

**UNIVERSIDAD NACIONAL DE GENERAL SAN MARTÍN
COMISIÓN NACIONAL DE ENERGÍA ATÓMICA
INSTITUTO DE TECNOLOGÍA
“Prof. Jorge A. Sabato”**

**Susceptibilidad a la corrosión del cobre como barrera
ingenieril del repositorio de residuos radiactivos de
nivel alto ^(*)**

por Ing. Maité Ochoa

Directores

Dra. Silvia B. Farina y Dr. Martín A. Rodríguez

^(*) Tesis para optar al título de *Doctor en Ciencia y Tecnología de Materiales*

República Argentina

2017

A mis padres, Mabel y Adolfo

A mis hermanos, Gaby y Luis

Y a mis sobrinos, Mer, Lau, Nico, Juan y Lola

AGRADECIMIENTOS

- A mis directores, Silvia y Martín, por la dedicación, la paciencia y las invaluable enseñanzas que permitieron que esto sea posible.
- Al Instituto Sabato, a la Comisión Nacional de Energía Atómica, a la Universidad Nacional de San Martín, a la Agencia Nacional de Promoción Científica y Tecnológica y al Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas, por financiar y permitirme desarrollar el presente trabajo.
- A todos los integrantes del Grupo Corrosión, por la incondicional colaboración y acompañamiento, en especial a Mabel y a Ricardo.
- A los integrantes de varios sectores del Centro Atómico Constituyentes, que contribuyeron en diferentes aspectos de esta tesis.
- A los profesores del Instituto Sabato, que impartieron sus conocimientos con gran entusiasmo.
- A todos los amigos ‘materialistas’ del Centro Atómico Constituyentes, que llenaron de buenos momentos estos 5 años.
- A mi familia, por el incondicional apoyo en todo lo que hago.

RESUMEN

Este trabajo se desarrolló con el fin de determinar la viabilidad del empleo del cobre como barrera ingenieril de contenedores de residuos radioactivos de nivel alto (RRNA). El cobre presenta una excelente resistencia a la corrosión en electrolitos acuosos; en particular en medios reductores como son los que se hallan en repositorios saturados donde se planea utilizar este tipo de contenedor. Sin embargo, debido a la larga vida útil que deben tener este tipo de contenedores, se deben realizar estudios de viabilidad en condiciones más agresivas a las esperadas en el sitio de emplazamiento a fin de garantizar un buen confinamiento de los radionucleídos.

En una primera etapa se evaluó el efecto del cloruro (0,01, 0,1 y 1 mol/L), del sulfato (0,01, 0,1 y 1 mol/L) y del bicarbonato (0,001, 0,01 y 0,1 mol/L) sobre la corrosión del cobre, a 30, 60 y 90 °C, a través del trazado de curvas de polarización. En la siguiente etapa se trabajó con soluciones mezcla de las especies antes consideradas. Se utilizó un modelo *full factorial* para reducir todas las combinaciones posibles a 27 condiciones que fueron seleccionadas para su estudio. De esta manera se determinó la influencia de estas variables de modo individual y sinérgico sobre el potencial de corrosión, el potencial de ruptura de la pasividad y la densidad de corriente anódica. Se obtuvieron modelos para predecir estos parámetros y determinar la agresividad de las distintas soluciones.

Se estudió la existencia de corrosión bajo tensión (CBT) y corrosión en rendijas en 8 de las condiciones mezcla de la etapa previa, elegidas específicamente. Se realizaron ensayos de tracción lenta hasta la fractura a dos potenciales relevantes. En todos los casos se observaron superficies de fractura de tipo dúctil y no se detectó la presencia de fisuras asociadas al fenómeno de CBT.

Se realizaron ensayos al potencial de circuito abierto y ensayos de polarización utilizando formadores de rendija artificiales. Se observó ataque localizado de poca profundidad junto con ataque generalizado, tanto en las rendijas como fuera de ellas. No se pudo determinar un potencial de repasivación crítico, como el que presentan los metales pasivos. Esto pudo deberse a que la corrosión en rendijas ocurra por un mecanismo diferente.

Debido a que no se observaron ataques localizados profundos y no se detectó CBT, aún en condiciones de mayor agresividad a las esperadas en servicio, se concluye que el cobre es un buen candidato para ser utilizado en la fabricación del contenedor de RRNA, desde el punto de vista de los fenómenos estudiados en esta tesis.

Palabras clave: cobre, cloruro, sulfato, bicarbonato, corrosión bajo tensión, corrosión en rendijas.

ABSTRACT

This work is aimed at determining the viability of using copper as an engineering barrier of high level radioactive waste (HLRW) containers. Copper exhibits an excellent resistance to corrosion in aqueous electrolytes; particularly in reducing environments as those expected in the saturated repositories where it is planned to use this type of container. However, due to the long lifespan of this type of containers, feasibility studies must be carried out under more aggressive conditions than expected at the site, in order to guarantee a good confinement of the radionuclides.

On the first stage, the effect of chloride (0.01, 0.1 y 1 mol/L), sulphate (0.01, 0.1 y 1 mol/L) and bicarbonate (0.001, 0.01 y 0.1 mol/L) on copper corrosion, at 30, 60 and 90 °C, was evaluated through polarization curves. On the next stage, mixed solutions of the same species were studied. A full factorial model was used to reduce all possible combinations to 27 selected conditions. The individual and synergic effects of the variables on the corrosion potential, the passivity breakdown potential and the anodic current density, were determined. Modeling was used to predict these parameters, and to determine the aggressiveness of the different solutions.

Stress corrosion cracking (SCC) and crevice corrosion were studied in 8 of the previous mixed conditions, specifically selected. Slow strain rate tests were carried out at two relevant potentials. Fracture surfaces showed the typical characteristics of a ductile rupture and SCC cracks were not observed in any case.

Open circuit potential tests and polarization tests were performed with artificial crevice formers. Shallow localized attack was observed along with generalized attack, both in the crevices and outside of them. A critical repassivation potential, such as presented by passive metals, was not determined. This could be due to a different crevice corrosion mechanism for copper.

Due to the fact that no deep localized attacks were observed and no SCC was detected, even in harsher conditions than those expected in service, it is concluded that copper is a good candidate to be used in the manufacture of the HLRW container, from the point of view of the phenomena studied in this thesis.

Keywords: copper, chloride, sulphate, bicarbonate, stress corrosion cracking, crevice corrosion.

PUBLICACIONES

PUBLICACIONES INTERNACIONALES:

- M. Ochoa, M. A. Rodríguez, and S. B. Farina, "Corrosion of High Purity Copper in Solutions Containing NaCl, Na₂SO₄ and NaHCO₃ at Different Temperatures," *Procedia Materials Science*, vol. 9, pp. 460–468, 2015.
- M. Ochoa, M. A. Rodríguez, S. B. Farina, "Crevice Corrosion of Copper as an Engineering Barrier of High-level Radioactive Waste Containers," Paper C2017-9162, *Corrosion/17*, NACE Intl., Houston, TX (2017).

CONGRESOS Y REUNIONES:

- **Encuentro de Jóvenes Investigadores en Ciencia y Tecnología de Materiales 2017**, San Martín, Bs. As., Arg., 2017. Presentación del Trabajo "Corrosión en rendijas del cobre como barrera ingenieril para repositorios de residuos radiactivos de nivel alto", de M. Ochoa, M. A. Rodríguez, S. B. Farina. *Este trabajo recibió mención especial en la categoría "Trabajos de investigación o desarrollo realizados en el marco de la ejecución de un posgrado"*
- **16° Congreso Internacional de Metalurgia y Materiales SAM-CONAMET**, Congreso Internacional, Córdoba, 2016. Presentación Oral del Trabajo "Resistencia a la corrosión bajo tensión de cobre en medios conteniendo cloruro, sulfato y bicarbonato", de M. Ochoa, M. A. Rodríguez, S. B. Farina.
- **Latincorr 2016**, Congreso Internacional, Ciudad de México, México, 2016. Presentación Oral del Trabajo "Stress corrosion cracking resistance of copper in media containing chloride, sulphate and bicarbonate", de M. Ochoa, M. A. Rodríguez, S. B. Farina.
- **XLII Reunión Anual de la Asociación Argentina de Tecnología Nuclear**, Congreso Nacional, Arg., 2015. Presentación Oral del Trabajo "Resistencia a la corrosión bajo tensión de cobre en medios conteniendo cloruro, sulfato y bicarbonato", de M. Ochoa, M. A. Rodríguez, S. B. Farina
- **NACE Corrosion 2015**, Congreso Internacional, Dallas, Texas, USA, 2015. Presentación del Trabajo "Anodic behavior of high purity copper in NaCl, Na₂SO₄ and NaHCO₃ solutions at different temperatures", de M. Ochoa, M. A. Rodríguez, S. B. Farina.
- **XLI Reunión Anual de la Asociación Argentina de Tecnología Nuclear**, Congreso Nacional, Arg., 2014. Presentación Oral del Trabajo "Corrosión de cobre de alta pureza en soluciones de Na₂SO₄ y NaHCO₃ a diferentes temperaturas para repositorios geológicos profundos", de M. Ochoa, M. A. Rodríguez, S. B. Farina.
- **14° Congreso Internacional de Metalurgia y Materiales SAM-CONAMET-IBEROMAT**, Congreso Internacional, Santa Fe, Arg., 2014. Presentación del Trabajo "Corrosión del cobre de alta pureza en soluciones de Na₂SO₄ y NaHCO₃ a diferentes temperaturas", de M. Ochoa, M. A. Rodríguez, S. B. Farina.
- **European Corrosion Congress-EUROCRR 2014**, Congreso Internacional, Pisa, Italia, 2014. Presentación del Trabajo "Corrosion of High Purity Copper as Engineering Barrier in Deep Geological Repositories", de M. Ochoa, M. A. Rodríguez, S. B. Farina
- **XL Reunión Anual de la Asociación Argentina de Tecnología Nuclear**, Congreso Nacional, Arg., 2013. Presentación Oral del Trabajo "Corrosión de cobre de alta pureza como barrera ingenieril en repositorios geológicos profundos", de M. Ochoa, M. A. Rodríguez, S. B. Farina.
- **13° Congreso Internacional en Ciencia y Tecnología de Metalurgia y Materiales SAM-CONAMET**, Congreso Internacional, Puerto Iguazú, Misiones, Arg., 2013. Presentación del Trabajo "Susceptibilidad a la corrosión de cobre de alta pureza en medios conteniendo cloruro a altas temperaturas", de M. Ochoa, M. A. Rodríguez, S. B. Farina.

