áreas de la superficie metálica sufren corrosión a mayores velocidades que otras debido a heterogeneidades en el metal y/o el medio .	Corrosión en rendijas. Corrosión filiforme. Picado, corrosión intergranular, etc.
Disolución selectiva (Dealeado)	Un componente (el más activo) es removido selectivamente de una aleación.	Dezincificación, dealuminado, grafitización, etc.
Acción conjunta de corrosión y factores mecánicos	Ataque localizado o fractura debida a la acción de factores mecánicos y corrosión cuando actúan en forma conjunta.	Erosión-corrosión, cavitación, fretting, corrosión bajo tensión, fragilización por hidrógeno, corrosión fatiga, fragilización por metal líquido, etc.

## **Corrosión bajo tensión**

La **corrosión bajo tensión** es uno de los 19 procesos que afectan la integridad estructural o el tiempo de vida útil de las estructuras metálicas<sup>7</sup>.

Estos procesos son los siguientes:

### **Mecánicos**

1. Fluencia
2. Fractura frágil
3. Sobrecarga o fractura dúctil
4. Creep a alta temperatura
5. Fatiga
6. Desgaste

### **Mecánicos y químicos**

7. Corrosión fatiga
8. Fragilización por hidrógeno
9. Fragilización por metal líquido
10. Corrosión bajo tensión
11. Corrosión-erosión

### **Químicos**

12. Corrosión uniforme
13. Corrosión en rendijas
14. Picado
15. Corrosión por pares galvánicos
16. Corrosión intergranular
17. Dealeado
18. Corrosión filiforme
19. Oxidación a alta temperatura

## **Definición de corrosión bajo tensión**

**Corrosión bajo tensión** es el fenómeno por el cual materiales dúctiles, cuando son expuestos a la acción combinada de ciertos medios y a esfuerzos de tracción sostenidos, se comportan como si fueran frágiles, fracturándose a valores de tensión por debajo de la tensión de fractura.

Dichas tensiones pueden ser cargas externas o tensiones residuales en el metal o aleación.

Los metales dúctiles no son los únicos materiales sujetos a sufrir degradación debida a la acción combinada del medio y las tensiones mecánicas. Algunos materiales como vidrio, plásticos y cerámicos muestran una severa degradación de sus propiedades mecánicas cuando son expuestos a ciertos medios.

El fenómeno de corrosión bajo tensión es especialmente insidioso, ya que por este fenómeno un material puede súbitamente fracturarse sin advertencia ni deformación previa. El metal o la aleación se presenta virtualmente sin signos de ataque o poca evidencia de corrosión sobre la mayor parte de su superficie, mientras que finas fisuras, simples o ramificadas, perpendiculares a la tensión aplicada, se propagan a través del mismo. La fractura del material ocurre con escasa o nula reducción de área.

La superficie de fractura presenta una apariencia frágil y las fisuras se pueden propagar a lo largo de los bordes de grano (morfología intergranular) o a través de los mismos (morfología transgranular), y en algunos casos ambos tipos de morfología se presentan en la misma superficie de fractura. (Figura 1.1; figura 1.2 y figura 1.3)

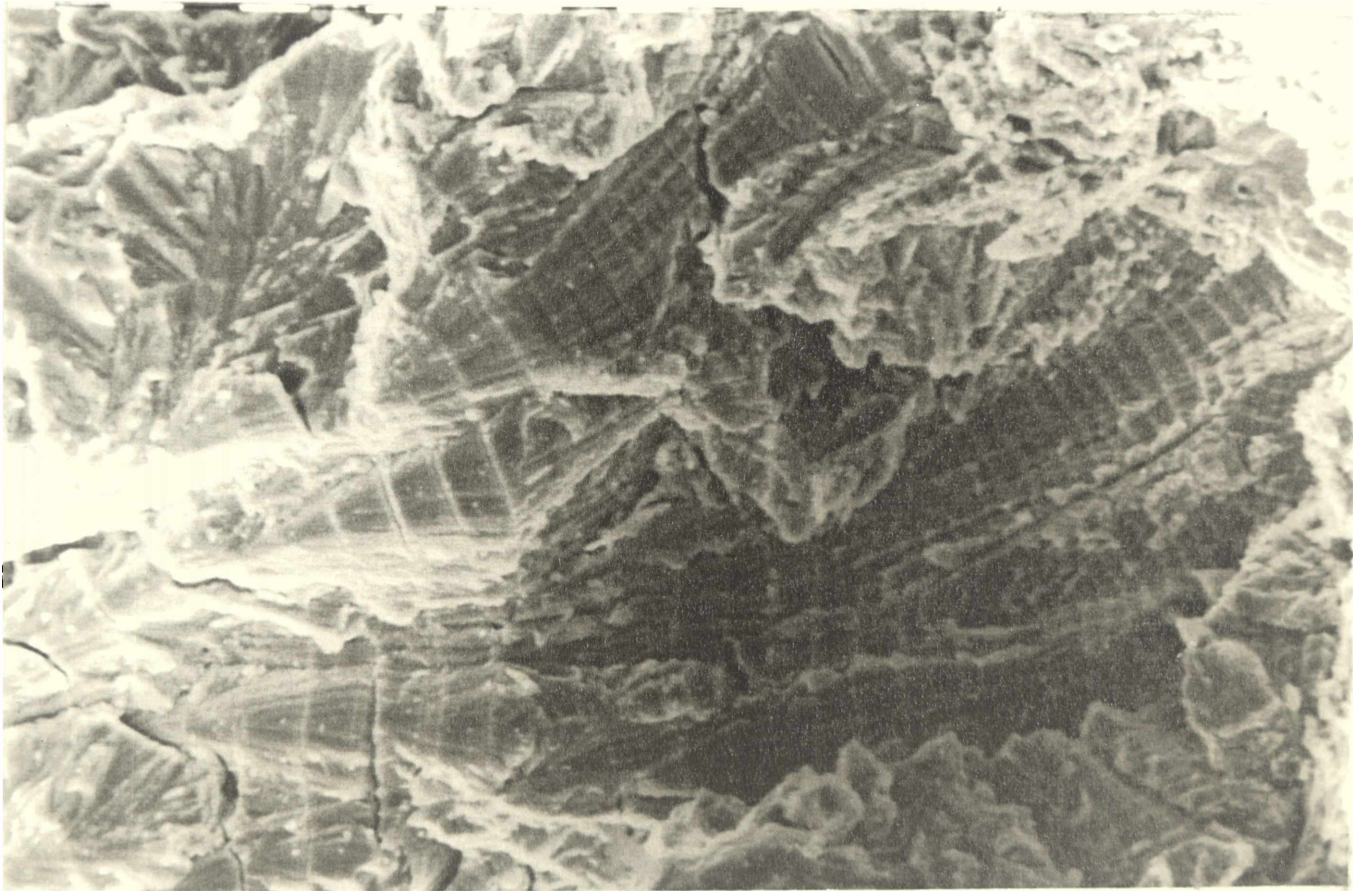


Figura 1.1 Superficie de fractura con morfología transgranular.  $\alpha$ -latón en solución 1M de  $\text{NaNO}_2$ .



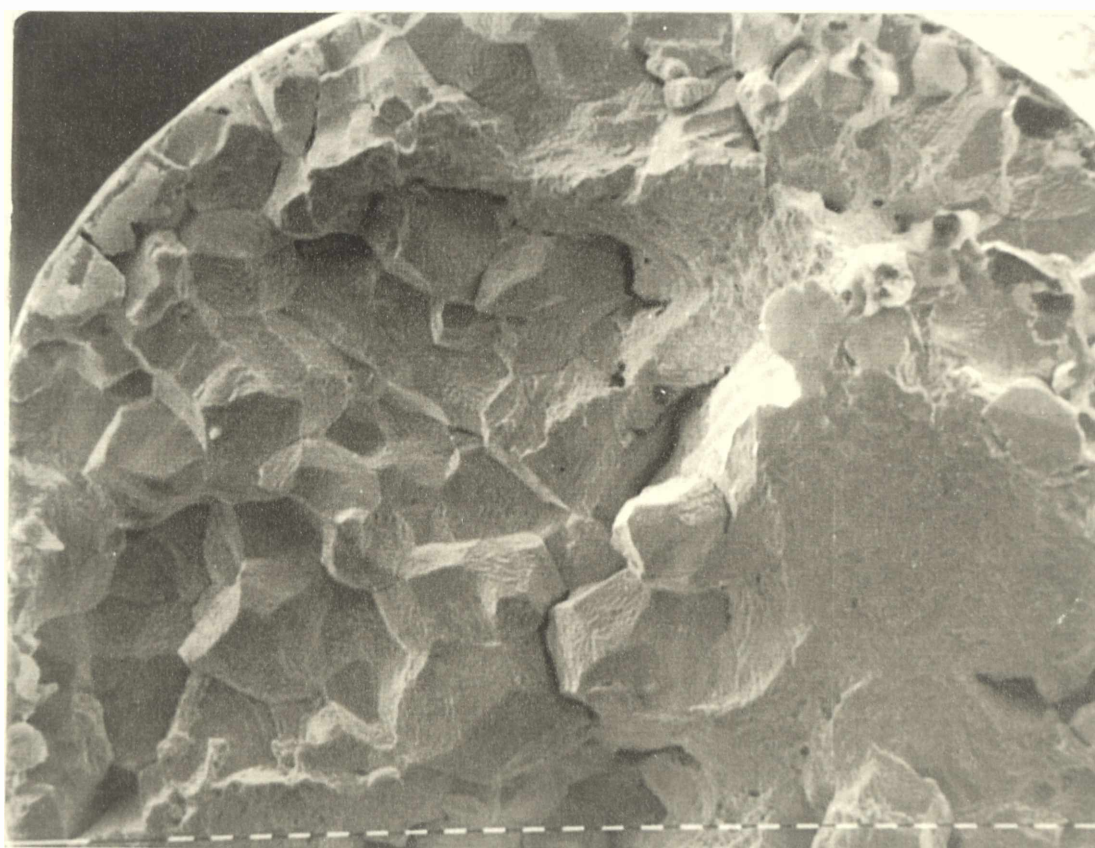


Figura 1.2. Superficie de fractura con morfología intergranular. Ag-Pd en soluciones de  $\text{KCl}^8$ .

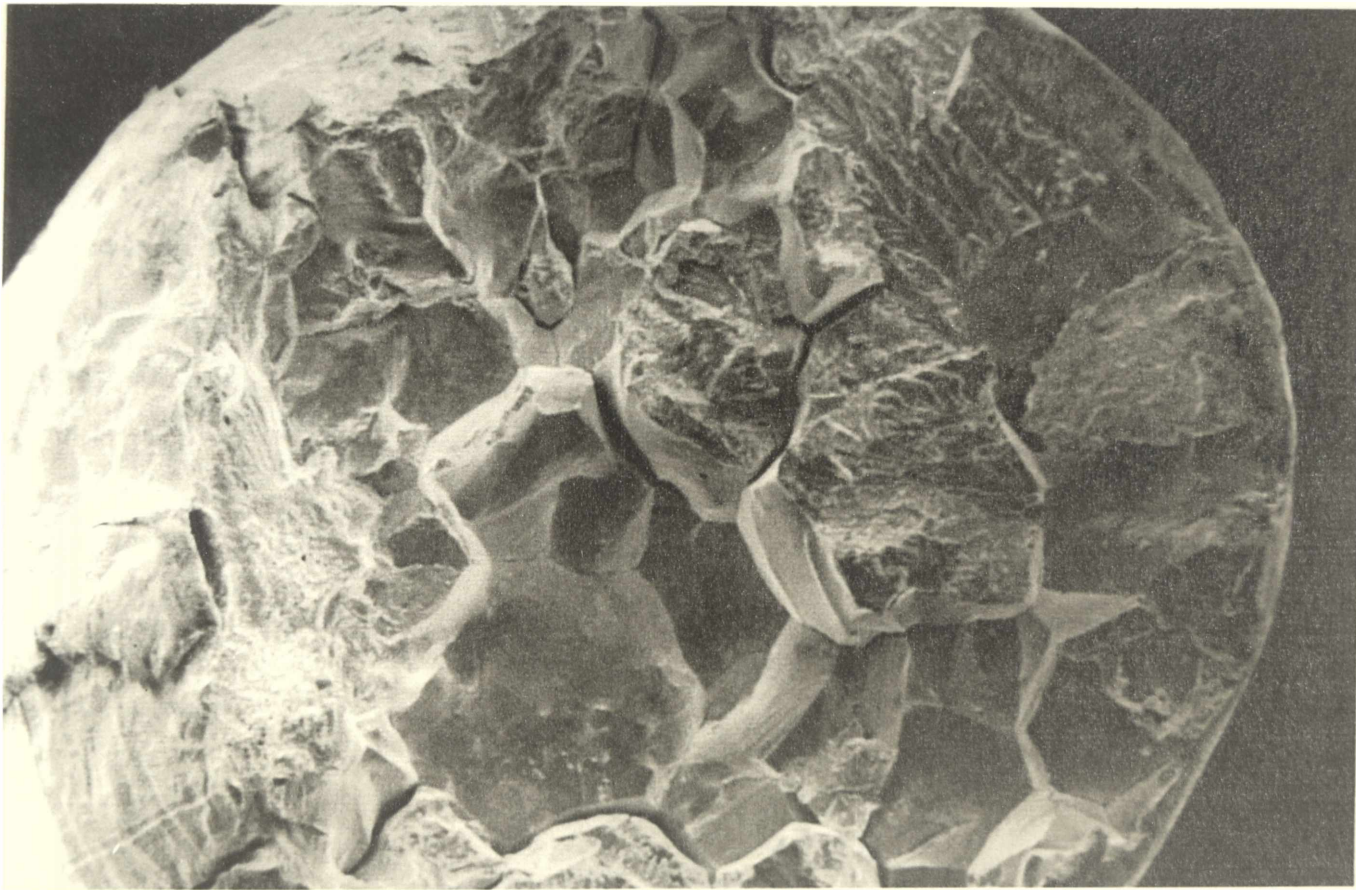


Figura 1.3. Superficie de fractura con morfología transgranular e intergranular.  
Ag-40Cd en solución 0,1M de  $\text{AgNO}_3$  + 0,9M de  $\text{NaNO}_3$ .

## **Fuente de tensiones mecánicas**

### **En manufactura**

Pueden ser debidas a:

1. Procesos térmicos
2. Concentradores de tensiones
3. Acabado superficial
4. Fabricación

Dentro de las fuentes de tensiones, la más frecuente, es la debida al proceso de soldadura. Otro proceso térmico que genera tensiones durante la manufactura incluye el proceso de solidificación o el de fundición o inapropiados tratamientos de calor.

Dentro de los concentradores de tensiones se pueden mencionar las entalladuras o ranuras relacionadas con el diseño de la pieza, debidas a daños accidentales, inclusiones o ampollas por daño por hidrógeno, superficies irregulares obtenidas por pulidos gruesos o maquinados, etc.

Altas tensiones residuales pueden ser el resultado de procesos de estampado, doblado, operaciones de ensamblado, expansión térmica, etc.

### **En servicio**

Se deben a:

1. Concentradores de tensiones
2. Efectos del medio
3. Cargas cíclicas

Se pueden introducir concentradores de tensiones por daños en forma accidental, arcos eléctricos locales, erosión, cavitación, y a través de distintos tipos de corrosión.

La difusión de carbono, nitrógeno, hidrógeno y otros gases desde el medio al interior del metal puede convertirse en una importante fuente de tensiones en servicio.

Pero la principal causa de tensiones en servicio es la exposición de partes del metal a altas y bajas temperaturas, lo cual va acompañado por velocidades de calentamiento no uniforme y agudos gradientes térmicos.

Finalmente se puede mencionar la formación de productos de corrosión en espacios limitados y con volúmenes mayores al metal que los originó.

### **Inducción y propagación de fisuras**

El sitio donde una fisura se genera puede ser submicroscópico y determinado por diferencias locales en la composición del metal, espesor de la película superficial, concentración de los agentes corrosivos y tensiones. El tiempo necesario para producir, en la interfase metal/medio, las condiciones adecuadas para producir la fisuración, se denomina tiempo de inducción. En algunos sistemas, por ejemplo, sólo se puede presentar el fenómeno a determinados valores de pH, que se desarrollan sólo en picaduras y rendijas. En estos casos el tiempo de inducción se referirá al tiempo necesario para la formación de una picadura o el inicio del proceso de corrosión por rendija. Esto explica la distinta susceptibilidad a la corrosión bajo tensión hallada cuando se comparan muestras lisas y prefisuradas<sup>9,10</sup>.

Una vez generada una estría, hendidura o picadura, ésta actuará como concentrador de tensiones lo cual ayudará a la propagación de la fisura.

La punta de una fisura que avanza tiene un pequeño radio de curvatura. Además, la relación entre la longitud y la apertura de la fisura, en los casos de fisuración inducida por el medio es siempre elevada. Esta relación puede alcanzar valores superiores a 100 y aún superiores a 1000. Dichos valores indican que mientras que la propagación de la fisura ocurre, las paredes de la misma no sufren ni corrosión, ni deformación plástica significativa.

En los materiales frágiles, las tensiones mostrarán un agudo incremento en el fondo de la fisura, sin embargo permanecerán por debajo del valor de tensión teórico, el cual puede variar, para los metales, entre 10 y 100 GPa<sup>11</sup>.

Por otro lado, en los materiales dúctiles, el valor de las tensiones alcanzan en el fondo de las fisuras un valor igual al de la tensión de fluencia, generándose una zona plástica en el frente de la fisura. El tamaño de dicha zona plástica es función de la tensión aplicada y de la geometría de la muestra. El máximo valor de tensiones es función de la dureza del material y está comprendido aproximadamente entre 5 y 2000 MPa<sup>11</sup>.

Las paredes del metal se encuentran prácticamente libre de tensiones<sup>11</sup>, con una altísima concentración de tensiones localizada en el fondo de la fisura, como se muestra en la figura 1.4. Simulaciones por computadora muestran que dicha heterogeneidad cubre una pequeña distancia de tan sólo algunas distancias interatómicas.

Las reacciones involucradas en corrosión bajo tensión son heterogéneas y por lo tanto dicho proceso comprende una serie de pasos, por lo cual, el paso más lento será el que controle el proceso de corrosión bajo tensión.

De todas los pasos involucrados, el más importante desde el punto de vista del mecanismo, es el de la propagación de la fisura a nivel molecular, y se podría conocer su naturaleza analizando cómo distintos tipos de variables, por

ejemplo la temperatura, tensiones, composición del material, composición del medio, etc., influyen en su velocidad.

Desde luego, si se desea estudiar dicho paso, se deben establecer condiciones de trabajo que aseguren que éste sea el paso más lento.

En fisuración inducida por el medio, es frecuente encontrar cambios en los pasos controlantes. En corrosión bajo tensión en medios acuosos, por ejemplo figura 1.5, a bajas velocidades de deformación, la máxima velocidad de propagación de fisuras publicadas, para una amplia variedad de metales y medios, es del orden de  $10^{-5}$  m/s . A estas velocidades el paso más lento es el de la difusión de la especie reactiva hasta el fondo de la fisura, razón por la cual en medios acuosos no se han podido encontrar mayores velocidades por técnicas convencionales de ensayo.

Las fisuras se propagaran hasta que la tensión en el ligamento remanente supera la tensión de fractura del material, y éste termina rompiendo en forma dúctil.

Finalmente, se puede definir como tiempo de fractura, al tiempo necesario para la inducción y propagación de una fisura.

## **Susceptibilidad de los metales a la corrosión bajo tensión**

### **Efecto del medio corrosivo**

No todas las aleaciones fisuran en cualquier medio. Existen combinaciones específicas medio/material que pueden producir corrosión bajo tensión.

Sin embargo, la diversidad de los sistemas que sufren corrosión bajo tensión ha crecido considerablemente con el avance tecnológico.

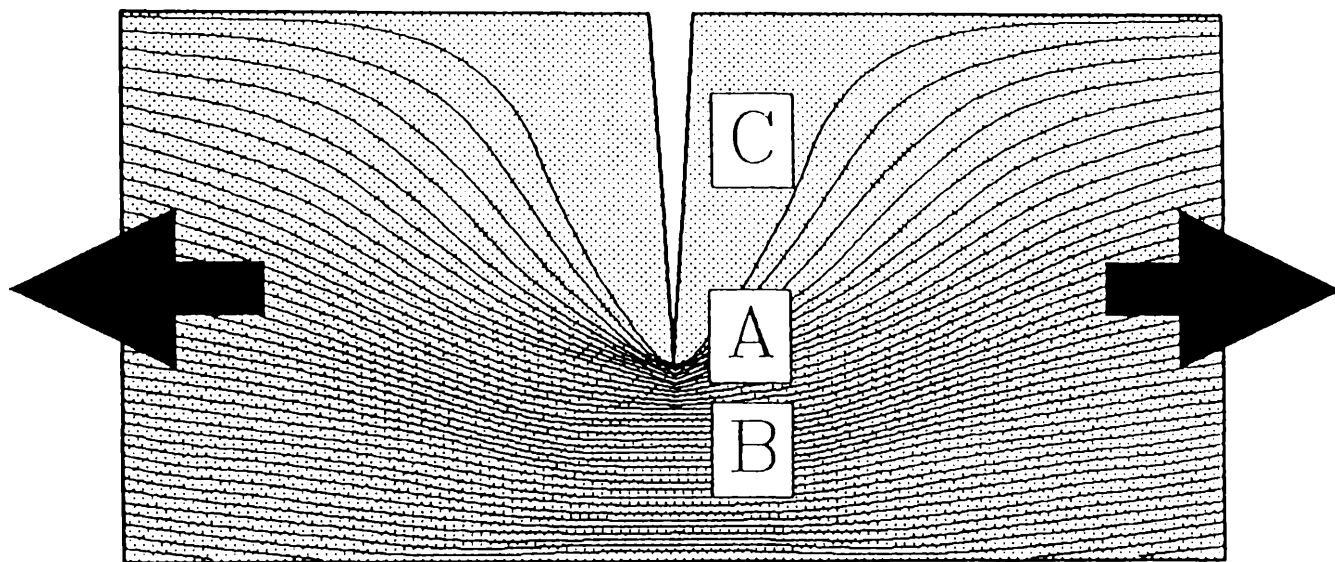


Figura 1.4. Las fisuras actúan como concentradores de tensiones dentro de los sólidos. Desde el punto de vista del material, en el punto A la concentración de tensiones es mayor que en el punto B. Mientras que las paredes de la fisura, C, están libres de tensiones<sup>11</sup>.

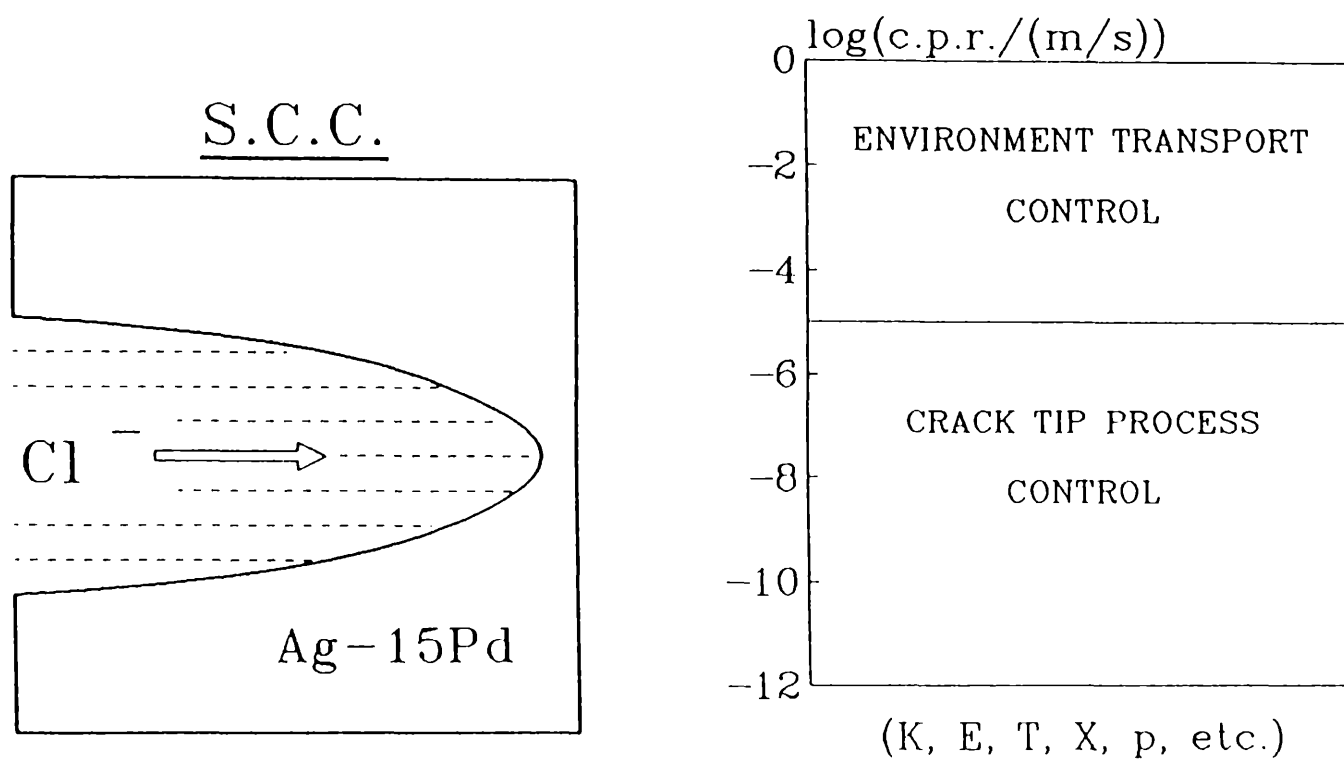


Figura 1.5 Ejemplo del proceso de corrosión bajo tensión cuando el paso controlante es la difusión de la especie reactiva a lo largo de la fisura. El ejemplo corresponde a Ag-15Pd en solución de NaCl<sup>12</sup>.



Por otro lado, no es condición necesaria para la ocurrencia del fenómeno, la presencia de altas concentraciones de las especies químicas agresivas, ya que se han encontrado sistemas en los que concentraciones tan bajas como partes por millón de especies activas, pueden producir el fenómeno.

Tabla 1.II . Ejemplos de algunas combinaciones medio/aleación en los cuales se encuentra corrosión bajo tensión<sup>13</sup>.

aleación	medio
<b>aluminio</b>	
Al-Zn	Aire
Al-Mg	NaCl + H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> , soluciones de NaCl; aire
Al-Mg	agua de mar
Al-Cu-Mg	agua de mar
Al-Mg-Zn	agua de mar
Al-Zn-Cu	NaCl, soluciones de NaCl + H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>
Al-Zn-Mg-Mn	agua de mar
Al-Zn-Mg-Cu-Mn	agua de mar
Al-Cu-Mg-Mn	soluciones de NaCl + H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>
Al-Cu	NaCl, NaCl + NaHCO <sub>3</sub> , KCl, MgCl <sub>2</sub> , NaCl, NaCl + NaHCO <sub>3</sub> , KCl, MgCl <sub>2</sub>
Al-Mg	soluciones de CaCl <sub>2</sub> , NH <sub>4</sub> Cl, CoCl <sub>2</sub>
<b>Magnesio</b>	
Mg-Al	soluciones HNO <sub>3</sub> , NaOH, de HF
Mg-Al	agua destilada
Mg-Al-Zn-Mn	soluciones de NaCl + H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>
Mg-Al-Zn-Mn	soluciones de NaCl + K <sub>2</sub> CrO <sub>4</sub> , atmós de costa
Mg-Al-Zn-Mn	aire húmedo + SO <sub>2</sub> + CO <sub>2</sub>
Mg	soluciones de KHF <sub>2</sub>
<b>Cobre</b>	
Cu-Zn	vapores y soluciones de NH <sub>3</sub>
Cu-Zn-Sn	vapores y soluciones de NH <sub>3</sub>
Cu-Zn-Pb	vapores y soluciones de NH <sub>3</sub>
Cu-Sn-P	NH <sub>4</sub> OH
Cu-Zn	aminas
Cu-Zn-Ni	vapores y soluciones de NH <sub>3</sub>
Cu-Sn	vapores y soluciones de NH <sub>3</sub>
Cu-Sn-P	aire
Cu-As	aire
Cu-Pb, -As, -Sb,	atmósfera húmeda de NH <sub>3</sub>
-Ni, -Al, -Si, -Zn,	atmósfera húmeda de NH <sub>3</sub>

Cu-Si-Mn	atmósfera húmeda de $\text{NH}_3$
Cu-Zn-Si	vapor de agua
Cu-Zn-Sn-Mn	agua
Cu-Au	soluciones de $\text{NH}_4\text{OH}$ , $\text{FeCl}_3$ , $\text{HNO}_3$
Cu-Zn	$\text{SO}_2$ húmedo, soluciones de $\text{Cu}(\text{NO}_2)_2$
Cu-Zn-Mn	$\text{SO}_2$ húmedo, soluciones de $\text{Cu}(\text{NO}_2)_2$
Cu-Mn	$\text{SO}_2$ húmedo, soluciones de $\text{Cu}(\text{NO}_2)_2$ , $\text{H}_2\text{SO}_4$ , $\text{HCl}$ , $\text{HNO}_3$ .
Cu-Zn con menores cantidades de Al, As, Be, B, Cd, Co, Au, Pb, Mn, Ni, Pd, Ag, Sr, Tl, Sn, Sb, Ba, Bi, Ca, Ce, Cr, Fe, Mg, P, Si, Te, Ti, Zr, Li, Nb, Mo, K, Se, Na, S, Ta.	atmósfera húmeda de amoníaco
Cu-Ni-Si	atmósfera húmeda de amoníaco
Cu-Al-Fe	vapor
Cu-Be	atmósfera húmeda de amoníaco
<b>hierro</b>	
mild steel	(a) $\text{NaOH} + \text{NaSiO}_3$ (b) $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ , soluciones de $\text{NH}_4\text{NO}_3$ y $\text{NaNO}_3$ (c) $\text{HCN} + \text{SnCl}_2 + \text{AsCl}_2 + \text{CHCl}_3$ (d) soluciones de $\text{NaPO}_4$ (e) soluciones de $\text{NaOH}$ puro (f) $\text{NH}_3 + \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{S} + \text{HCN}$ (g) $\text{NaOH}$ , sol. de $\text{KOH}$ , sol de monoetanolaminas + $\text{H}_2\text{S} + \text{CO}_2$ , soluciones de $\text{Fe}(\text{AlO}_2)_3 + \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{CaO}$ (h) $\text{HNO}_3 + \text{H}_2\text{SO}_4$ (i) soluciones de $\text{MgCl}_2 + \text{NaF}$ (j) $\text{NH}_3$ líquido anhidro (k) medio de $\text{H}_2\text{S}$ (l) soluciones de $\text{FeCl}_3$
Fe-Cr-C	(a) soluciones de $\text{NH}_4\text{Cl}$ , $\text{MgCl}_2$ , $(\text{NH}_4)_2\text{H}_2\text{PO}_4$ , sol. de $\text{Na}_2\text{HPO}_4$ (b) soluciones de $\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{NaCl}$ (c) soluciones de $\text{NaCl} + \text{H}_2\text{O}_2$ , agua de mar (d) soluciones de $\text{H}_2\text{S}$
Fe, Ni, C	(a) $\text{HCl} + \text{H}_2\text{SO}_4$ , vapor (b) soluciones de $\text{H}_2\text{S}$
Fe-Cr-Ni-C	(a) soluciones de $\text{NaCl} + \text{H}_2\text{O}_2$ , agua de mar (b) soluciones de $\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{CuSO}_4$ (c) soluciones de $\text{MgCl}_2$ , $\text{CoCl}_2$ , $\text{NaCl}$ , $\text{BaCl}_2$ (d) $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{Cl} + \text{agua}$ (e) soluciones de $\text{LiCl}$ , $\text{ZnCl}_2$ , $\text{CaCl}_2$ , $\text{NH}_4\text{Cl}$ (f) soluciones de $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ (g) soluciones de $\text{NaCl}$ , $\text{NaF}$ , $\text{NaBr}$ , $\text{NaI}$ , $\text{NaH}_2\text{PO}_4$ , $\text{Na}_3\text{PO}_4$ , $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , $\text{NaNO}_3$ , $\text{Na}_2\text{SO}_3$ , $\text{NaClO}_3$ , $\text{NaC}_2\text{H}_3\text{O}_2$ (h) vapor + cloruros

- (i) soluciones de H<sub>2</sub>S
- (j) soluciones de NaCl + NH<sub>4</sub>NO<sub>2</sub>, soluciones de NaCl + NaNO<sub>2</sub>
- (k) ácidos politiónicos

***níquel***

Ni	soluciones de NaOH, KOH, NaOH fundido
Ni-Cr-Fe	soluciones de NaOH + sulfuro, vapor
Ni-Cu	NaOH fundido, soluciones de H <sub>2</sub> SiF <sub>6</sub> , ác. crómico, vapor, aceites sulfonados.
Ni-Cu-Al	vapor de ácido HF
Ni-Cu	vapor de ácido HF
Ni-Al	vapor de ácido HF
Ni-Cr-Fe	vapor de ácido HF
Ni-Cr-Fe-Ti	vapor de ácido HF

***otras aleaciones***

Au-Cu-Ag	soluciones de FeCl <sub>2</sub>
Cu-Au	soluciones de HNO <sub>3</sub> + HCl, HNO <sub>3</sub> , FeCl <sub>3</sub> , NH <sub>4</sub> OH
Ag-Au	soluciones de HNO <sub>3</sub> + HCl, HNO <sub>3</sub> , FeCl <sub>3</sub>
Ag-Pt	soluciones de FeCl <sub>3</sub>
Pb	(a) Pb(OAc) <sub>2</sub> + HNO <sub>3</sub> (b) aire

***aleaciones de Ti***

	(a) NaCl sólido, temperaturas mayores que 290° (b) electrolitos, temperatura ambiente
Ti-6Al-4V	N <sub>2</sub> O <sub>2</sub> líquido
Zr	soluciones de FeCl <sub>3</sub>

Distintos valores de pH pueden generar cambios en los tiempos de fractura o en el tipo de morfología presente (figura 1.6).

## **Efecto de la composición de la aleación**

La presencia de elementos aleantes e impurezas en bajas concentraciones, aún en trazas, deben ser tenidos en cuenta.

Los metales de alta pureza, generalmente, son mucho menos susceptibles a este tipo de falla que los metales de grado comercial y aleaciones. Sin embargo existen excepciones<sup>14</sup>. Por ejemplo, cobre con un grado de pureza de 99,999% sufre corrosión bajo tensión en soluciones acuosas amoniacaes que

contienen el ion complejo  $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{++}$ , se pueden mencionar otros ejemplos de corrosión bajo tensión de metales puros, tal es el caso del Cu en atmósfera de CuCl o el de la Ag en atmósfera de  $\text{I}_2$  o AgI, citados por Bianchi y Galvele<sup>15</sup>.

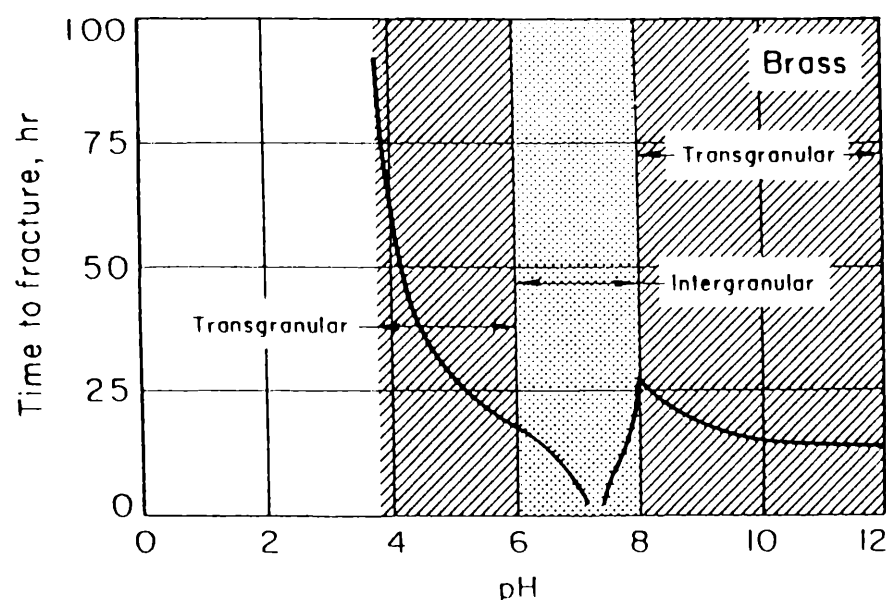


Figura 1.6. Efecto del pH sobre el tiempo de fractura y la morfología en fisuración por corrosión bajo tensión de  $\alpha$ -latones en solución amoniacal de sulfato de cobre a temperatura ambiente<sup>14</sup>.

El efecto de los elementos intersticiales sobre la susceptibilidad de los metales a la corrosión bajo tensión se ejemplifica a través del comportamiento de los aceros inoxidable austeníticos que contienen trazas de nitrógeno<sup>12</sup>, cuando son expuestos a soluciones de cloruro de magnesio a ebullición. Por debajo de 500 ppm de nitrógeno, no hay fisuración, por encima de 500 ppm, la fisuración ocurre a gran velocidad.

## Efecto de la estructura de la aleación

En general, cuanto menor es el tamaño de grano, mayor es la resistencia a la corrosión bajo tensión. Esto se cumple ya sea, cuando la fisuración es intergranular o cuando es transgranular. La figura 1.7 muestra el comportamiento de la aleación de cobre 268 ( $\alpha$ -latón, 66%) en medio amoniacal<sup>16</sup>.

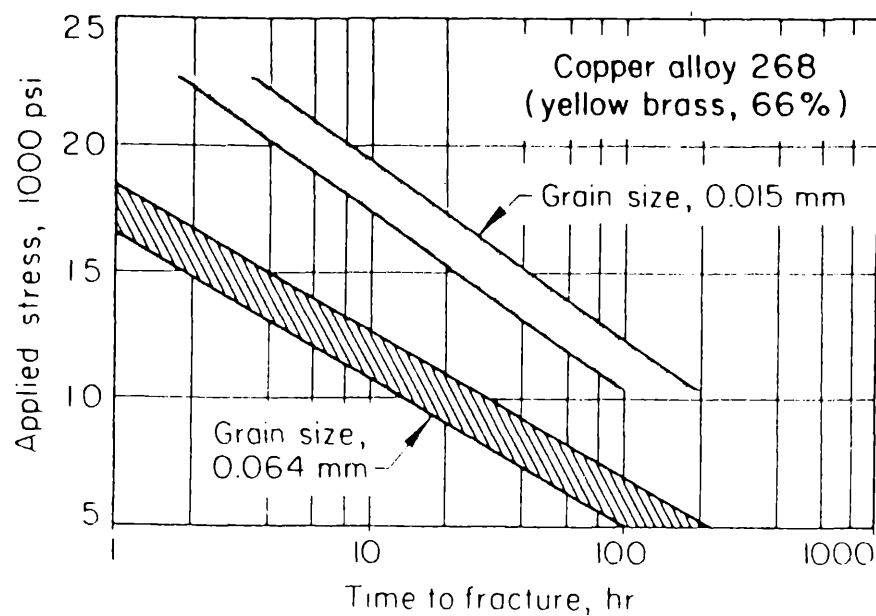


Figura 1.7. Efecto del tamaño de grano sobre el tiempo de fractura en  $\alpha$ -latones, 66%, traccionados en atmósfera amoniacal para diferentes valores de tensiones<sup>16</sup>.

Existen casos en los que las fisuras se propagan siguiendo determinados planos cristalográficos. La fisuración de las aleaciones de titanio ocurre en planos casi paralelos al plano basal. La resistencia a la corrosión bajo tensión alcanza un máximo si el plano basal es perpendicular al plano potencial de propagación<sup>14</sup>.

Los latones monofásicos no sufren el fenómeno en agua, mientras que los latones-dúplex, si fisuran en ese medio<sup>14</sup>.

La estructura cristalina también afecta la susceptibilidad a la corrosión bajo tensión. Por ejemplo, los aceros inoxidable ferríticos (bcc), son más resistentes a la corrosión bajo tensión en soluciones acuosas de cloruros, que los aceros inoxidable austeníticos (fcc)<sup>14</sup>.

## Efecto de las tensiones

Cuando la forma de los granos está muy distorsionada, tal como ocurre en las aleaciones comerciales de aluminio, la dirección de aplicación de las tensiones con respecto a la dirección del grano afecta la susceptibilidad a la corrosión bajo tensión. Una dirección de tracción transversal a los granos elongados es más perjudicial que una longitudinal. La primera lleva a la propagación de fisuras rectas, en tanto que la segunda sigue un camino más tortuoso y como consecuencia de ello más lento.

Se observa que el fenómeno de corrosión bajo tensión se presenta sólo por encima de determinados valores de tensiones, o dicho de otra forma, por debajo de un determinado umbral de tensiones no se presenta corrosión bajo tensión o se observan velocidades de propagación de fisuras extremadamente bajas.

La figura 1.8 muestra cómo la composición de la aleación afecta el umbral de tensiones necesario para alcanzar valores considerables de velocidad de propagación de fisuras<sup>6</sup>.

Cuando se estudia la fractura desde el punto de vista fractomecánico, se observa que para que una fisura se propague espontáneamente es condición necesaria superar un valor crítico del **factor de intensidad de tensiones**, el cual se identifica como  $K_{I,c}$ .

$$K_{I,c} = \sigma(a\pi)^{1/2}$$

Donde  $\sigma$ , es la tensión aplicada y  $a$ , la longitud de la fisura. Esta ecuación se refiere a la propagación de una fisura aguda en ausencia de un medio corrosivo.

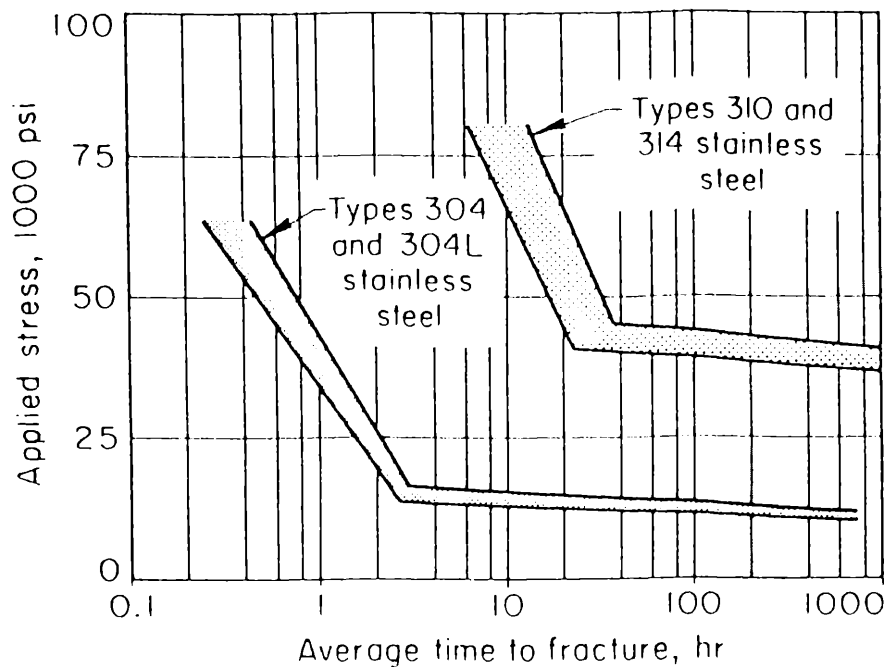


Figura 1.8. Efecto de la composición de la aleación sobre el umbral de tensiones. Comportamiento de aceros inoxidables 18-8 (tipos 304 y 304L) y aceros inoxidables tipos 310 y 314<sup>6</sup>.

Sin embargo en fisuración inducida por el medio, donde también se encuentran fisuras agudas, el factor de intensidad de tensiones necesario para provocar la propagación de las fisuras es menor que  $K_{I,c}$ , y no se observa, a esos valores de intensidad de tensiones, propagación de las fisuras en ausencia del medio.

Dicho de otra manera, si se tiene en cuenta el valor del factor de intensidad de tensiones, las fisuras propagarán espontáneamente, sólo cuando se supere el valor crítico de  $K$ ,  $K_{I,c}$ , como se observa en la figura 1.9. Si se

aplica un valor menor al crítico, como se indica por  $K_{I,ap}$ , en la misma figura, la fisura no propagará.

En presencia de un medio agresivo, en cambio, las fisuras propagan a un valor del factor de intensidad de tensiones menor a  $K_{I,C}$ , como se muestra en la misma figura. En estos casos, se define un valor menor que  $K_{I,C}$ , representado por  $K_{I,SCC}$ , por debajo del cual no es posible encontrar fisuración.

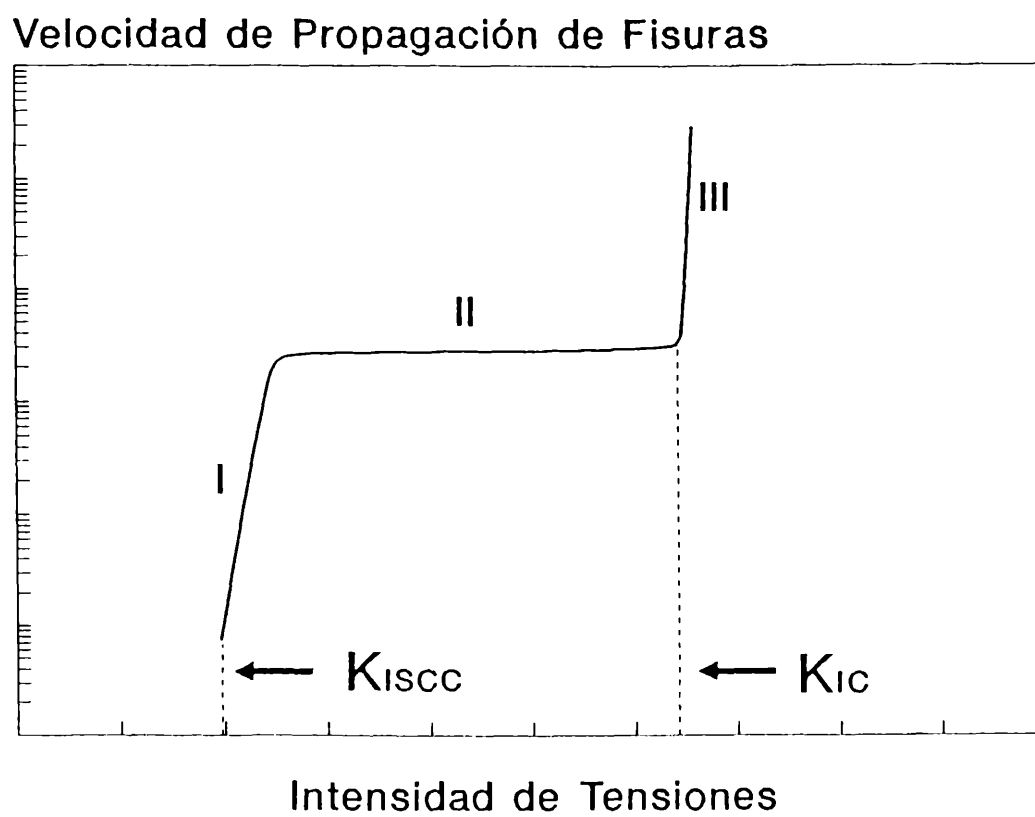


Figura 1.9. Velocidad de propagación de fisuras en función del factor de intensidad de tensiones.



En la figura 1.9 también puede observarse que existe una zona en la cual la velocidad de propagación de las fisuras se mantiene constante. Dicho valor de velocidad de propagación de fisuras, es característico de la combinación medio/aleación, y es el resultado de la existencia de un paso, de naturaleza aparentemente “no mecánica”, que controla el proceso, tal como el transporte de una especie activa hasta el fondo de la fisura.

## **Técnicas experimentales usadas en corrosión bajo tensión**

### **Ensayos a carga constante**

En estos ensayos, muestras de metal de diferentes formas, son expuestas al medio a ser analizado, mientras que se les aplica una carga constante. Los ensayos se llevan a cabo cargando las probetas con distintos niveles de tensiones, constantes a lo largo de todo el ensayo. Como resultado de los mismos, se puede obtener una relación entre los tiempos de fractura y las tensiones aplicadas. La carga se puede aplicar traccionando axialmente la probeta mediante una carga constante, flexionando las probetas a través de fuerzas laterales, usando anillos “C”, que se tensionan por compresión, o empleando probetas que se abren por medio de una cuña (figura 1.10).

El tiempo real para la inducción de una fisura es fuertemente dependiente de una amplia variedad de parámetros, tales como: acabado superficial, historia previa del material, valores de pH, etc. Si alguna imperfección, o picadura se presenta en el material, el tiempo de inducción se reducirá drásticamente.

Estos ensayos no permiten discriminar el tiempo de inducción del de propagación de la fisura por lo que no son de interés para el estudio de mecanismos.

## Ensayos con deformación impuesta

Este es un método versátil, debido a la amplia variedad de técnicas simples que se pueden usar para ensayar la mayoría de los metales en casi cualquier tipo de medio corrosivo (figura 1.11).

El estado de tensiones en un material sometido a este ensayo es mucho mas complejo que el existente en una probeta traccionada axialmente.

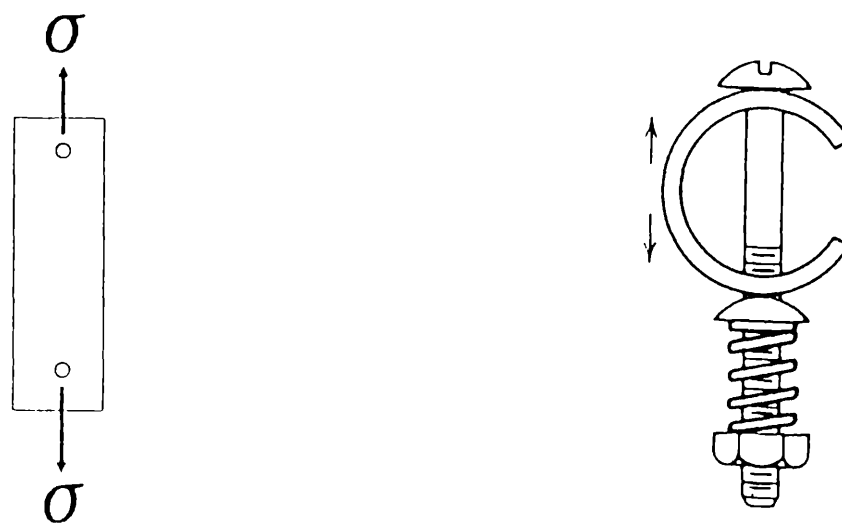


Figura 1.10. Distintos tipos de probetas empleadas para llevar a cabo ensayos a carga constante<sup>17</sup>.

En los ensayos de tracción, la tensión es uniforme a lo largo de la sección transversal, excepto en la esquinas de una sección rectangular. Cuando se ensayan probetas por la técnica de deformación impuesta, las tensiones de tracción alcanzan un máximo en la superficie convexa, decayendo monótonamente a cero y generando posteriormente un zona sometida a

compresión, con un valor máximo de tensión de compresión en la superficie cóncava.

Como las fisuras penetran en el material, se originan cambios en el estado de tensiones y deformaciones, que resultan diferentes que en los ensayos de tracción uniaxiales.

Con el objeto de controlar las tensiones aplicadas, la deformación se limita al ámbito elástico. La magnitud de la tensión aplicada se puede calcular a partir de la deformación medida y del módulo elástico.

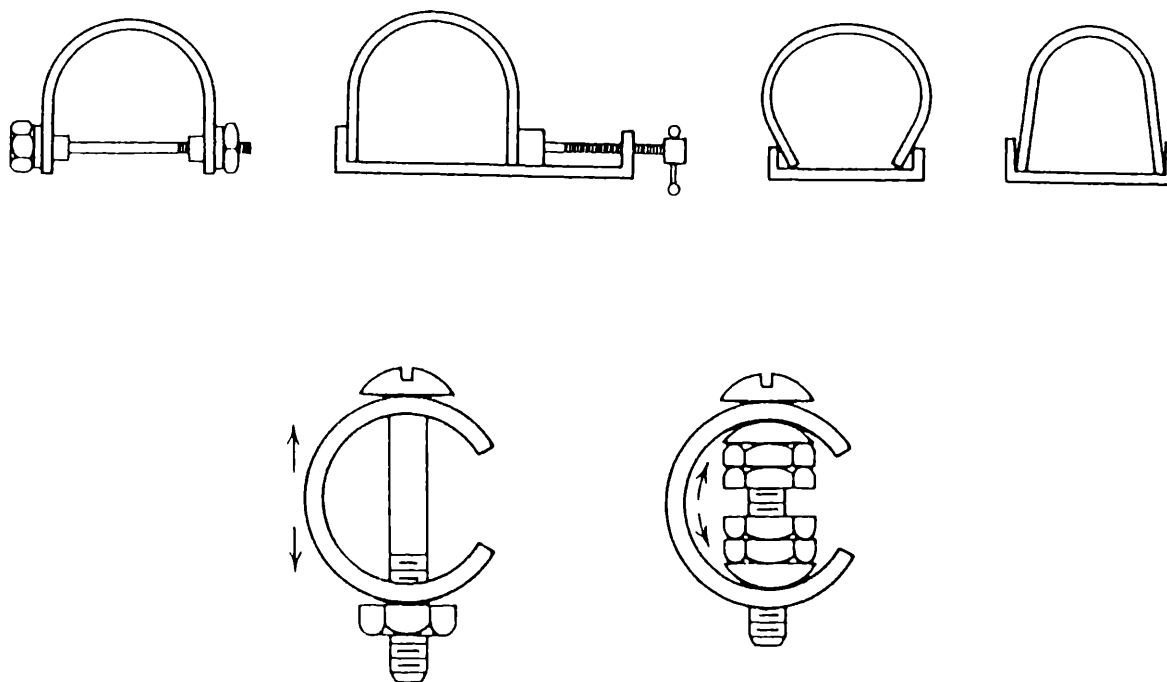


Figura 1.11. Típicos dispositivos empleados para llevar a cabo ensayos con deformación impuesta<sup>17</sup>.

Las objeciones a este tipo de ensayo son similares a las expresadas en el caso anterior.

## **Ensayos a velocidad de deformación constante**

En la década del 60, Parkins y colaboradores introdujeron la técnica de deformación a velocidad constante<sup>18</sup>. Por esta técnica las muestras son traccionadas, a velocidad de deformación constante (entre  $10^{-7} \text{ s}^{-1}$  y  $10^{-4} \text{ s}^{-1}$ ) en un dado medio corrosivo, bajo determinadas condiciones experimentales (pH, temperatura, potencial del electrodo, etc.). En estos ensayos el tiempo de inducción está usualmente ausente, ya que se considera que en sistemas susceptibles a la corrosión bajo tensión la propagación comienza tan pronto como se inicia la tracción (figura 1.12).

Una vez finalizado el ensayo, se mide la longitud de la fisura, observando la superficie de fractura o seccionando metalográficamente la muestra corroída. Luego se calcula la velocidad de propagación de fisuras haciendo el cociente entre la longitud de la fisura y el tiempo de duración del ensayo.

Muchos autores al aplicar esta técnica de ensayo, no miden la velocidad de propagación de fisuras, sino la reducción en la ductilidad del material. Para ello se compara la elongación, o la reducción en el área de fractura, en el medio corrosivo, con la medida en aire o en un medio inerte (por ejemplo aceite).

## **Ensayos a carga constante con probetas prefisuradas.**

Mediante las técnicas de fractomecánica es posible diseñar probetas prefisuradas que se pueden emplear en el estudio de la susceptibilidad a la corrosión bajo tensión<sup>19</sup> (figura 1.13).

De esta manera se puede correlacionar la velocidad de propagación de fisuras con el factor de intensidad de tensiones, pero desde el punto de vista del mecanismo, se presenta el problema de que no existe una clara correlación entre el factor de intensidad de tensiones,  $K$ , y la tensión en el fondo de las fisuras.

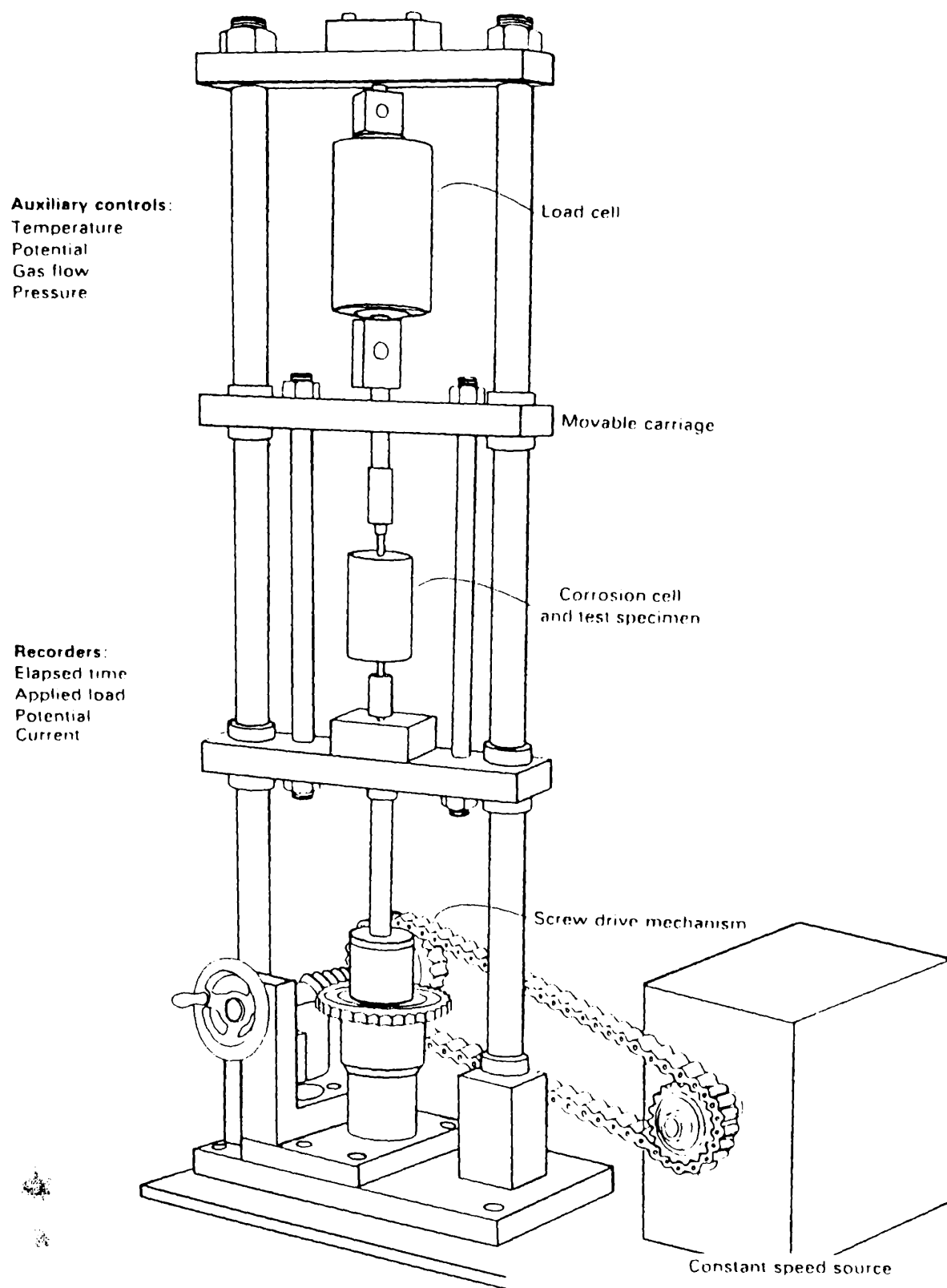


Figura 1.12. Típico dispositivo para llevar a cabo ensayos a velocidad de deformación constante<sup>20</sup>.

Precracked specimen configurations for stress-corrosion cracking

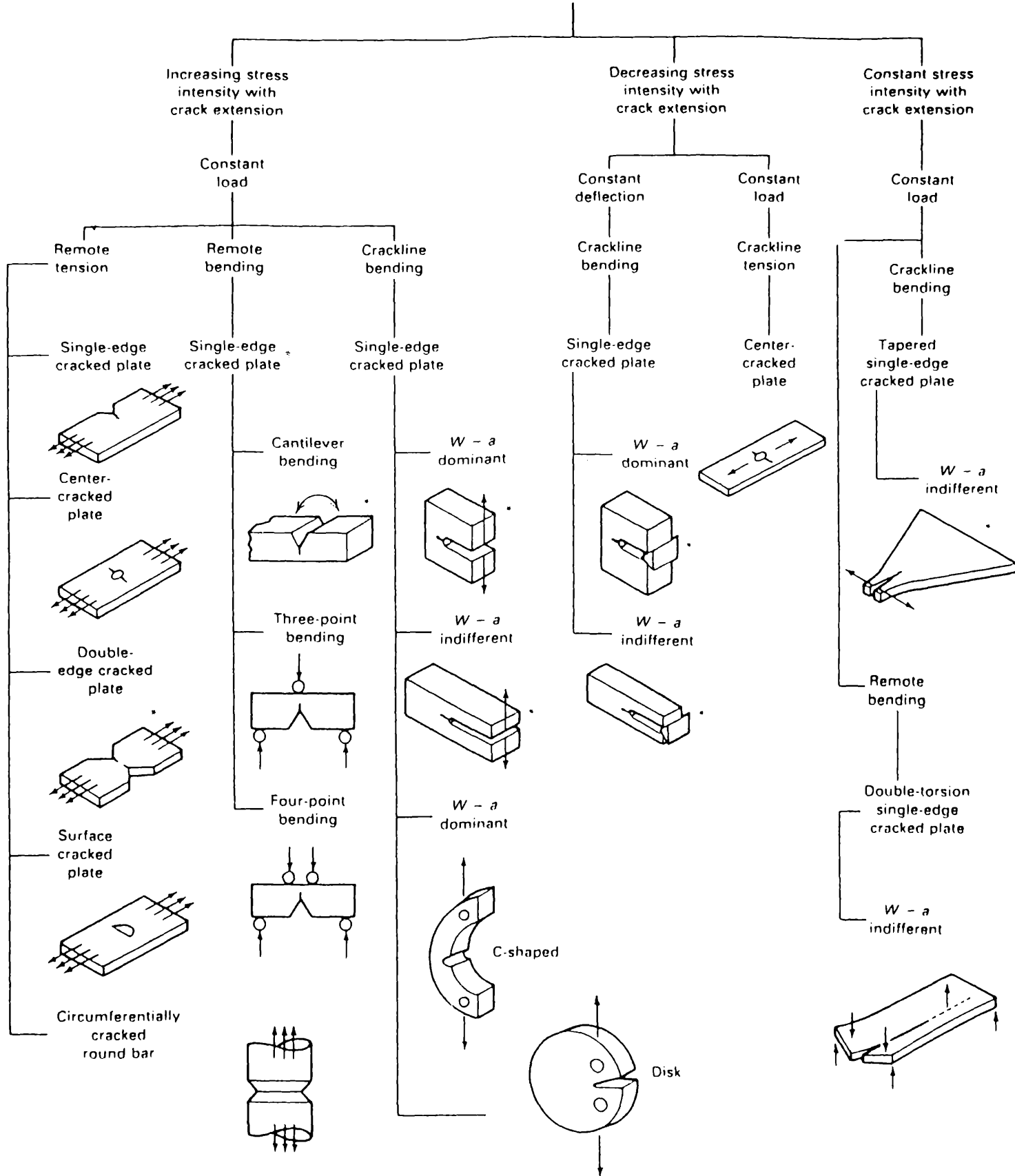


Figura 1.13. Probetas prefisuradas empleadas para el estudio de corrosión bajo tensión<sup>19</sup>.

## Antecedentes históricos de corrosión bajo tensión<sup>11,21,22</sup>

El **Season cracking** o corrosión bajo tensión de  $\alpha$ -latones fue reconocido como un problema ya a principios del siglo XX. Se lo estimaría primero en cartuchos de armas de guerra podían rápida y convenientemente ser recocidos a diversos estados en su fabricación. Sin embargo se observó que vainas de  $\alpha$ -latón (70%Cu-30%Zn) podrían sufrir corrosión bajo tensión durante su almacenamiento cerca de zonas cálidas y húmedas. Durante el Simposio de corrosión bajo tensión de 1944, se expuso que la causa de las fallas era la presencia de amoníaco, originado en la descomposición de materia orgánica, que actuaba sobre el material tensionado por trabajado en frío.

De la misma manera, la fragilización cáustica de aceros de bajo carbono, con contenidos de carbono menores que 0,2%, fue la causa de un gran número de fallas en recipientes de presión remachados. A finales del siglo pasado se registraron en Inglaterra 288 explosiones de calderas atribuidas a este fenómeno. En 1912 se determinó que la causa de la falla era la alta concentración de álcalis en zonas altamente tensionadas. En 1930 se resolvió el problema aplicando un adecuado tratamiento de agua y reemplazando las estructuras remachadas por estructuras soldadas, pero recién en 1967 Parkins y colaboradores pudieron repetir este fenómeno en laboratorio.

En 1886 se publica el segundo caso reconocido de corrosión bajo tensión. Aleaciones Ag-Au con contenidos de oro menores al 60% se fisuraban en soluciones de  $\text{FeCl}_3$  debido a tensiones residuales por trabajado en frío.

Durante 1930, científicos alemanes investigaron la susceptibilidad de aleaciones de magnesio a la corrosión bajo tensión.

Recién en el Simposio de 1944, la corrosión bajo tensión de aceros inoxidables austeníticos fue reconocida como un serio problema en la química, petroquímica e industrias relacionadas. Un estudio llevado a cabo por un Comité

de la NACE y ASTM informó acerca de 129 casos de corrosión bajo tensión en aceros inoxidable.

El primer caso de corrosión bajo tensión de aluminio fue publicado por Rosenhain and Archbutt en 1919. Con el desarrollo de aleaciones termotratables y de aleaciones livianas de alta resistencia mecánica, su aplicación se extendió rápidamente a la industria aeronáutica y espacial. Así, aparecen problemas de corrosión bajo tensión durante la construcción de dirigibles en Alemania.

El mismo problema reapareció recientemente en los cohetes Saturno del Programa Apolo y en los módulos de excursión lunar.

Cuando las aleaciones de titanio aparecen sobre el horizonte tecnológico, para 1950, como posibles rivales de los aceros inoxidable, su resistencia a la corrosión bajo tensión fue rápidamente investigada. La primera mención de que el titanio sufre corrosión bajo tensión fue publicada por G.C.Kieffer y W.W.Harple y citada por Beck.

Un clásico en la literatura de corrosión bajo tensión fue descrito por Johnson, y se refiere a la inesperada falla por corrosión bajo tensión de un recipiente a presión de aleación de titanio conteniendo tetróxido de nitrógeno. El caso fue detectado en enero de 1965, durante el desarrollo del Programa Apolo.

Otro caso notorio de corrosión bajo tensión, fue citado por Brown y se refiere al colapso del Silver Bridge sobre el río Ohio, en diciembre de 1967. Un accidente de similares proporciones fue el colapso del Berlín Congress Hall, en 1980, el cual se debió a la presencia de corrosión bajo tensión en la estructura de hormigón pretensado.

Con el desarrollo de nuevos materiales y su aplicación en diferentes medios, el número de sistemas capaces de sufrir corrosión bajo tensión creció considerablemente por lo que su enumeración resulta irrelevante.



## **Mecanismos de corrosión bajo tensión**

Para el desarrollo de modelos predictivos de corrosión bajo tensión es necesario establecer un mecanismo que logre explicar o describir el proceso por el cual ocurre el avance de una fisura, identificando los factores que afectan la magnitud del fenómeno, formalizando la descripción cualitativa del proceso en un desarrollo matemático y proponiendo los datos y condiciones relevantes para la aplicación adecuada del modelo.

Un análisis de la literatura, permite mencionar que desde 1919 se propusieron numerosos mecanismos que intentaron explicar el proceso de fragilización inducida por el medio.

Teniendo en cuenta lo que se postula acerca de cómo ocurre la propagación de las fisuras, dentro de los modelos vigentes al presente, se pueden identificar dos grandes grupos: los que postulan propagación continua de fisuras y los que postulan propagación discontinua de las mismas.

Actualmente, dentro de esos grupos se pueden mencionar los siguientes modelos:

propagación continua:

**(1) el mecanismo de disolución anódica.**

**(2) el mecanismo de movilidad superficial.**

propagación discontinua:

**(3) el mecanismo de clivaje.**

A continuación se hará una breve reseña de los fundamentos de ambos mecanismos.

### **Mecanismo de disolución anódica<sup>11</sup>**

Existen numerosas razones por las cuales numerosos investigadores postularon que el fenómeno de corrosión bajo tensión está gobernado por el proceso de disolución anódica en el fondo de la fisura. Por ejemplo, puede mencionarse el aumento de la velocidad de propagación de fisuras por polarización anódica y su decaimiento con la polarización catódica.

También se encontró en reiteradas ocasiones, que era necesario superar un potencial crítico para que se observara el fenómeno de corrosión bajo tensión a potencial constante.

Además, traccionando muestras de metal a potencial constante, en diversos medios corrosivos se encontró una buena correlación entre las densidades de corriente anódica medidas sobre el metal expuesto por tracción y las velocidades de propagación de fisuras.

El uso de un metal traccionado en forma continua, a potencial constante y a una velocidad de deformación intermedia ( $5 \times 10^{-3} \text{s}^{-1}$  -  $5 \times 10^{-2} \text{s}^{-1}$ ) para el estudio de corrosión bajo tensión fue incorporada por Hoar y West en 1958<sup>23</sup>. Estos autores suponían que el metal en tracción representaba el comportamiento del metal en el fondo de la fisura.

Usando esta técnica, Hoar y Scully<sup>24</sup> encontraron incrementos de corrientes cuando traccionaban aceros inoxidable a potencial constante en soluciones de  $\text{MgCl}_2$ . En otro trabajo Scully y Hoar<sup>25</sup> encontraron una correlación cuantitativa entre el incremento de corriente en aleaciones de Fe-Ni durante su tracción y su susceptibilidad a la corrosión bajo tensión.

Cuando una aleación era susceptible a la corrosión bajo tensión, se observaban altos incrementos de corriente durante su tracción; mientras que, en aquellas que no eran susceptibles, no se encontraban tales incrementos de corrientes. Esto llevó a pensar que esta técnica podría ser usada para analizar la susceptibilidad a la corrosión bajo tensión.

Hoar y Galvele<sup>26</sup> emplearon esta técnica para el estudio de la corrosión bajo tensión de aceros dulces en soluciones de nitrato a ebullición. Dichos autores encontraron una correlación cuantitativa entre las densidades de corriente que circulaban sobre la superficie del metal recientemente expuesto a la solución (debido a la ruptura de la película superficial) y aquellas necesarias para la propagación de las fisuras.

Esta técnica fue utilizada exclusivamente en sistemas en los cuales se asumía se presentaba un mecanismo que involucraba ruptura de película frágil y disolución anódica. No se tuvo en cuenta la naturaleza de la película, ésta sólo debía ser frágil y actuar como barrera para el proceso anódico. Además, se estableció explícitamente que ni la fragilización por hidrógeno, ni la fragilización por metal líquido estarían presentes.

El mecanismo postula que al traccionar un metal recubierto por una película, en un medio corrosivo, superficie de metal desnudo quedará expuesto al medio cuando se quiebre la película. Si la fisura se propaga debido a la disolución anódica del metal recientemente expuesto, su velocidad de propagación podrá calcularse usando la ley de Faraday. Luego la velocidad de propagación de fisuras ( $V_p$ ), en m/s, estará dada por:

$$V_p = \frac{i_b \cdot E}{100 \cdot F \cdot d} \quad [1.1]$$

Donde  $i_b$  es la densidad de corriente del metal expuesto en  $A/cm^2$ ,  $E$  el peso equivalente electroquímico de la aleación en  $g \cdot (mol/z)^{-1}$ ,  $F$  es la constante

de Faraday en  $C.(mol/ z )^{-1}$ , y  $d$  es la densidad de la aleación en  $g/cm^3$ . Por otro lado  $i_b$  se puede calcular a través de la siguiente ecuación:

$$i_y = (i_s \cdot A_s) + (i_b \cdot A_b) \quad [1.2]$$

donde  $i_y$  es la densidad de corriente que circula por la probeta para un dado porcentaje de deformación,  $i_s$  es la densidad de corriente que circula sobre el metal recubierto por la película, que se asume es igual al valor de densidad de corriente estacionaria medida antes de iniciar la tracción;  $A_s$  es la fracción de área recubierta por la película y  $A_b$  es la fracción de área del metal recientemente expuesto. Si las muestras empleadas son alambres de sección circular, la fracción de área de metal desnudo  $A_b$ , se calcula usando la ecuación desarrollada por Bubar y Vermilyea<sup>27</sup>:

$$A_b = 1 - \left( \frac{L_o}{L} \right)^{1/2} \quad [1.3]$$

El valor de  $A_s$  está dado por:

$$A_s = 1 - A_b \quad [1.4]$$

A través de los valores de  $i_b$  e  $i_s$  es posible calcular la relación geométrica de la fisura a través de la ecuación:

$$AR = \frac{i_b}{i_s} \quad [1.5]$$

donde cuanto mayor sea  $AR$ , más agudas serán las fisuras.

Estas ecuaciones sólo se empleaban para valores de deformación comprendidos entre el 10% al 30%. Para valores menores al 10%, se obtenía muy poca reproducibilidad ya que el sistema no alcanzaba el estado

estacionario, mientras que para una deformación mayor al 30% la película perdía adherencia.

La velocidad de deformación óptima para predecir velocidades de propagación de fisuras era seleccionada empíricamente ya que velocidades de deformación demasiado altas conducían a altos valores de densidades de corrientes para el metal desnudo y por lo tanto a valores de propagación de fisuras irrealísticamente altos. Tampoco debían ser demasiado bajos, ya que en esas condiciones podría desactivarse parte del material expuesto.

Cuando se tracciona un metal en la zona de pasividad, se observan incrementos de corriente debidos a rupturas mecánicas y deformación anódica del film pasivo, por lo tanto se podría obtener un valor de velocidad de propagación de fisuras, aún cuando no se presenta el fenómeno de corrosión bajo tensión en la zona de pasividad. Traccionando acero inoxidable AISI 304 en una solución de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , a temperatura ambiente y en la región de pasividad, con los valores de densidad de corriente medidos se calcularon velocidades de propagación de fisuras comprendidas entre  $1 \times 10^{-10}$  y  $3 \times 10^{-10}$  m/s. De esta manera estos valores fueron escogidos arbitrariamente como el límite inferior de velocidad de propagación de fisuras, o sea, por debajo de estos valores de velocidad de propagación se considera que no existe corrosión bajo tensión.

Otra regla utilizada para decidir si el sistema era susceptible o no a la corrosión bajo tensión se basaba en calcular la relación geométrica de la fisura,  $AR$ . Un sistema sufrirá corrosión bajo tensión si la relación de aspecto de la fisura resultaba ser mayor que 10.

Posteriormente se desarrolló una versión mas elaborada de este mecanismo que se denominó **Disolución de escalones de deslizamiento**, mecanismo que fue apoyado por numerosos autores: Staehle<sup>28</sup>, Parkins<sup>29</sup> y Ford y Andresen<sup>30</sup>.

En esta teoría se postula que el arribo de dislocaciones a la superficie del material produce escalones de deslizamiento y la ruptura de la película protectora, generando un transitorio de disolución local, que consume determinada cantidad de metal. La propagación de la fisura correspondería a una serie de estos eventos, como se muestra en la figura 1.14. De acuerdo a Staehle, teniendo en cuenta evidencias metalográficas, la profundidad del transiente en corrosión bajo tensión debería estar comprendido entre 5 y 100 nm. Galvele puntualizó que bajo estas condiciones es muy difícil alcanzar las relaciones geométricas de fisuras características de corrosión bajo tensión<sup>31</sup>.

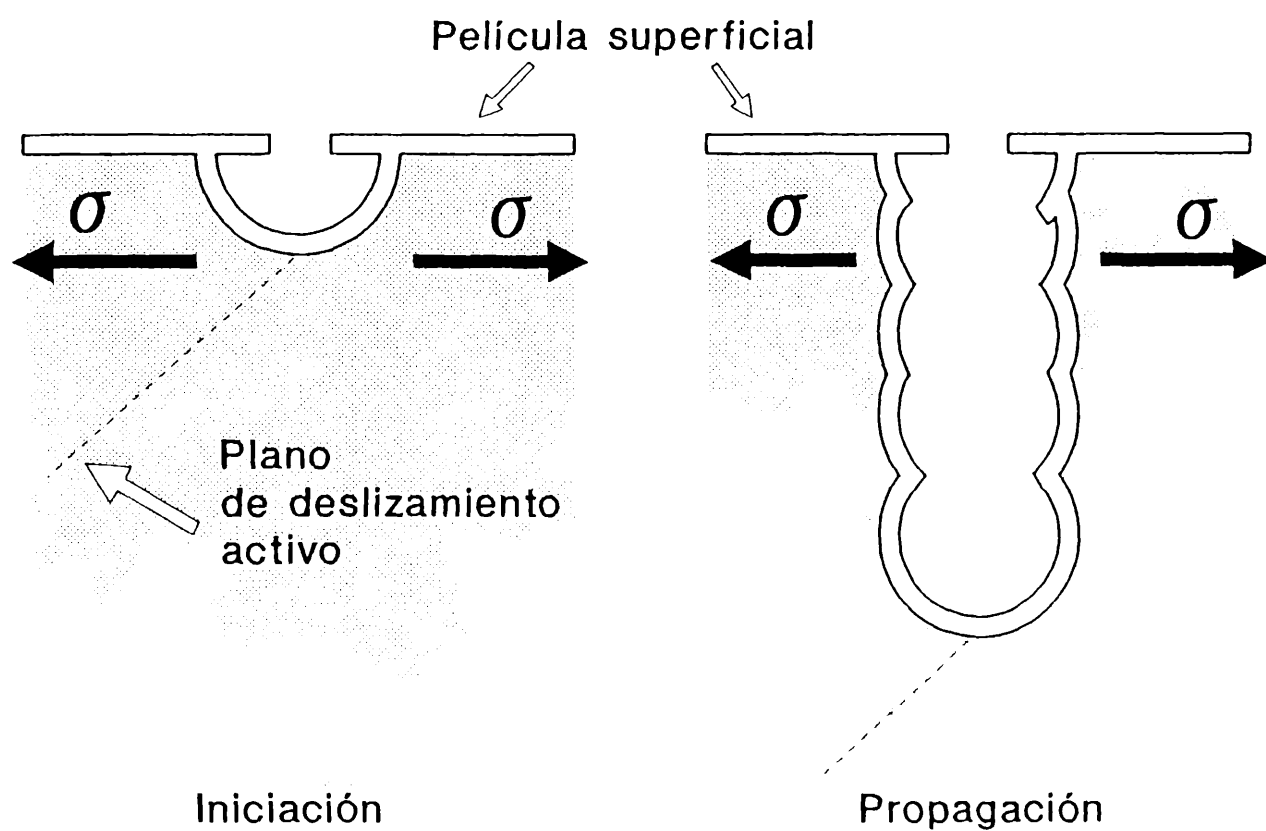


Figura 1.14. Representación esquemática de propagación de fisuras por sucesivos eventos de aparición de escalones de deslizamiento y disolución.

Según Staehle, para que se presente el fenómeno de corrosión bajo tensión será necesaria una velocidad de repasivación intermedia característica. Si la velocidad de repasivación es alta la disolución será insuficiente y no ocurrirá propagación de fisuras. Si la velocidad de repasivación es lenta la superficie se disolverá en forma generalizada. Por lo expuesto, se concluye que se requeriría una velocidad de repasivación intermedia para que la fisuración tenga lugar. Sin embargo, Carranza y Galvele<sup>32,33</sup> mostraron que no existe una velocidad de repasivación característica para que ocurra corrosión bajo tensión. Ellos encontraron altas velocidades de repasivación en sistemas pasivos, en los cuales no se encuentra corrosión bajo tensión, y bajas velocidades de repasivación, que podrían generar indistintamente corrosión bajo tensión o picado. Finalmente, se concluye que una velocidad de repasivación intermedia es una condición necesaria pero no suficiente para la ocurrencia de corrosión bajo tensión. Más que a la magnitud de la corrosión involucrada, la presencia del fenómeno se debería a la naturaleza de la película formada. Carranza y Galvele concluyeron que películas generadas por difusión iónica serían perjudiciales, mientras que las películas formadas por un proceso de migración de iones en campos altos serían protectoras. Las primeras, actuarían como fuente de vacancias para la superficie del metal traccionado, mientras que las segundas dificultarían tal proceso.

Usando una aproximación empírica, Ford extendió el mecanismo de disolución anódica a aceros inoxidable y a aceros de bajo carbono en agua a 288°C. La aproximación está basada en la suposición de que en el metal traccionado, el óxido presente se fisura tan pronto como la muestra es traccionada. No existe evidencia experimental que avale dicha suposición. Teniendo en cuenta la fragilidad del óxido esta suposición parece correcta, pero el óxido formado en el interior de la fisura tiene un volumen específico mayor que el metal del cual proviene, lo cual llevaría a pensar que el mismo estaría sometido a esfuerzos de compresión.

Dentro de las objeciones planteadas a este mecanismo se debe mencionar la elección arbitraria del ámbito de velocidades de deformación en el cual deben llevarse a cabo los ensayos de predicción. Esto incluye además la elección de la velocidad de propagación mínima que se utiliza como criterio para decidir si un sistema sufrirá o no el fenómeno. Han sido observadas velocidades de propagación de fisuras menores que  $2 \times 10^{-11}$  m/s para acero en agua a alta temperatura y velocidades de fisuración de  $1 \times 10^{-12}$  m/s para aceros en hormigón pretensado.

Otra objeción se relaciona con la morfología de las fisuras, la relación entre la longitud y el ancho de las fisuras debe ser mayor que 100, mientras que el modelo de disolución anódica conduce a valores cercanos a uno.