PROYECTOS CIENTÍFICO-TECNOLÓGICOS

Código del Proyecto: **PIP 2012-2014 (CONICET)**

Nombre del Proyecto: SUSCEPTIBILIDAD A LA CORROSION DEL COBRE COMO BARRERA INGENIERIL DEL REPOSITORIO DE RESIDUOS RADIOACTIVOS DE ALTA ACTIVIDAD

Institución: Comisión Nacional de Energía Atómica

Fecha de inicio y finalización: Marzo 2013 - Febrero 2018

Director del Proyecto: Silvia B. Farina

Investigadores Integrantes: Silvia Farina, Martín Rodríguez

Monto asignado: \$54.000

Código del Proyecto: **PICT 2013 A0239**

Nombre del Proyecto: DURABILIDAD DE BARRERAS INGENIERILES EN REPOSITORIOS DE RESIDUOS NUCLEARES

Institución: Comisión Nacional de Energía Atómica

Fecha de inicio y finalización: Agosto 2014 - Octubre 2017

Director del Proyecto: Ricardo Carranza

Investigadores Integrantes: Ricardo Carranza, Gustavo Duffó, Martín Rodríguez, Silvia Farina

Monto asignado: \$420.000

Código del Proyecto: **PICT 2008 A2216**

Nombre del Proyecto: DURABILIDAD DE BARRERAS INGENIERILES EN REPOSITORIOS DE RESIDUOS NUCLEARES

Institución: Comisión Nacional de Energía Atómica

Fecha de inicio y finalización: Agosto 2011- Julio 2014

Director del Proyecto: Gustavo Duffó

Investigadores Integrantes: Gustavo Duffó, Ricardo Carranza, Martín Rodríguez, Silvia Farina

Monto asignado: \$245.900

GLOSARIO

- OIEA** Organismo Internacional de Energía Atómica
- RRNB** Residuos Radioactivos De Nivel Bajo
- RRNM** Residuos Radioactivos De Nivel Medio
- RRNA** Residuos Radioactivos De Nivel Alto
- PHWR** Reactor De Agua Pesada Presurizado
- RLAA** Residuos Líquidos de Alta Actividad
- RGP** Repositorio Geológico Profundo
- ARN** Autoridad Regulatoria Nuclear
- CNEA** Comisión Nacional de Energía Atómica
- PNGRR** Programa Nacional de Gestión de Residuos Radiactivos
- Cu-OFP** Cobre Libre de Oxígeno dopado con fósforo
- SKB** Svensk Kärnbränslehantering AB, Swedish Nuclear Fuel and Waste Management Co
- KBS-3** Concepto de Repositorio Vertical de SKB y Posiva
- KBS-3H** Concepto de Repositorio Horizontal de SKB y Posiva
- NWMO** Nuclear Waste Management Organization
- E_{CORR} Potencial de corrosión
- E_p Potencial de picado
- SCE** Electrodo De Calomel Saturado
- E_r Potencial de repasivación
- Cu-OF** Cobre Libre de Oxígeno
- CRI** Corrosión En Rendijas Inversa
- CBT** Corrosión Bajo Tensión
- Lc** Longitud Calibrada
- PCA** *Prism Crevice Assembly*, inglés para ensamble prismático para rendijas
- PTFE** Politetrafluoretileno ó Teflon
- CSX** Condición simple número X
- CMX** Condición mezcla número X
- ENH** Electrodo Normal de Hidrógeno

ESS Electrodo de Sulfato Mercurioso Saturado

MEB Microscopio Electrónico De Barrido

EDS Análisis por Dispersión de Energía de Rayos X

PD-GS-PD (Método) Potenciodinámico-Galvanostático-Potenciodinámico

I_{GS} Corriente Anódica de la etapa galvanostática

i_{GS} Densidad de Corriente Anódica de la etapa galvanostática

E_{CO} Potencial de *cross-over*

T Temperatura

E_b Potencial de Ruptura de la Pasividad

E_{Cu_2O} Potencial de estabilidad del Cu_2O

ANOVA *Analysis Of Variance*

R^2 Coeficiente de Correlación al Cuadrado

E_{max} Potencial Máximo Alcanzado

E Potencial Aplicado

t_r Tiempo de Ruptura

i Densidad de Corriente

ÍNDICE GENERAL

Capítulo 1 - INTRODUCCIÓN.....	1
Capítulo 2 - PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL.....	50
Capítulo 3 - RESULTADOS Y DISCUSIÓN.....	65
Capítulo 4 - CONCLUSIONES.....	165
Capítulo 5 - ANEXO.....	172

INTRODUCCIÓN

Tabla de Contenido

1	Introducción	3
1.1	<i>Residuos radiactivos.....</i>	3
1.2	<i>Marco legal en Argentina</i>	6
1.3	<i>Repositorio geológico profundo.....</i>	7
1.4	<i>El cobre de alta pureza Cu-OFP.....</i>	9
1.5	<i>Modelos de repositorio que proponen al cobre como barrera ingenieril</i>	10
1.5.1	Modelo de Suecia y Finlandia	11
1.5.2	Modelo de Canadá	12
1.5.3	Vida útil	13
1.6	<i>Evolución de las condiciones en el repositorio.....</i>	14
1.6.1	Período inicial caliente, aeróbico y seco	15
1.6.2	Saturación inicial de los alrededores y deliquesencia de las sales en la superficie del contenedor	16
1.6.3	Bentonita no saturada con superficie uniformemente mojada	17
1.6.4	Período saturado anaeróbico a largo plazo	17
1.7	<i>Parámetros relevantes del repositorio.....</i>	18
1.7.1	El oxígeno	18
1.7.2	La temperatura.....	19
1.7.3	Las especies agresivas	19
1.8	<i>Procesos corrosivos.....</i>	22
1.8.1	Corrosión generalizada	23
1.8.1.1	Modelo de corrosión generalizada de cobre en un RGP	27
1.8.2	Corrosión localizada	30
1.8.2.1	Corrosión por picado	30
1.8.2.2	Corrosión por picado del cobre	31
1.8.2.3	Corrosión en rendijas.....	35
1.8.2.4	Corrosión en rendijas del cobre.....	36
1.8.3	Corrosión bajo tensión	37
1.8.4	Corrosión bajo tensión del cobre.....	39
1.9	<i>Objetivos</i>	42
1.10	<i>Referencias.....</i>	43

1 Introducción

1.1 Residuos radiactivos

La energía nuclear es considerada confiable y segura, y contribuye considerablemente a mitigar el impacto del cambio climático y la contaminación del aire. Un estudio del año 2013 reporta que la energía nuclear ha contribuido a prevenir 1,8 millones de muertes debidas a la contaminación del aire y 64 Gt equivalentes de CO₂ (GtCO₂-eq) de gas invernadero, que habrían resultado del quemado de combustibles fósiles [1]. En proyecciones realizadas hasta mediados de siglo, la expansión de la energía nuclear podría ayudar a prevenir entre 0,42 y 7,04 millones de muertes y entre 80 y 240 GtCO₂-eq en contraste con el uso irrestricto de combustibles fósiles [1], [2]. Aunque los residuos que genera la industria nuclear son muy peligrosos, los mismos son contenidos completamente, en contraste con las emisiones de la quema de combustibles fósiles que son liberados al aire; y comparados con otros tipos de residuos generados por el hombre, el volumen de residuos nucleares es considerablemente más pequeño. Anualmente en Argentina se generan aproximadamente 200 m³ de residuos radiactivos y alrededor de 10.000.000 m³ de residuos domiciliarios [3]. De todas maneras, es muy importante que los residuos radiactivos sean clasificados, tratados y aislados con mucho cuidado y de acuerdo a sus características, garantizando una adecuada gestión de los residuos que se generan para no opacar las características positivas de esta fuente de energía eléctrica.

Según el artículo 3° de la Ley Nacional 25.018, se entiende por residuo radiactivo todo material radiactivo, combinado o no con material no radiactivo, que haya sido utilizado en procesos productivos o aplicaciones, para los cuales no se prevean usos inmediatos posteriores en la misma instalación, y que, por sus características radiológicas no puedan ser dispersados en el ambiente de acuerdo con los límites establecidos por la Autoridad Regulatoria Nuclear [4].

En Argentina, los residuos radiactivos son clasificados de acuerdo al confinamiento y aislamiento requerido en cada caso, considerando los períodos de semidesintegración de los radioisótopos contenidos en los residuos (lapso necesario para que se desintegren la mitad de los núcleos de una sustancia radiactiva). Se ha adoptado como sistema de clasificación el nuevo esquema propuesto por el Organismo Internacional de Energía Atómica (OIEA), que contempla seis clases de residuos radiactivos [5]:

- 1- *Residuos exentos*: no requieren control regulatorio de acuerdo con los criterios de radioprotección.
- 2- *Residuos radiactivos de período de semidesintegración muy corto*: tienen un período de semidesintegración muy corto pero un nivel de actividad superior a los niveles de exención. Pueden ser almacenados durante un período de tiempo de pocos años y liberados de acuerdo con la autoridad regulatoria, para disposición no controlada.

- 3- *Residuos radiactivos de nivel muy bajo*: no cumplen con el criterio para quedar exentos, pero no necesitan una contención y aislamiento relevante y, por lo tanto, se pueden disponer en instalaciones superficiales como rellenos sanitarios, con limitado control regulatorio.
- 4- *Residuos radiactivos de nivel bajo (RRNB)*: contienen materiales radiactivos con valores de actividad superiores a los niveles de exención, pero con cantidades limitadas de radioisótopos de período de semidesintegración largo. Requieren de adecuado aislamiento y contención por períodos de cientos de años, y se pueden disponer en instalaciones superficiales.
- 5- *Residuos radiactivos de nivel medio (RRNM)*: debido a su contenido de actividad, particularmente radioisótopos de período de semidesintegración largo, requieren una contención y aislamiento superior al alcanzado en repositorios superficiales. No es necesario proveer elementos para la disipación de calor durante su almacenamiento, o la disipación es limitada. Incluye radioisótopos de período de semidesintegración largo, en particular, emisores alfa, que no decaen a un nivel de actividad aceptable para repositorios superficiales durante el período de tiempo con control institucional y, por lo tanto, requieren disposición a mayores profundidades. En general, requieren un aislamiento de 300 años que se logra con un repositorio monolítico de hormigón armado.
- 6- *Residuos radiactivos de nivel alto (RRNA)*: aquellos con niveles de actividad suficiente como para generar cantidades de calor significativas por decaimiento radiactivo o con grandes cantidades de radioisótopos de período de semidesintegración largo. Deben estar en contenedores de alta integridad y durabilidad. Requieren un aislamiento de cientos de miles de años.