Por su parte Doig y Flewitt acotaron que el uso de fractografías en el estudio del proceso no concuerda con lo propuesto, ya que en los materiales dúctiles, en los cuales este mecanismo es propuesto, no existen evidencias fractográficas ni de disolución anódica, ni de escalones de deslizamiento.

Otra crítica está basada en las densidades de corriente involucradas durante el avance de las fisuras. Para las velocidades de propagación del orden de  $10^{-7}$  m/s, se deberían tener corrientes del orden de los A/cm<sup>2</sup> en el fondo de las fisuras. A estos valores de densidades de corriente, se superaría el límite de solubilidad de cualquier compuesto que se forme entre los productos de corrosión y los componentes de la solución, con lo que la fisura quedaría obstruida.

A esto debe sumársele la falta de especificidad del mecanismo ya que Speidel, encontró que los cambios observados en la curva de velocidad de fisuración en función del factor de intensidad de tensiones, debidos a diferentes tratamientos térmicos, eran similares en medios de naturaleza muy dispar.



## Mecanismo discontinuo de clivaje

Las altas velocidades de propagación de las fisuras, comparadas con la máxima velocidad de disolución del metal desnudo y la naturaleza aparentemente discontinua del proceso de avance de las fisuras, sugerida por pulsos de emisión acústica y su correlación con ruido electroquímico, y las distintivas marcas de arresto sobre la superficie de fractura son difíciles de explicar haciendo uso del mecanismo de disolución anódica; por lo que se postuló un mecanismo basado en la combinación de un proceso electroquímico con uno puramente mecánico<sup>34</sup>.

El modelo general fue propuesto por Sieradzki y Newman<sup>35</sup>, está basado en cálculos atomísticos, los cuales son similares en su concepción cualitativa al modelo anteriormente propuesto por Edeleanu y Forty<sup>36</sup>.

La idea fundamental del modelo se basa en suponer que las fisuras originadas en una delgada película frágil, generada por reacción anódica entre el material y el medio, propagarían por clivaje, penetrando en el sustrato dúctil algunos micrones.

Un factor clave en este modelo, además del espesor de la película, sería su parámetro de red. Se puede esperar fisuración por clivaje si el parámetro de red de la película es menor que el del sustrato. Pero si ocurre lo contrario, la emisión de dislocaciones en la interfase película-sustrato redondeará la punta de la fisura provocando su arresto. Luego, la magnitud del avance de la fisura, será función de la velocidad de emisión de dislocaciones desde la punta de la fisura y de la velocidad de las dislocaciones. Siendo mayor para sustratos menos dúctiles.

Las películas frágiles a las que hace referencia el modelo pueden ser una película dealeada, películas porosas u óxidos para el caso de metales puros. Si se relaciona este mecanismo con el fenómeno de dealeado, la composición de la

aleación se presenta como un factor importante en el proceso de fisuración a través de los conceptos derivados de la teoría de percolación.

Así, se llevaron a cabo ensayos que correlacionan carga anódica y profundidad de dealeado durante el raspado de muestras de Cu-Zn y Cu-Al en soluciones de  $\text{NH}_3$  (15M) +  $\text{Cu}^+$  (0.05M) con el umbral de percolación y con el inicio del fenómeno de corrosión bajo tensión. El concepto de umbral de percolación está relacionado con la conexión de una fase, o átomos. Se refiere a la concentración crítica a la cual se presenta un camino de conexión continuo a través del sistema.

Pugh observó que la simple ocurrencia de dealeado no es condición suficiente para la fisuración, ya que por ejemplo, es difícil observar corrosión bajo tensión de latones en soluciones acuosas de cloruros, aún cuando en ellos se presenta una rápida disolución selectiva. La velocidad de dealeado podría ser un factor crítico, teniendo en cuenta que podría modificar la estructura porosa. Se ha intentado demostrar experimentalmente que las fisuras desarrolladas en una capa porosa pueden propagar dentro de un sustrato dúctil como una fisura frágil, identificando cuales son los factores que pueden afectar la escala de la porosidad, y relacionando el fenómeno de corrosión bajo tensión con la composición usando la teoría de la percolación.

Actualmente, el modelo de clivaje inducido por película, focalizó su atención sobre el rol de la capa dealeada. Sieradzki<sup>37</sup> y col. publicaron correlaciones entre velocidades de propagación de fisuras y velocidades de dealeado y en particular con rápidos cambios asociados con la fracción atómica crítica de Zn o Al en aleaciones de Cu-Zn y Cu-Al respectivamente (figura 1.15).

El límite de partición resultó estar ligeramente por debajo del umbral de percolación lo cual fue atribuido a la diferente capacidad del elemento más reactivo a disolverse a partir de sitios altamente coordinados.

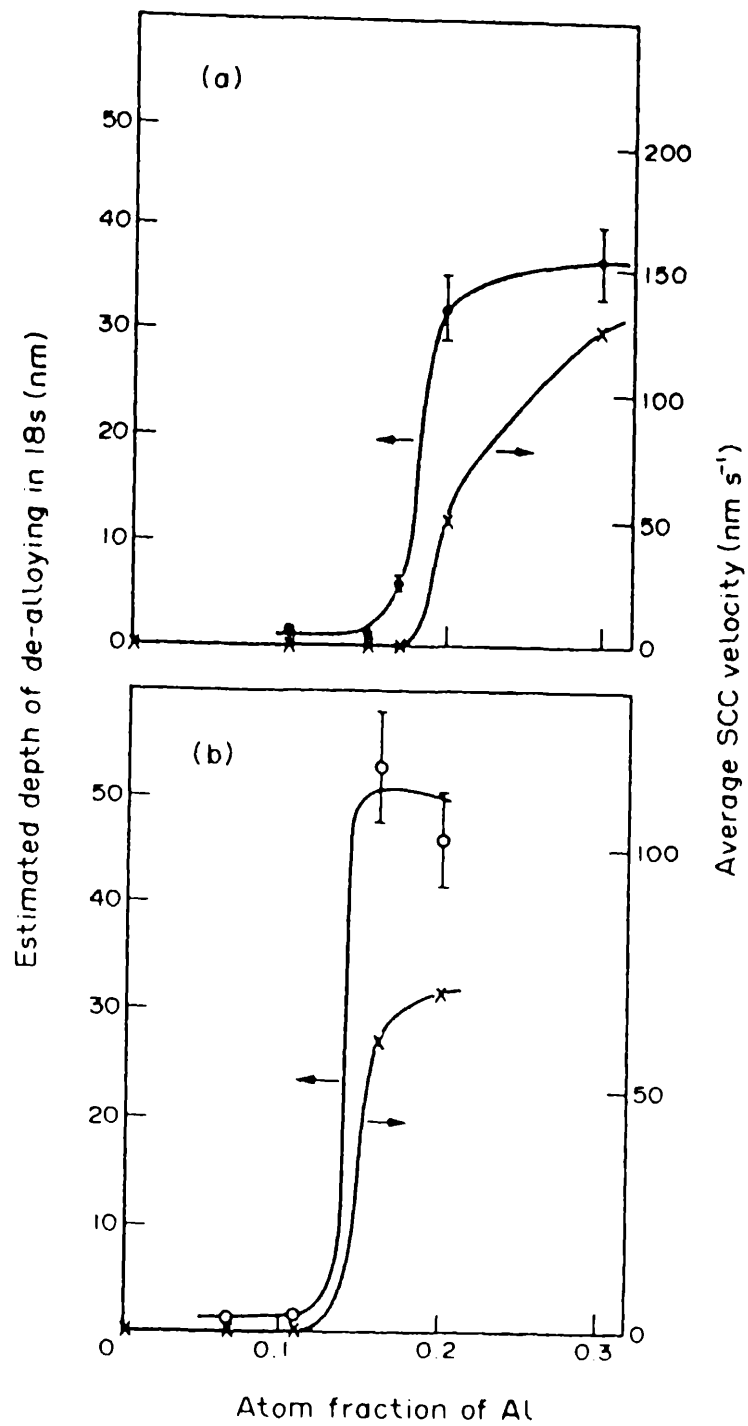


Figura 1.15. Dependencia encontrada por Sieradzki y col. entre la velocidad de dealeado y la velocidad promedio de propagación de fisuras (usando la fisura más larga) en a) Concentración de Zn en aleación de Cu-Zn, b) Concentración de Al en aleación de Cu-Al.

El dealeado es frecuentemente asociado a un potencial crítico. Por debajo de ese potencial crítico, la disolución de la especie activa produce un enriquecimiento de la capa superficial en el componente noble, lo cual, posteriormente dificulta la disolución. Por encima del potencial crítico se desarrolla una fuerte rugosidad superficial, con una fina red porosa enriquecida en el metal noble. Además se tiene en cuenta la movilidad superficial del componente mas noble, cuyo rol en el control de la velocidad de dealeado sería importante. Lichter<sup>38</sup> y col. concluyeron que es incorrecto relacionar el potencial crítico de dealeado con corrosión bajo tensión. Ellos encontraron significativo dealeado y fisuración en electrodos que se rasparon a potenciales inferiores al potencial crítico.

Se publicaron varios modelos cuantitativos que permiten el cálculo de la velocidad de propagación de fisuras basados en el mecanismo de fisuración por clivaje. Así, Parkins<sup>39</sup> sugirió que ésta podía calcularse por medio de la siguiente ecuación:

$$V_p = \frac{j+T}{\varepsilon_c / \varepsilon} \quad [1.6]$$

donde  $T$  es el espesor de la película,  $j$  la longitud del salto. El intervalo de tiempo necesario para la repetición del proceso de crecimiento de la película y el salto de la fisura, es considerado como el necesario para alcanzar una deformación crítica,  $\varepsilon_c$ , y por lo tanto igual a  $\varepsilon_c / \varepsilon$ , siendo  $\varepsilon$  la velocidad de deformación.

En contraste, Cole y col.<sup>40</sup> consideraron que la velocidad de crecimiento de la fisura estaba dada por:

$$V_p = \frac{Q_r \cdot A}{\tau \cdot z \cdot F \cdot \rho} \quad [1.7]$$

donde  $\tau$  es el intervalo de tiempo entre eventos de clivaje, al que calculan empleando la distancia entre marcas de arresto y velocidad de propagación,  $Q_\tau$  es la densidad de carga anódica que circula durante los primeros  $\tau$  segundos posteriores a un procedimiento de raspado,  $A$  es el peso atómico medio de la aleación,  $z$  es el número de electrones transferidos por cada átomo que se oxida y  $\rho$  es la densidad de la aleación. La falta de consideración del efecto de la velocidad de deformación, podría deberse al hecho que el modelo de clivaje inducido por una película pone más énfasis sobre el espesor crítico de la película que sobre el incremento de la deformación, ya que la película es considerada inherentemente frágil.

De medidas de velocidades de propagación de fisuras en latones expuestos a  $\text{NaNO}_2$ , Parkins<sup>39</sup> observó que existe una dependencia con la velocidad de deformación, lo cual es interpretado únicamente a través de la deformación crítica que se debe alcanzar para iniciar la fisuración en la película dealeada, pero dicho punto de vista requiere clarificación experimental.

Otro punto que debe ser aclarado es cómo los factores mecánicos y las características del material actúan sobre el paso de clivaje.

Otra limitación encontrada es la falta de capacidad predictiva de la magnitud de cada paso, el cual sólo es estimado por medio de medidas experimentales, a menos que se pueda demostrar que existe un alto grado de consistencia en el tamaño del salto dentro de un marco particular de condiciones.

Este modelo postula que el fenómeno de corrosión bajo tensión ocurrirá cuando el metal esté expuesto a un medio que genere disolución selectiva, sin embargo, existen numerosos sistemas que sufren dealeado, pero no fisuración.

Además, se encuentran diferentes velocidades de propagación para un mismo material, en diferentes medios corrosivos, lo cual queda aún sin resolver aplicando este modelo.

Maier y col.<sup>31,41</sup> estudiaron la susceptibilidad a la corrosión bajo tensión de aleaciones Ag-Au, con contenidos de oro entre 2,2 a 60 %a. Los medios analizados incluyeron soluciones acuosas de KCl, KI, KBr, Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> y HClO<sub>4</sub>. Las velocidades de propagación medidas para Ag-2,2Au fueron tan altas como las de Ag-40Au. A través de mediciones en soluciones de HClO<sub>4</sub>, Maier y colaboradores calcularon la velocidad de crecimiento de las capas atómicas de oro sobre la aleación. De acuerdo al mecanismo de clivaje, debería existir una relación lineal entre la velocidad de propagación de fisuras y la velocidad de formación de la capa dealeada. Sin embargo, tal relación no se encontró.

### **Mecanismo basado en la movilidad superficial<sup>42</sup>**

Por todo lo expuesto hasta ahora, se concluye que estos mecanismos no logran explicar satisfactoriamente el fenómeno de corrosión bajo tensión y que además no permiten predecir nuevos casos de corrosión bajo tensión. Por este motivo, en la década del 80 se postuló un nuevo mecanismo: **el mecanismo de movilidad superficial**, el cual pertenece al grupo de los modelos de propagación continua de fisuras.

La idea fundamental del mecanismo surgió principalmente de publicaciones de Rhead y col.<sup>43-45</sup> Ellos publicaron que la autodifusión superficial de los metales podría cambiar drásticamente por la presencia de contaminantes. Estos autores encontraron que la presencia de determinados contaminantes provocan un fuerte incremento (en varios órdenes de magnitud) del coeficiente de autodifusión superficial de los metales. Estas observaciones, sumadas al hecho que aquellos contaminantes eran frecuentemente responsables de la presencia de corrosión bajo tensión y de fragilización por metal líquido de los mismos metales, respaldaron fuertemente la idea de que la acción del medio en

corrosión bajo tensión consiste en cambiar el coeficiente de autodifusión superficial del metal.

El mecanismo de corrosión bajo tensión basado en movilidad superficial, sugerido por Galvele, está basado en los siguientes postulados (figura 1.16):

**Primer postulado:** *El medio afecta al metal cambiando su autodifusión superficial.* Este postulado está basado en el hecho de que aquellos medios responsables del incremento del coeficiente de autodifusión superficial, también son responsables del fenómeno de corrosión bajo tensión.

**Segundo postulado:** *La corrosión bajo tensión ocurre a temperaturas menores que  $0,5 T_f$ , siendo  $T_f$  la temperatura absoluta de fusión del metal o la aleación.* Por debajo de esta temperatura se puede ignorar la difusión en volumen en el interior del metal o la aleación.

**Tercer postulado:** *En corrosión bajo tensión sólo se tienen en cuenta las tensiones elásticas.* Sobre las superficies de fractura se observa escasa deformación plástica. Además el cociente entre la longitud y el ancho de las fisuras alcanza valores elevados, lo cual indica que la deformación plástica es mínima.

**Cuarto postulado:** *La propagación del ataque ocurre por captura de vacancias en el fondo de las fisuras.* La captura de una vacancia en el fondo de la fisura, hace que ésta propague en un espaciado atómico, y a la vez conduce a la relajación parcial de la red cristalina tensionada. La captura de una vacancia, debida a la presencia de una red cristalina tensionada en el fondo de la fisura, es el paso elemental en el proceso de corrosión bajo tensión.

Basándose en los postulados anteriormente mencionados se puede desarrollar una ecuación para calcular la velocidad de propagación de fisuras.

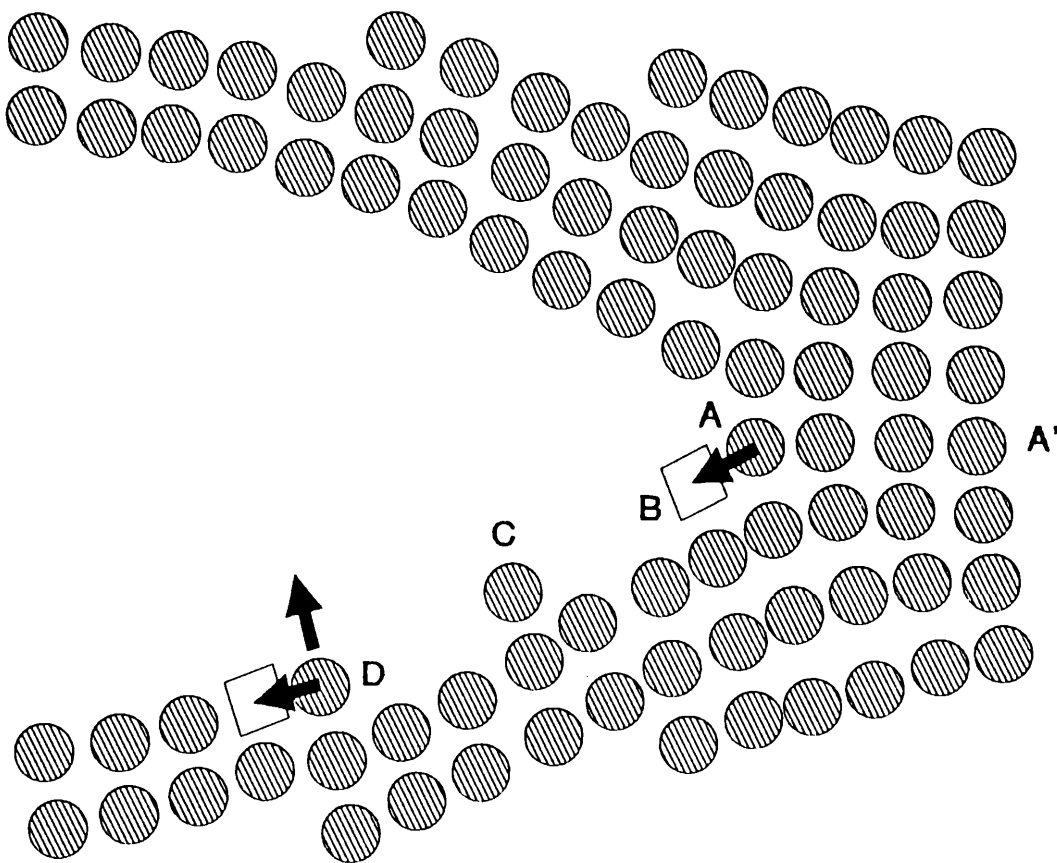


Figura 1.16. Representación esquemática de la propagación de fisuras de acuerdo al modelo de movilidad superficial. La captura de una vacancia en el fondo de la fisura debido a la existencia de una red cristalina tensionada es el paso elemental de la propagación de la fisura. Cada vez que se produzca la transición A-B, donde B representa una vacancia, la fisura avanzará un espaciado atómico. El átomo C se mueve hasta alcanzar un sitio kin (paso D).



Como se mencionó anteriormente, existe una alta concentración de tensiones en el fondo de las fisuras. Una tensión de tracción reduce la energía de formación de las vacancias en una cantidad igual a  $\Delta F^o - \sigma \cdot a^3$ , donde  $\sigma$  es la tensión de tracción y  $a$  es el diámetro atómico. Como consecuencia de ello, la concentración de vacancias en equilibrio, en la región traccionada será igual a:

$$C = C^o \exp(\sigma \cdot a^3 / kT) \quad [1.8]$$

donde  $C^o$  es la concentración de equilibrio de vacancias en el seno del metal o la aleación en ausencia de tensiones,  $T$  la temperatura absoluta de trabajo y  $k$  la constante de Boltzmann.

De acuerdo a Hirth y Nix<sup>46</sup>, existe un tiempo de relajación,  $\tau$ , necesario para restablecer la concentración de equilibrio de vacancias:

$$\tau \approx \lambda^2 / D \quad [1.9]$$

donde  $D$  es la difusividad de las vacancias, y  $\lambda$  la distancia a la fuente o sumidero de vacancias más cercano. A temperaturas menores a  $0,5T_f$ , el valor de  $D$  es muy bajo, por lo tanto el tiempo de relajación será alto y como consecuencia de ello, aparece una zona deficiente de vacancias en el fondo de las fisuras.

Por otro lado, la máxima diferencia entre  $C_s^o$  (concentración de vacancias en las paredes de la fisura) y  $C_s$  (concentración de vacancias en el fondo de la fisura) estaría dado por :

$$C_s^o - C_s = C - C^o = C^o \left[ \exp\left(\frac{\sigma a^3}{kT}\right) - 1 \right] \quad [1.10]$$

Las tensiones en el fondo de las fisuras decaen rápidamente en tan sólo 5 a 7 espaciados atómicos, desde el fondo de las fisuras. El gradiente de concentración de vacancias es:

$$\frac{dC_s}{dx} = \frac{C^o}{L} \left[ \exp(\sigma a^3 / kT) - 1 \right] \quad [1.11]$$

donde el valor de  $L$  (camino de difusión), es el que corresponde a la distancia entre terrazas superficiales. Dicha distancia, empleada en trabajos de electrocristalización, donde el efecto de la difusión superficial es importante, tiene un valor aproximado de  $10^{-8}$  m.

El flujo de concentración de vacancias, por unidad de tiempo, será:

$$J_v = D_v \frac{dC_s}{dx} \quad [1.12]$$

Por razones de conveniencia, se usa el coeficiente de autodifusión superficial,  $D_s / C^o$ , en vez del coeficiente de difusión superficial de vacancias,  $D_v$ . Además si la concentración de vacancias por unidad de sitios se reemplaza por la concentración de vacancias por unidad de volumen, el flujo por unidad de área y unidad de tiempo estará dado por:

$$J_v = \frac{D_s}{La^3} \left[ \exp(\sigma a^3 / kT) - 1 \right] \quad [1.13]$$

Si se tiene en cuenta que  $v = a^{-2}$  es el número de átomos por unidad de área y que el flujo de una vacancia genera el avance de la fisura en un espaciado atómico, se obtiene la siguiente expresión que permite calcular la velocidad de propagación de una fisura.

$$V_p = \frac{D_s}{L} \left[ \exp(\sigma a^3 / kT) - 1 \right] \quad [1.14]$$

Siendo  $V_p$  la velocidad de propagación, en m/s;  $D_s$  el coeficiente de autodifusión superficial a la temperatura  $T$  en  $m^2/s$ ;  $L$  el camino de difusión de las vacancias, en m;  $\sigma$  la tensión en el fondo de la fisura, en  $N/m^2$ ;  $a$  el diámetro atómico, en m;  $k$  la constante de Boltzmann en J/K; y  $T$  la temperatura absoluta de trabajo. Teniendo en cuenta la escasa reducción de área y la baja deformación que se encuentra en piezas que fallaron por corrosión bajo tensión, es válido reemplazar el valor de la tensión en el fondo de las fisuras por el límite de fluencia del material ( $\sigma_{0,2}$ ).

Como a las condiciones de interés para la corrosión bajo tensión (bajas temperaturas y soluciones acuosas), no se disponen de suficientes valores experimentales de  $D_s$ , es necesario recurrir a expresiones empíricas para estimar este parámetro.

Gjostein<sup>47</sup> demostró que los datos de difusión superficial para varios metales cúbicos de caras centradas (fcc) pueden ser racionalizados graficando el logaritmo del coeficiente de difusión superficial en función del cociente  $T_m/T$ , es decir la recíproca de la temperatura reducida, siendo  $T_m$  el punto de fusión del metal en K (figura 1.17). Esta forma de racionalización es bien conocida en estudios de difusión en volumen y está basada en la ley de los estados correspondientes. La función obtenida no es lineal, y puede interpretarse como la suma de dos términos de Arrhenius. A altas temperaturas ( $T/T_m > 0,77$ ) los parámetros obtenidos son  $D_{s0} = 7,4 \times 10^{-2} m^2 \cdot s^{-1}$  y  $Q_0 = 30 \cdot T_m$  Kcal/mol; mientras que a bajas temperaturas ( $T/T_m < 0,77$ ) dichos parámetros son  $D_{s0} = 1,4 \times 10^{-6} m^2 \cdot s^{-1}$  y  $Q_s = 13 \cdot T_m$  Kcal/mol, por lo que el cálculo empírico de  $D_s$  puede efectuarse usando la expresión:

$$D_s (m^2 \cdot s^{-1}) = 7,4 \times 10^{-2} \cdot \exp\left(-\frac{30 \cdot T_m}{R \cdot T}\right) + 1,4 \times 10^{-6} \cdot \exp\left(-\frac{13 \cdot T_m}{R \cdot T}\right) \quad [1.15]$$

donde  $R$  es la constante de los gases. Esta correlación fue efectuada sin tener en cuenta la orientación cristalográfica.

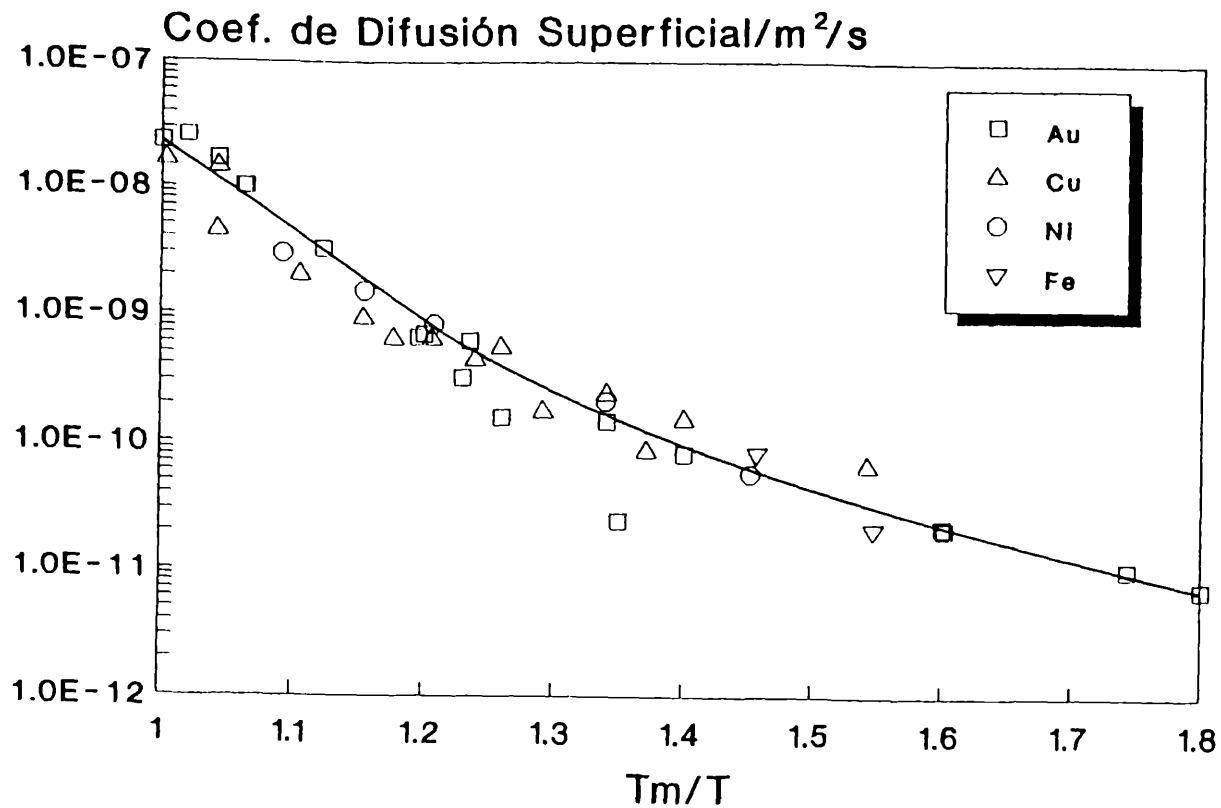


Figura 1.17. Dependencia del coeficiente de autodifusión superficial de metales puros del tipo fcc, con la temperatura relativa ( $T_m/T$ ).

Mediciones posteriores del  $D_s$  en presencia de contaminantes<sup>45,48,49,50</sup> superficiales mostraron una gran desviación de las predicciones efectuadas a partir de los parámetros de Gjostein si se empleaba el punto de fusión del metal para predecir los valores de  $D_s$ . Sin embargo Rhead<sup>44</sup> encontró que los resultados obtenidos en presencia de impurezas podían también ser racionalizados con los parámetros propuestos por Gjostein si en lugar del punto de fusión del metal base ( $T_m$ ), se usaba el punto de fusión del compuesto superficial adsorbido. Esta conclusión fue confirmada en experiencias realizadas

en los siguientes sistemas: Ag-S (donde  $T_m$  es el punto de fusión del  $\text{Ag}_2\text{S}$ ), Cu-Pb (donde  $T_m$  corresponde al punto de fusión de la aleación Cu-Pb formada superficialmente), Cu-Cl, Cu-Br y Cu-I (donde los  $T_m$  corresponden respectivamente a los puntos de fusión del CuCl, CuBr y CuI) y Ni-Cl, Ni-Br y NiI (los valores de  $T_m$  son los puntos de fusión del  $\text{NiCl}_2$ ,  $\text{NiBr}_2$  y  $\text{NiI}_2$ ).

La ecuación fue establecida para altas temperaturas y medios gaseosos, aunque valores obtenidos recientemente del coeficiente de difusión superficial de oro medidos a temperatura ambiente en solución de ácido sulfúrico por medio de técnicas electroquímicas<sup>51</sup> y en solución de ácido perclórico por medio de la técnica de microscopía de efecto túnel<sup>52</sup> muestran que los valores de  $D_s$  calculados con la ecuación son similares a los obtenidos experimentalmente, con lo que se concluye que a falta de valores experimentales en las condiciones de interés de la corrosión bajo tensión, es válido el empleo de la ecuación empírica mencionada.

Rhead también mostró el efecto de la presión parcial de los contaminantes sobre el  $D_s$ . Los valores de  $D_s$  obtenidos con los parámetros de Gjostein, tomando como  $T_m$  el punto de fusión del compuesto superficial formado, corresponde al valor de  $D_s$  a la presión de saturación del contaminante ( $p_{m\acute{a}x}$ ). Esto es equivalente a tener una fracción de recubrimiento de la superficie por el contaminante igual a 1 ( $\theta = 1$ ). Cuando  $p/p_{m\acute{a}x}$  es menor que 1 (siendo  $p$  la presión del contaminante), el  $D_s$  disminuye varios órdenes de magnitud, debido a la disminución de la fracción de recubrimiento ( $\theta < 1$ ).

Teniendo en cuenta todo lo anteriormente citado, se concluye que si se determina la naturaleza del compuesto superficial formado por la interacción entre el metal o la aleación con el medio que lo rodea, y si se conoce su correspondiente punto de fusión  $T_m$ , y el límite de fluencia del material ( $\sigma_{0,2}$ ) es posible predecir la velocidad de fisuración que sufrirá un material dado en un medio determinado.

## Confirmación experimental del mecanismo de movilidad superficial

Bianchi y Galvele<sup>15</sup> observaron la presencia de corrosión bajo tensión en cobre puro traccionado en una atmósfera de CuCl y de plata pura en presencia de vapores de AgI o en presencia de vapor de I<sub>2</sub>, siendo estos sistemas donde se había publicado previamente una alta movilidad superficial. Analizando la susceptibilidad a la corrosión bajo tensión en estos sistemas se encontró que los valores de velocidad de propagación de fisuras medidas experimentalmente resultaron ser menores en algunos órdenes de magnitud que los obtenidos a través de la ecuación 1.14. Pero esta ecuación se desarrolló asumiendo fisuras atómicamente agudas. Se encontró por medio de simulaciones dinámicas de la punta de la fisura a nivel atómico, que en el caso de metales fcc, se emiten dislocaciones fácilmente en el fondo de la fisuras. Este hecho genera el redondeo de la misma, y como consecuencia de ello se deberán remover mayor cantidad de vacancias para lograr que la fisura propague y, por otro lado, se reduce substancialmente la tensión efectiva en el fondo de las fisuras. Esta observación concuerda con el hecho frecuentemente mencionado que los metales puros son inmunes a corrosión bajo tensión. Cuando los ensayos de tracción se llevaron a cabo en medios gaseosos usando aleaciones se encontraron mayores velocidades de propagación de fisuras.

A pesar de no haber encontrado en estos sistemas una buena correlación desde el punto de vista cuantitativo, si la hay desde el punto de vista cualitativo.

Como lo predice el mecanismo en estos sistemas se encontró un aumento de la velocidad de propagación de fisuras con la temperatura y con el incremento de las tensiones en el fondo de las fisuras.

Por otro lado se encontró una diferencia entre las velocidades de propagación medidas cuando se traccionó Ag en AgI y Ag en atmósfera de I<sub>2</sub>. Siendo mayores en el segundo caso, esto puede explicarse teniendo en cuenta

que la reacción química entre el  $I_2$  y el metal inyectan vacancias sobre la superficie metálica.

Bianchi y Galvele<sup>53</sup> también encontraron corrosión bajo tensión en Ag-15Pd, Ag-5Au, Ag-15Au y Ag-40Au cuando fueron traccionados en atmósfera de argón conteniendo vapor de bromo. En estos medios también se publicaron valores altos de movilidad superficial. Sobre la superficie se encontró principalmente AgBr, una esponja de metal noble y bromuros de oro y paladio. De acuerdo al mecanismo de movilidad superficial la causa de la susceptibilidad a la corrosión bajo tensión sería la presencia de AgBr. Este compuesto tiene bajo punto de fusión ( $432^\circ\text{C}$ ) y por lo tanto induce alta movilidad superficial.

El circonio sufre corrosión bajo tensión en presencia de  $I_2$ , según el mecanismo de movilidad superficial<sup>42</sup>, el bajo punto de fusión del  $ZrI_4$  justifica el fenómeno.

Duffó y Galvele<sup>12</sup> estudiaron la susceptibilidad a la corrosión bajo tensión de Ag-15Pd y Ag-15Au en soluciones acuosas de KCl, KI, KBr, y  $Na_2SO_4$ . En todos estos sistemas se observó la presencia del fenómeno de corrosión bajo tensión independientemente del modo de disolución reinante (selectivo o simultáneo) y que el sistema se hacía susceptible a sufrir corrosión bajo tensión una vez que se superaba el potencial de formación de los respectivos compuestos de plata de bajo punto de fusión, que son los responsables de la presencia del fenómeno: AgCl, AgI, AgBr y  $Ag_2SO_4$ . Por otro lado midieron las máximas velocidades de propagación de fisuras, las que resultaron ser acordes con las predichas por el mecanismo, cuando se cumplía que el paso controlante del proceso era el de movilidad superficial. Para el cálculo de las velocidades de propagación de fisuras a través de la ecuación se usaron los siguientes parámetros: el diámetro atómico de la plata  $a = 2,88 \times 10^{-10}$  m;  $\sigma_{0,2} = 62,4$  Mpa medido para las muestras de Ag-15Pd (para el valor de  $\sigma$  se tomó el  $\sigma_{0,2}$  debido a que las muestras casi no presentaron deformación plástica), y para el cálculo

de los coeficientes de autodifusión superficial se usaron los siguientes puntos de fusión: AgBr: 432°C; AgCl: 455°C; AgI: 558°C y Ag<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>: 652°C.

En este trabajo los autores también traccionaron Ag-15Pd en tolueno saturado con I<sub>2</sub> y en benzeno saturado con I<sub>2</sub>. Las velocidades obtenidas fueron similares al máximo valor de velocidad de fisuración cuando las muestras se traccionaron en solución acuosa de KI. Esto demuestra que el fenómeno de corrosión bajo tensión estará presente siempre que se forme un compuesto de bajo punto de fusión sobre la superficie del metal, independientemente del tipo de reacción involucrada en la formación del mismo.

Duffó y Galvele<sup>54,55</sup> también confirmaron el mecanismo de movilidad superficial en aleación Ag-15Pd en soluciones de Na<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>, Na<sub>4</sub>P<sub>2</sub>O<sub>7</sub> y NaOH y en aleaciones de Ag-20Au en soluciones de HClO<sub>4</sub>, AgClO<sub>4</sub> y KCl.

Como fue publicado por Duffó y Galvele, la aleación Ag-15Pd sufre dealeado en soluciones 0,2M de Na<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> a 1V<sub>(ENH)</sub>, mientras que a 0,8V<sub>(ENH)</sub>, no se detecta dealeado, pero por otro lado, la velocidad de propagación a un potencial de 0,8 V<sub>(ENH)</sub> es prácticamente la velocidad máxima de fisuración, y sólo se detecta un pequeño incremento en dicha velocidad cuando se eleva el potencial a 1V<sub>(ENH)</sub>. A partir de esta observación se puede concluir que el proceso de dealeado no tiene ninguna influencia sobre el proceso de corrosión bajo tensión. Para Ag-15Pd en solución de Na<sub>2</sub>P<sub>4</sub>O<sub>7</sub> se puede arribar a la misma conclusión.

Speidel<sup>56</sup> estudió el comportamiento de aceros inoxidable austeníticos en soluciones de cloruros en función de la temperatura, encontró que los valores de las velocidades de propagación en MgCl<sub>2</sub> en función de la temperatura eran una extrapolación de los hallados cuando trabajó con soluciones de NaCl a menores temperaturas. Galvele analizó estos datos y encontró correspondencia entre los mismos y los valores teóricos logrados a través de la teoría.



Por otra parte, Galvele<sup>57</sup> hizo uso de los datos publicados por Magdoski y Speidel<sup>58</sup> acerca del comportamiento frente a la corrosión bajo tensión de diferentes aceros en agua caliente, que contiene abundante información sobre el efecto de la tensión de fluencia y de la temperatura sobre la velocidad de propagación de fisuras para contrastar con valores calculados a través del modelo de movilidad superficial. Por medio de las ecuaciones 1.14 y 1.15, y utilizando el punto de fusión de la magnetita encontró que los valores teóricos se ajustaban correctamente a los experimentales.

Rebak y Smialowska<sup>59</sup> analizaron el comportamiento de aleación 600 en agua a alta temperatura, luego compararon los valores experimentales con distintos mecanismos propuestos. Rebak encontró que existe concordancia entre los valores experimentales de velocidad de propagación de fisuras y los teóricos obtenidos a través del mecanismo de movilidad superficial.

La cualidad más destacable del modelo de movilidad superficial es la de permitir predecir las velocidades de propagación de fisuras a cualquier temperatura si se disponen de valores experimentales de velocidad de propagación a una temperatura dada. Ello es particularmente importante cuando se tienen en cuenta velocidades tan bajas como  $1 \times 10^{-12}$  m/s, o aún menores, las cuales no pueden ser medidas con exactitud con las técnicas disponibles en la actualidad. Sin embargo, se pueden calcular haciendo uso de la ecuación 1.14 y 1.15, partiendo de valores confiables obtenidos a mayores temperaturas.

Es importante remarcar que utilizando el presente mecanismo fue posible predecir velocidades de propagación de fisuras de  $2 \times 10^{-12}$  m/s, como sería el caso de aceros contaminados con magnetita (acero en agua a 84°C) o energías de activación para la fisuración de aleación 600 a alta temperatura.

Entre las limitaciones del mecanismo se puede mencionar la pobre disponibilidad de datos de coeficientes de autodifusión superficial de metales

contaminados y la necesidad de demostrar experimentalmente la validez del cuarto postulado.

En todos los sistemas estudiados hasta el momento, se forma un compuesto insoluble sobre la superficie del metal, que con su punto de fusión permite el cálculo del coeficiente de difusión superficial, y por lo tanto, por aplicación de la ecuación 1.14, el cálculo de la velocidad de propagación de fisuras.

Sin embargo, existen sistemas que sufren corrosión bajo tensión, pero en los que no se forma ningún compuesto de corrosión insoluble depositado sobre la superficie del metal o la aleación. Por lo que no es aplicable la ecuación 1.15 para el cálculo de  $D_s$ .

El objetivo del presente trabajo será determinar, en estos casos, qué parámetros influyen sobre el coeficiente de difusión superficial, de modo tal de poder predecir velocidades de propagación de fisuras en aquellos sistemas en los que no se forman productos de corrosión insolubles.

Haciendo un análisis de la bibliografía disponible al respecto se observó que en estos sistemas se presentan invariablemente altas densidades de corriente de intercambio.

Por lo anteriormente expuesto se estudió la susceptibilidad a la corrosión bajo tensión en sistemas que sufren el fenómeno y que se caracterizan por presentar una densidad de corriente de intercambio alta, cuyos valores se hallan disponibles en la literatura, a efectos de correlacionar las velocidades de propagación de fisuras con dichos valores.

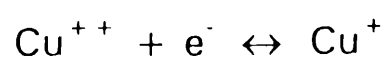
# 2

## TECNICA EXPERIMENTAL

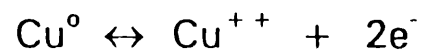
### Criterio de selección del metal y del medio corrosivo

El objetivo de la presente tesis doctoral es entender las razones por las cuales aleaciones de alto interés tecnológico, como los latones (aleaciones de Cu-Zn) son susceptibles a la corrosión bajo tensión en medios corrosivos en los que no se forman compuestos superficiales de bajo punto de fusión. Tal es el caso del latón en, por ejemplo, soluciones amoniacaes. En ellas se produce fisuración, que es acelerada por la presencia de iones cúpricos, y no se forman compuestos sólidos cuya movilidad superficial pueda ser estimada.

El sistema latón-amoniaco presenta varios inconvenientes para su estudio desde el punto de vista mecanístico. El equilibrio cuproso-cúprico:



complica considerablemente el análisis del sistema. Por otro lado, los distintos complejos amoniacales, tanto cúpricos como cuprosos, vuelven el tratamiento aún más difícil. La acción acelerante del ion cúprico sugiere que la movilidad superficial, en este sistema, estaría ligada al intercambio iónico metal/solución:



pero los problemas antes mencionados sólo sirven para oscurecer el proceso.

Se hace necesario buscar otro sistema que actúe como modelo de estudio, pero que sea de interpretación más simple. La plata tiene apreciables similitudes tanto químicas como metalúrgicas con el cobre. Pero, a diferencia del cobre, se disuelve anódicamente con un solo grado de valencia:



eliminando el inconveniente del equilibrio cuproso/cúprico. Por otro lado, se sabe que la plata presenta procesos importantes de intercambio iónico cuando está en contacto con soluciones conteniendo iones plata, tales como las soluciones acuosas de nitrato de plata o de perclorato de plata. Al usar estas soluciones acuosas se elimina la complicación debida a los complejos cupro-amoniacales.

Este razonamiento llevó a la elección de las aleaciones de plata-cadmio y de los medios corrosivos usados en la presente tesis. Su estudio permitió entender mejor los procesos tales como los que llevan a la corrosión bajo tensión de los latones en soluciones amoniacales conteniendo iones cúpricos, tal como la clásica solución de Mattsson<sup>60</sup>.

## Materiales y soluciones

En la presente tesis se emplearon aleaciones Ag-Cd de diferentes composiciones (Ag-40Cd, Ag-30Cd, Ag-20Cd y Ag-10Cd). Todas las aleaciones presentan la misma fase, de esta manera es posible analizar la susceptibilidad a la corrosión bajo tensión eliminando el efecto que podría generar la presencia de distintas fases con distinto comportamiento frente al fenómeno.

En la figura 2.1 se muestra el diagrama de equilibrio binario Ag-Cd, nótese que es similar al diagrama de equilibrio Cu-Zn que se muestra en la figura 2.2.

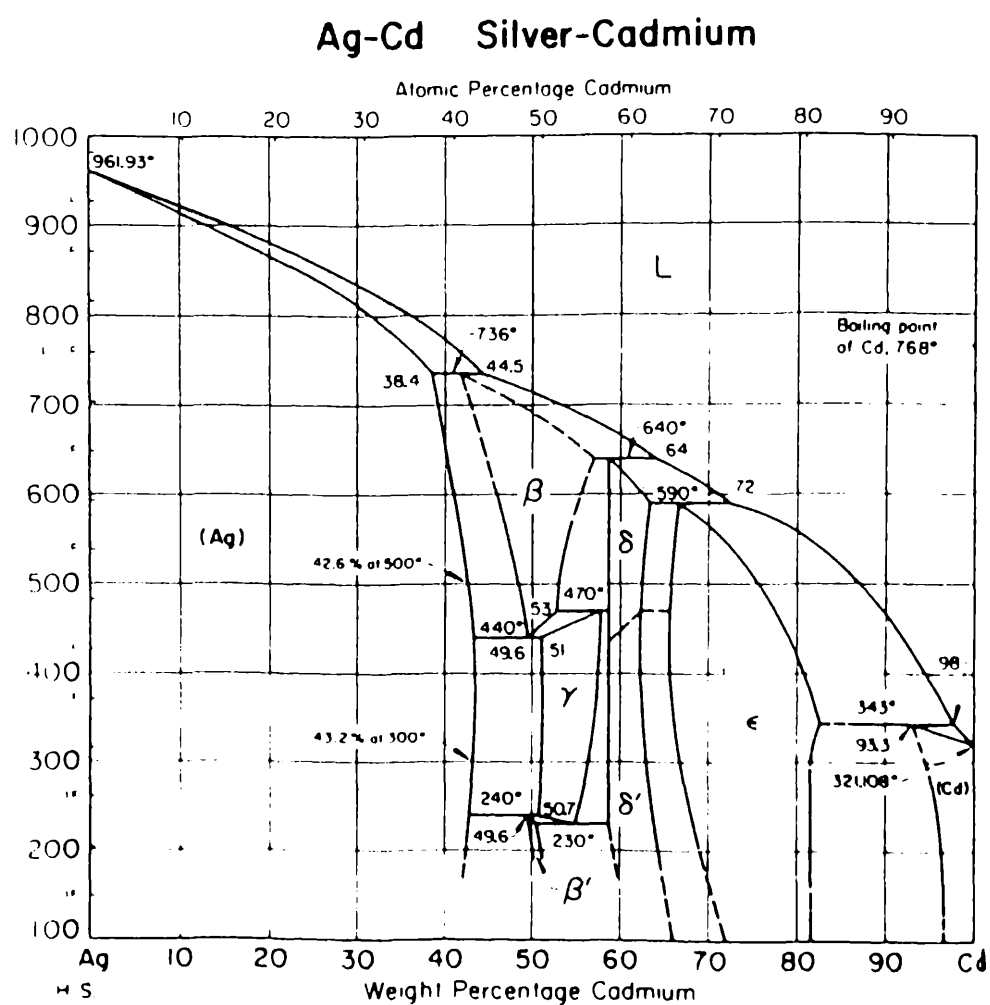


Figura 2.1. Diagrama de equilibrio correspondiente al sistema binario Ag-Cd<sup>61</sup>.

Cu-Zn Copper-Zinc

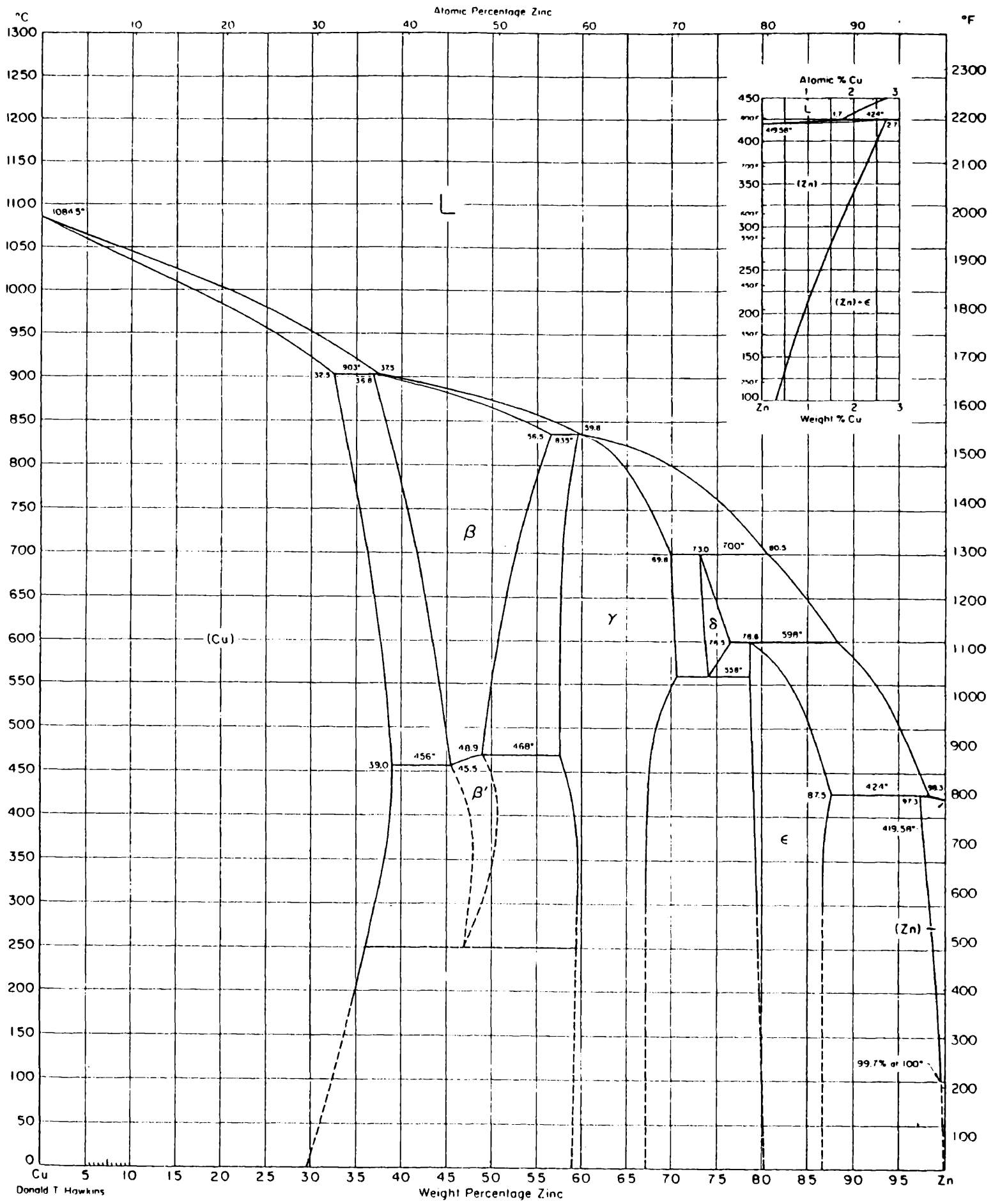


Figura 2.2. Diagrama de equilibrio correspondiente al sistema binario Cu-Zn<sup>61</sup>.

La aleación analizada consta mayoritariamente de un metal noble, la plata, y de un metal activo, el cadmio, en baja concentración.

Los ensayos se llevaron a cabo con alambres de aleaciones Ag-40Cd (% at.), Ag-30Cd (% at.), Ag-20Cd (% at.) y Ag-10Cd (% at.); de 0,08 cm de diámetro y 17 cm de longitud, cuyas composiciones químicas se detallan en la tabla 2.1.

Tabla 2.1. Composición química (% peso) de las aleaciones Ag-Cd empleadas en el presente trabajo.

	Ag-40Cd	Ag-30Cd	Ag-20Cd	Ag-10Cd
<b>Ag</b>	59,6±0,2	70,4±0,2	79,9±0,2	89,2±0,2
<b>Al</b>	≈0,005	<0,005ND	<0,005ND	<0,005ND
<b>Pb</b>	<0,002ND	<0,002ND	<0,002ND	<0,002ND
<b>Si</b>	<0,002ND	<0,002ND	<0,002ND	<0,002ND
<b>Ni</b>	<0,005ND	<0,005ND	≈0,005	<0,005ND
<b>Fe</b>	<0,002ND	<0,002ND	<0,002D	<0,002D
<b>Mg</b>	<0,0002D	<0,0002D	<0,0002D	<0,0002D
<b>Cu</b>	0,05-0,2	≈0,05	≈0,5	0,05-0,2
<b>Cd</b>	balance	balance	balance	balance

ND = No detectado      D = Detectado

Los alambres se desengrasaron con acetona, luego se recocieron para relevar tensiones en atmósfera de argón (270 mm de Hg) a 600°C, durante una hora y posteriormente se enfriaron en aire.

Previo a cada ensayo, los alambres se limpiaron nuevamente con acetona y secaron con aire caliente.

Las propiedades mecánicas a temperatura ambiente de los alambres empleados, medidos a una velocidad de deformación de  $4,3 \times 10^{-6} \text{ s}^{-1}$ , fueron las siguientes:

**Ag-40Cd:**

Límite de fluencia ( $\sigma_{0,2}$ ): 49 MPa

Tensión de ruptura: 109 MPa

Deformación de ruptura: 40%

**Ag-30Cd:**

Límite de fluencia ( $\sigma_{0,2}$ ): 50 MPa

Tensión de ruptura: 100 MPa

Deformación de ruptura: 24,9%

**Ag-20Cd:**

Límite de fluencia ( $\sigma_{0,2}$ ): 66 MPa

Tensión de ruptura: 136 MPa

Deformación de ruptura: 39,5%

**Ag-10Cd:**

Límite de fluencia ( $\sigma_{0,2}$ ): 74 MPa





Figura 2.3. Superficie de fractura de la aleación Ag-40Cd con morfología completamente dúctil traccionada en aire para determinar sus propiedades mecánicas.

La superficie de fractura de una de las probetas utilizadas para determinar las propiedades mecánicas se muestra en la figura 2.3,

En la misma se observa reducción de área y una morfología completamente dúctil, con los característicos hoyuelos.

Los ensayos fueron llevados a cabo en soluciones de  $\text{AgNO}_3$  y  $\text{AgClO}_4$  que aportan iones  $\text{Ag}^+$  a la solución, lo cual permite estudiar el comportamiento de un sistema en el que se hallan ausentes productos de corrosión insolubles, y conocer su respuesta frente a los cambios de concentración de los iones  $\text{Ag}^+$ , lo que generará cambios en los valores de la densidad de corriente de intercambio, como se mostrará en el capítulo siguiente.

Para el caso de las soluciones que contienen  $\text{AgNO}_3$ , las soluciones empleadas fueron preparadas manteniendo constante la concentración del ion  $\text{NO}_3^-$  en 1Molar y modificando la concentración del ion  $\text{Ag}^+$  entre 1M y  $1 \times 10^{-3}$  M. Para lograr estas condiciones se prepararon soluciones de mezclas de  $\text{AgNO}_3 + \text{NaNO}_3$ , utilizando  $\text{NaNO}_3$  como complemento para alcanzar la concentración 1M de ion  $\text{NO}_3^-$  ya que el  $\text{Na}^+$  no altera las condiciones electroquímicas del sistema. Todas estas soluciones fueron preparadas con reactivos de grado analítico y agua deionizada (resistividad de  $18 \text{M}\Omega \cdot \text{cm}$ ). La tabla 2.II detalla los reactivos y concentraciones usadas en la preparación de las distintas soluciones.

También se llevaron a cabo ensayos en soluciones de mezclas de  $\text{AgClO}_4$  y  $\text{NaClO}_4$ , manteniendo constante la concentración del ion  $\text{ClO}_4^-$  en 1M y usando distintas concentraciones de  $\text{Ag}^+$  para cada ensayo. La tabla 2.III detalla los reactivos y concentraciones usadas en la preparación de las distintas soluciones.

Tabla 2.II. Composición de las diferentes soluciones conteniendo  $\text{AgNO}_3$ , empleadas en el presente trabajo.

$\text{AgNO}_3$ (MERCK)	$\text{NaNO}_3$ (MERCK)
1M	–
0,5M	0,5M
0,1M	0,9M
0,05M	0,95M
0,01M	0,99M
0,005M	0,995M
0,001M	0,999M

Tabla 2.III. Composición de las soluciones que contienen  $\text{AgClO}_4$  empleadas en el presente trabajo.

$\text{AgClO}_4$ (Alfa AESAR)	$\text{NaClO}_4$ (MERCK)
1M	–
0,5M	0,5M
0,1M	0,9M
0,05M	0,95M
0,01M	0,99M
0,005M	0,995M
0,001M	0,999M

## Ensayos de tracción

La susceptibilidad a la corrosión bajo tensión fue analizada traccionando hasta ruptura las probetas de las aleaciones anteriormente mencionadas, en las soluciones descritas, sin regulación de pH y a potencial constante.

Los ensayos de tracción se llevaron a cabo en una máquina de tracción Hounsfield Tensometer modificada para permitir la obtención de bajas velocidades de deformación. Esta máquina consta principalmente de dos mordazas que sujetan a la probeta en estudio, una fija y otra accionada por un sistema de tornillo sinfín y reductor de velocidad conectado a un motor.

Todas las muestras fueron traccionadas a una velocidad inicial de deformación de  $4,3 \times 10^{-6} \text{ s}^{-1}$ , con velocidad de cabezal constante y a temperatura ambiente.

La celda usada para realizar los ensayos consta de un cuerpo de  $30 \text{ cm}^3$  de capacidad por donde pasa la probeta. Dicha celda se cierra lateralmente con tapones de teflón por cuyos orificios centrales emergen los extremos de la probeta, los que se ajustan con pequeños tapones de goma de siliconas, que se comprimen con tornillos de lucite. Este diseño permite el desplazamiento de la probeta sin pérdidas de solución.

A efectos de evitar que durante la tracción ingrese a la celda nueva superficie de alambre, la celda se acopló a la mordaza móvil por medio de una polea. A su vez, con el fin de evitar corrosión por rendija, se cubrieron los sectores de la probeta adyacentes y por debajo de los tapones de siliconas con grasa siliconada de alto vacío, dejando la superficie central de la muestra libre y expuesta a la solución.

El cuerpo de la celda consta de orificios para la entrada y salida de gas (nitrógeno purificado) y una trampa que se llena con la solución a ensayar, la

cual está conectada al orificio de salida para evitar el ingreso de gases del exterior. Cinco minutos previos al inicio de la tracción se burbujeó por la solución nitrógeno purificado por el método de Gilroy y Mayne<sup>62</sup> para eliminar el oxígeno presente, y posteriormente se mantuvo el burbujeo a lo largo de todo el ensayo.

Como el objetivo del trabajo consistió en estudiar la influencia de la corriente de intercambio sobre la susceptibilidad a la corrosión bajo tensión, los ensayos se llevaron a cabo al potencial de equilibrio del elemento noble de la aleación y a una dada concentración de iones  $\text{Ag}^+$  en la solución

Para trabajar al potencial de equilibrio de la plata se implementó un par galvánico entre la probeta y un electrodo de alambre de plata pura con un área veinte veces mayor que la del electrodo de trabajo. Este electrodo se enrolló formando una espira equiaxial a la probeta en estudio. Previo a cada ensayo, a este electrodo de plata pura se lo pulió con papel de SiC malla 1000, se lo desengrasó con acetona y secó con aire caliente. Este tratamiento se llevó a cabo para asegurar la pureza y reproducibilidad de la superficie del electrodo. El par galvánico electrodo de trabajo/electrodo de plata pura se llevó a cabo cortocircuitando a ambos electrodos por medio de un contacto exterior a la celda.

Las probetas en estudio fueron traccionadas hasta su ruptura y posteriormente fueron observadas con los microscopios óptico y electrónico de barrido (Philips SEM 500). Debido a que las probetas resultantes de los ensayos donde se determinó susceptibilidad a la corrosión bajo tensión sólo presentaban una o escasas fisuras, se midió la longitud de la zona frágil a través de micrografías tomadas de las superficies de fractura.

A partir de esa longitud, y del tiempo de duración de los ensayos (tiempo de ruptura), se calculó la velocidad media de propagación de fisuras ( $V_p$ ) haciendo el cociente entre ambas magnitudes.

# 3

## RESULTADOS Y DISCUSION

Las aleaciones Ag-40Cd, Ag-30Cd, Ag-20Cd y Ag-10Cd, en soluciones de  $\text{AgNO}_3 + \text{NaNO}_3$ , se encontró corrosión bajo tensión en todas las condiciones ensayadas, observándose en algunos casos superficies laterales muy fisuradas, mientras que en otros no se observaron fisuras sobre la superficie lateral de las probetas. También se encontraron pequeños cristales de plata sobre las superficies laterales y de fractura, fenómeno que se acentuó cuanto mayor era la concentración de cadmio en la aleación y mayor la concentración de  $\text{Ag}^+$  en la solución.

Los tiempos de fractura de la aleación Ag-40Cd estuvieron comprendidos entre 24 minutos (para la solución más concentrada en  $\text{Ag}^+$ , 0,1M  $\text{AgNO}_3 + 0,9\text{M NaNO}_3$ ) y 336 minutos (para la solución más diluída, 0,001M  $\text{AgNO}_3 + 0,999\text{M NaNO}_3$ ), siendo menores cuanto mayor era la concentración de iones  $\text{Ag}^+$  en la solución. Estos tiempos de fractura produjeron velocidades de propagación de fisuras comprendidas entre  $1,98 \times 10^{-8}$  m/s y  $2,78 \times 10^{-7}$  m/s. En la figura 3.1 se muestran los resultados obtenidos con Ag-40Cd.

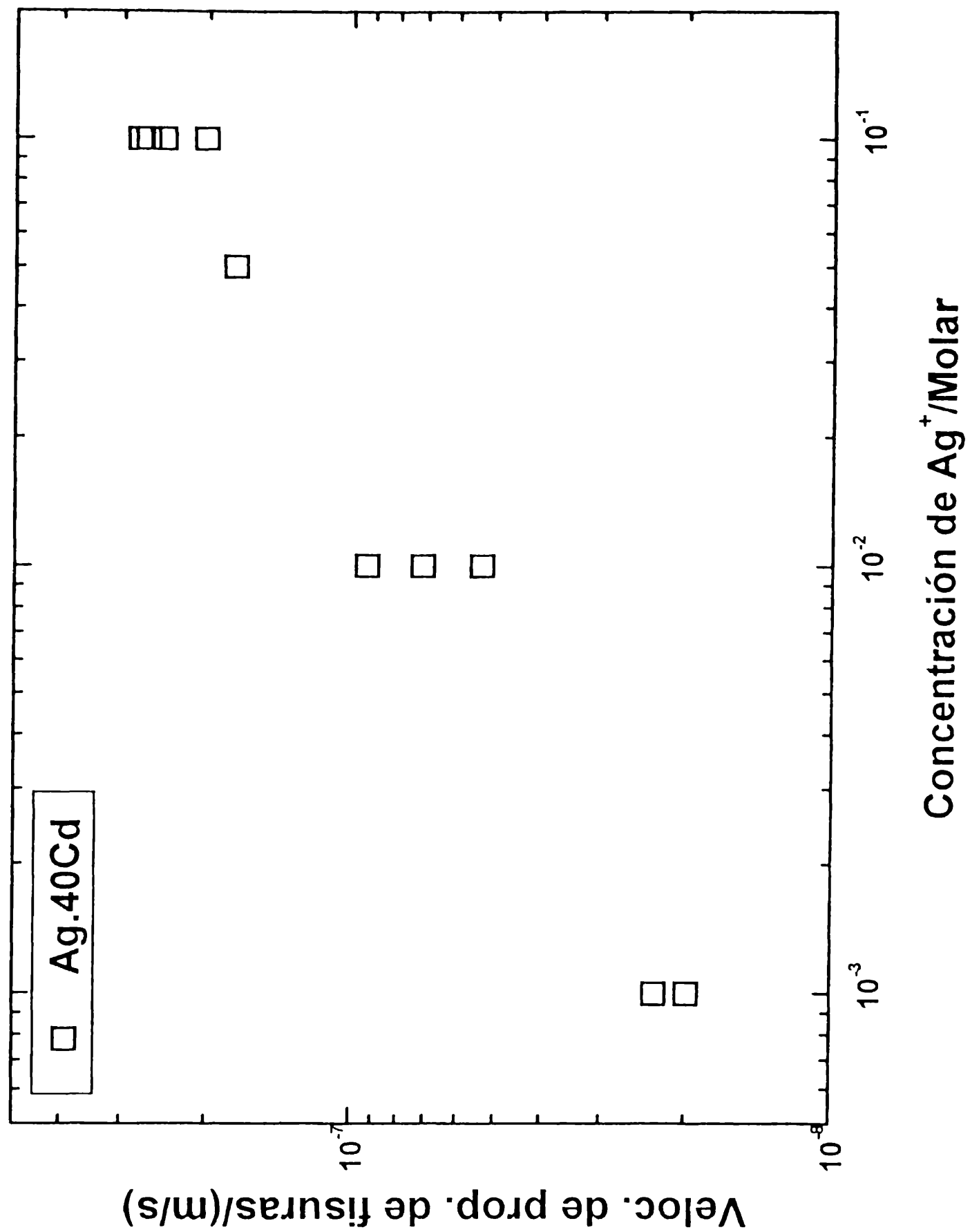


Figura 3.1. Velocidades de propagación de fisuras medidas para la aleación Ag-40Cd en soluciones de  $AgNO_3 + NaNO_3$ , ( $[NO_3^-] = 1$ ) a  $E = 0$  Volt  $Ag/Ag^+$ . Velocidad de deformación constante de  $4,3 \times 10^{-6} s^{-1}$ .

La mayoría de los ensayos condujeron a superficies laterales con profusa fisuración (figura 3.2), cuyo aspecto indica que las fisuras son del tipo transgranular.

En la figura 3.3 se pueden apreciar los cristales de plata que se depositan sobre la superficie lateral de la muestra, siendo mayor el depósito cuanto más concentrada es la solución de cationes plata.

Las superficies de fractura de la aleación Ag-40Cd fueron totalmente frágiles, independientemente del contenido de iones  $\text{Ag}^+$  en la solución. Se observó en todos los casos una zona anular externa con morfología transgranular, y una zona circular interna con morfología intergranular (figura 3.4).

También se observó una zona dealeada, cuya extensión era menor que la correspondiente a la longitud de la fisuración transgranular. Para determinar la longitud de esta zona, se llevaron a cabo ensayos estáticos de polarización de muestras de Ag-40Cd a 0 Volt con respecto a un electrodo  $\text{Ag}/\text{Ag}^+$ , en una solución  $0,1\text{M AgNO}_3 + 0,9\text{M NaNO}_3$ , con una duración similar a los tiempos de fractura encontrados en dicha solución (figura 3.5). De los análisis realizados con microsonda electrónica, se pudo apreciar un aumento en el contenido de plata en la zona externa, coincidentemente con la aparición de una zona porosa, cuya longitud (luego de 30 minutos de ensayo) resultó ser de aproximadamente  $100\ \mu\text{m}$ . También se puede observar la aparición de cristales de plata pura (a la derecha de la figura 3.6).

En la aleación Ag-30Cd se encontró corrosión bajo tensión a partir de una concentración de iones  $\text{Ag}^+$  en la solución de  $0,01\text{M}$ . Los tiempos de fractura estuvieron comprendidos entre 24 minutos (para la solución más concentrada en iones  $\text{Ag}^+$ ) y 624 minutos (para una concentración  $0,01\text{M}$  de  $\text{AgNO}_3 + 0,99\text{M}$  de  $\text{NaNO}_3$ ); mientras que las velocidades de propagación de fisuras estuvieron comprendidas entre  $1,07 \times 10^{-8}\ \text{m/s}$  y  $2,78 \times 10^{-7}\ \text{m/s}$ .



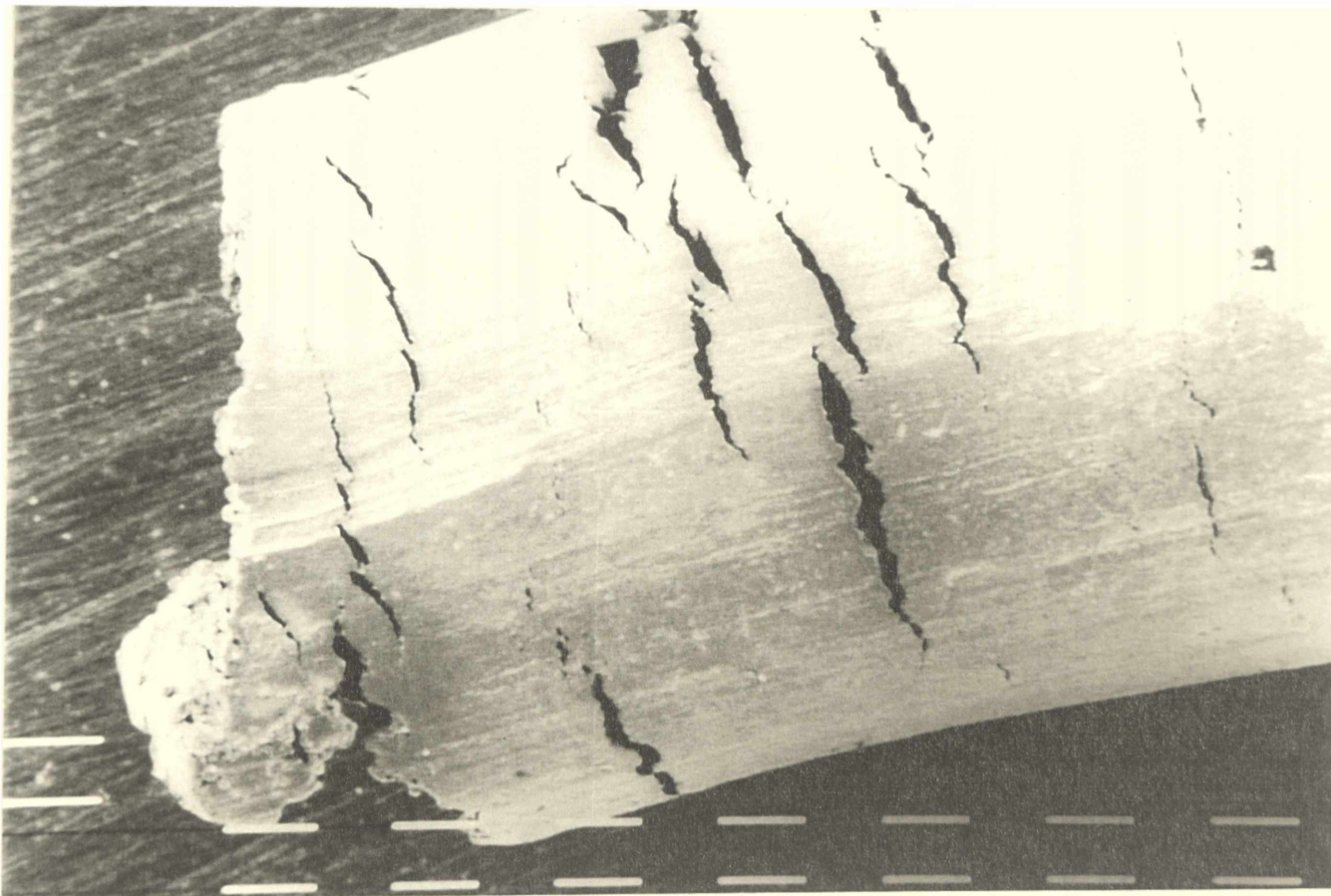


Figura 3.2. Superficie lateral de una probeta de aleación Ag-40Cd traccionada en solución  $0,1\text{M AgNO}_3 + 0,9\text{M NaNO}_3$ , a velocidad de deformación constante de  $4,3 \times 10^{-6}\text{s}^{-1}$  y a  $E=0\text{Volt Ag/Ag}^+$ , tiempo de fractura de 30 minutos.

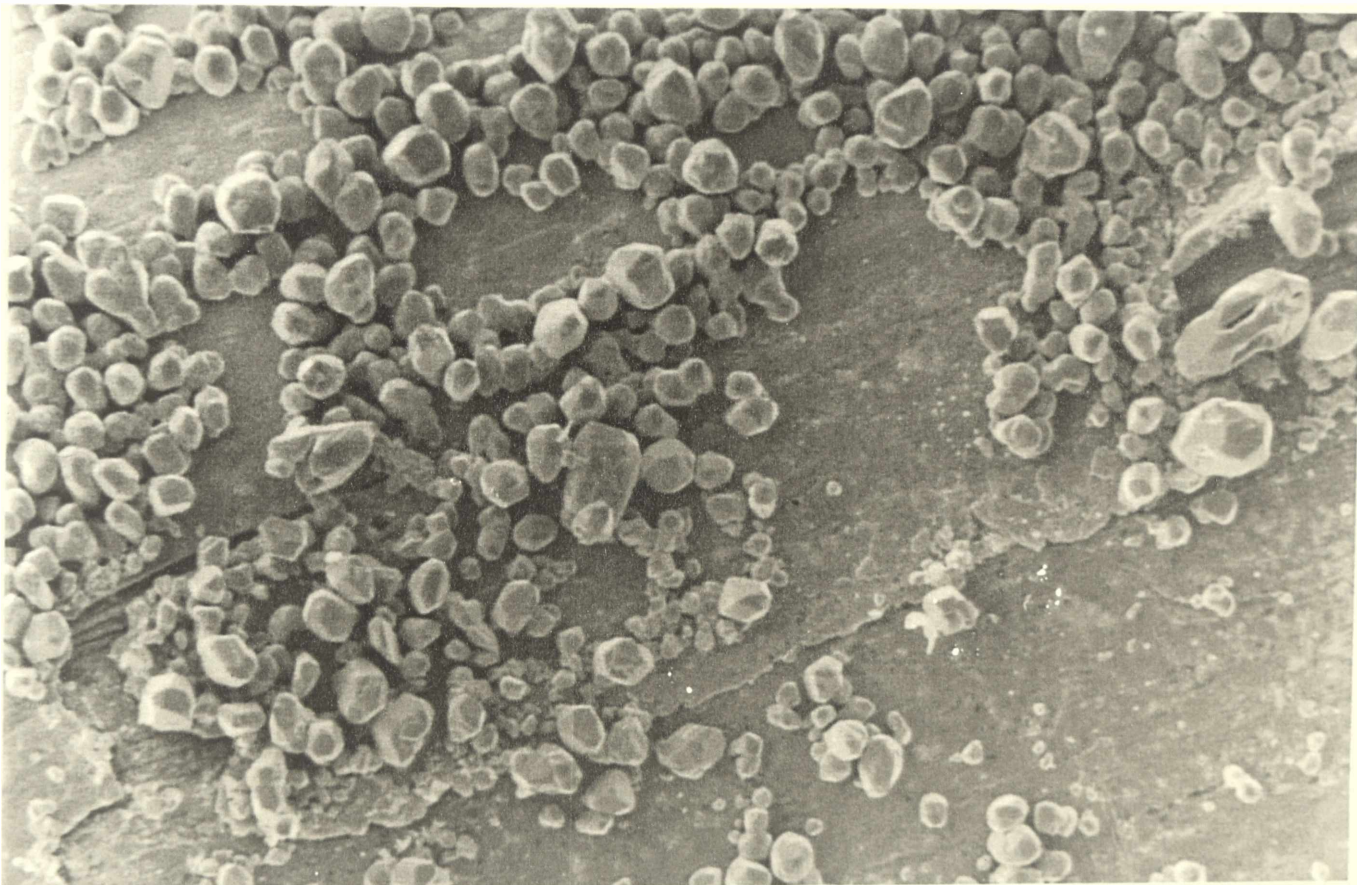


Figura 3.3. Superficie lateral de una probeta de aleación Ag-40Cd traccionada en solución  $0,05\text{M AgNO}_3 + 0,95\text{M NaNO}_3$ , a velocidad de deformación constante de  $4,3 \times 10^{-6}\text{s}^{-1}$  y a  $E=0\text{Volt Ag/Ag}^+$ , tiempo de fractura de 38 minutos.



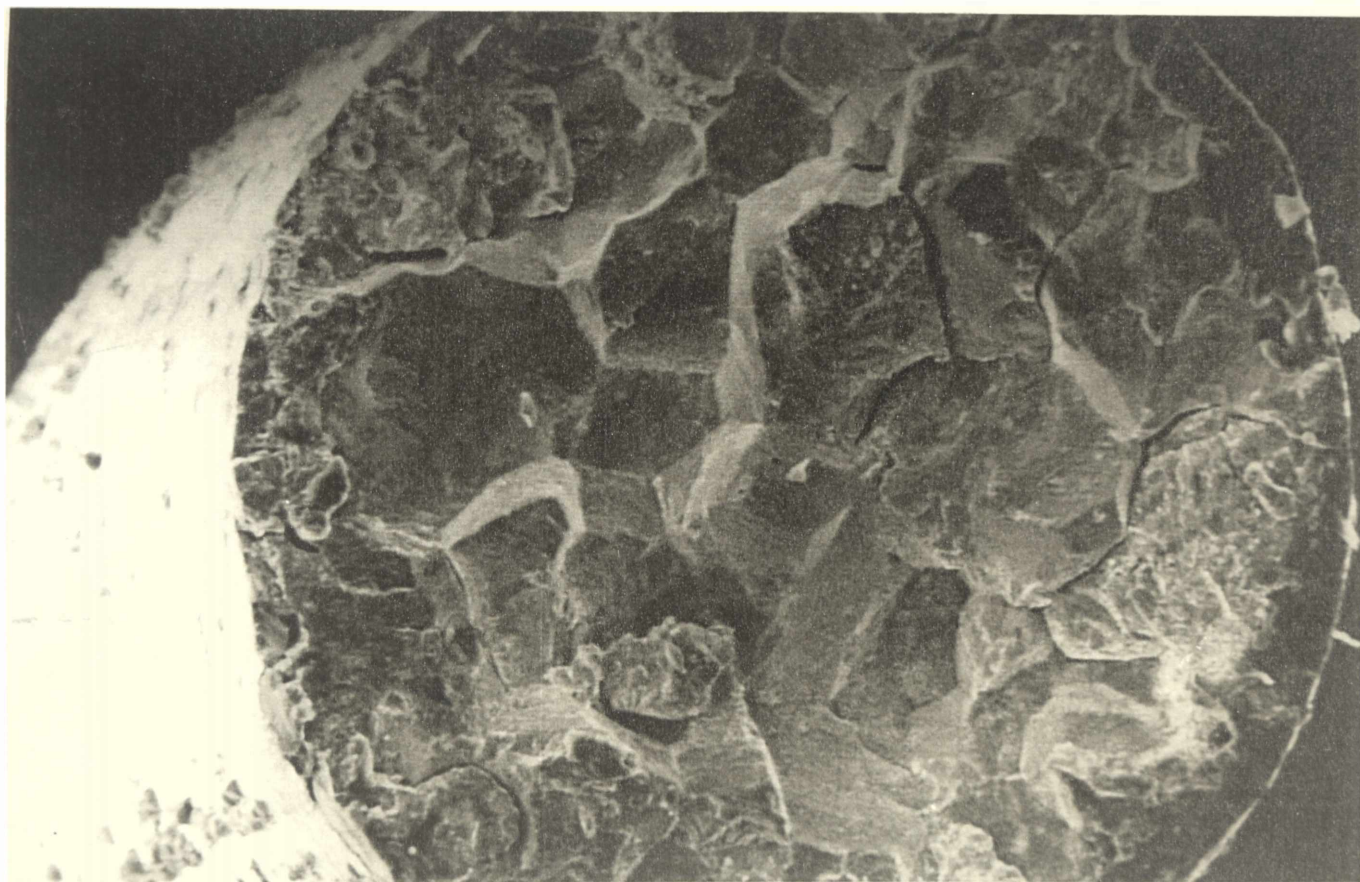


Figura 3.4. Superficie de fractura de una probeta de aleación Ag-40Cd traccionada en solución  $0,05\text{M AgNO}_3 + 0,95\text{M NaNO}_3$ , velocidad de deformación constante de  $4,3 \times 10^{-6}\text{s}^{-1}$ , a  $E=0\text{Volt Ag/Ag}^+$ , tiempo de fractura de 38 minutos.

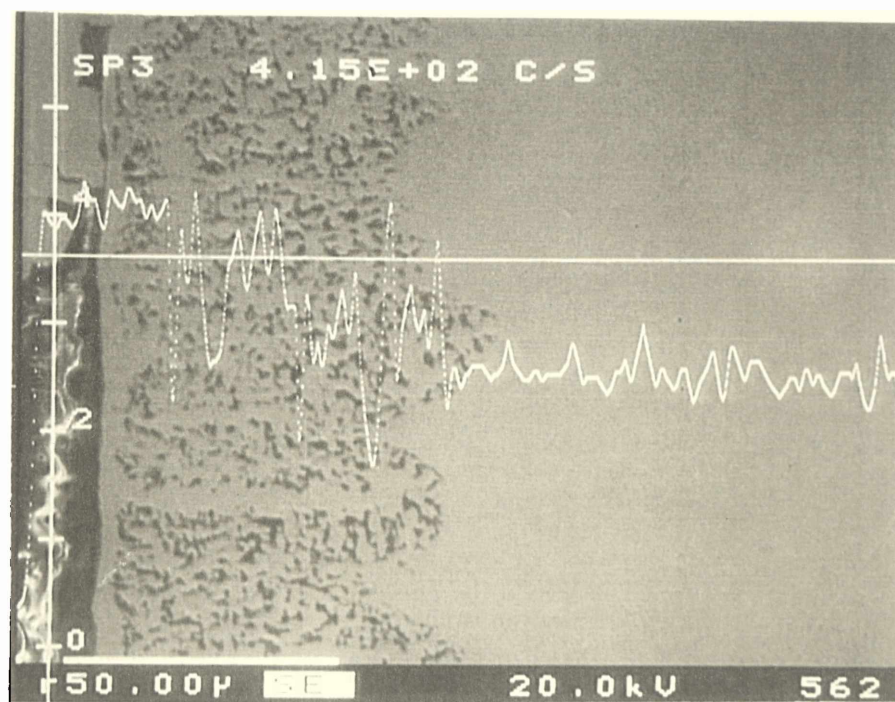


Figura 3.5. Corte metalográfico transversal. Imagen obtenida por microsonda de la región cercana a la superficie lateral de una probeta de aleación Ag-40Cd sumergida en solución 0,1M AgNO<sub>3</sub> + 0,9M NaNO<sub>3</sub> durante 35 minutos.