Los residuos radiactivos son generados en la operación y el mantenimiento de los reactores y de otras instalaciones nucleares y, en menor medida, en producción de radioisótopos para diagnóstico y tratamiento de enfermedades y en otras aplicaciones médicas, agropecuarias, industriales y tareas de investigación y desarrollo. Las centrales nucleares generan residuos líquidos y sólidos de distintos niveles y también se generan residuos radiactivos en las etapas de fabricación de combustibles y de desmantelamiento de instalaciones nucleares. Actualmente, Argentina cuenta con tres centrales nucleares que realizan un gran aporte a la red nacional de energía. La Central Nuclear Atucha I brinda una potencia eléctrica de 357 MWe, pertenece al tipo de reactores PHWR (reactor de agua pesada presurizado), es refrigerada y moderada con agua pesada y emplea uranio levemente enriquecido al 0,85%. La Central Nuclear Embalse en la provincia de Córdoba, es una central de uranio natural y agua pesada que brinda una potencia eléctrica de 648 MWe. La central más nueva del país, Atucha II, brinda una potencia eléctrica de 745 MWe y también funciona a base de uranio natural y agua pesada [3].

Los RRNA se generan durante la operación de los reactores, dentro de los elementos combustibles, como consecuencia de los procesos de fisión nuclear y captura

neutrónica, por lo que se genera gran cantidad de energía, productos de fisión, y elementos transuránicos (plutonio mayoritariamente, pero también americio, curio y neptunio). Debido a la captura neutrónica de las vainas de zircaloy, del acero inoxidable, de los componentes estructurales asociados, de las impurezas de todos estos materiales y del óxido de uranio de las pastillas combustibles, se originan productos de activación como: Zr^{93} , Nb^{94} , C^{14} , Ni^{59} y Co^{60} [6].

Por otra parte, el combustible nuclear gastado, quemado o irradiado contiene una mezcla compleja de isótopos estables y radiactivos; dicha mezcla tiene alta complejidad química pero su radiactividad irá disminuyendo con el tiempo. Una vez que son removidos del reactor, los combustibles gastados son almacenados temporalmente en piletas de agua tratada para reducir la corrosión, para su decaimiento radiactivo y enfriamiento. Esta etapa se denomina almacenamiento húmedo. Generalmente la etapa de almacenamiento húmedo es seguida de una etapa de almacenamiento seco, para la cual se usan contenedores metálicos blindados, silos o bóvedas de hormigón, que son enfriados por circulación forzada de aire o por convección natural [6].

Luego de que los elementos combustibles gastados concluyen la o las etapas de almacenamiento temporal, existen diferentes opciones para su gestión. Una de las dos principales alternativas es la disposición final directa, que consiste en declarar a todo el combustible gastado como RRNA. Esta opción forma parte de lo que se denomina el ciclo de combustible abierto. Sin embargo, y debido a que el combustible es un potencial recurso energético, existe la opción de reprocesar el combustible, lo que forma parte del denominado ciclo de combustible cerrado. En este caso, se extraen elementos fisiles que fueron generados durante la operación del reactor y pueden ser reciclados para conformar nuevos elementos combustibles. De este proceso se obtienen residuos líquidos de alta actividad (RLAA). Una posible etapa complementaria al reprocesamiento es la denominada separación y transmutación, que consiste en separar actínidos y productos de fisión de período largo para ser transmutados en radionucleídos de períodos más cortos o nucleídos estables. Esta última etapa alternativa también genera RRNA [6].

En definitiva, se generan RRNA cuando se elige el ciclo de combustible abierto (combustible sin reprocesar) o se generan RLAA en el ciclo de combustible cerrado, y otros RRNA si se implementa también la etapa de separación y transmutación. Los RLAA deben ser gestionados a través de un tratamiento y acondicionamiento hasta ser inmovilizados en una matriz sólida, resistente a la radiación, estable mecánica y térmicamente, y de baja lixiviación y volatilización; el material más utilizado es vidrio borosilicato. El producto vítreo debe ser contenido en una cápsula que proporcione resistencia mecánica para el transporte, manipulación y las diferentes condiciones a las que se la expongan durante el almacenamiento temporal y final. Los combustibles gastados que son declarados como residuos radiactivos pueden ser acondicionados de diferentes maneras: almacenando los combustibles sin alterar, modificándolos mecánicamente o modificándolos mecánica y químicamente. En todos los casos, tanto los productos vítreos como los combustibles gastados deben satisfacer criterios de aceptación para su transporte, almacenamiento temporal y disposición final [6].

Una alternativa de disposición final es en un repositorio geológico profundo. Esta opción es sustentable y garantiza una gestión segura y a largo plazo de los RRNA adecuadamente acondicionados. La disposición final de RRNA se lleva a cabo en un repositorio geológico profundo (RGP), cuyas instalaciones son excavadas en formaciones geológicas estables, a cientos de metros de profundidad (entre 300 y 1000 m). Es muy importante demostrar el funcionamiento a largo plazo del sistema utilizando herramientas adecuadas que permitan cuantificar el impacto del repositorio sobre la biosfera y el hombre, y que faciliten la aceptación de tecnólogos y de la sociedad. Diferentes herramientas son utilizadas para ese fin. Los laboratorios convencionales y radioquímicos permiten investigar en pequeña escala. Laboratorios subterráneos en las formaciones geológicas elegidas, permiten obtener datos en las mismas condiciones del futuro repositorio aunque a escalas de tiempo más acotadas. Los análogos naturales y arqueológicos se utilizan de referencia porque permiten prever fenómenos que podrán ocurrir en el largo plazo. La última herramienta es el empleo de modelos que tengan en cuenta la estructura del sistema y los mecanismos que controlan el comportamiento de sus componentes y su evolución [6]–[9].

1.2 Marco legal en Argentina

Argentina cuenta con diferentes leyes promulgadas por órganos legislativos nacionales y provinciales para regular las actividades nucleares y también la gestión de residuos radiactivos. Una de las leyes más importantes es la Ley Nacional 24.804 (Ley de la Actividad Nuclear, abril de 1997). Esta ley asigna a la Autoridad Regulatoria Nuclear (ARN) la responsabilidad de regular y controlar todas las actividades relativas a la seguridad radiológica y nuclear, y asigna a la Comisión Nacional de Energía Atómica (CNEA) la responsabilidad de la gestión de los residuos radiactivos, de los combustibles nucleares gastados y del desmantelamiento de las instalaciones nucleares [10]. Por otra parte, la Ley Nacional 25.018 (Régimen de Gestión de Residuos Radiactivos, octubre de 1998) crea el Programa Nacional de Gestión de Residuos Radiactivos (PNGRR) e instruye a la CNEA para que elabore un Plan Estratégico de Gestión de Residuos Radiactivos e informe al Congreso de la Nación sobre su funcionamiento [4]. También la Argentina está suscripta a la Convención Conjunta sobre Seguridad en la Gestión del Combustible Gastado y sobre Seguridad en la Gestión de los Desechos Radiactivos; un tratado internacional que establece criterios para la gestión segura y que compromete al país a implementar procesos de mejora continua, a informar periódicamente al resto de los estados miembros sobre sus estrategias de gestión y a someterse a la revisión de los demás países [11].

El objetivo de una gestión segura y eficiente de los residuos radiactivos consiste en desarrollar las actividades técnicas, económicas y administrativas necesarias para una correcta manipulación, tratamiento, acondicionamiento, transporte, almacenamiento y disposición final de los residuos radiactivos, minimizando las dosis y los costos involucrados. El objetivo final es el confinamiento y aislamiento de los residuos radiactivos del entorno humano, por un período de tiempo y en condiciones tales que, cualquier liberación de los radionucleídos contenidos en los mismos no suponga un riesgo radiológico inaceptable para las personas ni para el medio ambiente, tanto para

la generación presente como para las futuras. La etapa final de esta gestión consiste en la interposición, entre el residuo radioactivo y el ambiente (o la biosfera), de un conjunto de barreras múltiples y redundantes que tiene por objeto impedir o retardar la llegada de los radionucleídos al hombre y al ambiente hasta que los mismos hayan perdido su peligrosidad. A su vez, las tecnologías a aplicar en estas barreras dependen del nivel de clasificación de los residuos radiactivos. Hasta tanto se encuentre disponible un RGP en Argentina, los residuos radiactivos y combustibles gastados aguardan su disposición final en instalaciones temporales [11].

1.3 Repositorio geológico profundo

La interposición de múltiples barreras entre el residuo radiactivo y la biosfera aseguran que el tiempo de tránsito de cualquier radionucleído potencialmente liberado sea lo suficientemente prolongado para que, al alcanzarla, su actividad haya decaído hasta un valor que no modifique los rangos del fondo radiactivo natural, ni supere los valores aceptados de dosis de exposición para personas. En particular, los RRNA requieren sistemas de disposición final que aseguren su aislamiento de la biosfera por cientos de miles de años [9], [12], [13].

Llegado a este punto cabe aclarar que muchos países que tienen residuos radiactivos han iniciado estudios tendientes a determinar cuál será el modelo de repositorio a construir pero en la mayoría de los casos no lo han definido. En general, los sistemas de disposición geológica implican la excavación de un repositorio a varios cientos de metros en una formación geológica adecuada. En el enfoque más común, se propone excavar galerías verticales y túneles de acceso hasta una profundidad de entre 300 y 1000 m. A esta profundidad, se proponen excavar galerías horizontales donde se colocan los contenedores de residuos para rodearlos con algún material de relleno o buffer seleccionado. Las funciones y características de las diferentes barreras naturales y artificiales pueden variar significativamente en los diferentes conceptos de repositorio. Las principales barreras consideradas son las siguientes [9], [12], [13]:

- La *barrera geológica* donde se coloca un repositorio cumple la función de detener o retrasar el acceso de los radionucleídos al medio ambiente y al hombre. Los entornos geológicos adecuados para el almacenamiento de residuos radiactivos de larga duración varían considerablemente en la naturaleza. Las rocas seleccionadas para este fin incluyen diversos tipos de rocas cristalinas (Canadá, Finlandia y Suecia), rocas arcillosas (Francia, Suiza y Bélgica), roca salina (Alemania) y toba volcánica (Estados Unidos). La roca seleccionada determinará la composición del agua subterránea, siendo el agua subterránea el único vector que pueda transportar los radionucleídos fuera del repositorio como solutos. Las características de esta barrera determinan el tipo de repositorio a construir. Cada sitio seleccionado presenta sus propios desafíos: tensiones in situ, entrada localizada de agua a bajas profundidades, gradientes térmicos o química del agua.
- La *barrera química* tiene como función inmovilizar los radionucleídos presentes evitando su dispersión durante el tiempo establecido para cada clase de

residuos. Puede consistir en combustible gastado acondicionado o en un acondicionamiento dentro de una matriz de vidrio, bitumen o cemento.