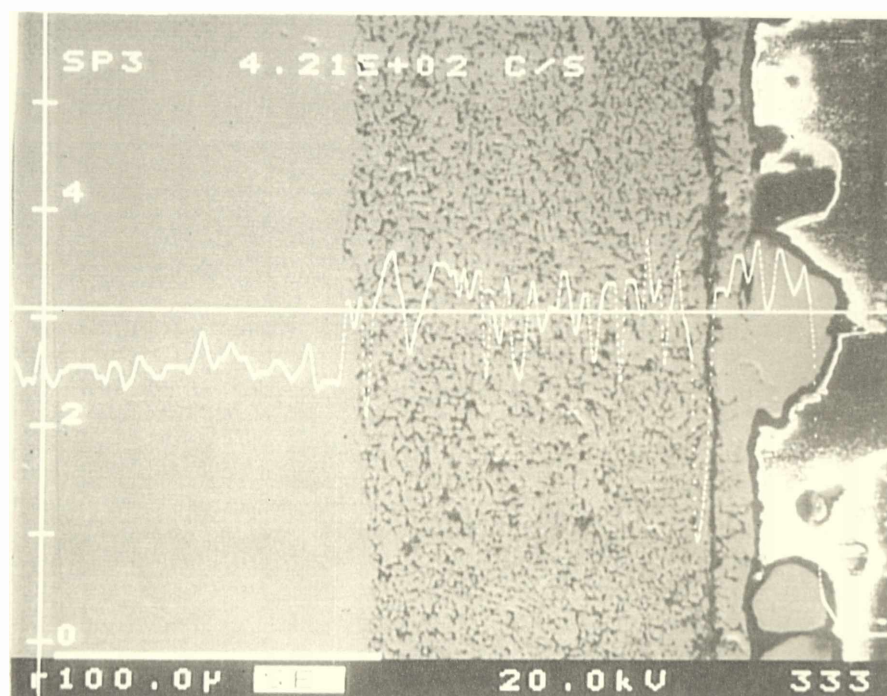


Figura 3.6. Corte metalográfico transversal. Imagen obtenida por microsonda de la región cercana a la superficie lateral de una probeta de aleación Ag-40Cd sumergida en solución 0,1M AgNO<sub>3</sub> + 0,9M NaNO<sub>3</sub> durante 35 minutos.

En la figura 3.7 se muestran los resultados obtenidos con esta aleación.

En la solución 0,001M de  $\text{AgNO}_3$  + 0,999M de  $\text{NaNO}_3$ , se obtuvieron fracturas dúctiles, con tiempos de ruptura de 1350 minutos, similares a los obtenidos en aire.

En los casos en los que se observó corrosión bajo tensión, las superficies laterales presentaron abundante fisuración a baja concentración de iones  $\text{Ag}^+$  (figuras 3.8 y 3.9), mientras que a altas concentraciones de iones  $\text{Ag}^+$ , se obtuvieron pocas fisuras, localizadas principalmente cerca de la zona de fractura (figura 3.10) o una única fisura, responsable de la ruptura de la probeta (figura 3.11).

En todos los casos se encontraron superficies de fractura con morfología del tipo transgranular (figura 3.12 y 3.13), aunque en algunos casos se presentaron trazas de fisuración intergranular.

Por otro lado en algunas experiencias, la superficie de fractura se encontraba cubierta de pequeños cristales de plata que impedían determinar con precisión la morfología presente. Por este motivo, se procedió a realizar un montaje metalográfico de algunas de las probetas empleadas para luego pulirlas hasta su máxima sección y efectuarles un revelado de bordes de grano para determinar la morfología del ataque.

El revelado se llevó a cabo con una solución que contiene 0,8 g de  $\text{CrO}_3$  y  $0,4 \text{ cm}^3$  de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  concentrado en 100 ml de agua. El tratamiento consistió en sumergir la probeta, pulida previamente a espejo (con pasta de diamante de  $1 \mu\text{m}$ ), durante 10 segundos en dicha solución, para posteriormente enjuagarla con agua destilada, Luego se la sumergió en una solución de  $\text{NH}_4\text{OH}$  (concentrado) al 50% durante 5 segundos, para finalmente enjuagarla con agua, luego con alcohol y posteriormente secarla con aire caliente.

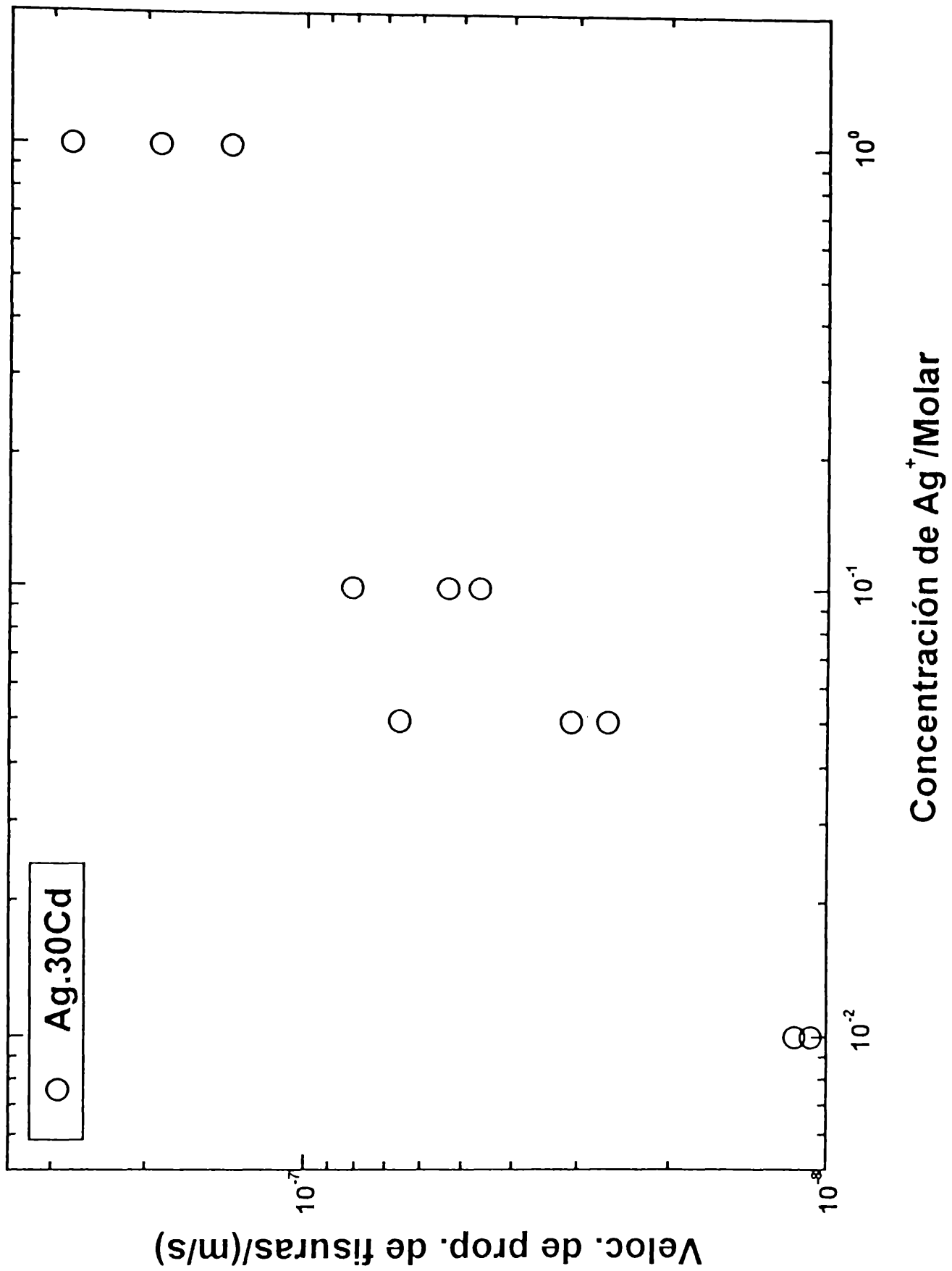


Figura 3.7. Velocidades de propagación de fisuras medidas para la aleación Ag-30Cd en soluciones de AgNO<sub>3</sub>+NaNO<sub>3</sub>, ([NO<sub>3</sub><sup>-</sup>]=1) a E=0Volt Ag/Ag<sup>+</sup>. Velocidad de deformación constante de 4,3 x 10<sup>-6</sup>s<sup>-1</sup>.



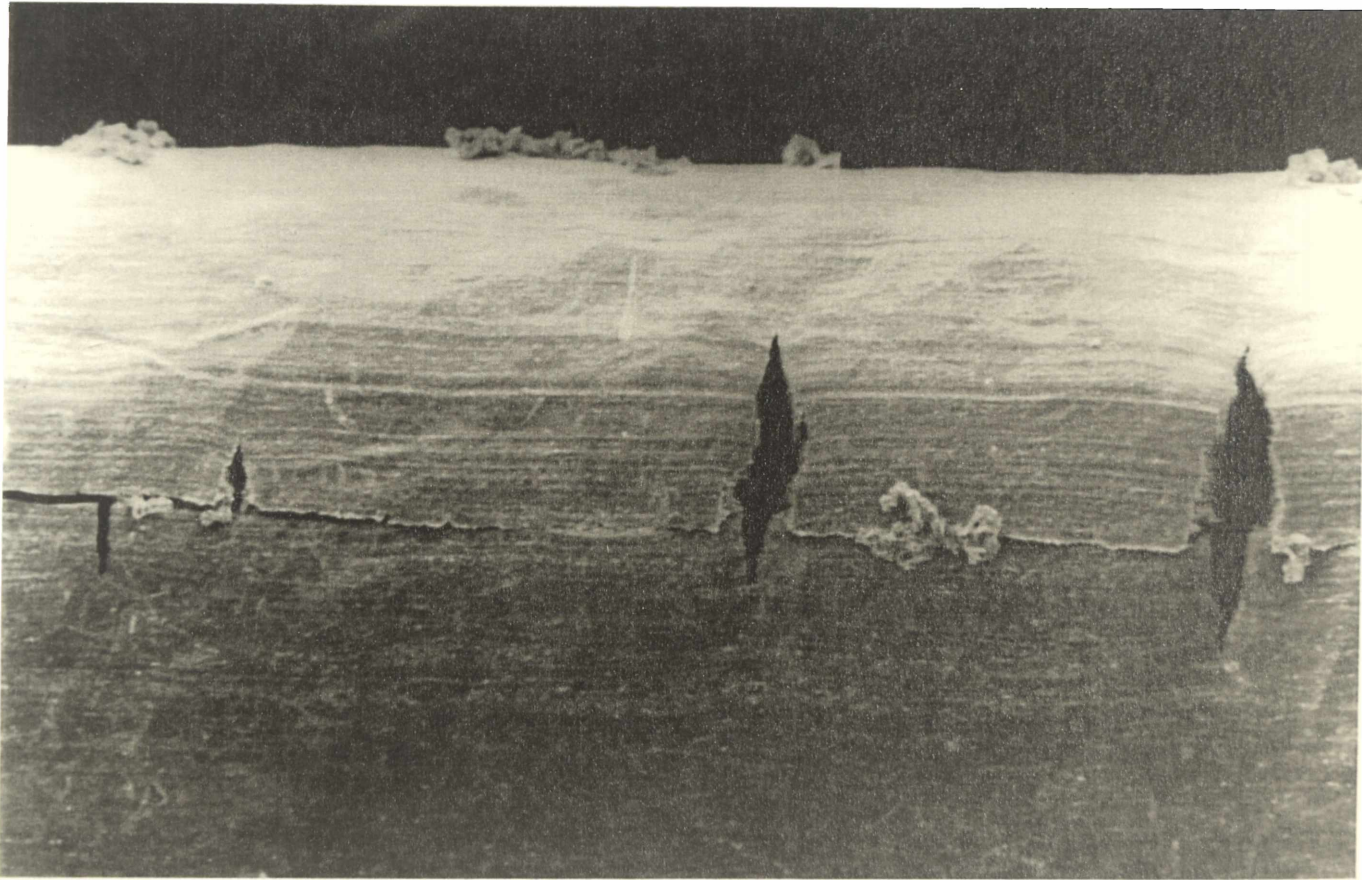


Figura 3.8. Superficie lateral de una probeta de aleación Ag-30Cd traccionada en solución  $0,01\text{M AgNO}_3 + 0,99\text{M NaNO}_3$ , a velocidad de deformación constante de  $4,3 \times 10^{-6}\text{s}^{-1}$  y a  $E=0\text{Volt Ag/Ag}^+$ , tiempo de fractura de 566 minutos.





Figura 3.9. Superficie lateral de una probeta de aleación Ag-30Cd traccionada en solución  $0,05\text{M AgNO}_3 + 0,95\text{M NaNO}_3$ , a velocidad de deformación constante de  $4,3 \times 10^{-6}\text{s}^{-1}$  y a  $E=0\text{Volt Ag/Ag}^+$ , tiempo de fractura de 216 minutos.



Figura 3.10. Superficie lateral de una probeta de aleación Ag-30Cd traccionada en solución  $0,1\text{M AgNO}_3 + 0,9\text{M NaNO}_3$ , a velocidad de deformación constante de  $4,3 \times 10^{-6}\text{s}^{-1}$  y a  $E = 0\text{Volt Ag/Ag}^+$ , tiempo de fractura de 144 minutos.



Figura 3.11. Superficie lateral de una probeta de aleación Ag-30Cd traccionada en solución 1M  $\text{AgNO}_3$ , a velocidad de deformación constante de  $4,3 \times 10^{-6} \text{s}^{-1}$  y a  $E = 0 \text{ Volt Ag/Ag}^+$ , tiempo de fractura de 30 minutos.



En las figuras 3.14 y 3.15 se observan los resultados de tal tratamiento. Las probetas corresponden a muestras traccionadas en solución 0,01M  $\text{AgNO}_3$  + 0,99M  $\text{NaNO}_3$  a un potencial de 0 Volt con respecto a un electrodo  $\text{Ag}/\text{Ag}^+$ . Se puede apreciar la propagación exclusivamente transgranular de las fisuras, lo cual es acorde con la morfología encontrada en la superficie de fractura de las probetas que no se hallaban cubiertas por cristales de plata.

En la aleación Ag-20Cd se encontró corrosión bajo tensión a partir de una concentración 0,05M de  $\text{AgNO}_3$ , con tiempos de fractura comprendidos entre 672 minutos y 168 minutos y velocidades de propagación de fisuras comprendidas entre  $6,92 \times 10^{-9}$  m/s y  $3,97 \times 10^{-8}$  m/s.

En la figura 3.16 se muestran los resultados obtenidos con esta aleación.

En los ensayos llevados a cabo con la solución 0,01M de  $\text{AgNO}_3$  + 0,99M de  $\text{NaNO}_3$  el tiempo de fractura fue de 1300 minutos, valor cercano al encontrado cuando se traccionó esta aleación en aire, y las superficies de fractura obtenidas en estos ensayos mostraron morfología completamente dúctil.

La superficie lateral de las probetas que sufrieron corrosión bajo tensión mostraron poca fisuración y abundantes depósitos de plata (figura 3.17)

En todos los casos las superficies de fractura mostraron morfología de fisuración del tipo transgranular (figura 3.18), pero en la mayoría de los casos, estas superficies se encontraban cubiertas por depósitos de cristales de plata.

En la aleación Ag-10Cd, sólo se encontró susceptibilidad a la corrosión bajo tensión para altos contenidos de ión  $\text{Ag}^+$  en la solución (por encima de 0,1M). Los resultados obtenidos se muestran en la figura 3.19.

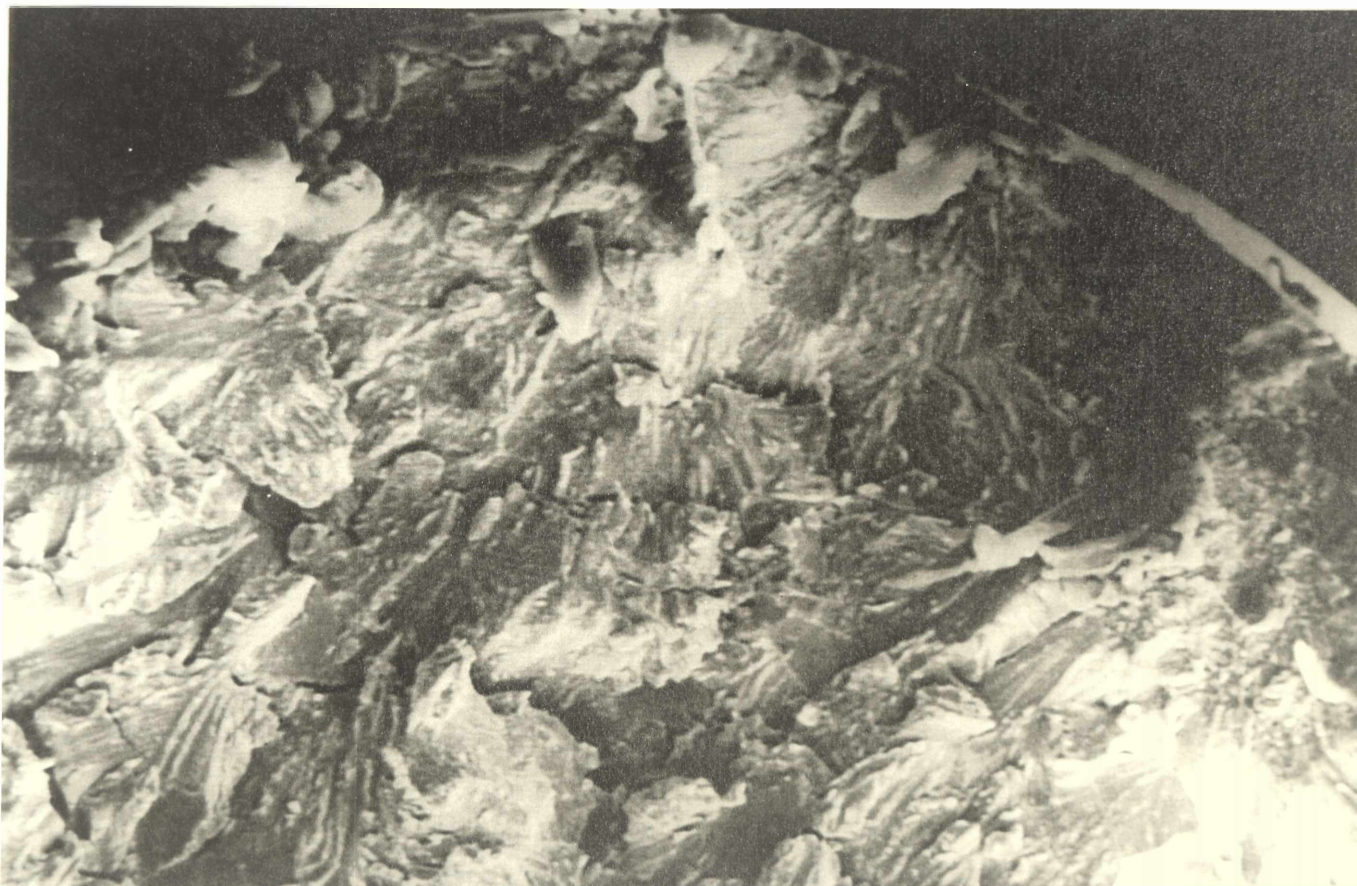


Figura 3.12. Superficie de fractura de una probeta de aleación Ag-30Cd traccionada en solución  $0,1\text{M AgNO}_3 + 0,9\text{M NaNO}_3$ , a velocidad de deformación constante de  $4,3 \times 10^{-6}\text{s}^{-1}$  y a  $E = 0\text{Volt Ag/Ag}^+$ , tiempo de fractura de 125 minutos.

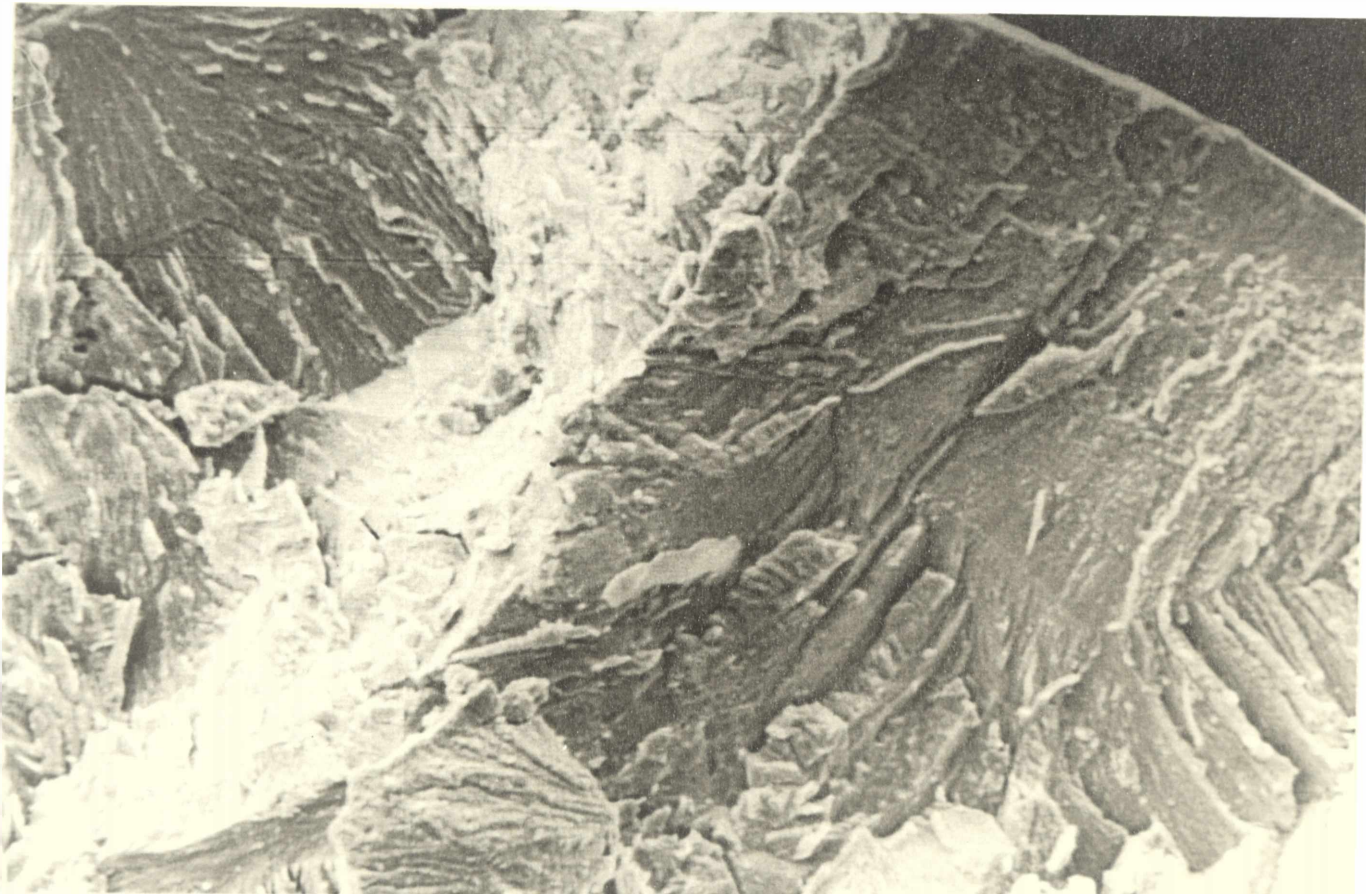


Figura 3.13. Superficie de fractura de una probeta de aleación Ag-30Cd traccionada en solución 0,05M  $\text{AgNO}_3$  + 0,95M  $\text{NaNO}_3$ , a velocidad de deformación constante de  $4,3 \times 10^{-6} \text{s}^{-1}$  y a  $E = 0 \text{ Volt Ag/Ag}^+$ , tiempo de fractura de 216 minutos.





Figura 3.14. Metalografía de una probeta de Ag-30Cd traccionada en solución de  $0,01\text{M AgNO}_3 + 0,99\text{M NaNO}_3$ , a velocidad de deformación constante de  $4,3 \times 10^{-6}\text{s}^{-1}$  y a  $E=0\text{Volt Ag/Ag}^+$  luego de su montaje metalográfico, pulido y tratamiento de revelado de grano (200x). Tiempo de fractura de 566 minutos.



Figura 3.15. Metalografía de una probeta de Ag-30Cd traccionada en solución de  $0,01\text{M AgNO}_3 + 0,99\text{M NaNO}_3$ , a velocidad de deformación constante de  $4,3 \times 10^{-6}\text{s}^{-1}$  y a  $E=0\text{Volt Ag/Ag}^+$  luego de su montaje metalográfico, pulido y tratamiento de revelado de grano (500x). Tiempo de fractura de 566 minutos.



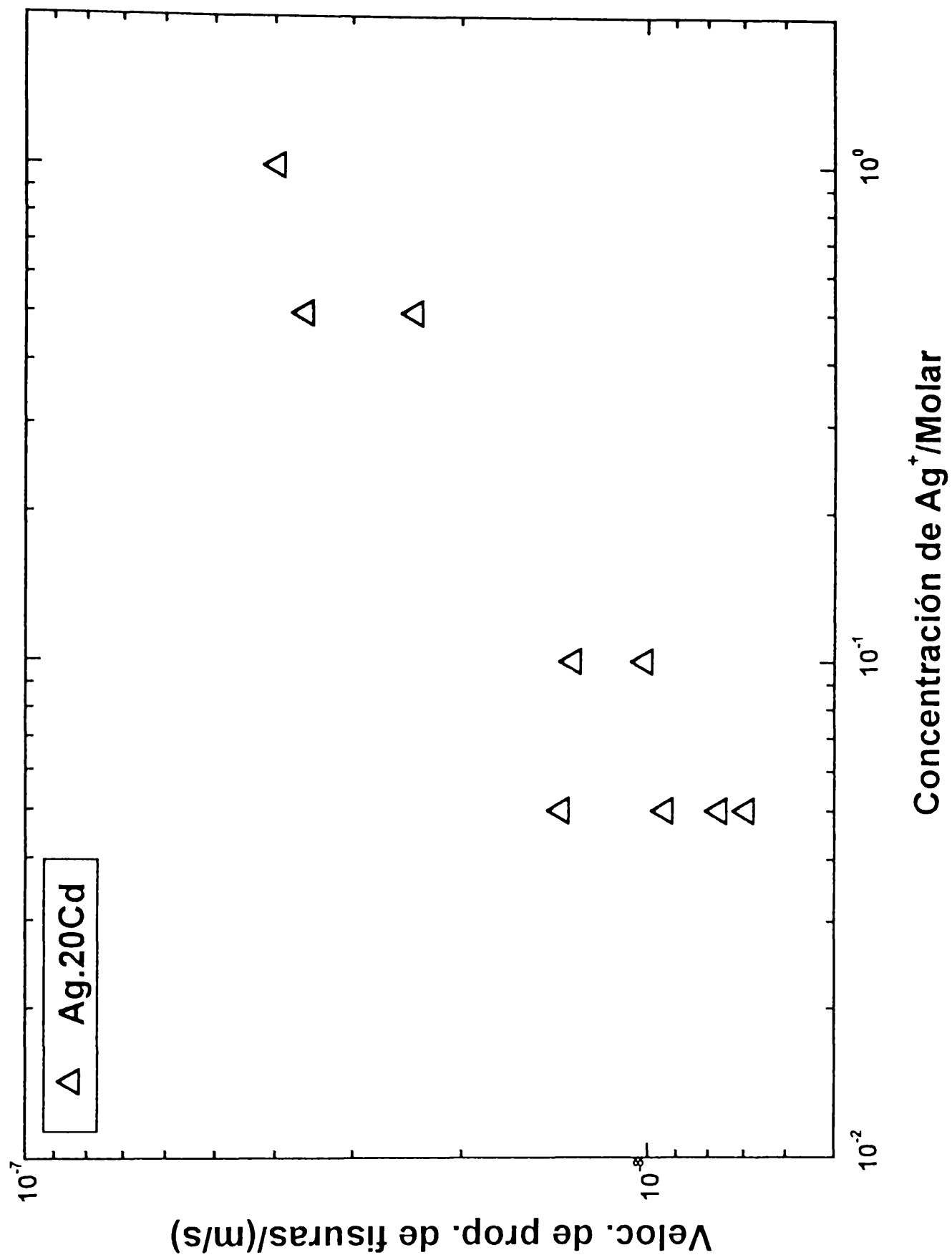


Figura 3.16. Velocidades de propagación de fisuras medidas para la aleación Ag-20Cd en soluciones de  $\text{AgNO}_3 + \text{NaNO}_3$ , ( $[\text{NO}_3^-] = 1$ ) a  $E = 0 \text{ Volt Ag/Ag}^+$ . Velocidad de deformación constante de  $4,3 \times 10^{-6} \text{ s}^{-1}$ .

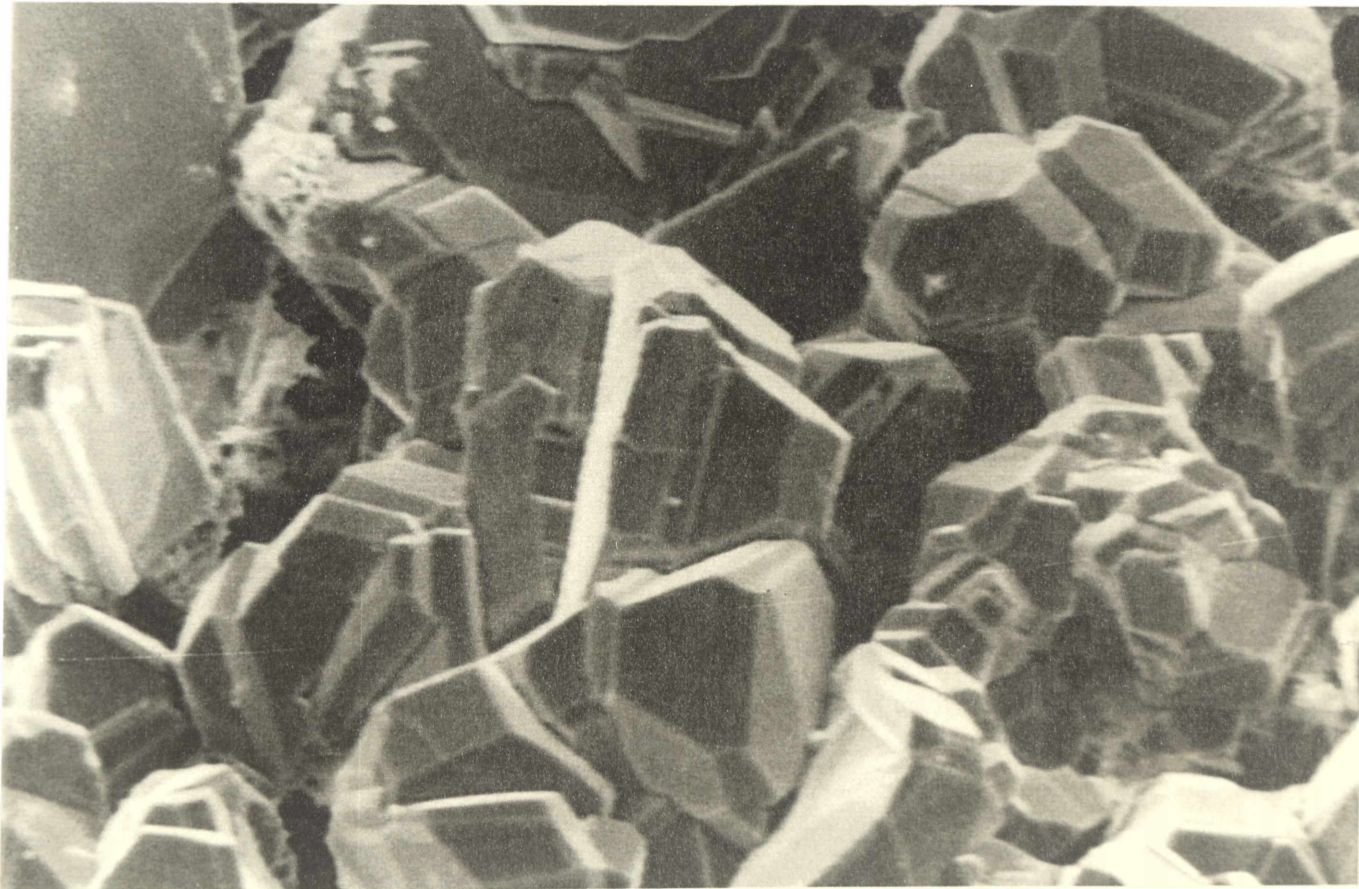


Figura 3.17. Superficie lateral de una probeta de aleación Ag-20Cd traccionada en solución  $0,5\text{M AgNO}_3 + 0,5\text{M NaNO}_3$ , a velocidad de deformación constante de  $4,3 \times 10^{-6}\text{s}^{-1}$  y a  $E = 0\text{Volt Ag/Ag}^+$ , tiempo de fractura de 187 minutos.

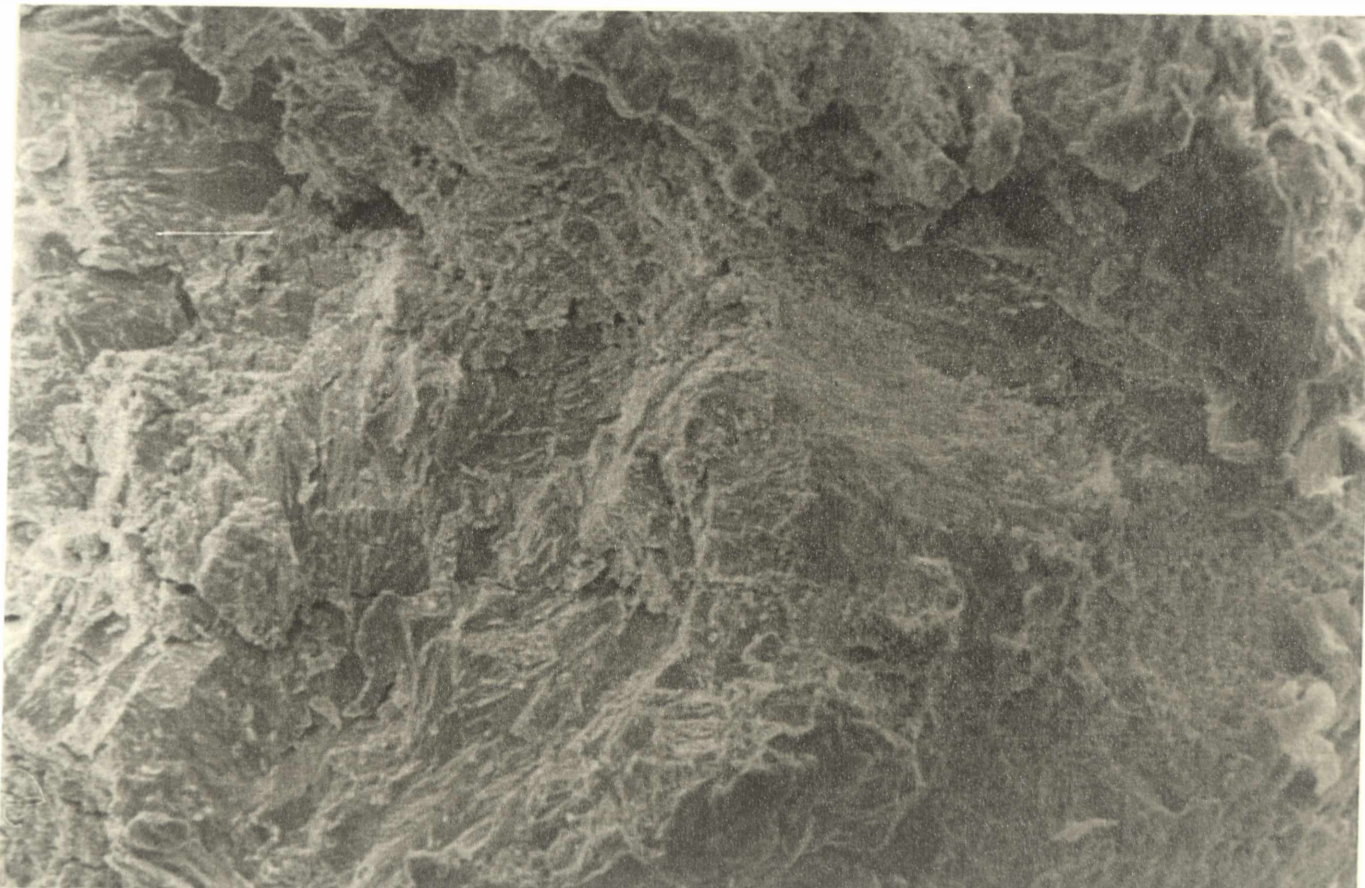


Figura 3.18. Superficie de fractura de una probeta de aleación Ag-20Cd traccionada en solución  $0,5\text{M AgNO}_3 + 0,5\text{M NaNO}_3$ , a velocidad de deformación constante de  $4,3 \times 10^{-6}\text{s}^{-1}$  y a  $E=0\text{Volt Ag/Ag}^+$ , tiempo de fractura de 187 minutos.

Los tiempos de fractura estuvieron comprendidos entre 1209 minutos y 989 minutos, correspondientes a velocidades de propagación de fisuras de  $1,11 \times 10^{-9}$  m/s y  $4,72 \times 10^{-9}$  m/s, respectivamente.

En esta aleación se encontró una alta dispersión de los resultados experimentales.

La superficie lateral de las probetas presentaron muchas fisuras de escasa longitud y no se observaron depósitos de cristales de plata.

Las superficies de fractura son predominantemente dúctiles con pequeñas zonas transgranulares.

Comparando los resultados obtenidos para las distintas aleaciones (figura 3.20), se encontró que para una dada aleación existe una relación lineal entre el logaritmo de la velocidad de propagación de fisuras y el logaritmo de la concentración de iones  $\text{Ag}^+$  presentes en la solución, siendo mayor la velocidad de propagación de fisuras cuanto mayor es el contenido de iones plata.

Por otro lado, si se compara el comportamiento de las distintas aleaciones a una misma concentración de iones  $\text{Ag}^+$  en la solución, se observan mayores velocidades de propagación de fisuras en aquellas aleaciones con mayor contenido de cadmio.

Además, se puede observar que la correlación obtenida para las distintas aleaciones presentan pendientes similares. Estas fueron obtenidas por el método de cuadrados mínimos y los resultados se muestran en la tabla 3.1.

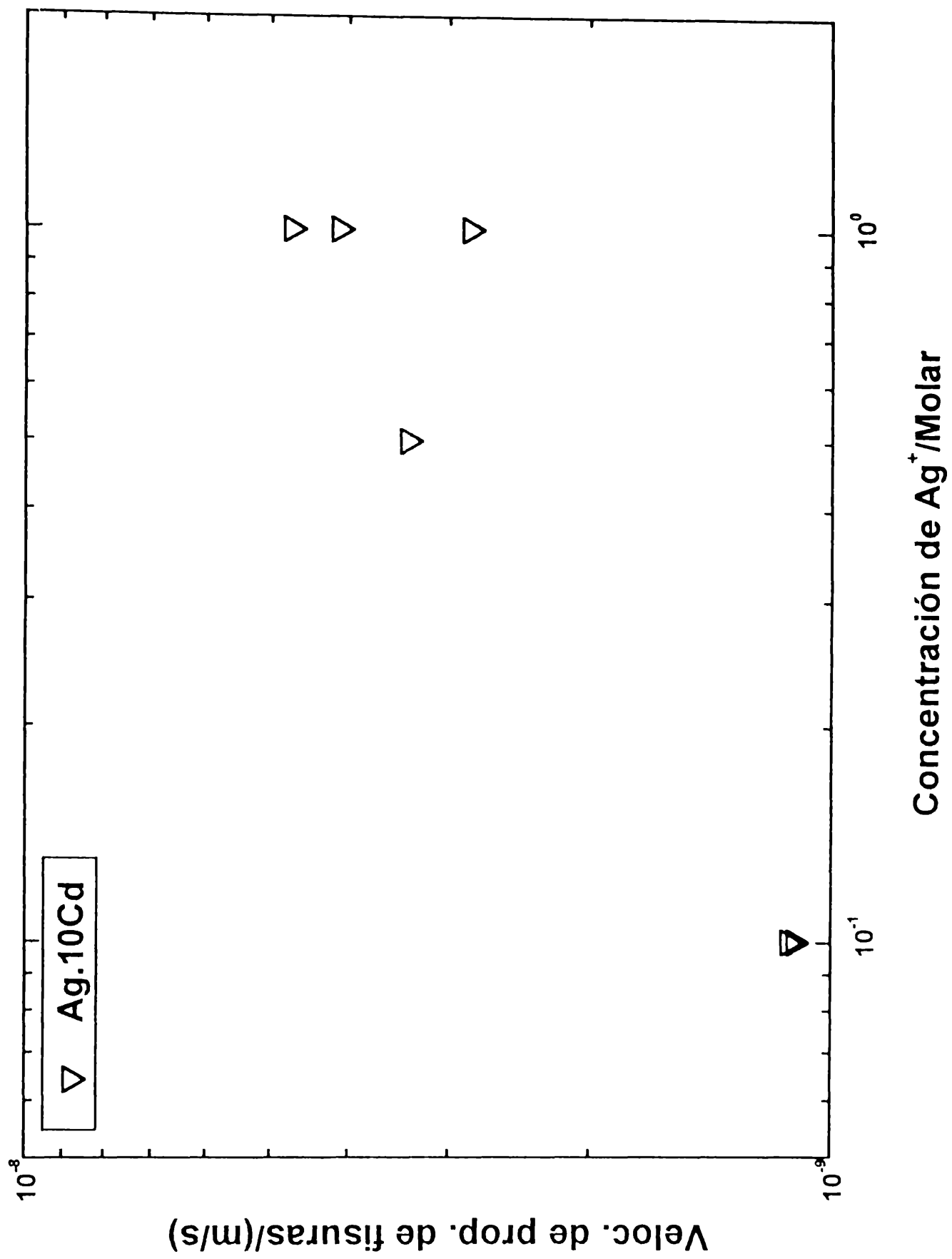


Figura 3.19. Velocidades de propagación de fisuras medidas para la aleación Ag-10Cd en soluciones de AgNO<sub>3</sub> + NaNO<sub>3</sub>, ([NO<sub>3</sub><sup>-</sup>] = 1) a E = 0 Volt Ag/Ag<sup>+</sup>. Velocidad de deformación constante de 4,3 x 10<sup>-6</sup> s<sup>-1</sup>

TABLA 3.I. Valores de las constantes A y B de la ecuación  $\log V_p = A + B \cdot \log [Ag^+]$ , obtenidas con aleaciones Ag-Cd en soluciones  $AgNO_3 + NaNO_3$ .

Aleacion	A	B	R (coef. de correlac.)
Ag-40Cd	$-6,08 \pm 0,06$	$0,53 \pm 0,03$	0,98716
Ag-30Cd	$-6,68 \pm 0,08$	$0,60 \pm 0,06$	0,95309
Ag-20Cd	$-7,36 \pm 0,05$	$0,52 \pm 0,06$	0,95177
Ag-10Cd	$-8,39 \pm 0,05$	$0,53 \pm 0,09$	0,95193

El valor promedio de B ( $\delta \log V_p / \delta \log [Ag^+]$ ) para las cuatro aleaciones es de  $0,55 \pm 0,04$ .

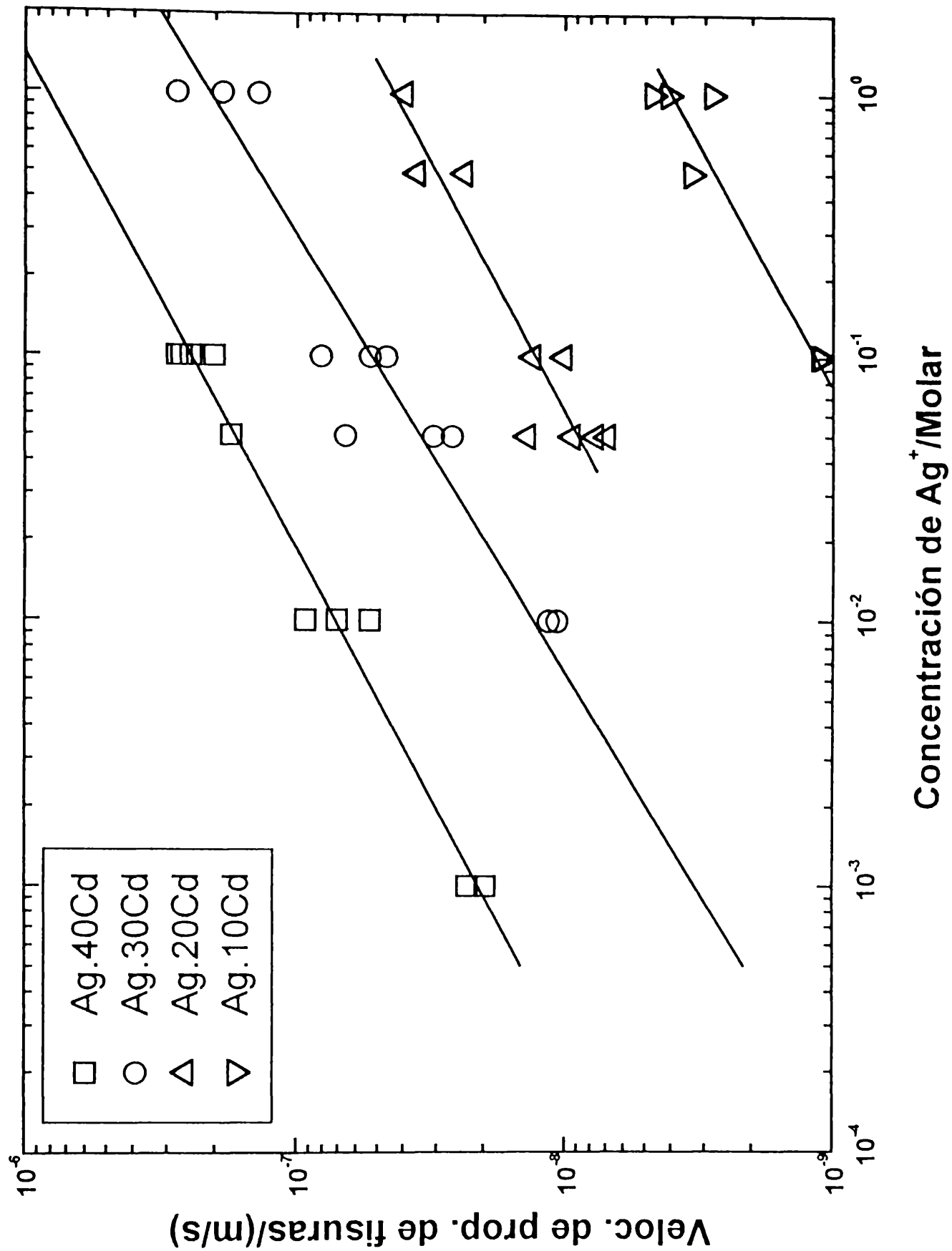


Figura 3.20. Velocidades de propagación de fisuras medidas para las aleaciones Ag-40Cd, Ag-30Cd, Ag-20Cd y Ag-10Cd en soluciones de mezclas de  $AgNO_3 + NaNO_3$ , ( $[NO_3^-] = 1$ ) a  $E = 0$  Volt  $Ag/Ag^+$  a velocidad de deformación constante de  $4,3 \times 10^{-6} s^{-1}$ .

Al igual que en soluciones de  $\text{AgNO}_3 + \text{NaNO}_3$ , las aleaciones Ag-Cd también sufren corrosión bajo tensión en soluciones de  $\text{AgClO}_4 + \text{NaClO}_4$ . Las muestras traccionadas presentaron una única o un reducido número de fisuras. Sobre la superficie lateral de las probetas de las aleaciones con alta concentración de cadmio se presentaron pequeños cristales de plata.

Se encontró que, en las soluciones de perclorato, los tiempos de fractura también son fuertemente dependientes del contenido de  $\text{Ag}^+$  en la solución. A mayor concentración de iones  $\text{Ag}^+$  se encontraron menores tiempos de fractura.

Para la aleación Ag-40Cd los tiempos de fractura estuvieron comprendidos entre 22 minutos (para una solución 0,05M  $\text{AgClO}_4 + 0,95\text{M NaClO}_4$ ) y 107 minutos (para una solución 0,001M  $\text{AgClO}_4 + 0,999\text{M NaClO}_4$ ) y las velocidades de propagación de fisuras correspondientes a esos tiempos de fractura fueron  $3,03 \times 10^{-7}\text{m/s}$  y  $6,23 \times 10^{-8}\text{m/s}$ , respectivamente. En la figura 3.21 se muestran los resultados obtenidos con esta aleación.

Las superficies de fractura de la aleación Ag-40Cd fueron totalmente frágiles, independientemente de la solución ensayada. En ellas se pueden distinguir dos zonas: una externa, que presenta una morfología transgranular y una corona circular interna con morfología intergranular (figuras 3.22 y 3.23).

En los ensayos llevados a cabo con soluciones con alto contenido de ión  $\text{Ag}^+$  se observó profusa fisuración sobre la superficie lateral y también se observó que dichas superficies están cubiertas por una gran cantidad de pequeños cristales de plata (figura 3.24). Como se observa en las figuras 3.25 y 3.26 también se hallaron depósitos de plata sobre las superficies de fractura.

Cuando los ensayos se efectuaron empleando soluciones con baja concentración de ión plata, no se observan ni fisuras, ni cristales de plata sobre la superficie lateral de las probetas (figura 3.27), como tampoco se observaron cristales depositados sobre las superficies de fractura (figura 3.28).



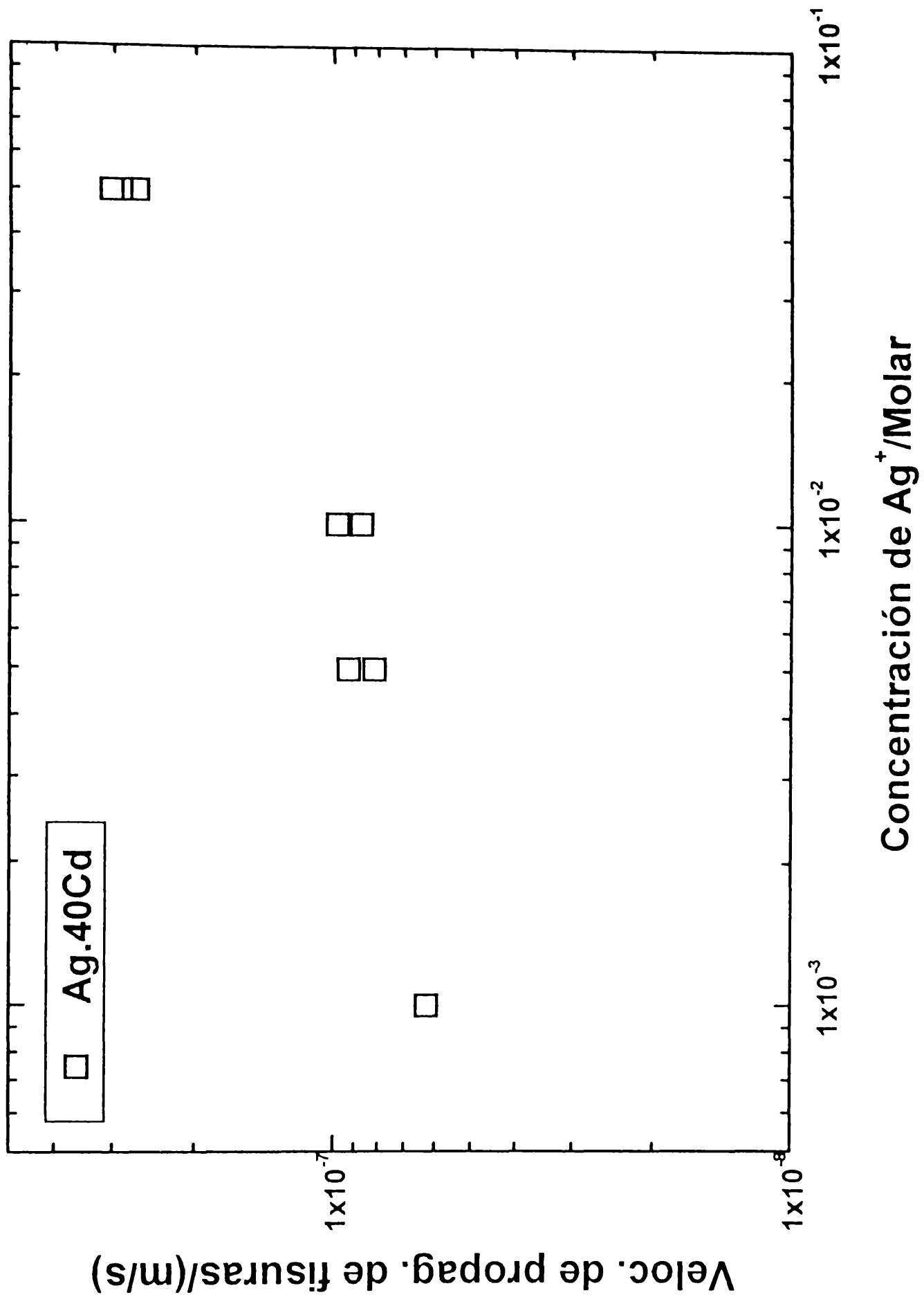


Figura 3.21. Velocidades de propagación de fisuras medidas para la aleación Ag-40Cd en soluciones de AgClO<sub>4</sub> + NaClO<sub>4</sub>, ([ClO<sub>4</sub><sup>-</sup>] = 1) a E = 0 Volt Ag/Ag<sup>+</sup>. Velocidad de deformación constante de 4,3 × 10<sup>-6</sup> s<sup>-1</sup>.

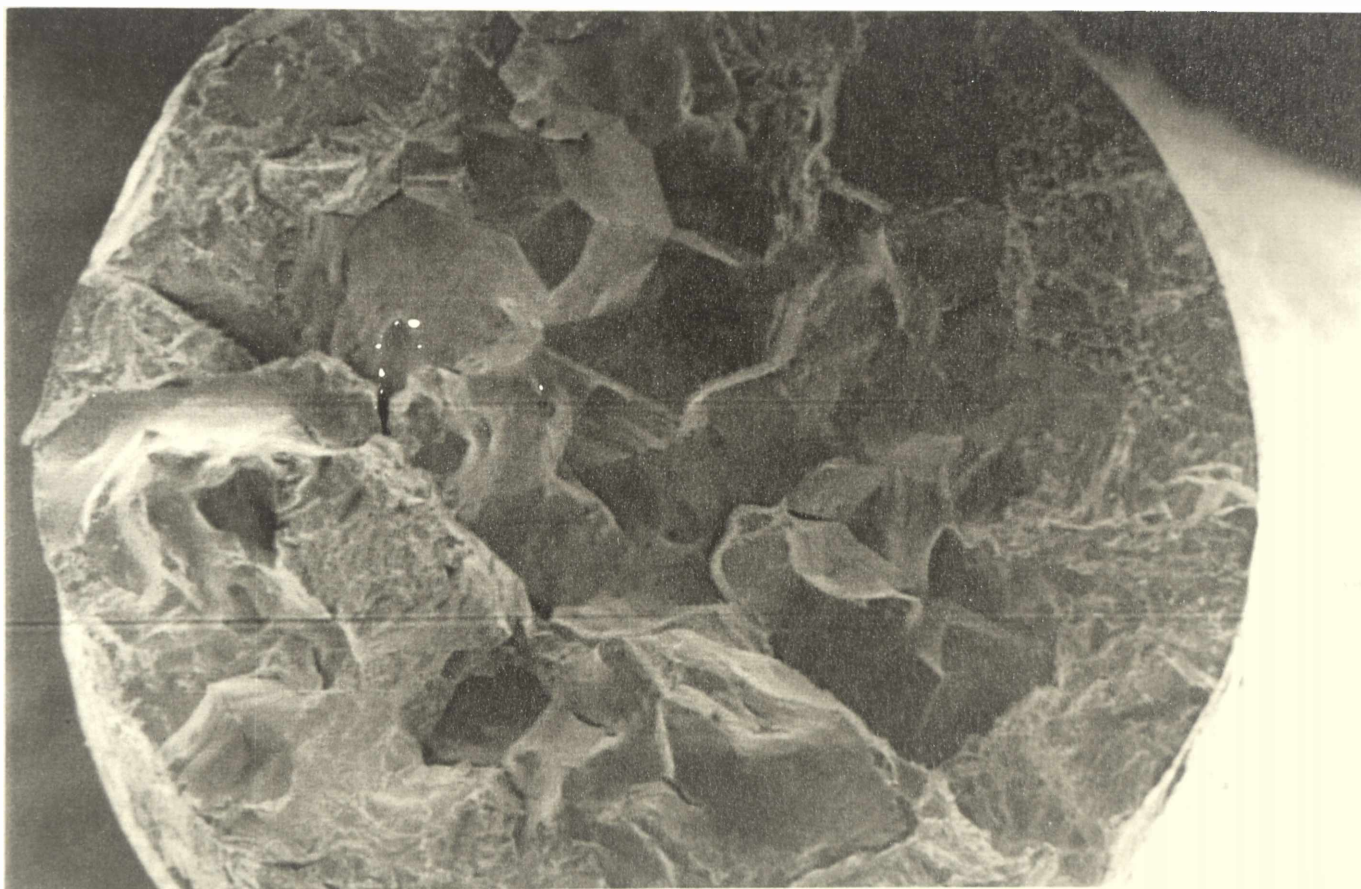


Figura 3.22. Superficie de fractura de una probeta de aleación Ag-40Cd traccionada en solución  $0,01\text{M AgClO}_4 + 0,99\text{M NaClO}_4$ , a velocidad de deformación constante de  $4,3 \times 10^{-6}\text{s}^{-1}$  y a  $E = 0\text{Volt Ag/Ag}^+$ , tiempo de fractura de 48 minutos.

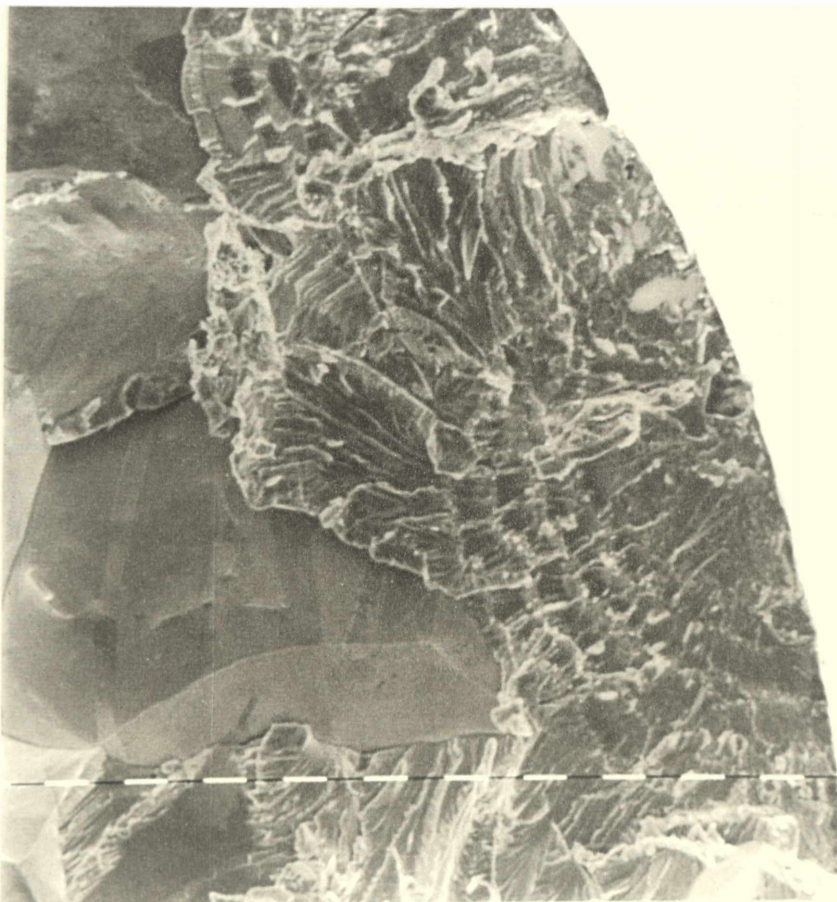


Figura 3.23. Superficie de fractura de una probeta de aleación Ag-40Cd traccionada en solución  $0,01\text{M AgClO}_4 + 0,99\text{M NaClO}_4$ , a velocidad de deformación constante de  $4,3 \times 10^{-6}\text{s}^{-1}$  y a  $E = 0\text{Volt Ag/Ag}^+$ , tiempo de fractura de 48 minutos.

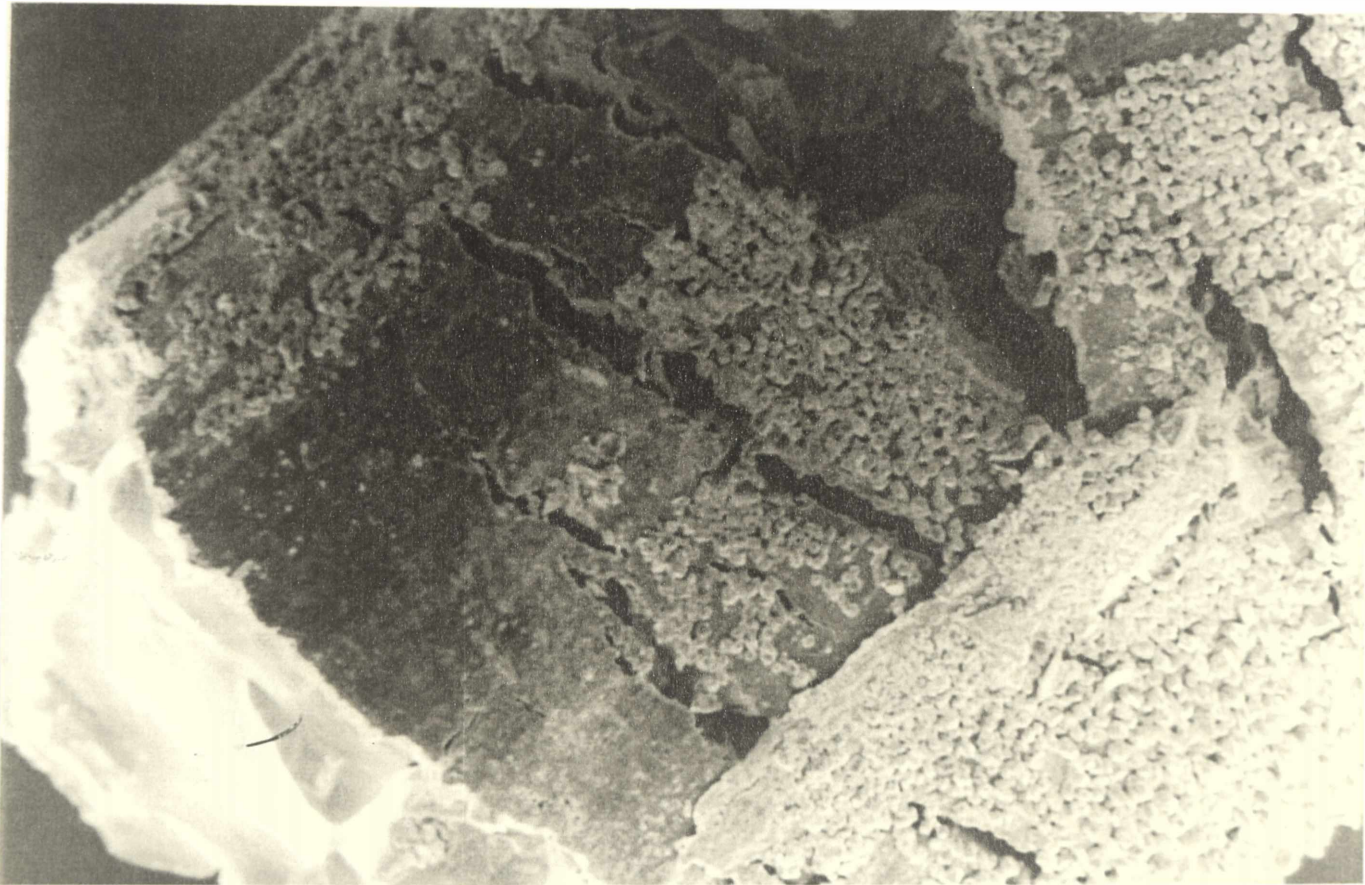


Figura 3.24. Superficie lateral de una probeta de aleación Ag-40Cd traccionada en solución  $0,1\text{M AgClO}_4 + 0,9\text{M NaClO}_4$ , a velocidad de deformación constante de  $4,3 \times 10^{-6}\text{s}^{-1}$  y a  $E=0\text{Volt Ag/Ag}^+$ , tiempo de fractura de 31 minutos.



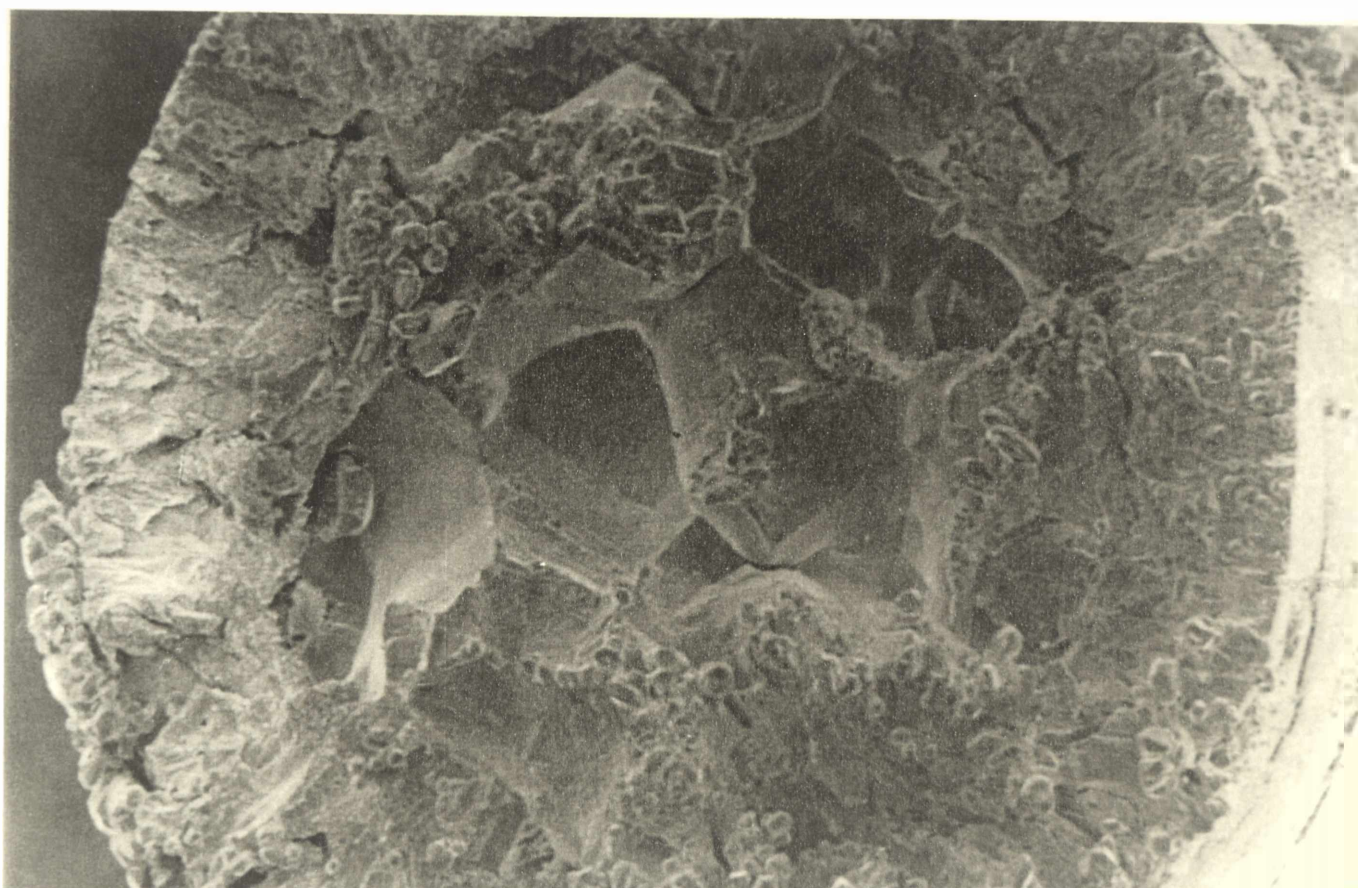


Figura 3.25. Superficie de fractura de una probeta de aleación Ag-40Cd traccionada en solución  $0,1\text{M AgClO}_4 + 0,9\text{M NaClO}_4$ , a velocidad de deformación constante de  $4,3 \times 10^{-6}\text{s}^{-1}$  y a  $E = 0\text{Volt Ag/Ag}^+$ , tiempo de fractura de 31 minutos.

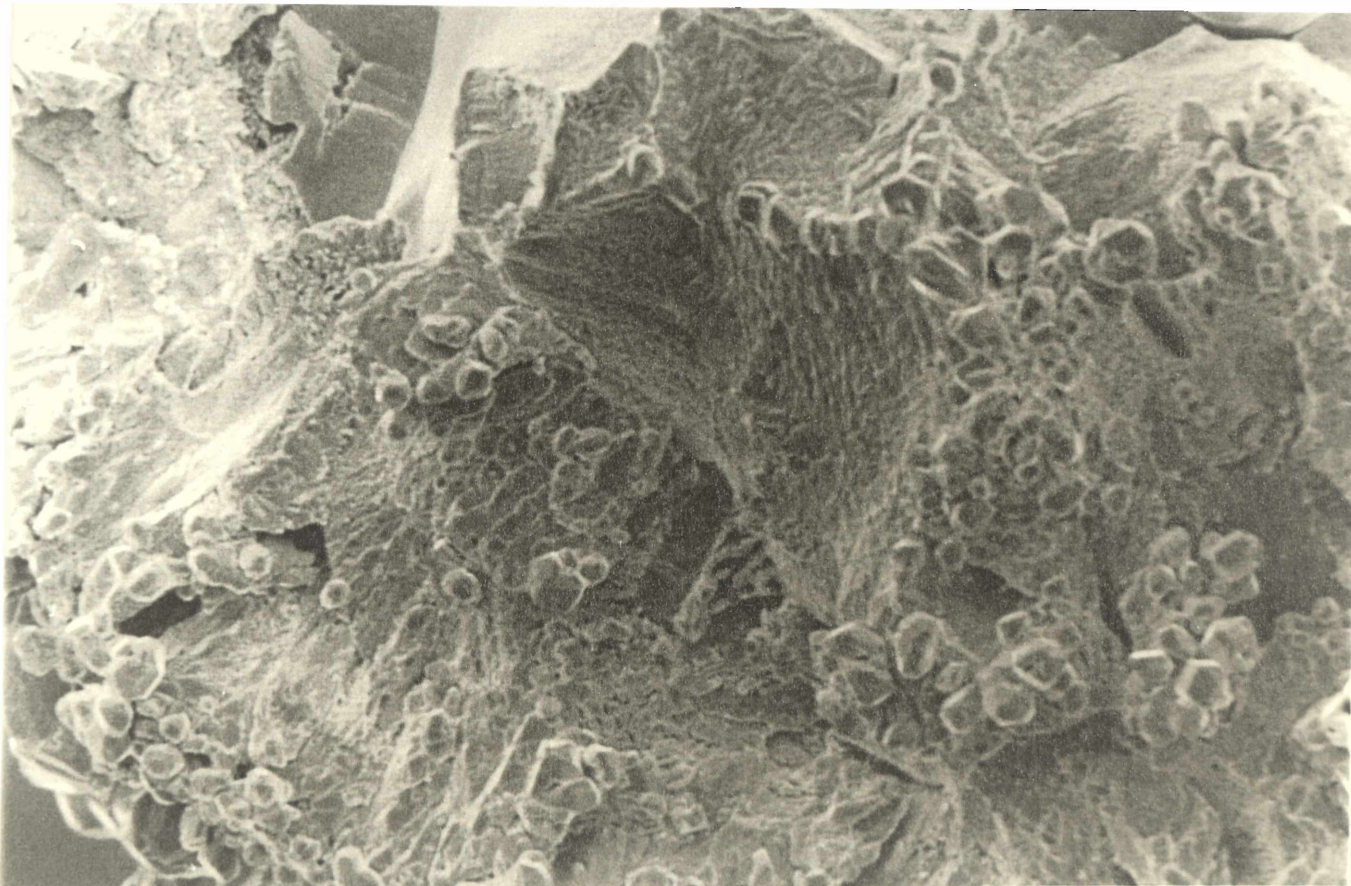


Figura 3.26. Superficie de fractura de una probeta de aleación Ag-40Cd traccionada en solución  $0,1\text{M AgClO}_4 + 0,9\text{M NaClO}_4$ , a velocidad de deformación constante de  $4,3 \times 10^{-6}\text{s}^{-1}$  y a  $E = 0\text{Volt Ag/Ag}^+$ , tiempo de fractura de 31 minutos.





Figura 3.27. Superficie lateral de una probeta de aleación Ag-40Cd traccionada en solución  $0,0001\text{M AgClO}_4 + 0,9999\text{M NaClO}_4$ , a velocidad de deformación constante de  $4,3 \times 10^{-6}\text{s}^{-1}$  y a  $E=0\text{Volt Ag/Ag}^+$ , tiempo de fractura de 192 minutos.



Figura 3.28. Superficie de fractura de una probeta de aleación Ag-40Cd traccionada en solución  $0,0001\text{M AgClO}_4 + 0,9999\text{M NaClO}_4$ , a velocidad de deformación constante de  $4,3 \times 10^{-6}\text{s}^{-1}$  y a  $E = 0\text{Volt Ag/Ag}^+$ , tiempo de fractura de 31 minutos.



En la aleación Ag-30Cd se encontró corrosión bajo tensión a partir de la solución 0,005M  $\text{AgClO}_4$  + 0,995M  $\text{NaClO}_4$ . A menores concentraciones de  $\text{Ag}^+$  las muestras presentan morfología totalmente dúctil.

Los tiempos de fractura estuvieron comprendidos entre 58 minutos (para la solución 0,1M  $\text{AgClO}_4$  + 0,9M  $\text{NaClO}_4$ ) y 528 minutos (para la solución 0,05M  $\text{AgNO}_3$  + 0,95M  $\text{NaNO}_3$ ). Las velocidades de propagación de fisuras correspondientes a esos tiempos de fractura son  $1,15 \times 10^{-7}$  m/s y  $1,89 \times 10^{-8}$  m/s, respectivamente.

En la figura 3.29 se muestran los resultados obtenidos con esta aleación.

En los ensayos llevados a cabo usando una solución 0,001M  $\text{AgClO}_4$  + 0,999M  $\text{NaClO}_4$ , las probetas rompieron en forma completamente dúctil (figura 3.30) en un tiempo de 1188 minutos, similar al tiempo del ensayo de tracción al aire.

Las superficies de fractura de las muestras de la aleación Ag-30Cd que sufrieron corrosión bajo tensión mostraron una zona frágil con morfología transgranular y el resto dúctil. Las figuras 3.31 y 3.32 muestran la superficie de fractura y la superficie lateral de una probeta de esta aleación luego de su tracción en solución.

A altas concentraciones de  $\text{Ag}^+$  se presentaron depósitos de plata sobre las muestras, no así a bajas concentraciones.

En la aleación Ag-20Cd se encontró corrosión bajo tensión a partir de la solución de 0,01M  $\text{AgClO}_4$  + 0,99M  $\text{NaClO}_4$ .

Los tiempos de fractura estuvieron comprendidos entre 130 minutos (para una solución 1M de  $\text{AgClO}_4$ ) y 717 minutos (para una solución 0,01M  $\text{AgClO}_4$  + 0,99M  $\text{NaClO}_4$ ), mientras que las velocidades de propagación de

fisuras extremas fueron  $5,12 \times 10^{-8} \text{ m/s}$  y  $8,74 \times 10^{-9} \text{ m/s}$ , respectivamente.

En la figura 3.33 se muestran los resultados obtenidos para esta aleación.

Las superficies de fractura de esta aleación mostraron morfología transgranular, como puede apreciarse en la figura 3.34.

Los ensayos llevados a cabo en una solución  $0,001 \text{ M AgClO}_4 + 0,999 \text{ M NaClO}_4$  presentaron un tiempo de fractura de 1300 minutos, similar al de las tracciones de esta aleación en aire. Las superficies de fractura de estos ensayos fueron completamente dúctiles.

Finalmente, para la aleación Ag-10Cd solamente se obtuvieron valores confiables de velocidades de propagación de fisuras a una concentración 1M de  $\text{AgClO}_4$ . A menores concentraciones de  $\text{Ag}^+$  en la solución, las probetas rompieron en forma dúctil, o mostrando un comportamiento poco repetitivo.

Las superficies de fractura de esta aleación presentaron morfología transgranular, como se observa en la figura 3.35.

Comparando los resultados obtenidos para las distintas aleaciones (figura 3.36) se encontró, para una dada aleación, una relación lineal entre el logaritmo de la velocidad de propagación de fisuras en función del logaritmo de la concentración de iones  $\text{Ag}^+$  presentes en la solución, con un aumento de las velocidades de propagación de fisuras al incrementar la concentración de  $\text{Ag}^+$ . Por otro lado, si se compara el comportamiento de las distintas aleaciones a una misma concentración de iones  $\text{Ag}^+$  en la solución, se observa que se presentan mayores velocidades de propagación de fisuras en aquellas aleaciones con mayor contenido de cadmio. Haciendo uso del método de cuadrados mínimos se procedió al cálculo de las pendientes para cada uno de los sistemas estudiados, observándose que las rectas obtenidas para las distintas aleaciones presentan idénticas pendientes.

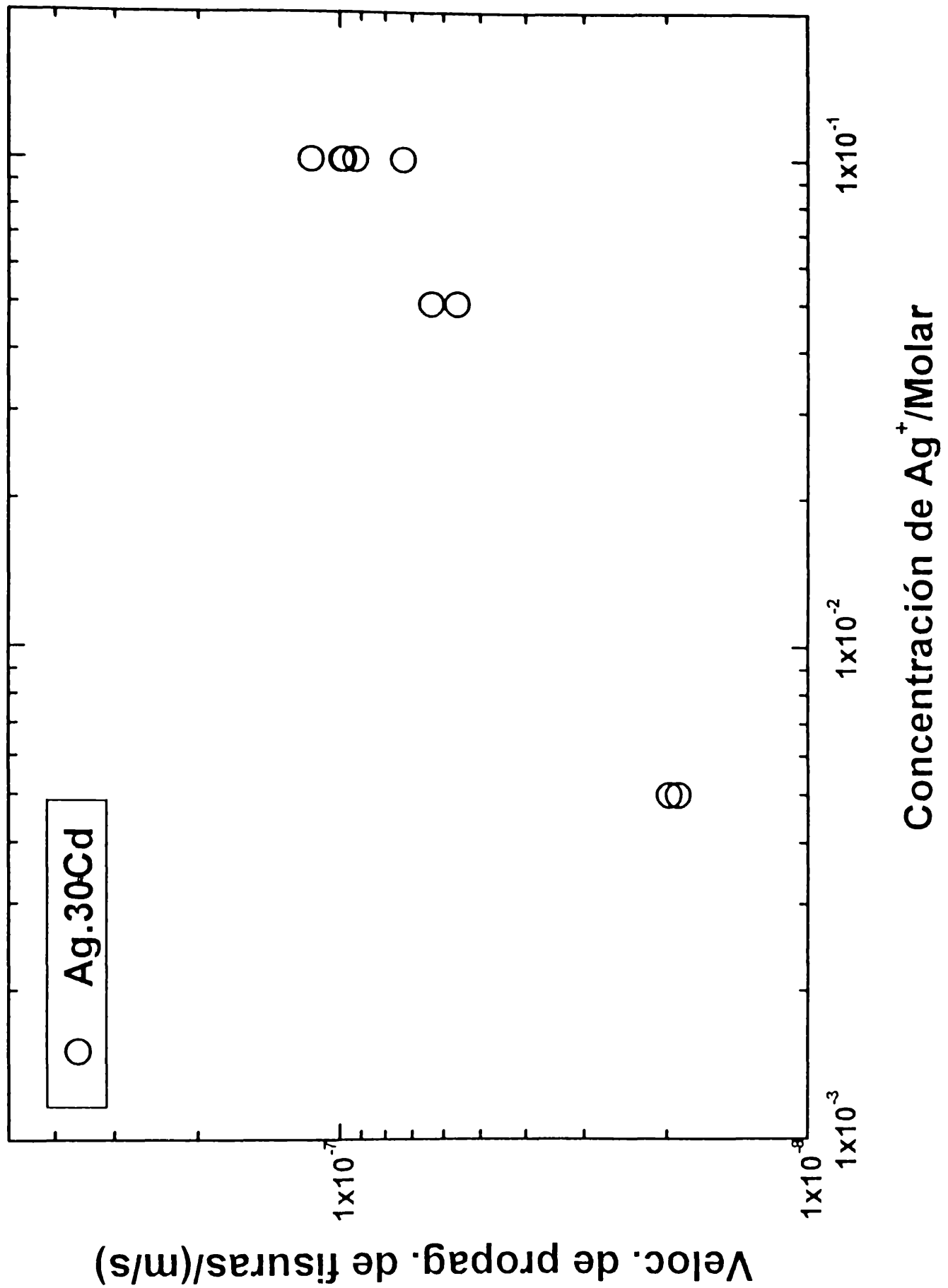


Figura 3.29. Velocidades de propagación de fisuras medidas para la aleación Ag-30Cd en soluciones de AgClO<sub>4</sub> + NaClO<sub>4</sub>, ([ClO<sub>4</sub><sup>-</sup>] = 1) a E = 0 Volt Ag/Ag<sup>+</sup>. Velocidad de deformación constante de 4,3 × 10<sup>-6</sup> s<sup>-1</sup>

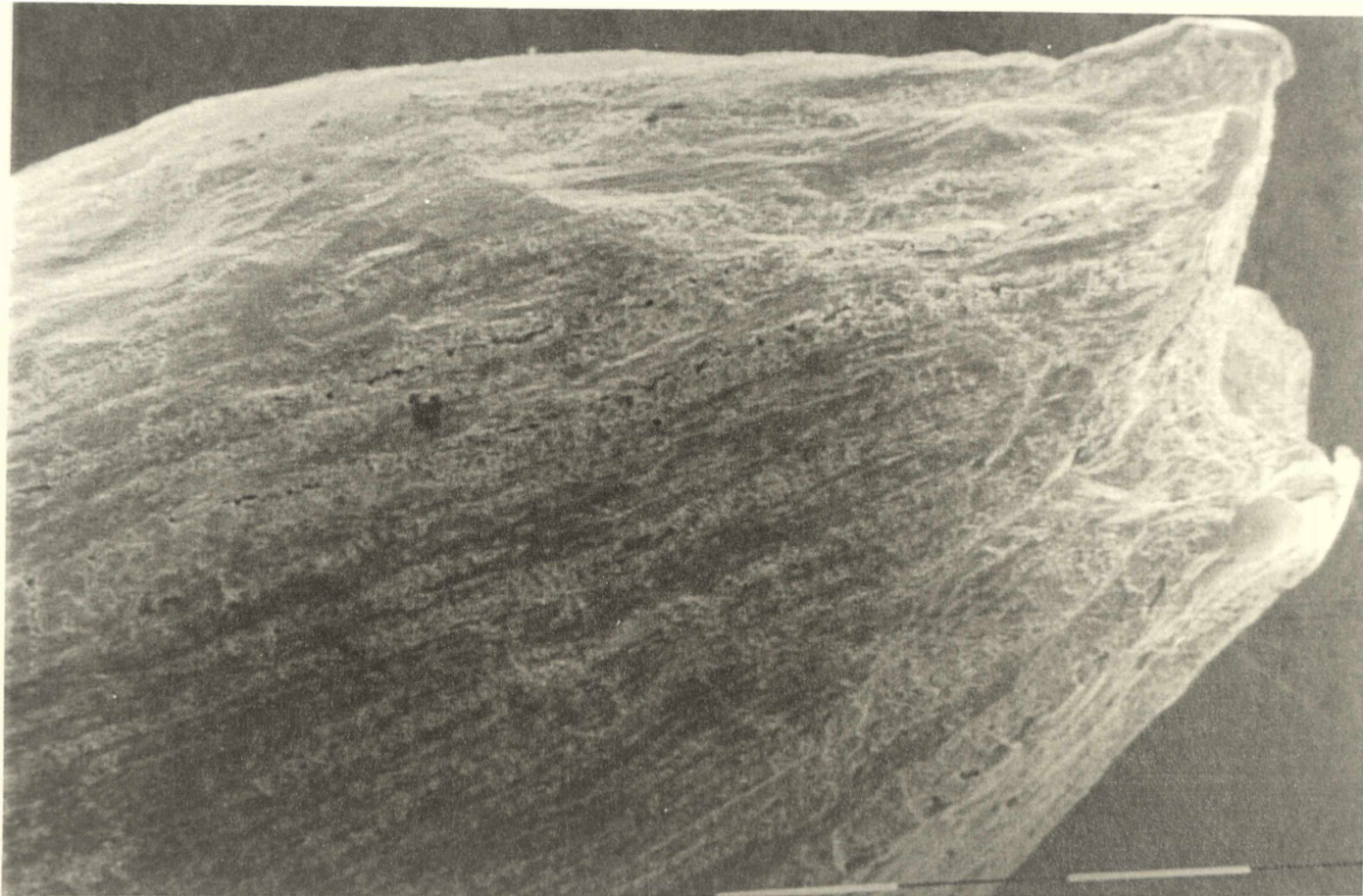


Figura 3.30. Superficie lateral de una probeta de aleación Ag-30Cd traccionada en solución  $0,001\text{M AgClO}_4 + 0,999\text{M NaClO}_4$ , a velocidad de deformación constante de  $4,3 \times 10^{-6}\text{s}^{-1}$  y a  $E=0\text{Volt Ag/Ag}^+$ , tiempo de fractura de 305 minutos.