- La *barrera física* permite contener y confinar los residuos inmovilizados, simplificando su manejo y transporte en forma segura. Pueden consistir en bidones de acero, recipientes de hormigón, barriles u otros recipientes metálicos.
- La *barrera ingenieril* limita el escape y retrasa el comienzo de la lixiviación de los radionucleídos, presentando un buen confinamiento de la radiactividad durante el tiempo necesario. Debe contener los radionucleídos completamente durante períodos de tiempo que varían entre los 500 y los 10^6 años y deben tener resistencia mecánica, resistencia a la corrosión, buena disipación del calor y estabilidad frente al calor y a la radiación.
- El *relleno de túneles* está presente en varios diseños de repositorio y consiste en colocar, inmediatamente alrededor del contenedor de residuos, un relleno sellando los túneles de las instalaciones subterráneas. Consiste, en general, en cemento, sal triturada, o alguna arcilla como la bentonita altamente compactada que se puede mezclar con arena.

Los RGP se pueden clasificar de acuerdo al tipo de medio corrosivo en contacto con el contenedor de residuos en [13]:

- *Repositorios saturados*: son aquellos ubicados debajo de las napas de agua. En la mayoría de los casos cuentan con relleno (*buffer*) de una arcilla muy compacta denominada bentonita, pero hay casos particulares que utilizan cemento, sal triturada o no utilizan relleno. Estos repositorios, después de su cierre, pasan por una etapa de pocos años donde las condiciones evolucionan hasta que se satura el sistema y se restablecen las condiciones de las aguas subterráneas. Se esperan altas presiones ejercidas por la roca y el agua, y temperaturas de hasta 100 °C. Luego de un período inicial de consumo de oxígeno, prevalecerán condiciones reductoras.
- *Repositorios no saturados*: son los que se ubican sobre las napas de agua y no utilizan material de relleno rodeando el contenedor. El modelo de repositorio de Yucca Mountain (Nevada, USA) es el único dentro de este grupo. Cuenta con una barrera adicional (escudo de protección o *drip shield*) para evitar, o al menos retrasar, que el agua filtrada, que ingresa a los túneles del repositorio, entre en contacto con el contenedor. Este tipo de repositorio operará a presión cercana a la atmosférica y la temperatura máxima de operación superará los 100 °C. Debido a que el oxígeno puede alcanzar libremente la superficie del contenedor, prevalecerán condiciones oxidantes.

Normalmente, el comportamiento frente a la corrosión de los materiales del repositorio puede predecirse por extrapolación a partir de ensayos de relativamente corto plazo. Sin embargo, dependiendo del medio corrosivo en el que se planea

colocar el contenedor, se deberán elegir diferentes tipos de materiales según la forma de corrosión esperada, a saber [13], [14]:

- *Materiales consumibles o activos.* Son aquellos que sufren corrosión generalizada y por ende deberán tener el espesor mínimo necesario para garantizar la durabilidad del contenedor durante el período requerido. Este es el caso del acero al carbono y del plomo, y también del cobre en presencia de oxígeno.
- *Materiales resistentes a la corrosión.* Son aquellos muy resistentes a la corrosión generalizada pero que pueden sufrir fenómenos de corrosión localizada. En este grupo se encuentran aquellos que forman películas pasivas estables como los aceros inoxidable, las aleaciones de níquel y las aleaciones de titanio, y también el cobre que es termodinámicamente inmune a la corrosión en ausencia de oxígeno. Generalmente necesitan apoyo estructural interno.

Si se quiere lograr una alta credibilidad de la predicción de la vida útil se necesitan modelos predictivos basados en la comprensión de los mecanismos operantes, lo cual es un trabajo difícil, en particular para el segundo grupo de materiales [13], [14].

A lo largo de los años, se han desarrollado diferentes ideas y proyectos en lo que respecta a materiales para contenedores de residuos radiactivos y a su caracterización y comportamiento frente a la corrosión en medios esperados para los RGP, a través de diferentes entidades nacionales de todo mundo. En Argentina se proyecta que para el año 2030 se deberá tomar una decisión con respecto al tipo de repositorio a construir y los materiales a utilizar, y se deberá comenzar la instalación de un laboratorio subterráneo que permita diseñar y construir el RGP, el cual debería ponerse en operación para el año 2060 [11].

Para la barrera ingenieril se deben seleccionar materiales metálicos que cumplan con los requisitos de resistencia a la corrosión, resistencia mecánica, buena disipación del calor y estabilidad frente al calor y la radiación. La mayor parte de los países que planifican la disposición final de RRNA, entre ellos la Argentina, todavía no ha tomado una decisión sobre los materiales que se utilizarán en la construcción de la barrera ingenieril y se hallan en la etapa de estudios de viabilidad. Entre los materiales en estudio en otros países podemos citar las aleaciones de níquel (modelo estadounidense), los aceros inoxidable y al carbono (modelos francés, belga y de gran parte de los países de Europa), el titanio y sus aleaciones (modelo japonés) y el cobre (modelo sueco, finlandés, canadiense y alternativa japonesa) [15].

1.4 El cobre de alta pureza Cu-OFP

El cobre puede encontrarse en el grupo de materiales consumibles o activos, si está en un medio con presencia de oxígeno; o en el grupo de materiales resistentes a la corrosión, si es considerado para un medio reductor [13], [14]. En el presente trabajo se ha seleccionado el cobre como objeto de estudio, considerándolo para un

repositorio del tipo saturado, por lo que entra en el grupo de materiales resistentes a la corrosión. Se lo ha considerado como posible material para la barrera ingenieril de los RGP desde 1978, cuando un grupo sueco de expertos en corrosión y materiales estudió su factibilidad y estimó una durabilidad de cientos de miles de años para el contenedor de cobre como barrera ingenieril [16]. El cobre en un entorno reductor es termodinámicamente inmune a la corrosión, por lo que el período en el que será más susceptible a corroerse será en los primeros años después del cierre del repositorio, cuando aún no se hayan alcanzado las condiciones reductoras [13], [14].

El cobre elegido para su estudio en este proyecto es cobre puro (UNS C10100, 99,99%) con contenido de oxígeno menor a 5 ppm para minimizar las segregaciones al borde de grano y dopado con fósforo (entre 50 y 70 ppm), para aumentar su resistencia al creep [17]–[20]. Los contenidos de H y S también se minimizan para aumentar la resistencia al creep. Usualmente, se lo denomina Cu-OFPP por las siglas en inglés de cobre libre de oxígeno micro-aleado con fósforo. Todos los requerimientos de composición química del material en estudio se detallan en la Tabla 1.1 [21].

Tabla 1.1 – Requerimientos de composición química del Cu-OFPP

Material	Requerimiento
Cobre, Cu	> 99,99 %
Oxígeno, O	< 5 ppm
Fósforo, P	50-70 ppm
Hidrógeno, H	< 0,6 ppm
Azufre, S	< 8 ppm

El Cu-OFPP es uno de los materiales propuestos como cobertura externa de los contenedores de RRNA debido a su excelente resistencia a la corrosión generalizada y localizada (corrosión por picado, corrosión en rendijas y corrosión bajo tensión) en electrolitos acuosos. Entre las ventajas que presenta el cobre frente a los otros materiales podemos citar el hecho de que es barato, reciclable y abundante en la naturaleza. También existen análogos naturales y arqueológicos [22], como sucede con el hierro, pero no con los aceros inoxidables, aleaciones de níquel y de titanio. Existe información en la literatura sobre la velocidad de corrosión generalizada a corto y mediano plazo del cobre y sobre su susceptibilidad a la corrosión bajo tensión en medios de alta agresividad, en diferentes aplicaciones industriales [23], [24]. A pesar de las buenas propiedades del cobre que indican que es poco probable que un contenedor construido de cobre falle por corrosión, aún hay muchos estudios que realizar sobre el comportamiento de este material a largo plazo en medios naturales como los que se esperan encontrar en un RGP saturado, para poder asegurar con la mayor certeza el confinamiento de los radionucleídos.

1.5 Modelos de repositorio que proponen al cobre como barrera ingenieril

Entre los países que cuentan con proyectos más avanzados y cuyos diseños de repositorio utilizan cobre como barrera ingenieril, se destacan Suecia, Finlandia y Canadá. Las distintas organizaciones que estudian los RGP han desarrollado diferentes diseños, pero todos se basan en el mismo concepto de múltiples barreras donde se

planea utilizar una barrera ingenieril de Cu-OFP, la cual funcionará como barrera absoluta contra la liberación de radionucleídos para el tiempo de vida útil del contenedor.

1.5.1 Modelo de Suecia y Finlandia

En Suecia y Finlandia, existen dos compañías que trabajan en colaboración para desarrollar los respectivos sitios de disposición final de combustible nuclear gastado. En Suecia, SKB (Svensk Kärnbränslehantering AB, Swedish Nuclear Fuel and Waste Management Co) cuenta con los recursos de Oskarshamn, en donde están ubicados sus laboratorios de investigación, que incluyen un laboratorio subterráneo en el que es posible probar diferentes soluciones tecnológicas a escala real y en un entorno realista. En el caso de Finlandia, Posiva también cuenta con diferentes laboratorios incluyendo uno subterráneo en el sitio elegido para la disposición final, Olkiluoto [25], [26]. Actualmente Finlandia es el único país que ya se encuentra construyendo su RGP; la localización final es debajo de los bosques perennes de Olkiluoto y se prevé comenzar a llenar los túneles con material radioactivo para 2024 [27].

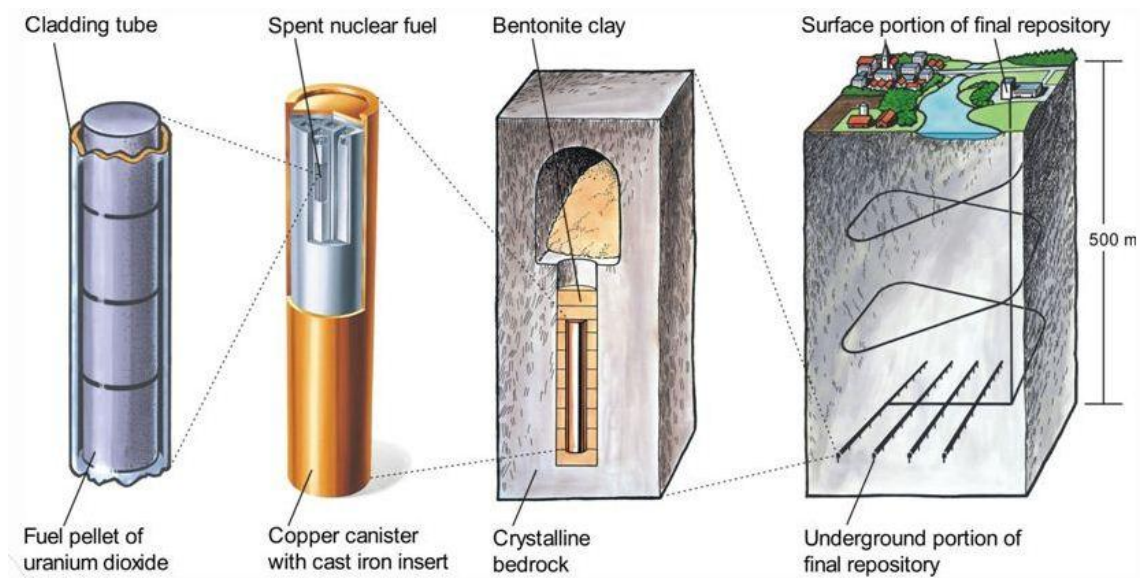


Figura 1.1 - Ilustración del concepto de repositorio KBS-3 a diferentes escalas de observación. Extraído de [28].

Ambas compañías, SKB y Posiva, utilizan el mismo concepto de repositorio, el diseño denominado KBS-3, que propone la construcción del repositorio en roca cristalina a una profundidad de alrededor de 500 metros. El combustible nuclear gastado será encapsulado en contenedores de hierro fundido de grafito esférico que tienen una barrera externa de cobre de 50 mm de espesor. Una vez llenos y sellados, los contenedores de cobre y hierro serán colocados individualmente en pozos verticales en los pisos de túneles de deposición excavados desde otros túneles centrales (Figura 1.1). El espacio entre los contenedores y la pared del pozo será llenado con una arcilla de grano muy fino llamada bentonita, que se colocará compactada. Los túneles serán rellenados con una bentonita de bajo grado (bloques compactados y pellets) y se colocarán tapones de sellado para bloquear vías de transporte específicas para las

aguas subterráneas. Existe también un enfoque alternativo denominado diseño KBS-3H, el cual implica la utilización de un "supercontenedor", para la deposición de forma horizontal de varios contenedores rodeado por bloques de bentonita pre-compactados [28], [29].

El contenedor debe tener resistencia mecánica suficiente para soportar las cargas causadas por encontrarse a una profundidad de entre 400 y 700 m y por la hinchazón de la bentonita, entre otros factores. Los requisitos de diseño adicionales tienen que ver con las limitaciones del flujo de calor y la dosis de radiación a los alrededores. Por lo tanto, la temperatura máxima permitida en la superficie se ha fijado en 100 °C y la tasa de dosis superficial máxima permitida en 1 Gy/h. Para cumplir con estos requisitos, el contenedor ha sido diseñado con una estructura que proporciona resistencia mecánica y mantiene el conjunto de barras de combustible en posiciones fijas. La cubierta exterior de Cu-OFP proporciona protección contra la corrosión para el contenedor [29].

1.5.2 Modelo de Canadá

La NWMO (Nuclear Waste Management Organization) está desarrollando la tecnología para la gestión a largo plazo del combustible nuclear gastado de Canadá. El manejo incluye el desarrollo de un RGP en una formación rocosa adecuada, tal como la roca cristalina del Escudo Canadiense o la roca sedimentaria del Ordovícico (segundo período geológico de la era Paleozoica). Hay varios esquemas de diseños conceptuales diferentes para repositorios geológicos profundos de Canadá, como se muestra en la Figura 1.2 [30].

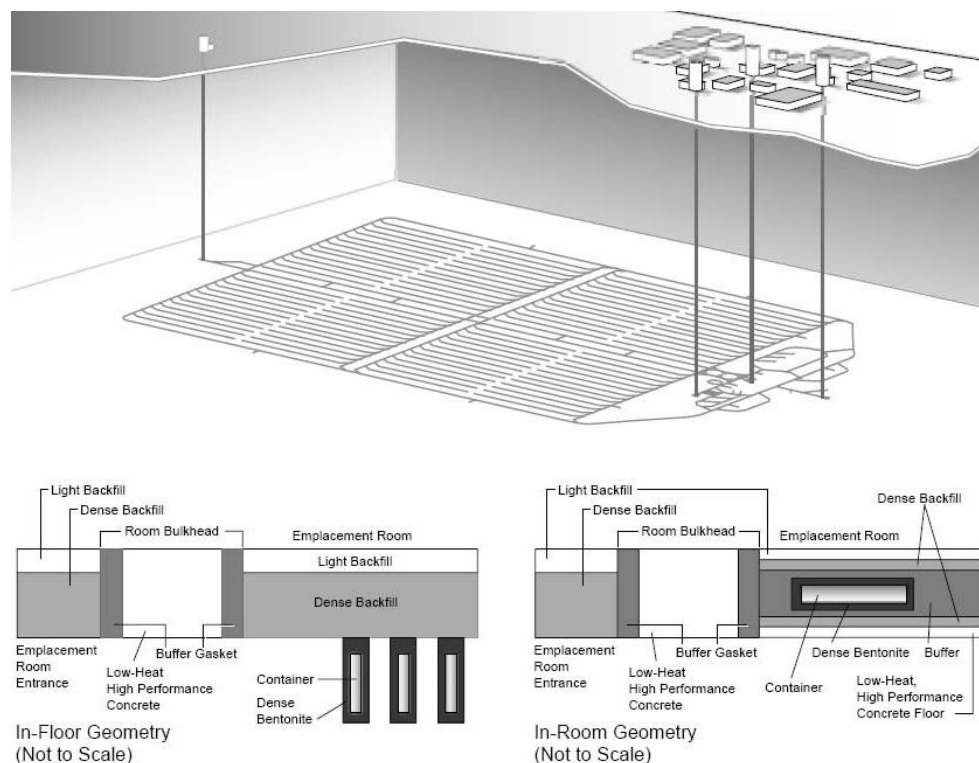


Figura 1.2 - Esquema de varios diseños conceptuales diferentes para repositorios geológicos profundos. Extraído de [30].

El cobre se ha seleccionado como el material ‘barrera para la corrosión’ de referencia para los contenedores de combustible gastado en un potencial RGP en una formación de roca cristalina. Se han considerado varios diseños de contenedores pero una configuración posible implicaría el aislamiento de 324 barras de combustibles gastados en un contenedor que comprende el soporte de acero al carbono y una barrera externa de Cu-OFP como se observa en la Figura 1.3 [30].

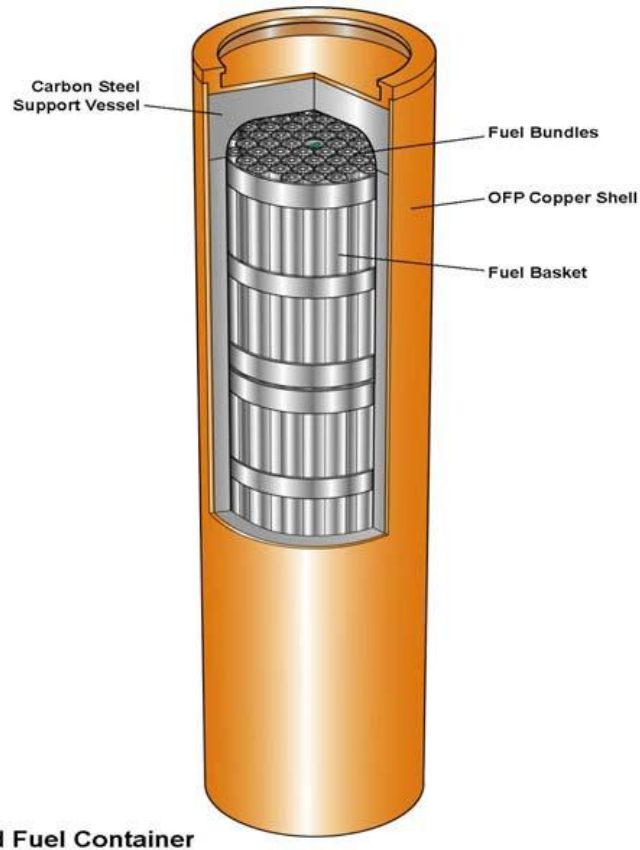


Figura 1.3 - Diseño conceptual de contenedores de combustible usado para 324 barras de combustible usado, que comprende un contenedor de soporte de acero al carbono y una barrera externa de cobre. Extraído de [30].

1.5.3 Vida útil

Se han realizado diferentes estudios en el mundo, proyectando el tiempo de vida del repositorio de acuerdo al tipo de ataque que puede sufrir el cobre (generalizado, localizado, microbiológico) y el espesor de pared de la barrera. Suecia y Finlandia llegaron a estipular que utilizando barreras ingenieriles de cobre de un espesor de 50 mm, se espera una vida útil mayor a los 10^6 años [28], [29], [31]–[35]. Canadá, con un espesor de referencia de 25 mm, estipula la misma vida útil [30], [36]. Japón, aunque no presenta una vida útil definida, realizó estudios de este tipo [37]. Por otra parte, existen otros trabajos de Suecia que, con un espesor de 50 mm de barrera, predicen una vida útil mayor a 10^5 años [38].

1.6 Evolución de las condiciones en el repositorio

Las condiciones ambientales en cualquier formación rocosa cambian en el tiempo y, consecuentemente, las condiciones en la superficie del contenedor también cambian. En general, esta evolución de las condiciones se puede describir en términos de los cambios en la temperatura, las condiciones redox, y el grado de saturación de agua. En cuanto a la evolución de la temperatura y de las condiciones redox, el entorno del repositorio se clasifica en un período inicial de calentamiento y oxidación y una posterior fase fría y anóxica a largo plazo (Figura 1.4). En términos del grado de saturación del repositorio, la evolución se puede describir alternativamente mediante un período seco inicial, seguido por un período de transición durante la cual los materiales de sellado (bentonita) absorben humedad y un período final saturado. En cualquier caso, desde el punto de vista de la corrosión, las condiciones ambientales generalmente evolucionan desde un período inicial en el que los procesos de corrosión localizados son posibles hasta un período estable a largo plazo durante el cual los procesos de corrosión son típicamente más lentos y más predecibles (corrosión uniforme) [30].