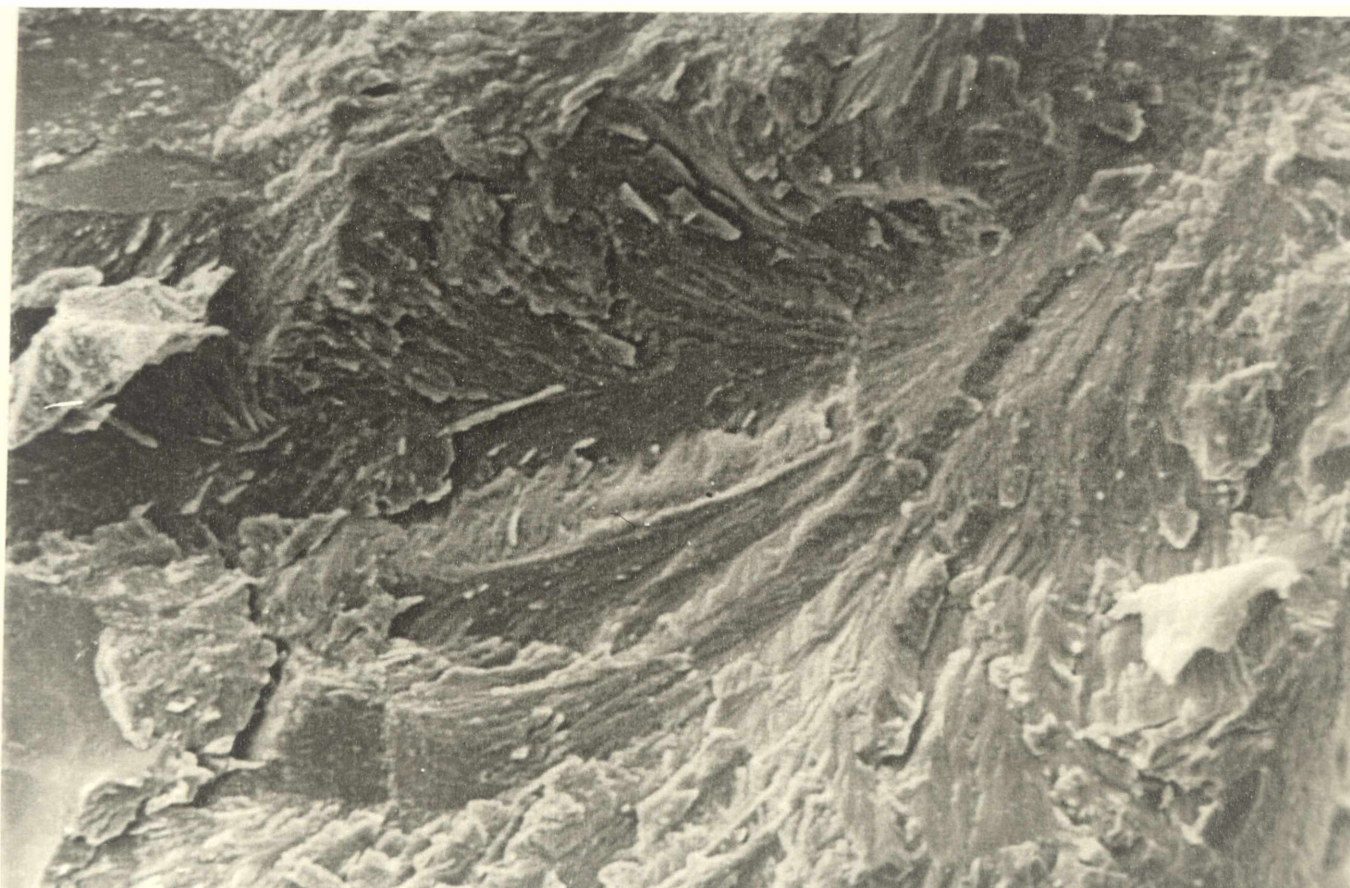


Figura 3.31. Superficie de fractura de una probeta de aleación Ag-30Cd traccionada en solución 1M  $\text{AgClO}_4$ , a velocidad de deformación constante de  $4,3 \times 10^{-6} \text{s}^{-1}$  y a  $E = 0 \text{ Volt Ag/Ag}^+$ , tiempo de fractura de 60 minutos.





Figura 3.32. Superficie lateral de una probeta de aleación Ag-30Cd traccionada en solución 1M  $\text{AgClO}_4$ , a velocidad de deformación constante de  $4,3 \times 10^{-6} \text{s}^{-1}$  y a  $E=0\text{Volt Ag/Ag}^+$ , tiempo de fractura de 60 minutos.

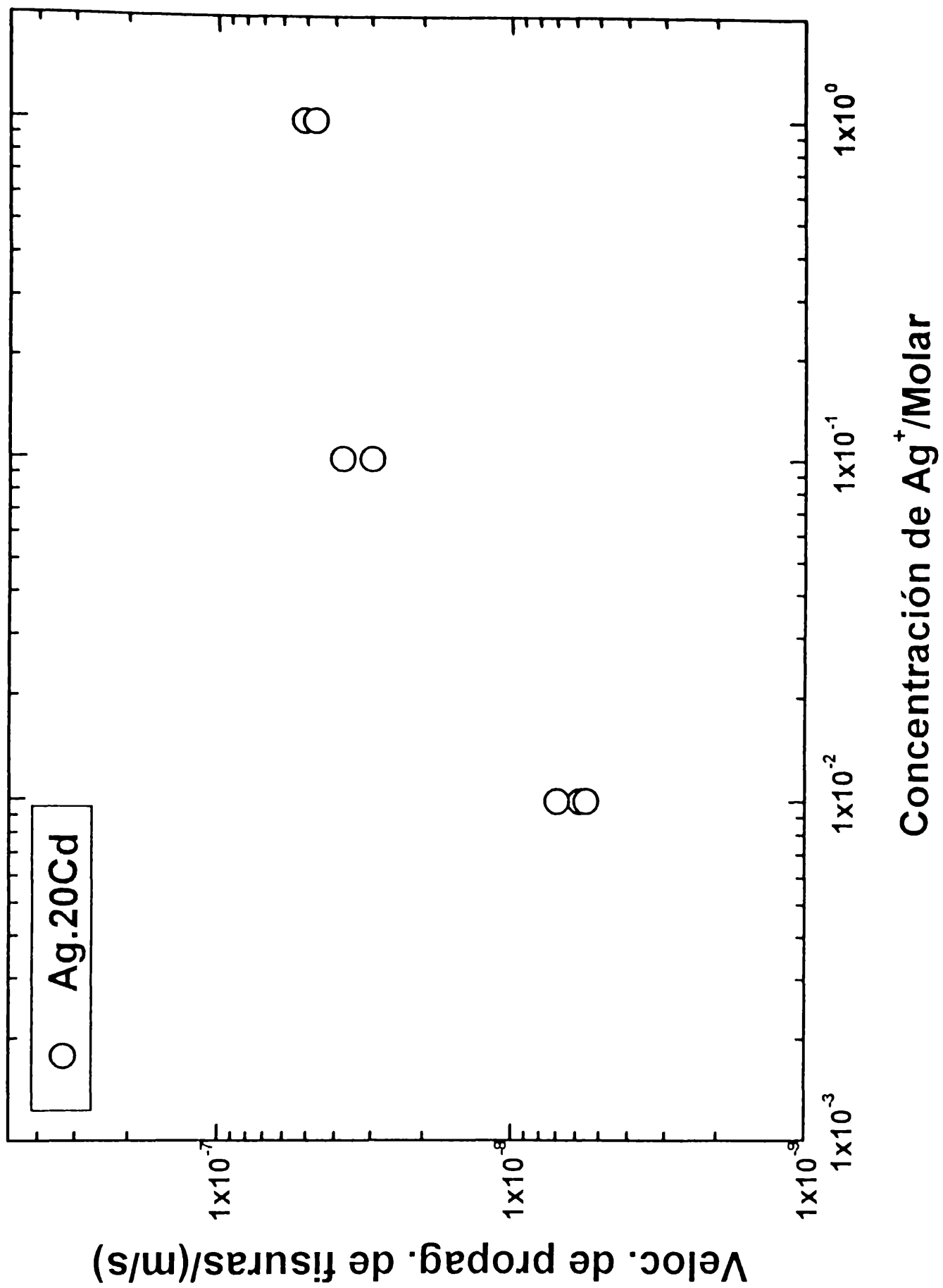


Figura 3.33. Velocidades de propagación de fisuras medidas para la aleación Ag-20Cd en soluciones de  $\text{AgClO}_4 + \text{NaClO}_4$ , ( $[\text{ClO}_4^-] = 1$ ) a  $E = 0 \text{ Volt Ag/Ag}^+$ . Velocidad de deformación constante de  $4,3 \times 10^{-6} \text{ s}^{-1}$

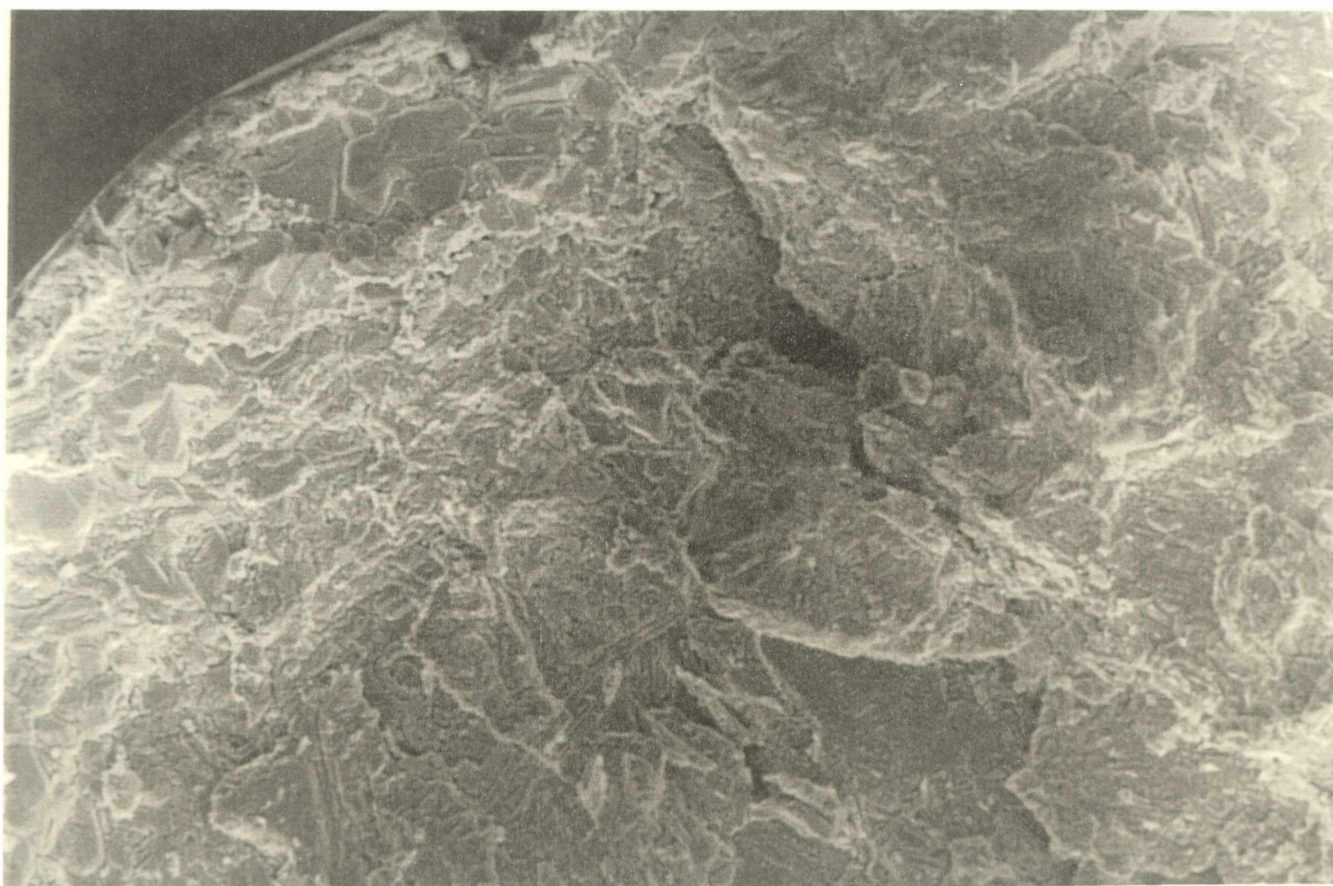


Figura 3.34. Superficie de fractura de una probeta de aleación Ag-20Cd traccionada en solución  $0,01\text{M AgClO}_4 + 0,99\text{M NaClO}_4$ , a velocidad de deformación constante de  $4,3 \times 10^{-6}\text{s}^{-1}$  y a  $E = 0\text{Volt Ag/Ag}^+$ , tiempo de fractura de 600 minutos.



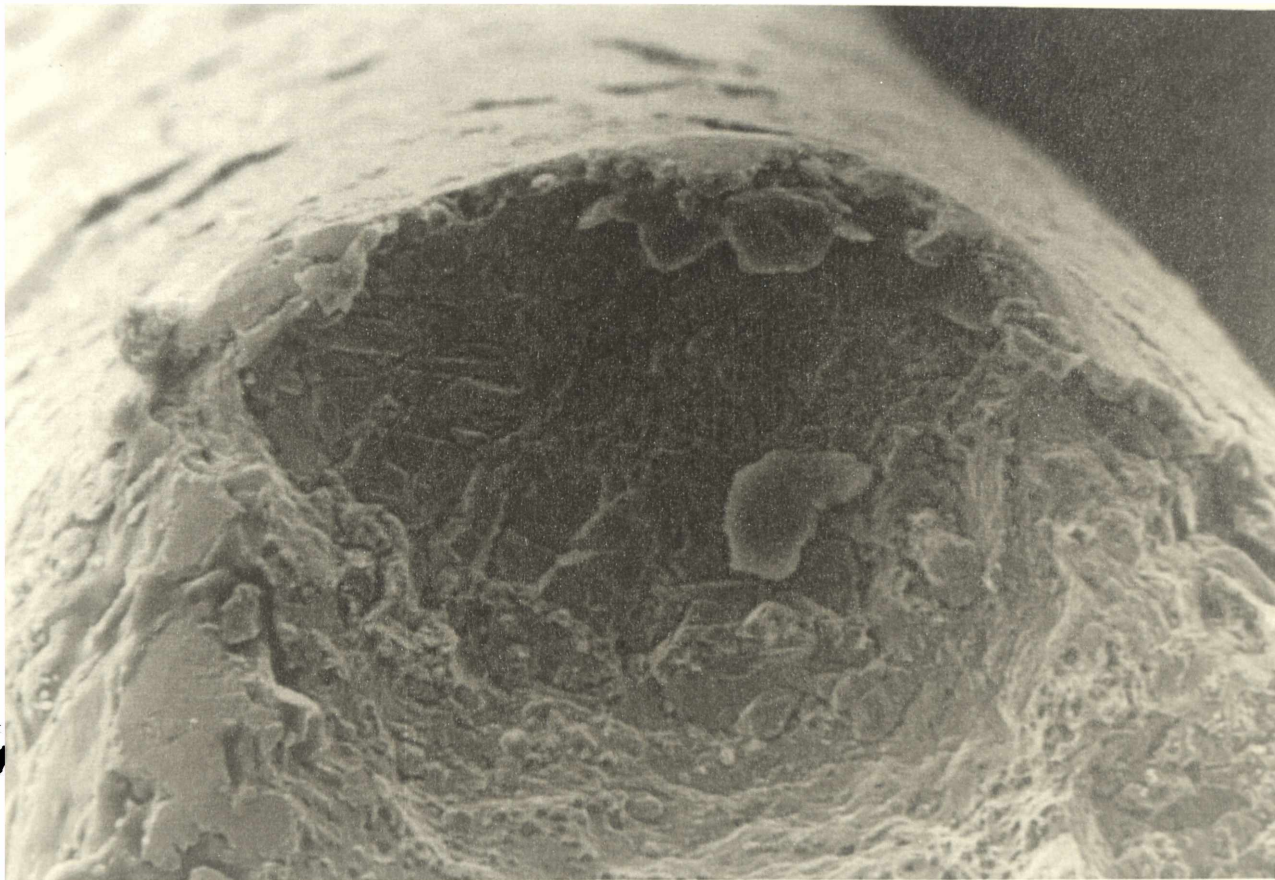


Figura 3.35. Superficie de fractura de una probeta de aleación Ag-10Cd traccionada en solución 1M  $\text{AgClO}_4$ , a velocidad de deformación constante de  $4,3 \times 10^{-6} \text{s}^{-1}$  y a  $E = 0 \text{ Volt Ag/Ag}^+$ , tiempo de fractura de 1104 minutos.

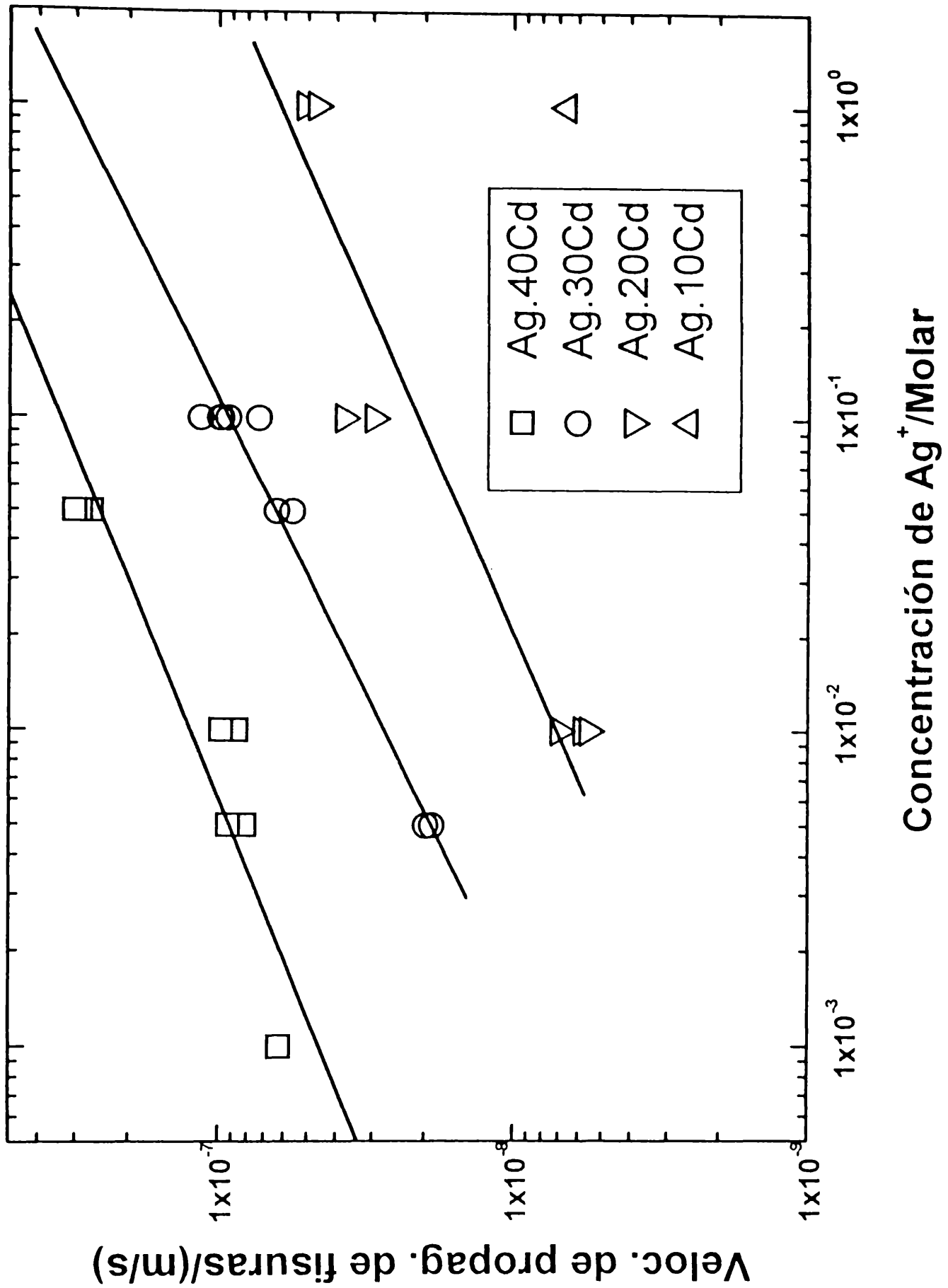


Figura 3.36. Velocidades de propagación de fisuras medidas para las aleaciones Ag-40Cd, Ag-30Cd, Ag-20Cd y Ag-10Cd en soluciones de  $\text{AgClO}_4 + \text{NaClO}_4$ , ( $[\text{ClO}_4^-] = 1$ ) a  $E = 0 \text{ Volt Ag/Ag}^+$ . Velocidad de deformación constante de  $4,3 \times 10^{-6} \text{ s}^{-1}$

Los parámetros de la relación entre el logaritmo de la velocidad de propagación de fisuras ( $V_p$ ) y el logaritmo de la concentración de  $Ag^+$  se muestran en la tabla 3.II.

A partir de estos resultados, puede observarse que para todas las aleaciones estudiadas (Ag-40Cd, Ag-30Cd, Ag-20Cd y Ag-10Cd), tanto en soluciones de  $AgNO_3 + NaNO_3$  como en soluciones de  $AgClO_4 + NaClO_4$ , se obtienen (dentro de la dispersión lógica de los resultados experimentales), valores similares en las pendientes de las rectas que relacionan los logaritmos de las velocidades de propagación de fisuras con los logaritmos de la concentración de ion plata en solución. Con ello se concluye que la presencia de iones plata tiene un efecto específico sobre la susceptibilidad a la corrosión bajo tensión que presentan las aleaciones Ag-Cd en estas soluciones.

El fenómeno observado en el presente trabajo respecto de la acción específica de un ion metálico sobre la susceptibilidad a la corrosión bajo tensión es similar al encontrado por otros autores. Por ejemplo, Pugh y Westwood<sup>63</sup> determinaron que latones conteniendo 70% de cobre y 30% de zinc en soluciones amoniacaes, sólo sufren corrosión bajo tensión cuando éstas contienen iones cúpricos, y que los tiempos de fractura son fuertemente dependientes de la concentración de dichos iones, atribuyendo los autores este efecto a la capacidad del complejo  $Cu(NH_3)_5^+$  a reaccionar con el cinc de la aleación y producir una película dealeada en la superficie libre de "tarnish film", que será la responsable del posterior proceso de fisuración.

Uhlig<sup>64</sup> y colaboradores encontraron resultados similares en  $\alpha$ -latones en soluciones de sulfato de amonio 1M a pH 6,5 conteniendo iones cúpricos. Dichos autores, al realizar mediciones de susceptibilidad a la corrosión bajo tensión en presencia de distintos iones metálicos ( $Cd^{2+}$ ,  $Zn^{2+}$ ,  $Ni^{2+}$ ,  $Cu^{2+}$ , etc.) encontraron que solamente los iones cúpricos tienen un efecto específico sobre el tiempo de fractura de las muestras traccionadas.

TABLA 3.II. Valores de las constantes A y B de la ecuación  $\log V_p = A + B \log [Ag^+]$ , obtenidas con aleaciones Ag-Cd en soluciones  $AgClO_4 + NaClO_4$ .

Aleación	A	B	R coeficiente de correlación
Ag-40Cd	$-6,03 \pm 0,13$	$0,44 \pm 0,07$	0,93808
Ag-30Cd	$-6,06 \pm 0,06$	$0,53 \pm 0,04$	0,98232
Ag-20Cd	$-7,21 \pm 0,10$	$0,46 \pm 0,07$	0,94464

El valor promedio de B ( $\delta \log V_p / \delta \log [Ag^+]$ ) para las cuatro aleaciones es de  $0,48 \pm 0,05$ .

Duffó y Galvele<sup>12</sup> mostraron que el agregado de iones plata a una solución 1M de HClO<sub>4</sub>, acelera la velocidad de propagación de fisuras de una aleación Ag-20Au.

Recientemente, Giordano, Duffó y Galvele<sup>65</sup> llevaron a cabo el estudio de la susceptibilidad a la corrosión bajo tensión de  $\alpha$ -latones con las siguientes composiciones (p/p): Cu-35%Zn; Cu-30%Zn; Cu-20%Zn y Cu-10%Zn en soluciones de mezclas de Cu(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> + NaNO<sub>3</sub>, manteniendo constante la concentración de ion nitrato en 2Molar y trabajando al potencial de equilibrio de la reacción  $\text{Cu} \leftrightarrow \text{Cu}^{++} + 2\text{e}^-$ . Estos autores encontraron corrosión bajo tensión en todas las aleaciones ensayadas, la fisuración ocurrió mostrando morfología del tipo transgranular. Los tiempos de fractura fueron fuertemente dependientes de la concentración de ión Cu<sup>++</sup> en la solución y las velocidades de propagación medidas fueron mayores cuanto mayor era el contenido de ión Cu<sup>++</sup> en la solución. Los resultados obtenidos se muestran en la figura 3.37, donde se puede observar que para cada una de las aleaciones ensayadas se obtiene una relación lineal entre el logaritmo de las velocidades de propagación de fisuras y el logaritmo de la concentración de Cu<sup>++</sup>, con pendientes similares, cuyos valores se muestran en la misma figura. El valor promedio de las pendientes encontradas fue de  $0,24 \pm 0,03$ . Se observa nuevamente que, al igual que en los ensayos objeto de la presente tesis, en los sistemas traccionados al potencial de equilibrio del componente más noble de la aleación, la velocidad de propagación de fisuras es función de la concentración de los iones de dicho metal en solución, y del contenido atómico del elemento menos noble en la aleación.

Debido a las condiciones electroquímicas empleadas en el presente trabajo (potencial de equilibrio de la reacción Ag/Ag<sup>+</sup>), el único parámetro que se modifica al cambiar la concentración de iones plata en la solución, es la densidad de corriente de intercambio, por lo que de aquí en más se tratará de determinar si existe una relación entre las velocidades de propagación de fisuras y la densidad de corriente de intercambio.

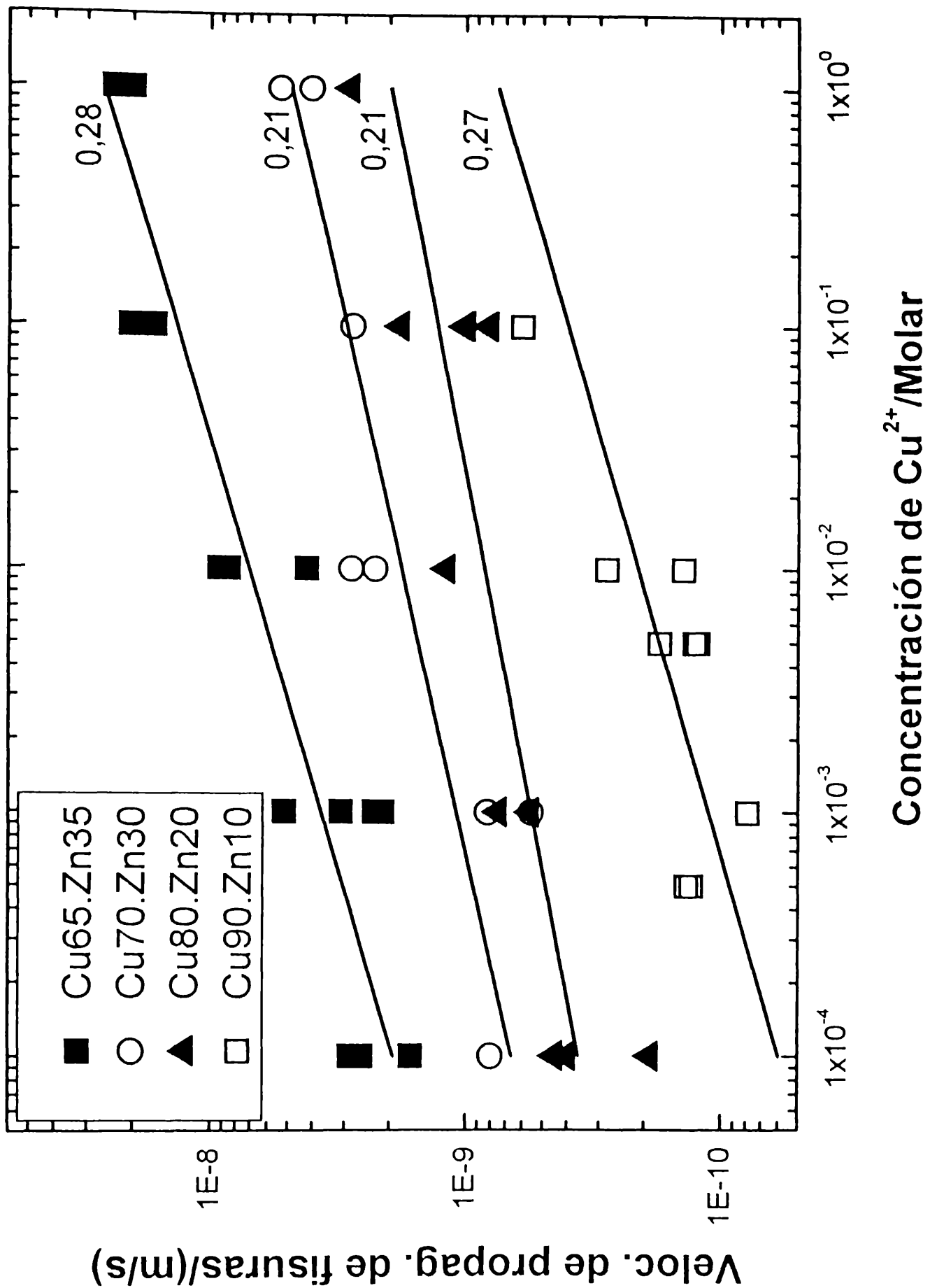


Figura 3.37. Velocidades de propagación de fisuras medidas para las aleaciones Cu-35Zn, Cu-30Zn, Cu-20Zn y Cu-10Zn en soluciones de  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 + \text{NaNO}_3$ , ( $[\text{NO}_3^-] = 2$ ) a  $E = 0\text{ Volt Cu/Cu}^{++}$ . Velocidad de deformación constante de  $2 \times 10^{-6} \text{ s}^{-1}$ .

El desarrollo de una diferencia de potencial electroquímico<sup>66</sup> entre dos fases requiere del transporte de partículas eléctricamente cargadas, iones o electrones, en cualquier dirección. La dirección será función del estado inicial. Cuando se alcanza el **potencial de equilibrio**, esta reacción, aparentemente, cesa desde el punto de vista macroscópico, en forma análoga al equilibrio químico. Sin embargo, desde el punto de vista cinético, la velocidad de la reacción directa no es cero cuando se alcanza el potencial de equilibrio, pero es compensado por una reacción inversa de idéntica velocidad. Desde el punto de vista atómico, hay un intercambio constante de cargas en ambas direcciones, aun cuando la reacción se haya detenido, macroscópicamente hablando, en el potencial de equilibrio.

Una de las condiciones necesarias para la existencia del potencial de equilibrio es la ausencia de reacciones químicas o electroquímicas en la interfase. Esta condición requiere que no circule corriente externa a través de la misma, puesto que, de acuerdo con la ley de Faraday, tal pasaje de corriente sería equivalente a la ocurrencia de una reacción.

Al potencial de equilibrio, debe existir un equilibrio electroquímico **real** en la interfase. Este potencial de equilibrio puede ser calculado termodinámicamente cuando se conoce la energía libre de Gibbs,  $\Delta G$ . Sin embargo, estos valores de  $\Delta G$  no se conocen con suficiente precisión para las diferencias de potenciales individuales de la interfase.

El potencial del electrodo puede ser relacionado únicamente respecto de un electrodo de referencia, para lo cual el electrodo estándar de hidrógeno es universalmente empleado. El voltaje dado por tal celda galvánica es el llamado **potencial de equilibrio** del electrodo,  $\varepsilon_0$ . Este potencial es alcanzado cuando un equilibrio electroquímico es alcanzado en las dos interfases.

La interfase metal-solución en equilibrio parece estar, en primera instancia, en completa quietud<sup>67</sup>. No hay corriente neta circulando a través de

dicha interfase, no hay ni captura ni donación de electrones, no se producen nuevas sustancias y no hay diferencias de potencial o de campo eléctrico a través de la interfase, Pero debajo de esa aparente "falta de movimiento", hay un flujo continuo de cargas que atraviesan la interfase, ocurriendo reacciones de oxidación y reducción a la misma velocidad. Las corrientes correspondientes a tales reacciones son iguales en magnitud pero de dirección opuesta, y tal como postuló Butler por primera vez, una igualdad de este tipo conduce a la formulación cinética acerca de qué es lo que ocurre al potencial de equilibrio  $\epsilon_0$ .

El significado físico de esa corriente de equilibrio es que da una medida de la velocidad a la cual ocurren las reacciones (en direcciones opuestas, pero a la misma velocidad) en la interfase en equilibrio. Ella expresa, en términos de magnitudes numéricas, la velocidad del tránsito en ambas direcciones entre el electrodo y las partículas del electrolito cuando no hay un transporte neto de cargas desde una fase hacia otra. La corriente de equilibrio caracteriza la velocidad del intercambio electrónico entre el metal y la solución bajo condiciones de equilibrio. Esta magnitud se denomina **densidad de corriente de intercambio**,  $i_0$ , y refleja las propiedades cinéticas de un sistema interfacial particular y puede variar de una reacción a otra y de un material a otro en varios órdenes de magnitud (por ejemplo, la densidad de corriente de intercambio para la descarga del protón es de  $7,9 \times 10^{-13}$  A/cm<sup>2</sup> sobre mercurio, y de  $7,9 \times 10^{-4}$  A/cm<sup>2</sup> sobre platino).

Esta densidad de corriente de intercambio no puede ser medida directamente por un instrumento, ya que el principio de funcionamiento de estos instrumentos está basado en detectar un flujo neto de electrones; por lo tanto un movimiento de electrones que no genere un flujo neto no podrá ser sentido. Por lo expuesto, la densidad de corriente de intercambio no puede ser directamente medida puesto que en el equilibrio no hay una corriente neta, por lo tanto debe ser estimada por técnicas indirectas.

Existen diversas técnicas que permiten determinar valores



extremadamente altos o bajos de densidades de corrientes de intercambio bajo las más diversas condiciones de concentración, y las condiciones de aplicabilidad de estas técnicas dependerá de la capacidad de la doble capa, la conductividad del electrolito y la resistencia óhmica entre el electrodo y el capilar de Luggin. El equipamiento empleado a tales efectos (osciloscopios, amplificadores, potencióstatos e instrumentos de medida) debe ser suficientemente preciso y tener una constante de tiempo suficientemente pequeña.

Cuanto mayor es la densidad de corriente de intercambio, menor es el sobrepotencial de transferencia de carga comparado con los sobrepotenciales de difusión y cristalización. Más allá de determinado valor de la densidad de corriente de intercambio, no es posible cuantificar su valor.

El método clásico del **pulso galvanostático**<sup>68</sup> no puede ser empleado para reacciones con altos valores de densidades de corrientes de intercambio (rápidas transferencias de electrones) debido a que en los momentos inmediatamente posteriores a la aplicación del pulso, la corriente es primariamente no faradaica y contribuye fundamentalmente a la carga de la doble capa. Por este motivo, Gerischer y Krause desarrollaron el método del **doble pulso galvanostático** en el cual se aplica al electrodo dos pulsos de corriente constante. El primer pulso ( $i_1$ ) sirve principalmente para cargar la doble capa hasta un potencial que corresponde al valor al cual se aplica el segundo pulso de corriente ( $i_2$ ), más pequeño que el primero. Seleccionando adecuadamente a través de prueba y error el cociente de los pulsos ( $i_1/i_2$ ), y graficando los sobrepotenciales ( $\eta$ ) obtenidos previos a la aplicación del segundo pulso de corriente ( $i_2$ ) en función de la raíz cuadrada de la duración de los pulsos ( $t^{0.5}$ ), es posible obtener la densidad de corriente de intercambio  $i_0$ , a partir de la ordenada al origen de dicha función.

El sistema involucrado en el presente trabajo, es el electrodo  $\text{Ag}/\text{Ag}^+$ , por lo que a su potencial de equilibrio, se cumplirá que la velocidad de disolución de

la plata será igual a la de su deposición, y puede ser cuantificada por medio de la densidad de corriente de intercambio.

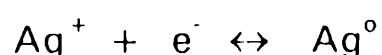
De acuerdo con Gerischer y Tischer<sup>69,71</sup>, y Mehl y Bockris<sup>70</sup>, para el caso de electrodos de plata, el sobrepotencial asociado con la deposición de la plata, consiste principalmente de sobrevoltajes de cristalización y de difusión, debido fundamentalmente a los altos valores de densidades de corriente involucradas.

Empleando la técnica del doble pulso galvanostático, Gerischer y Tischer<sup>69</sup> determinaron la densidad de corriente de intercambio de la plata en soluciones de ácido perclórico, encontrando el valor  $i_0 = 0,15 \pm 0,01 \text{ A/cm}^2$  para una concentración de plata  $[\text{Ag}^+] = 0.001 \text{ mol/l}$ .

Por su parte, Price y Vermilyea<sup>72</sup> estudiaron la cinética de deposición de la plata en soluciones de  $\text{AgNO}_3$  y midieron densidades de corrientes de intercambio comprendidas entre 1 y 7  $\text{A/cm}^2$  dependiendo de la concentración de los iones plata en la solución. Con dichos valores, y con la expresión que relaciona la densidad de corriente de intercambio,  $i_0$ , con la constante de velocidad de la reacción involucrada,  $k$ :

$$i_0 = zFkCa^{-\alpha}$$

donde  $z$  es la carga del ión,  $F$  la constante de Faraday,  $C$  la concentración del ion metálico,  $a$  la actividad del ion metálico y  $\alpha$  la fracción del sobrevoltaje que asiste a la reacción catódica (la cual se asumió igual a 0,5) permitió obtener un valor promedio de la constante de velocidad  $k$  de la reacción:



igual a  $1,4 \times 10^{-2} \text{ cm/s}$ .