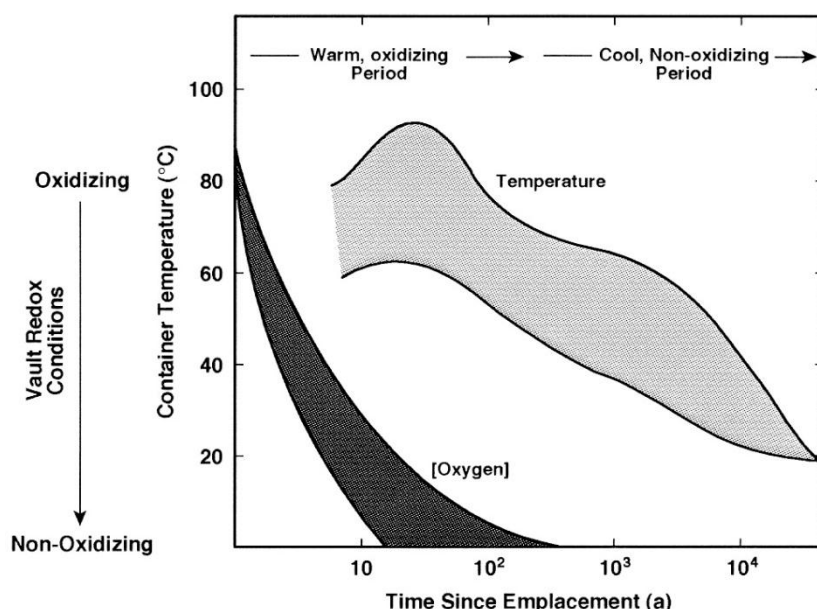


Figura 1.4 - Representación esquemática de la evolución de las condiciones redox y de la temperatura en un RGP saturado, extraído de un estudio canadiense [30].

Las características del sistema que se forma entre los residuos, el repositorio y el medio atravesarán diferentes etapas con marcadas características desde el comienzo de la instalación hasta alcanzada la saturación final. Si bien las características de estas cuatro etapas fueron estudiadas y descritas para un contenedor de acero al carbono en un medio de repositorio del tipo saturado, es de esperarse que las características del sistema sean equivalentes a las que se encontrarían para un contenedor de cobre [39]. La evolución de las condiciones se describen en las siguientes cuatro etapas:

- *Período inicial caliente, aeróbico y seco.*

- *Saturación inicial de los alrededores y deliquesencia de las sales en la superficie del contenedor.*
- *Bentonita no saturada con superficie uniformemente mojada.*
- *Período saturado anaeróbico a largo plazo.*

1.6.1 Período inicial caliente, aeróbico y seco

Durante este período no hay suficiente agua adsorbida sobre la superficie del contenedor para soportar procesos de corrosión acuosa. Teniendo en cuenta perfiles de temperaturas y datos de humedad relativa que se muestran en la Figura 1.5 y en la Tabla 1.2, este período durará entre 30 y 50 años después del emplazamiento de los contenedores. Aunque es posible la oxidación en aire seco, se espera que la velocidad de corrosión sea baja. Durante este período, parte del O_2 atrapado en la bentonita será consumido en las regiones más húmedas y frías del repositorio, más alejadas de la superficie del contenedor. Se estima que podría consumirse todo el O_2 atrapado en un período de unas pocas décadas [39].

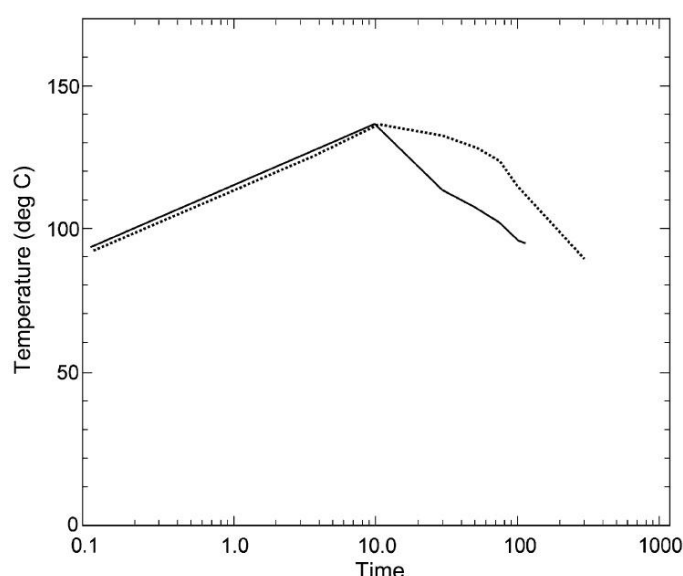


Figura 1.5 - Temperatura (°C) en la superficie del contenedor en función del tiempo (años). En línea punteada: considerando solo conducción térmica. En línea sólida: considerando conducción y convección. Extraído de [39].

Tabla 1.2 - Humedad relativa en el tiempo, en la superficie del repositorio. Extraído de [39].

Tiempo, años	Humedad Relativa, %
0	<5
3	<5
10	<5
30	35
50	80
75	>95
100	100

1.6.2 Saturación inicial de los alrededores y deliquesencia de las sales en la superficie del contenedor

A medida que la temperatura disminuye y la humedad relativa aumenta (Figura 1.5 y Tabla 1.2), la superficie del contenedor comenzará a mojarse debido a la deliquesencia de impurezas superficiales y condensación en los poros de la película de óxido preformada. Estas impurezas incluirán sales presentes naturalmente en la bentonita, tales como halita (NaCl) y yeso ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), así como los contaminantes recogidos durante la manipulación y emplazamiento de los contenedores (como materia orgánica de los gases de escape y lubricantes, y material particulado). Cada una de estas especies absorberá la humedad de los poros llenos de vapor a una humedad relativa específica. En general, cuanto más soluble es la especie, menor será la humedad relativa (y, por lo tanto, más alta será la temperatura) en la que se producirá la deliquesencia [40]. Debido a que estos contaminantes se distribuirán de manera irregular sobre el contenedor, la humectación de la superficie no será uniforme [41]. Las gotas de agua se formarán por deliquesencia de cristales individuales o de varios cristales con áreas circundantes secas o humedecidas por micro-gotas o capas delgadas de humedad. Si el O_2 está todavía presente en la bentonita en este momento, las regiones de la periferia de las gotitas tendrán tendencia a convertirse en catódicas debido al mayor acceso de O_2 . Las regiones en el centro de cada gotita resultan empobrecidas en O_2 y, por lo tanto, son sitios para el proceso anódico. De esta manera, es posible el inicio de esta forma particular de corrosión localizada mientras la superficie permanezca humedecida no uniformemente [39].

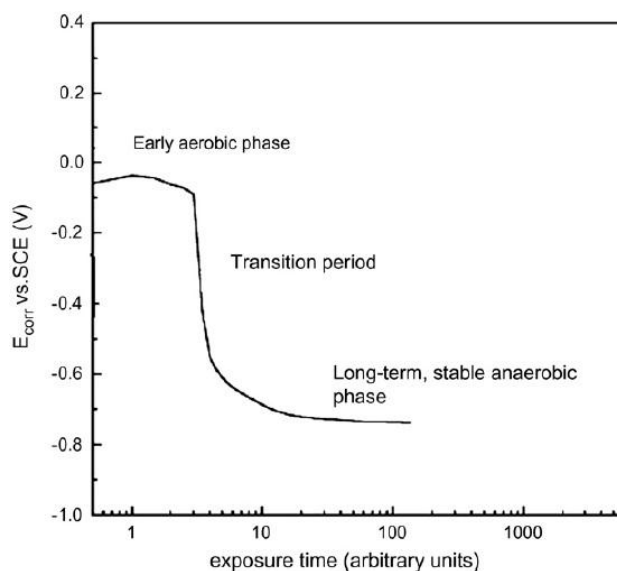


Figura 1.6 - Esquema de evolución esperada del potencial de corrosión (E_{corr}) de un contenedor de acero al carbono. Extraído de [39].

Basándose en los perfiles de temperatura pronosticados y, especialmente, en la dependencia temporal de la humedad relativa en la superficie del contenedor, se espera que este período dure entre unas pocas y decenas de años. Durante este período, la humedad relativa aumentará de alrededor de 50 o 60% a cerca de la saturación. El punto exacto en el que se produce la deliquesencia dependerá de la

naturaleza de los contaminantes de la superficie y el período antes de que la superficie se humedezca uniformemente dependerá de la densidad superficial de los contaminantes y de la velocidad de aumento de la humedad relativa. Entonces, se puede esperar cierto grado de ataque localizado durante este período, por la posible presencia de O_2 y debido a la separación espacial de los procesos anódicos y catódicos. Como ejemplo, en la Figura 1.6 se muestra la evolución esperada para el potencial de corrosión (E_{corr}) de un contenedor de acero al carbono donde puede apreciarse que E_{corr} será relativamente noble durante la fase aeróbica temprana [39].

1.6.3 Bentonita no saturada con superficie uniformemente mojada

A medida que aumenta la humedad relativa en los alrededores, la superficie del contenedor se humedecerá uniformemente. En este punto, la fuerza motriz para la separación de procesos anódicos y catódicos disminuirá, ya que el O_2 remanente tendrá igual acceso a toda la superficie. La propagación de la corrosión por picado o en rendijas, eventualmente activa, tenderá a extinguirse, ya que se hace difícil sostener localmente la química crítica necesaria. En general, la corrosión tiende a ser de naturaleza más uniforme. Durante este período se encuentran presentes varios oxidantes posibles en el sistema. Dependiendo de la velocidad de consumo de O_2 debida a otros procesos, el repositorio puede contener todavía algo del O_2 atrapado inicialmente en los materiales de sellado de bentonita. El transporte de O_2 a través de la bentonita no saturada será rápido, de manera que, a diferencia de la bentonita saturada, la velocidad de corrosión no estará limitada por la velocidad de suministro de O_2 a la superficie del contenedor. La importancia del O_2 como oxidante para el contenedor disminuirá con el tiempo a medida que el entorno se vuelva anaeróbico [39].

Este período de transición en la evolución del entorno del repositorio corresponde a una transición en el comportamiento del repositorio frente a la corrosión, caracterizada por la evolución de E_{corr} mostrada esquemáticamente en la Figura 1.6. En las etapas iniciales, es posible la corrosión generalizada relativamente rápida y/o la corrosión localizada, dependiendo de la naturaleza de los oxidantes. Eventualmente, una vez que el repositorio se ha vuelto anaeróbico, la corrosión ocurrirá en forma generalizada apoyada por la reducción catódica de H_2O (evolución de H_2) [39].

1.6.4 Período saturado anaeróbico a largo plazo

Transcurrido un período de alrededor de 100 años el entorno del repositorio se saturará de agua y todo el O_2 atrapado (y parte de los productos de corrosión oxidados) habrán sido reducidos electroquímicamente. Se espera que esta fase de condiciones anaeróbicas saturadas persista indefinidamente. Estas condiciones ambientales son relativamente benignas para la corrosión del contenedor. La posibilidad de corrosión localizada es mucho menor debido a que no hay ningún proceso por el cual las reacciones anódicas y catódicas puedan estar espacialmente separadas. Por lo tanto, se espera que la corrosión sea de naturaleza uniforme, ocurriendo a una velocidad determinada por el proceso anódico. Más adelante se explica con más detalle cómo se alcanzan estas condiciones finales (1.8.1) [39].

1.7 Parámetros relevantes del repositorio

1.7.1 El oxígeno

Uno de los argumentos más convincentes para utilizar Cu-OFP como barrera ingenieril de los repositorios de RRNA es su inmunidad a la corrosión en soluciones acuosas libres de oxígeno. Aunque debe considerarse la corrosión en una primera etapa de pocos años con presencia de oxígeno, éste se consumirá rápidamente y a largo plazo el cobre se encontrará expuesto a un medio del tipo reductor (sin oxígeno) [42] y muchos estudios manifiestan la ausencia de corrosión del cobre en soluciones sin oxígeno [43]–[46].

Con el objetivo de prever el comportamiento del cobre en dicho medio reductor, es necesario realizar ensayos de laboratorio en soluciones desaireadas. Aunque en la literatura se pueden encontrar muchos trabajos realizados en soluciones desaireadas (por eliminación del O₂ disuelto), no siempre se logra determinar el grado de desaireado que fue posible alcanzar. El grado de desaireado se determina como el contenido de oxígeno residual de una solución. Desde el punto de vista experimental, existen muchos métodos diferentes para desairear soluciones, pero algunos han demostrado ser mucho más eficientes. En la Tabla 1.3 se muestran varios métodos de desaireado y el oxígeno residual mínimo que permiten alcanzar en una solución [47].

Tabla 1.3 – Métodos de desaireado y el oxígeno residual que permiten alcanzar.

Método de desaireado	O ₂ residual, ppm
Agua en equilibrio con aire, sin aplicar ningún método	8 - 9
Hervir por 6 min. y enfriar	0,23
Saturar con N ₂ 2 min., seguido de evacuación 2 min., 4 ciclos	0,20
Saturar con CO ₂ 2 min., seguido de evacuación 2 min., 4 ciclos	0,17
Evacuación 15 min., seguido de purgado con N ₂ 2 h.	0,14
Congelado y descongelado, 3 ciclos	0,13 – 0,07
Congelado y descongelado y barrido con N ₂ , 3 ciclos	0,013
Barrido y hervido	0,50 – 0,02
Depurado con N ₂ ‘White Spot’ (sin oxígeno) 1 h.	0,003 – 0,001
Depurado con N ₂ purificado 1 h.	0,0005

Entre los métodos mostrados en la Tabla 1.3, los últimos dos muestran la mayor eficiencia en un tiempo relativamente corto. En ambos casos el procedimiento lleva el mismo tiempo y la diferencia está en que en el primer caso se hace circular nitrógeno ‘white spot’ (sin oxígeno) por la solución, mientras que en el segundo caso, al mismo nitrógeno se lo hace circular por una columna purificadora antes de hacerlo pasar por la solución, lo que elimina el oxígeno residual que inevitablemente viene con el nitrógeno ‘white spot’. De este modo, el contenido de oxígeno logra reducirse de 0,001-0,003 ppm a 0,0005 ppm [47]. Este último es el mecanismo de desaireado más eficiente de la Tabla 1.3.

1.7.2 La temperatura

En las diferentes etapas del repositorio las condiciones variarán como se explicó anteriormente y uno de los parámetros importantes es la temperatura (Figura 1.4 y Figura 1.5). La temperatura debe ser tomada en cuenta debido a su importante influencia en muchos procesos de corrosión del cobre, ya sea corrosión generalizada o localizada, como también su influencia en otras propiedades del material como la ductilidad [48]–[50].

La temperatura máxima de la superficie del contenedor está determinada por diferentes factores de diseño, entre ellos: la edad del combustible gastado, la capacidad de los túneles del repositorio y el espaciamiento de los túneles entre sí en las instalaciones subterráneas, las propiedades térmicas de los materiales de sellado y la velocidad de saturación del depósito. Basándose en una restricción impuesta por la necesidad de evitar la alteración térmica de la bentonita que rodea los contenedores, se ha especificado una temperatura máxima de la superficie del contenedor de 100°C, que se alcanza aproximadamente a los 30 años después de sellar el repositorio. Posteriormente, se espera que la temperatura descienda hasta casi temperatura ambiente después de unos 10.000 a 20.000 años [30].

1.7.3 Las especies agresivas

Las especies disueltas en aguas subterráneas, como las que se encontrarán en contacto con los contenedores de residuos radiactivos, dependerán de la ubicación geográfica donde se planea colocar el repositorio. Debido a que en Argentina no se encuentra definido el sitio de colocación de las instalaciones, normalmente se utilizan aguas de referencia, es decir, composiciones estandarizadas que se definen como representativas de un cierto tipo de roca o de un cierto conjunto de condiciones del suelo. Diferentes entidades de distintos países que trabajan en el diseño de RGP han señalado algunos posibles tipos de suelo que se consideran estables y en los cuales sería adecuado construir estos repositorios. Sin embargo, en las primeras instancias de cualquier plan de diseño de repositorio, es deseable no establecer suelos y tipos de aguas definidos, debido a que se busca recolectar información general sobre el comportamiento del material frente a todos los posibles medios a los que puede estar expuesto durante los largos períodos de su vida útil [51].

En particular, las aguas subterráneas de los estudios canadienses tienden a ser soluciones salinas basadas en $\text{Ca}^{2+}/\text{Na}^+$, con Cl^- como la especie aniónica dominante. Una de las soluciones de aguas subterráneas sintéticas más utilizadas en los estudios experimentales contiene 0,97 mol/L de Cl^- , 0,37 mol/L de Ca^{2+} y 0,22 mol/L de Na^+ . Por eso las soluciones de NaCl han sido las más utilizadas para simular las aguas que forman parte del sistema geológico en contacto con los contenedores, pero no es el único ion que estará presente. También es importante estudiar el ion SO_4^{2-} , que en la misma solución sintética canadiense se encuentra en una concentración de 0,0082 mol/L, y existen motivos por los que se cree que este ion podría incrementar su concentración con el tiempo: en una primera etapa, la bentonita de sodio que se planea utilizar en los diferentes proyectos como relleno tiene una cantidad importante

de yeso ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) que se disolverá cuando se humedezca el repositorio aumentando aún más la cantidad de SO_4^{2-} ; luego, debido a que las aguas subterráneas ricas en Cl^- difundirán lentamente a la superficie del contenedor, es posible que durante un cierto período después del emplazamiento del RGP, el medio podría estar dominado por iones SO_4^{2-} [52].

Previamente, se detallaron las diferentes etapas de la vida útil del repositorio con sus condiciones variables. En cuanto a las especies disueltas, también deben considerarse condiciones variables que, en general, se separan en tres etapas: el momento del cierre del repositorio, después de la saturación del medio y, finalmente, el largo plazo. En el caso del proyecto de Suecia y Finlandia, se referencian los suelos de Laxemar, en Oskarshamn y de Forsmark, en Uppland con sus diferentes características descriptas en la Tabla 1.4 [29].

Tabla 1.4 - Composición química de aguas subterráneas a la profundidad del repositorio en el área de Laxemar (Oskarshamn), y en el área de Forsmark (Uppland), consideradas por SKB. Se resaltan los parámetros más importantes para la corrosión. No se evaluaron compuestos con nitrógeno (amonio y nitrito). Extraído de [29].

		Área de Laxemar, en Oskarshamn			Área del norte de Forsmark, Uppland		
		Al cierre	Después de saturación	10.000 años en el futuro	Al cierre	Después de saturación	10.000 años en el futuro
pH		6-9	7-8	7-8	6-9	7,1-8,7	6,7-8,3
Eh	mV	0 a -250	-180 a -250	-180 a -250	0 a -280	-190 a -280	-150 a -260
Na⁺	mg/L M	15-990 (0,7-43).10 ⁻³	15-990 (0,7-43).10 ⁻³	15-294 (0,7-1,2).10 ⁻³	90-3750 (4-163).10 ⁻³	90-3750 (4-163).10 ⁻³	65-2860 (3-124).10 ⁻³
K⁺	mg/L M	2,6-29 (0,7-7).10 ⁻⁴	2,6-29 (0,7-7).10 ⁻⁴	2,6-5 (0,7-1).10 ⁻⁴	1-136 (0,3-35).10 ⁻⁴	1-136 (0,3-35).10 ⁻⁴	6-104 (2-27).10 ⁻⁴
Ca²⁺	mg/L M	40-960 (1-24).10 ⁻³	40-960 (1-24).10 ⁻³	40-600 (1-15).10 ⁻³	58-1900 (1,4-47).10 ⁻³	58-1900 (1,4-47).10 ⁻³	56-1580 (1,4-39).10 ⁻³
Mg²⁺	mg/L M	4-90 (0,2-4).10 ⁻⁴	4-90 (0,2-4).10 ⁻⁴	4-10 (0,2-0,4).10 ⁻⁴	0,1-460 (0,01-19).10 ⁻³	0,1-460 (0,01-19).10 ⁻³	12-345 (0,5-14).10 ⁻³
Alcalinidad	mg/L M	60-150 (1,0-2,4).10 ⁻³	60-150 (1,0-2,4).10 ⁻³	106-148 (1,8-2,4).10 ⁻³			
Cl⁻	mg/L M	11-2910 (0,3-82).10 ⁻³	11-2910 (0,3-82).10 ⁻³	11-1450 (0,3-41).10 ⁻³	95-6900 (2,7-194).10 ⁻³	95-6900 (2,7-194).10 ⁻³	16-5500 (0,3-154).10 ⁻³
SO₄²⁻	mg/L M	7,5-210 (0,8-22).10 ⁻⁴	7,5-210 (0,8-22).10 ⁻⁴	7,5-40 (0,8-4).10 ⁻⁴	19-900 (0,2-9,4).10 ⁻³	19-900 (0,2-9,4).10 ⁻³	19-690 (0,2-7,2).10 ⁻³
HS⁻	mg/L M	0,03-0,1 (0,9-3).10 ⁻⁸	0,03-0,1 (0,9-3).10 ⁻⁸	0,03-0,06 (1-2).10 ⁻⁸	0-0,3 0-10 ⁻⁶	0-0,30 0-10 ⁻⁶	0-0,23 0-10 ⁻⁶
HCO³⁻	mg/L M				5-290 (0,1-4,8).10 ⁻³	5-290 (0,1-4,8).10 ⁻³	19-290 (0,3-5).10 ⁻³

En cuanto al proyecto canadiense, se estudió la química de los suelos del Escudo Canadiense y de las formaciones de roca sedimentaria del Ordovícico y los componentes más importantes se describen en la Tabla 1.5 [30].