Un valor tan alto de la constante de velocidad  $k$  indica que la deposición

de plata (y su disolución) ocurre directamente en los sitios kinks de la superficie. La energía de activación necesaria para que un átomo alcance una posición de kink en un cristal de plata en el vacío, es de aproximadamente 1,5 eV y no habría evidencias de que sea mucho menor cuando el cristal está en contacto con una solución acuosa. A efectos de tener velocidades de deposición y disolución del orden de los A/cm<sup>2</sup>, es necesario tener una energía de activación de aproximadamente 0,3 eV, y un proceso de intercambio directo en los kinks es el único proceso que tiene energías de activación tan bajas<sup>72</sup>.

Mehl y Bockris<sup>73</sup> llevaron a cabo el estudio del mecanismo de deposición y disolución electrolítica de la plata por medio de técnicas galvanostáticas (aunque en este caso no fue empleada la versátil técnica del doble pulso galvanostático) a efectos de obtener la relación densidad de corriente-sobrepotencial ( $i-\eta$ ). Para ello llevaron a cabo polarizaciones del electrodo durante un corto tiempo (del orden de los milisegundos) a fin de eliminar el efecto que sobre la superficie del electrodo tienen las polarizaciones largas, debido al proceso de deposición y disolución y/o adsorción de impurezas que puedan hacer dificultosa la interpretación de los resultados. La ventaja adicional del método consiste en que permite adquirir información acerca del mecanismo de deposición simplemente interpretando la relación entre el potencial y el tiempo.

Estos autores concluyeron que el primer paso en el crecimiento de un cristal de plata, consiste en la adsorción de un ion sobre la superficie del metal, pasando al estado de adátomo, que el segundo paso consiste en la difusión del adátomo hacia un escalón y luego la difusión del adátomo a lo largo del escalón hasta un sitio kink en donde es incorporado a la red cristalina.

Una red cristalina está formada por iones unidos por una nube de electrones. En el caso de la plata, a cada ion de plata le corresponde un electrón de la nube. Por otro lado, un ion en la solución no sólo está cargado, sino que también está hidratado, por lo que un ion de la solución tendrá que ganar un electrón y perder el agua de hidratación para poder formar parte de la red

electrón y perder el agua de hidratación para poder formar parte de la red cristalina. Cuando un complejo ion-agua se acerca a la superficie del metal, dicho complejo se distorsiona hasta que la distancia del ion a la interfase es tal que se cumplen las condiciones óptimas para el tuneo del electrón. Por cálculos que asumen la formación de átomos superficiales libres de carga, se alcanzaron valores de energía de activación que superan ampliamente a los valores experimentales, por lo que se concluyó que en realidad lo que se forman son átomos superficiales parcialmente cargados, a los que se los denomina adátomos<sup>74</sup>.

Mehl y Bockris<sup>73</sup> encontraron que para el sistema  $\text{Ag}/\text{AgClO}_4\text{-HClO}_4$  a bajos valores de sobrepotencial, la velocidad del proceso está controlada principalmente por la difusión superficial de adátomos, pero que a valores altos de sobrepotencial, la reacción de transferencia de carga es la que determina la velocidad de la reacción.

Variando la concentración de  $\text{Ag}^+$  en soluciones de ácido perclórico, se encontró una dependencia entre el logaritmo de la densidad de corriente de intercambio y el logaritmo de la concentración de  $\text{Ag}^+$  en solución ( $\delta \log i_0 / \delta \log [\text{Ag}^+]$ ) igual a 0,55.

Posteriormente, Despic y Bockris<sup>75</sup>, empleando técnicas galvanostáticas sobre electrodos de plata en soluciones ácidas de perclorato de plata arribaron a conclusiones similares a las anteriores, encontrando que la pendiente de la relación entre el logaritmo de la densidad de corriente de intercambio y la concentración de  $\text{Ag}^+$  tiene un valor aproximado a 0,5.

Cuando se comparan los valores de estas pendientes, con las correspondientes a la relación entre el logaritmo de las velocidades de propagación de fisuras y el logaritmo de la concentración de  $\text{Ag}^+$ , se observa que ambos valores son aproximadamente iguales. Tal como se indica arriba, para la corriente de intercambio se cumple:

$$\delta \log i_0 / \delta \log [\text{Ag}^+] = 0,50$$

En tanto que para las velocidades de propagación de fisuras, ver tablas 3.I y 3.II, se tiene:

$$\delta \log V_p / \delta \log [\text{Ag}^+] \cong 0,50$$

Con estos resultados, se puede determinar que las velocidades de propagación de fisuras medidas en este sistema, son proporcionales a las densidades de corrientes de intercambio, y como en la ecuación del mecanismo de corrosión bajo tensión basado en la movilidad superficial, la velocidad de propagación de fisuras ( $V_p$ ) es proporcional al coeficiente de autodifusión superficial ( $D_s$ ), se concluye que debe existir una relación lineal entre el coeficiente de autodifusión superficial ( $D_s$ ) y la densidad de corriente de intercambio ( $i_0$ ), por lo que a continuación se procederá a determinar el origen de tal relación.

Cuando una aleación formada por metales de diferente nobleza, con un bajo contenido (<40% atómico) del metal menos noble, es expuesta a una solución que contiene iones del metal más noble y al potencial de equilibrio,  $\epsilon_0$ , del metal más noble; se produce rápidamente la disolución del componente menos noble, produciendo vacancias sobre la superficie de la aleación (figura 3.38).

La presencia de iones del metal más noble en la solución, producirá una determinada densidad de corriente de intercambio  $i_0$ , y esta corriente de intercambio causará la movilidad de los átomos sobre la superficie de la aleación. En el caso particular de vacancias superficiales (figura 3.38), el intercambio superficial de átomos-iones inducirá el movimiento de vacancias a lo largo de la superficie.

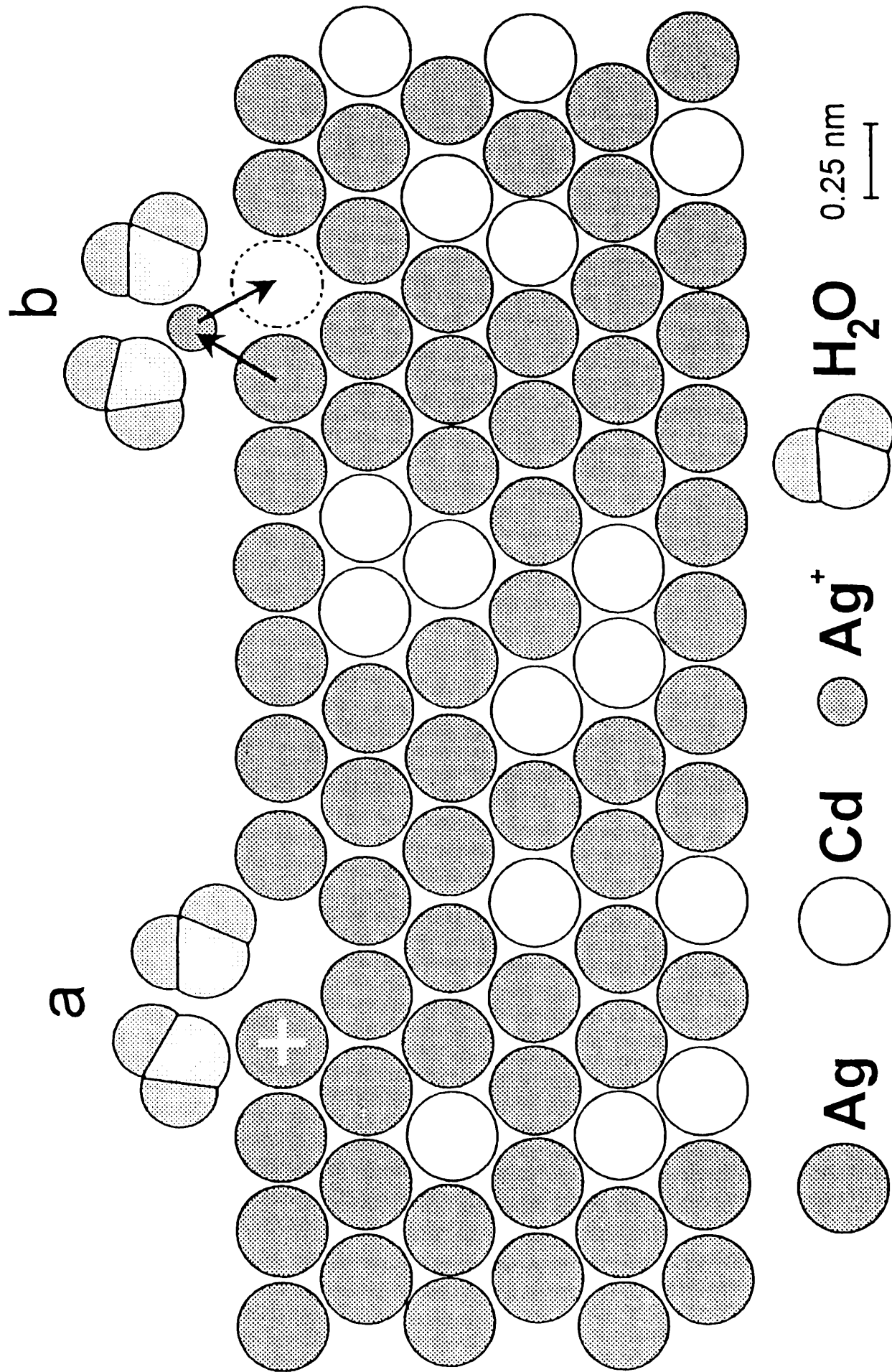


Figura 3.38. Movimiento de vacancias superficiales inducidas por la densidad de corriente de intercambio en una aleación Ag-20Cd

El primer paso (a en la figura 3.38), representa la disolución de un átomo del metal más noble vecino a una vacancia. Este átomo puede retornar a su lugar original en la red cristalina, o como se muestra en el paso b de la Figura 3.38, tomar el lugar de la vacancia que originalmente era vecina al átomo que se disolvió. Esto es equivalente a decir que la vacancia se ha movido un espaciado atómico.

En base a esta idea, Galvele y Duffó<sup>76</sup>, desarrollaron una expresión que permite correlacionar la densidad de corriente de intercambio,  $i_0$ , con el coeficiente de autodifusión superficial,  $D_s$ .

El coeficiente de difusión  $D$  puede ser estimado a partir de la ecuación de Einstein<sup>77</sup>:

$$D = \frac{\lambda^2 \cdot f}{p} \quad [3.1]$$

donde  $\lambda$  es la longitud de salto del átomo que difunde,  $f$  es la frecuencia con la que el átomo intenta el salto y  $p$  son las distintas posiciones a las cuales puede difundir el átomo.

La longitud de salto  $\lambda$  puede ser reemplazada por  $(n \cdot a)$ , donde  $a$  es el diámetro atómico y el factor  $n$  contempla los casos en que el salto atómico involucra a varios espaciados atómicos. Por lo tanto, la ecuación para calcular el coeficiente de difusión  $D$  toma la forma:

$$D = \frac{(n \cdot a)^2 \cdot f}{p} \quad [3.2]$$

La densidad de corriente de intercambio  $i_0$  es una medida de la cantidad de veces que los átomos se desprenden de la superficie metálica y pasan a la solución por unidad de tiempo, por lo que la frecuencia de salto  $f$  (en 1/s) estará

dada por:

$$f = \frac{i_0 \cdot N_A \cdot a^2}{F} \quad [3.3]$$

donde  $i_0$  es la densidad de corriente de intercambio (en A/m<sup>2</sup>),  $N_A$  es la constante de Avogadro (6,022045x10<sup>23</sup> 1/mol);  $a$ , el diámetro atómico (en m) y  $F$ , la constante de Faraday (96500 coul/equiv).

Multiplicando el valor del coeficiente de difusión de vacancias  $D$  de la ecuación [3.2] por la fracción atómica de vacancias  $AF$  (excluyendo las monovacancias, ya que ellas aportan poco al proceso difusivo), se obtiene el coeficiente de difusión superficial. Teniendo en cuenta esto, y reemplazando el valor de  $f$  por el calculado con la ecuación [3.3] se llega a:

$$D_s = \frac{i_0 \cdot N_A \cdot AF \cdot n^2 \cdot a^4}{p \cdot F} \quad [3.4]$$

Para calcular los valores de  $n$  y  $AF$  se elaboró un programa de computación que simula redes atómicas para aleaciones con contenidos de hasta 40% atómico del componente menos noble. Dicho programa realiza los siguientes pasos:

- 1) Genera en forma aleatoria una red atómica bidimensional correspondiente al plano (100) de una red fcc, de un tamaño previamente especificado. A tales efectos, para cada posición de la red se genera un número al azar entre 0 y 1. Si este número es menor que la fracción atómica seleccionada del componente más noble, se ubica en dicha posición un átomo de dicho elemento. Caso contrario será un átomo del componente menos noble el que ocupe dicha posición. Como se supone que la red generada es la que se encuentra en contacto con la solución, y por las condiciones electroquímicas imperantes, se disuelve el componente



menos noble, se reemplaza la posición de estos en la red por vacancias.

- 2) Detecta y cuenta las monovacancias y los clusters de vacancias y tabula el número  $N_i$  de clusters que contienen  $i$  vacancias.
- 3) Calcula el tamaño promedio de cluster con las expresiones:

$$x_i = \frac{N_i}{\sum N_i} \quad [3.5]$$

$$n = \sum x_i \cdot i \quad [3.6]$$

donde  $N_i$  es el número de clusters que contienen  $i$  vacancias y  $x_i$  es la fracción de clusters que contienen  $i$  vacancias.

Para cada composición atómica, el procedimiento mencionado se repite  $s$  veces ( $s$  es el número de simulaciones que se llevan a cabo) y posteriormente se calcula un promedio final que tiene en cuenta los resultados de las  $s$  redes generadas.

Los resultados obtenidos a partir de 100 simulaciones utilizando una red que contiene 5513 átomos se muestran en la tabla 3.III:

Los resultados obtenidos son graficados en la figura 3.39. A partir de este gráfico se puede concluir lo siguiente:

- 1) El tamaño del cluster promedio,  $n$ , aumenta con el incremento del contenido del componente menos noble de la aleación ( $1-fx$ ).
- 2) La fracción atómica de vacancias excluyendo las monovacancias (AF), se aproxima a la fracción atómica del componente menos noble ( $1-fx$ ), cuando ésta crece. Lo que indica que la existencia de monovacancias se hace menos probable a mayores contenidos del elemento menos noble.

Tabla 3.III. Tamaño del cluster promedio de vacancias (n) y de la fracción atómica de vacancias (AF) excluyendo las monovacancias, para distintas fracciones atómicas del componente más noble de la aleación.

Fracción atómica del elemento más noble $f_x$	Tamaño del cluster promedio n	Fracción atómica de vacancias (excluyendo monovacancias) AF
0,98	1,066101	0,00233
0,95	1,165024	0,01294
0,9	1,378609	0,04600
0,8	2,044614	0,14575
0,7	3,359520	0,25904
0,6	6,660595	0,37174

Para el cálculo de  $p$  se simularon clusters de vacancias de distinto tamaño (entre 1 y 7) de forma lo más equiaxial posible, atendiendo a razones de orden energético, y posteriormente se computó el número de átomos primeros vecinos de cada una de las vacancias que forman el cluster (debido a que las vacancias disponen de todas esas posiciones para difundir). Luego se suman todas las posiciones obtenidas y se las divide por el número de vacancias que forman el cluster. De esa manera se obtienen los valores que se muestran en la Tabla 3.IV.

Como se disponen de todos los valores para el cálculo del coeficiente de autodifusión superficial (ecuación [3.4]), se procedió a calcular su valor para posteriormente incluirlo en la ecuación que permite predecir velocidades de propagación de fisuras basada en el mecanismo de movilidad superficial, a efectos de determinar si el desarrollo llevado a cabo permite interpretar los valores experimentales obtenidos en el presente trabajo.

A tales efectos se emplearon para los cálculos, el valor de densidad de corriente de intercambio para el sistema  $\text{Ag}/\text{Ag}^+$  obtenido por Gerischer y Tischer<sup>69</sup> igual a  $i_0 = 0,15 \text{ A/cm}^2$  correspondiente a una concentración de iones plata en solución igual a  $1 \times 10^{-3} \text{ M}$ , y un valor de variación del logaritmo de la densidad de la corriente de intercambio en función del logaritmo de la concentración de iones plata igual a 0,5 (valor obtenido por Despic y Bockris<sup>75</sup>). Con dichos valores, se calculó la velocidad de propagación de fisuras que predice el mecanismo conociendo la composición atómica de la aleación ensayada, al igual que su límite de fluencia.

Los resultados experimentales de velocidades de propagación de fisuras obtenidos tanto en soluciones de  $\text{AgNO}_3$  como en soluciones de  $\text{AgClO}_4$  son graficados en las figuras 3.40 y 3.41, respectivamente, juntamente con los valores de velocidades de propagación de fisuras predichos por el mecanismo propuesto.

Tabla 3.IV. Sitios probables de difusión (p) en función del número de vacancias que forman el cluster (n)

Número de vacancias del cluster (n)	Número de sitios para difundir (p)
1	6
2	5
3	4
4	3,5
5	3,2
6	3
7	2,57

Tabla 3.IV. Sitios probables de difusión (p) en función del número de vacancias que forman el cluster (n)

Número de vacancias del cluster (n)	Número de sitios para difundir (p)
1	6
2	5
3	4
4	3,5
5	3,2
6	3
7	2,57

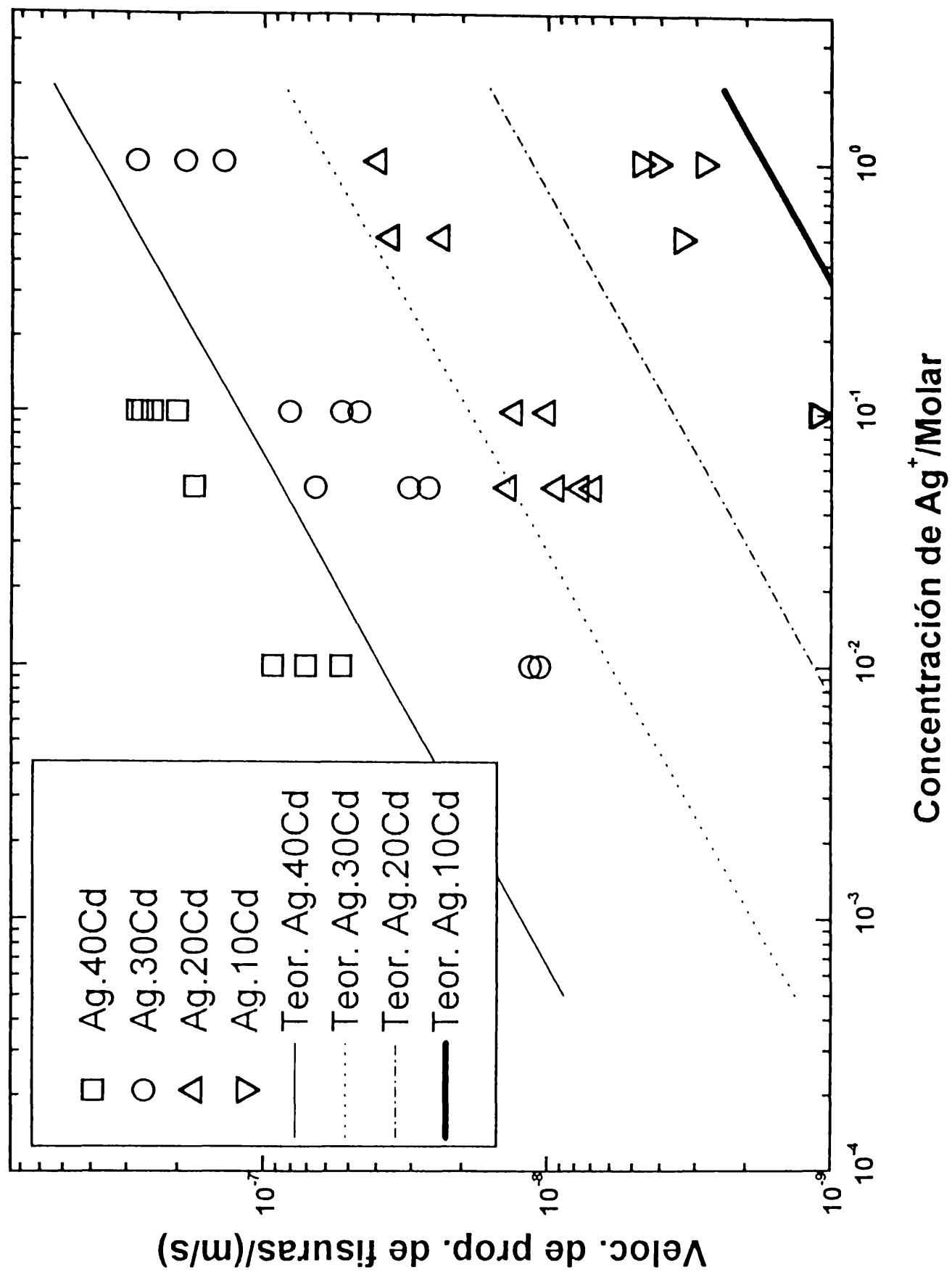


Figura 3.40. Comportamiento del sistema Ag-Cd en soluciones de mezclas de  $AgNO_3 + NaNO_3$  frente a los valores teóricos obtenidos haciendo uso de coeficientes de autodifusión superficial en función de la corriente de intercambio y de la ecuación de  $V_p$  del modelo de movilidad superficial.

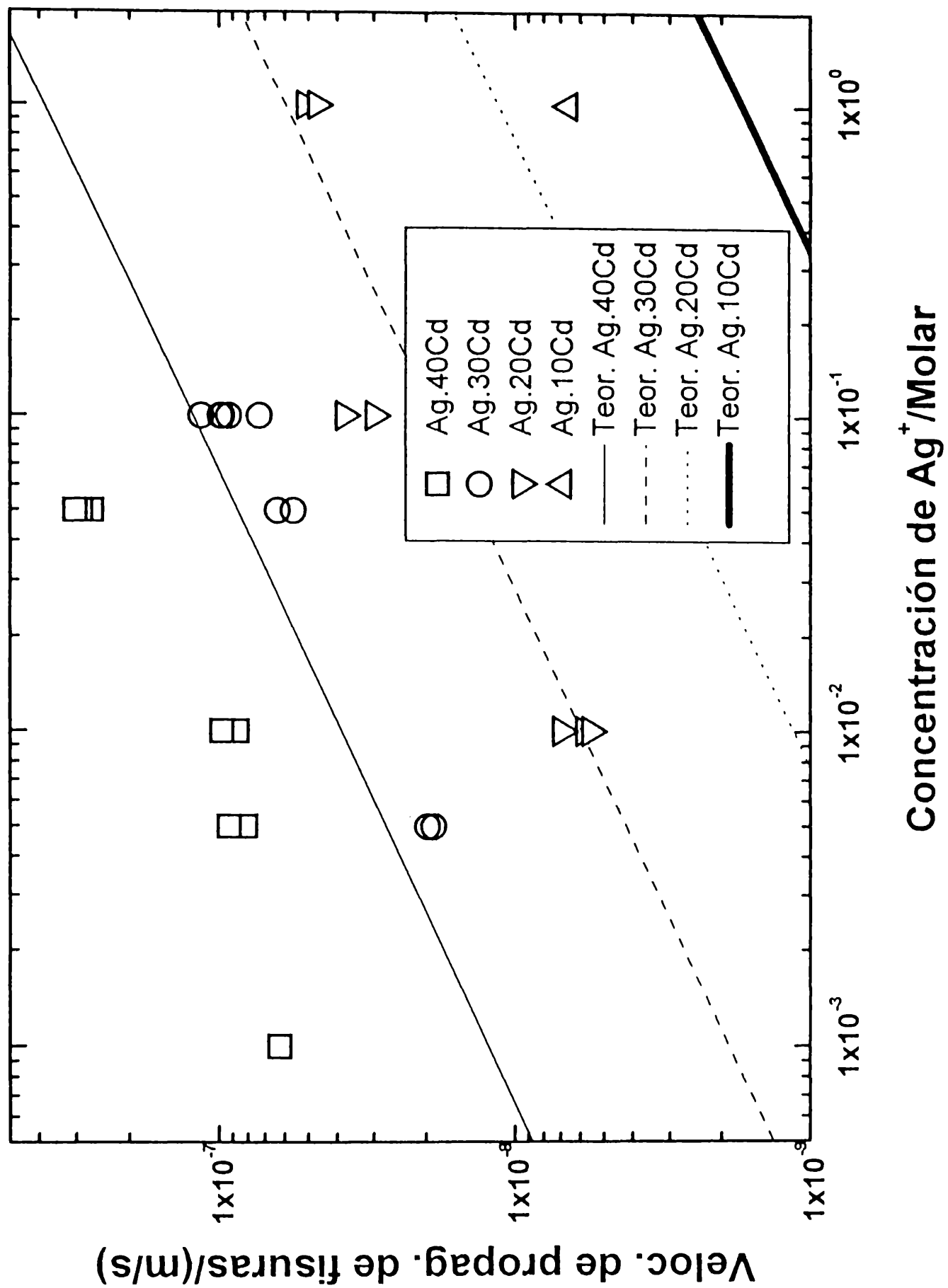


Figura 3.41. Comportamiento del sistema Ag-Cd en soluciones de mezclas de  $AgClO_4 + NaClO_4$  frente a los valores teóricos obtenidos haciendo uso de coeficientes de autodifusión superficial en función de la corriente de intercambio y de la ecuación de  $V_p$  del modelo de movilidad superficial.

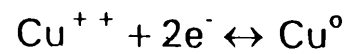
de velocidades de propagación de fisuras algo menores que los obtenidos experimentalmente. Sin embargo, permiten predecir con precisión cuál es el efecto de la modificación del contenido de cadmio en la aleación y el contenido de iones plata en solución, brindando una pendiente entre el logaritmo de la velocidad de propagación de fisuras en función del logaritmo de la concentración de iones plata en solución similar al encontrado experimentalmente.

El hecho que los valores predichos sean algo menores (entre un factor 4 y un factor 8) que los obtenidos experimentalmente, obedece al hecho que, para el cálculo del coeficiente de autodifusión superficial se empleó un valor de densidad de corriente de intercambio correspondiente a ensayos estáticos. Pero Hoar y West<sup>78</sup>, demostraron inequívocamente, que los metales sufren un incremento en sus densidades de corriente de intercambio cuando son deformados en tracción, con lo que se comprueba que los postulados propuestos, permiten predecir con certeza la velocidad de propagación de fisuras que sufrirán metales o aleaciones en los cuales no se forman productos de corrosión insolubles sobre su superficie.

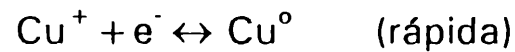
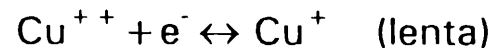
Como se mencionó anteriormente, en el estudio llevado a cabo por Giordano, Duffó y Galvele<sup>65</sup> sobre la susceptibilidad a la corrosión bajo tensión de  $\alpha$ -latones en soluciones acuosas de nitrato cúprico en el que se analizó el efecto de la concentración de iones  $\text{Cu}^{++}$  sobre la velocidad de propagación de fisuras, se encontró en todas las aleaciones ensayadas una relación lineal entre el logaritmo de la velocidad de propagación de fisuras y el logaritmo de la concentración de  $\text{Cu}^{++}$  en la solución con una pendiente de aproximadamente 0,25.

Por otro lado Mattson y Bockis<sup>79</sup> mostraron que la disolución y la deposición electrolítica del cobre en soluciones ácidas ocurre según la ecuación:





que procede en dos pasos:



Desde el punto de vista del mecanismo de movilidad superficial la reacción rápida es la más importante, ya que por esta reacción los átomos de cobre interactúan con las vacancias superficiales dando lugar a la movilidad superficial a la que se hizo referencia anteriormente, siendo este proceso el que induce a la propagación de las fisuras.

Bockris y Enyo<sup>80</sup> encontraron que la variación del logaritmo de la densidad de corriente de intercambio del paso Cu/Cu<sup>+</sup> es igual a 0,25; valor que nuevamente coincide con la variación del logaritmo de la velocidad de propagación de fisuras y el logaritmo de la concentración de Cu<sup>2+</sup>, con lo que se concluye finalmente que dicho efecto (al igual que el encontrado en el trabajo objeto de la presente tesis) es debido a que existe una relación lineal entre la densidad de corriente de intercambio y el coeficiente de autodifusión superficial, cuya funcionalidad fue expresada cuantitativamente a través de las ecuaciones presentadas en este capítulo.

## CONCLUSIONES

- Las aleaciones binarias Ag-Cd con las siguientes concentraciones atómicas: Ag-40Cd, Ag-30Cd, Ag-20Cd y Ag-10Cd sufren corrosión bajo tensión en soluciones de mezclas de  $\text{AgNO}_3 + \text{NaNO}_3$ , ( $[\text{NO}_3^-] = 1\text{M}$ )), a  $E = 0\text{Volt Ag/Ag}^+$ .
- Las aleaciones binarias Ag-Cd con las siguientes concentraciones atómicas: Ag-40Cd, Ag-30Cd, Ag-20Cd y Ag-10Cd sufren corrosión bajo tensión en soluciones de mezclas de  $\text{AgClO}_4 + \text{NaClO}_4$ , ( $[\text{ClO}_4^-] = 1\text{M}$ )), a  $E = 0\text{Volt Ag/Ag}^+$ .
- En ambos casos, la susceptibilidad a la corrosión bajo tensión es mayor cuanto mayor es la concentración de iones  $\text{Ag}^+$  en la solución.
- La susceptibilidad a la corrosión bajo tensión es mayor para mayores contenidos de cadmio en la aleación.
- En ambos sistemas se cumple que existe una relación lineal entre el  $\log V_p$  y el  $\log [\text{Ag}^+]$  con una pendiente  $\alpha \approx 0,5$ .
- La  $\delta \log V_p / \delta \log [\text{Me}^{n+}] \approx \delta \log i_{o(\text{Me}^{n+}/\text{Me}^+)} / \delta \log [\text{Me}^{n+}]$ , en todos los sistemas analizados.

- El modelo desarrollado por Galvele y Duffó, el cual relaciona la corriente de intercambio  $i_o$  con el coeficiente de autodifusión superficial, junto al modelo de corrosión bajo tensión por movilidad superficial predicen en forma adecuada la respuesta del sistema ante cambios en el contenido de cadmio de la aleación o ante cambios en la concentración de iones  $Ag^+$  en la solución.
- Los valores teóricos predichos aplicando ambos modelos son menores que los experimentales en un factor  $4 < f < 8$ , debido a que los valores de  $i_o$  empleados para el cálculo corresponden a ensayos estáticos.
- En base a lo observado en el presente trabajo, se puede inferir que la dependencia observada entre la susceptibilidad a la corrosión bajo tensión y la concentración de iones cúpricos en los latones traccionados en soluciones de Mattson, puede deberse al efecto de la corriente de intercambio sobre la movilidad superficial.

## REFERENCIAS

1. T.P.Hoar. *J.Appl.Chem.*, 11, 121 (1961).
2. W.H.J.Vernon, *The conservation of Natural Resources*, Instn. Civil Engrs., London, 105 (1957).
3. E.C.Potter, *Electrochemistry*, Cleaver-Hume, London, 231 (1956).
4. H.H.Uhlig, *The Corrosion Handbook*, Wiley, New York and Chapman and Hall, London (1948).
5. H.H.Uhlig, *Corrosion and Corrosion Control*, Wiley New York (1971).
6. M.G.Fontana, and N.D.Greene, *Corrosion Engineering*, Mc-Graw-Hill, *Technology*, (1967).
7. B.F.Brown. *Stress Corrosion Cracking. Control Measures*. National Bureau of Standards Monograph 156.Pág 1.
8. G.S.Duffó, *Tesis doctoral. Movilidad superficial en la corrosión bajo tensión*. UBA (1970).
9. R.C.Newman, K.Sieradzki, and H.S.Isaacs, *Metall.Trans.* 13A (1982) 2015.
10. J.A.Feeney and M.J.Blackburn, in *The Theory of Stress Corrosion Cracking in Alloys*, Ed. by J.C.Scully, NATO, Scientific Affairs Division, Brussels, 1971, p.355.

11. J.R.Galvele, *Modern Aspects of Electrochemistry*, **27**, edited by Ralph E. White et. al. Plenum press, New York, (1995) p.233.
12. G.S.Duffó, J.R.Galvele, *Corrosion Science*, **30**, 2/3 (1990)p.p.249-265.
13. H.E.Johnson, *Thesis*, University of Alberta, Edmonton, Alberta (1964).
14. *Metal Handbooks*. 8<sup>th</sup> Edition. (Failure, Analysis and Prevention) **10**.
15. G.L.Bianchi, J.R.Galvele, *Corrosion Science*, **34**, 9 (1993)p.p.1411-1422.
16. H.H.Uhlig" *Corrosion and Corrosion Control*, 2<sup>nd</sup> Edition, John Wiley & Sons, Inc, New York, (1971).
17. *ASM.Handbook. Corrosion*.Ed. por ASM INTERNATIONAL. **13** (1987).
18. G.M.Ugiansky and J.H.Payer, eds., *Stress Corrosion Cracking-The Slow Strain-Rate Technique*, American Society for Testing and Materials, STP 665, Philadelphia, 1979.
19. H.R.Smith,D.E.Piper, *Stress Corrosion Cracking in High Strenght Steel and in Titanium and Aluminium Alloys*. B.F.Brown. Ed. Naval Research Laboratory (1972) p.p. 17-78.
20. J.H.Payer,E.Berry,K.Boyd, *Stress Corrosion- New approaches*, STP 610, H.L.Craig, Jr.,Ed., *American Society for Testing and Materials*, (1976) p.p.82-93.
21. H.L.Logan, *The Stress Corrosion of Metals*, John Wiley and Sons, Inc.New York.

22. J.R.Galvele, G.S.Duffó. *Procesos de Corrosión*. Instituto de Tecnología. Univ. Nac. Gral. San Martín. CNEA.
23. T.P.Hoar, J.M.West, *Nature (London)* 181.(1958) p,835.
24. T.P.Hoar, J.C.Scully, *J. Electrochem.Soc.*, 111 (1964). p.348
25. J.C.Scully,T.P.Hoar, *Proc. 2nd. Internat. Cong. Metall. Corros.*, NACE, Houston (1966) p.184.
26. T.P.Hoar, J.R.Galvele, *Corros. Science*. 28. (1988)p.1003.
27. S.F.Bubar, D.A.Vermilyea,*J. Electrochem.Soc.* 113. (1966) p.892.
28. R.W.Staehle, *The Theory of Stress Corrosion Cracking in Alloys*.Ed por J.C.Scully, NATO, Scientific Affairs Division, Brussels, (1971)p.223.
29. R.N.Parkins, en *Parkins Symposium on Fundamental Aspects of Stress Corrosion Cracking*, Ed por S.M.Brueemmer, E.I.Meletis, R.H.Jones, W.W.Gerberich, F.P.Ford, y R.W.Staehle, The Minerals, Metals and Materials Society, Warrendale, Pennsylvania, (1992)p.3.
30. F.P.Ford and P.L.Andresen, en *Parkins Symposium on Fundamental Aspects of Stress Corrosion Cracking*, Ed by S.M.Brueemmer, E.I.Meletis, R.H.Jones, W.W.Gerberich, F.P.Ford, and R.W.Staehle, The Minerals, Metals and Materials Society, Warrendale, Pennsylvania, (1992)p.43.
31. J.R.Galvele, Paper presented at the International Conference on Advances in Corrosion and Protection, University of Manchester, 1992; *Corros Science*, 35, (1993)p.419
32. R.Carranza,J.R.Galvele, *Corrosion Science*, 28 (1988)p.233

33. R.Carranza, J.R.Galvele, *Corrosion Science*, **28** (1988)p.851
34. A.Turnbull, *Corrosion Science*, **34**, 6, (1993)p.p.921-960.
35. K.Sieradzki, R.C.Newman, *Phil. Mag.* **51**.(1985)p.p.95-132.
36. Edeleanu, A.J.Forty, *Phil.Mag.* **46**.(1960)p.521.
37. K.Sieradzki, J.S.Kim, A.T.Cole, R.C.Newman, *J.Electrochem.Soc.* **134** (1987) p.p.1635-1639.
38. B.D.Lichter, W.F.Flanagan, J.B.Lee, M.Zhu, NACE, Houston (1990) p.p.251-260.
39. R.N.Parkins, *Environment-induced Cracking of Metals*, NACE, Houston (1990) p.p.1-20.
40. A.T.Cole, R.C.Newman, K.Sieradzki, *Corrosion Science*, **28** (1988)p.p.109-118.
41. Maier, S.Fernández, J.R.Galvele, *Corros.Science.* **37**. (1995)p.1.
42. J.R.Galvele, *Corros.Science.* **27**, (1987)p.1.
43. G.E.Rhead, *Surf.Science.* **15**.(1969) p.353.
44. G.E.Rhead, *Surf.Science.* **22**.(1970)p.223.
45. F.Delamare, G.E.Rhead. *Surf.Science.* **28**.(1971)p.267.
46. J.P.Hirth, W.D.Nix, *Acta Metall.* **33**.(1985)p.359.

47. N.A.Gjostein, *Surfaces e Interfases- I.* J.J.Burke,N.L.Reed and V.Weiss Eds.(Syracuse University Press),(1967)p.271.
48. G.Rhead,J.Perderau, *C.R.Acad.Sc.Paris*, t260, Groupe 7,(1965)1929.
49. J.Henrion,G.E.Read, *C.R.Acad.Sc.Paris*, t267, Serie B, (1968),958.
50. O.Oda,G.E.Rhead, *Scripta Metall.*, 13 (1979)p.985.
51. C.Alonso, R.C.Salvarezza, J.M.Vara, A.J.Aravía,*Electroch.Acta.* 35, (1990) p.1331.
52. I.C.Oppenheim, C.E.Chedsey, D.J.Trevor,K.Sieradzki, *Corrosion Research in Progress Progress Symposium.* NACE. Las Vegas (NV). Extendid Abstrac, (1990)p.3.
53. G.L.Bianchi, J.R.Galvele, *Corrosion Science*, 36, 4 (1994)p.p.611-619
54. G.S.Duffó, J.R.Galvele, *Corrosion Science*, 34, 1 (1993)p.p.79-92.
55. G.S.Duffó, J.R.Galvele,*Metall.Trans.A*, 24A, (1992),p.p.425-433.
56. M.O.Speidel.*Metall.Trans.* 12A (1981).
57. J.R.Galvele, *Corrosion Science*, 30 (1990)p.955.
58. R.Magdowski, M.O.Speidel, *Metall.Trans. A* 19 (1988) p.1583.
59. R.B.Rebak,Z.Smialowska. *Corrosion Science.* 38,6 (1996)p.p.971-988.
60. E.Mattson. *Electrochimica Acta.* 3, 4 (1961) p.p. 279-291.



61. D.T.Hawkins,R.Hultgreen, *Constitution of Binary Alloys, Metal Handbook, 8*, (ASME, Metals Park) p.251.
62. D.Gilroy and J.E.O.Mayne. *J.Appl.Chem.*, **12**, (1962) p.382.
63. E.N.Pugh,A.R.C.Westwood, *Phil.Mag.*, **13** (1966).
64. H.Uhlig,K.Gupta,W.Liang, *J.Electrochem.Soc.*, **122** (1975)p.343.
65. C.M.Giordano,G.S.Duffó,J.R.Galvele, *Corrosion Science*, Aceptado para su publicación.
66. K.J.Vetter.*Electrochemical Kinetics*. ACADEMIC PRESS. New York. London. (1967)p.6.
67. J.O'M.Bockris,K.N.Reddy, *Modern Electrochemistry, Vol 2*, Plenum/Rosetta (1970)p.876.
68. A.J.Bard,L.R.Faulkner, *Electrochemical Methods, Fundamentals and Applications*, John Wiley & Sons, (1980) p.259.
69. H.Gerischer,R.P.Tischer, *Z. Electrochem*, **61** (1957) p.1159.
70. W.Mehl, J.O'M.Bockris, *Journal Chem.Phys.* **27** (1957)p.818.
71. H.Gerischer, *Z. Electrochem.* **62** (1958)p.256.
72. P.B.Price,D.A.Vermilyea, *Journal Chem.Phys.* **28** (1958)p.p.720-721.
73. W.Mehl,J.O'M.Bockris, *Canadian Journal of Chemistry*, **37** (1959) p.p.190- 204.

74. J.O'M.Bockris,K.N.Reddy, *Modern Electrochemistry*, Vol 2, Plenum/Rosetta (1970)p.1174.
75. A.R.Despic,J.O'M.Bockris, *Journal Chem.Phis*, 32, 2 (1960)p.p.389-402.
76. J.R.Galvele, G.S.Duffó, *Corrosion Science*, 39, 3 (1997)p.p.605-608.
77. A.J.Bard,L.R.Faulkner, *Electrochemical Methods*, Fundamentals and Applications, John Wiley & Sons, (1980) p.129.
78. T.P.Hoar,J.M.West, *Proc.Roy.Soc.,Ser. A* 268 (1962) p.304.
79. E.Mattson,J.O'Bockris, *Trans.Farad.Soc.* 58 (1962)p.1582.
80. J.O'Bockris,M.Enyo, *Trans.Farad.Soc.* 58 (1962)p.1187.