Tabla 1.5 - Rangos representativos de la química subterránea inicial a las profundidades de repositorio entre 500 y 1000 m, en el Escudo Canadiense y entre 500 y 600 m, en la roca sedimentaria del Ordovícico. Extraído de [30].

		Escudo canadiense		Roca sedimentaria del Ordovícico	
		Mínimo	Máximo	Esquisto (<i>shale</i>)	Caliza
pH		6	9	levemente ácido	6,2-6,3
Eh	mV	-225	0	<0	<0
Na ⁺	mg/L	1	9000	25000	25000
K ⁺	mg/L	3	200		
Ca ²⁺	mg/L	100	28000	20000	20000
Mg ²⁺	mg/L	2	300		
Cl ⁻	mg/L	10	60000	25000-150000	25000-200000
SO ₄ ²⁻	mg/L	1	3000	500	500
Total de Sólidos Disueltos	mg/L	100	9000	150000-300000	40000-300000

En los estudios concernientes a las especies presentes en aguas subterráneas se destaca la presencia del ion cloruro como uno de los más abundantes y significativos al momento de evaluar las barreras ingenieriles de los RGP; pero hay otras especies que se encuentran con significativa abundancia y pueden tener un efecto en la corrosión del cobre, ya sea positivo como negativo. Este es el caso de iones como el sulfato, el bicarbonato o el sulfuro [51], [53]. En cuanto a los diferentes estados de oxidación del azufre, el ion presente dependerá del potencial redox; así podría ser que se encuentre sulfato presente inicialmente en la etapa aeróbica, y reducirse a sulfuro en la etapa final.

Por otra parte, en el largo plazo, y considerando un ciclo glacial de 150.000 años, se pueden esperar cambios importantes en la composición química del sitio de un RGP, como resultado de cambios climáticos. Según estudios del modelo de la SKB, se pueden encontrar los tres escenarios siguientes [33]:

- *Condición templada/boreal:* Durante el período en que el clima está cambiando gradualmente, el desplazamiento de la línea de la costa se considera que es el único proceso de importancia significativa para la composición de las aguas subterráneas. Esto podría cambiar la química reemplazando el agua dulce por agua salobre o salina. La salinidad del agua de mar filtrada a través de la roca puede variar hasta una concentración máxima de 35 g/L).
- *Durante períodos de suelo permanentemente congelado:* Se espera que las áreas casi impermeables de tierra congelada fueren los movimientos de aguas subterráneas a una mayor profundidad. Otro proceso importante relacionado

con la congelación es que los solutos son desplazados por el congelamiento del solvente y pueden contribuir a un aumento significativo de la salinidad, que se espera que sea un poco mayor a 35 g/L.

- *Durante la glaciación:* La capa de hielo regula las condiciones de borde para el flujo de agua subterránea. En la zona de deshielo y en el margen de hielo, se espera que se produzcan, localmente, presiones altas de agua. Hacia el margen del hielo y los túneles de hielo, los gradientes pueden ser altos, conduciendo el agua de deshielo glacial hasta el subsuelo; los cálculos muestran que es posible transportar el agua de deshielo hasta la profundidad donde se encontrará el RGP. No hay evidencia de tales condiciones en el lecho rocoso, lo que hace que este escenario sea poco probable. La composición del agua de deshielo glacial, cuando ha alcanzado la profundidad del repositorio, es de entre 5 y 10 mg/L de sodio, calcio, magnesio, sulfato y cloruro, de 20 a 40 mg/L de bicarbonato y pH entre 8 y 9; es anóxica y no contiene ningún compuesto reductor de hierro, manganeso o sulfuro. [33].

1.8 Procesos corrosivos

Los contenedores de residuos radiactivos hechos o contruidos con cobre pueden sufrir diferentes procesos corrosivos a lo largo de su vida útil. Se puede presentar tanto corrosión generalizada como localizada (corrosión por picado, en rendijas o bajo tensión), o corrosión microbiológica, entre otras. La posibilidad de ocurrencia de cada proceso depende de las condiciones metalúrgicas del cobre y de las condiciones del medio, las cuales variarán a lo largo de sus diferentes etapas (sección 1.6). Es por eso que se han realizado estudios de corrosión de cobre desde hace varias décadas bajo las condiciones de un RGP saturado, y se ha reunido una gran cantidad de información que apoya la idea de que el cobre tendrá una larga vida útil y es poco probable que falle por corrosión durante el período de vida útil requerido. El cobre es un metal relativamente noble, termodinámicamente estable en medios reductores (libres de oxígeno) y por eso no se corroe en estas condiciones. Sin embargo, en aguas que contienen especies tales como Cl^- , SO_4^{2-} , HCO_3^- , HS^- , $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ o NH_4^+ , el cobre puede dejar de ser inmune a la corrosión [54].

Es por ello que las investigaciones sobre el comportamiento frente a la corrosión del cobre continúan con el fin de mantener un alto nivel de certeza sobre el comportamiento a largo plazo del RGP, y a lo largo de los años se han ido desarrollando diferentes modelos para predecir el comportamiento de los contenedores de Cu-OFP. Esos modelos apuntan a abordar principalmente los siguientes mecanismos de corrosión: corrosión generalizada, corrosión microbiológica, corrosión bajo tensión y corrosión localizada.

En cuanto a la corrosión microbiológica, se han desarrollado diferentes estudios y modelos para predecir el efecto de la actividad microbiana durante la vida útil de los contenedores de cobre [55]–[57]. Se espera que la presencia y diversidad de la actividad microbiana en los RGP sea muy limitada. Debido a las condiciones agresivas, las temperaturas elevadas y la desecación de la bentonita altamente compacta, se

limitará severamente el crecimiento de microbios cerca del contenedor. Sin embargo, la forma más probable de corrosión microbiológica involucra bacterias sulfato reductoras que pueden actuar en zonas más alejadas del contenedor y el HS^- producido puede difundir a la superficie del contenedor. Sin embargo, este proceso estaría limitado por transporte de masa y se ha estimado un avance de la corrosión del contenedor de 1 nm/año [13], [58].

1.8.1 Corrosión generalizada

La forma más benigna en la que se puede corroer un metal es la corrosión generalizada, que consiste en un ataque uniforme sobre toda la superficie del metal. Si se conoce la velocidad a la que avanza este tipo de ataque, se puede predecir la durabilidad del material con mejor precisión que si ocurriera cualquier otro tipo de corrosión. En ciertos casos el material metálico puede presentar pasividad, que es el fenómeno por el cual el metal muestra un comportamiento noble aunque las condiciones a las que se encuentra expuesto lo deberían llevar a sufrir un ataque severo. Faraday, en 1836, atribuyó este fenómeno a la formación de una fina película de óxido protectora sobre la superficie, y esta explicación aún está en vigencia [59].

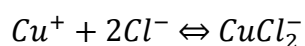
En los RGP saturados, se espera que se establezcan condiciones en las cuales la corrosión metálica ocurra en forma generalizada al momento en que la bentonita se sature completamente, lo que se estima que llevará aproximadamente 100 años. Este período se caracteriza, como se explicó previamente, porque el oxígeno y parte de los productos de corrosión habrán sido reducidos electroquímicamente. En este medio reductor las condiciones son relativamente benignas: se estima que la posibilidad de corrosión localizada es baja porque la humedad es uniforme y solo se espera corrosión generalizada ocurriendo a velocidades relativamente bajas [39].

El comportamiento del cobre frente a la corrosión ha sido evaluado frente a diferentes soluciones acuosas alcalinas o ligeramente alcalinas que contienen aniones agresivos con el objetivo de evaluar su comportamiento como barrera ingenieril de los RGP [52], [60]–[70]. Se han desarrollado diferentes cálculos termodinámicos para ser comparados con evaluaciones experimentales [71]–[73].

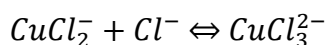
En la literatura, la resistencia a la corrosión del cobre se ha evaluado en diferentes medios y los de mayor interés siempre han sido aquellos que contienen cloruro. Se esperan en estos casos reacciones anódicas reversibles, donde el ion cuproso forma complejos estables con el ion cloruro; por otra parte, las reacciones catódicas son dominadas por la reducción de oxígeno y son relativamente irreversibles. Ambos tipos de reacciones se encuentran altamente afectadas por la formación de films de productos de corrosión en la superficie del cobre, ya que estos son sólidos de baja conductividad. Este último aspecto es de significativo interés debido a que se espera que el cobre esté protegido debido a un estado de pasividad [73]. Sin embargo, debido a que se consumirá el oxígeno en el sistema relativamente cerrado del repositorio, y a la limitada difusión de los productos de corrosión formados sobre el cobre, el potencial estará en el rango de inmunidad del cobre y la corrosión no podrá continuar [71].

En cuanto a la influencia del ion cloruro, se ha encontrado que su presencia reduce la inmunidad y el área pasiva del cobre [71]. Sin embargo, la presencia de otros iones, o más bien el electrolito en su conjunto, tiene una gran influencia en la corrosión del cobre.

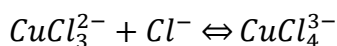
Las primeras investigaciones, que comienzan por 1920, de los productos de corrosión del cobre, y en particular en agua de mar, asumieron que la primera reacción consistía solamente en la formación de cloruro cuproso (CuCl), que es un producto muy poco soluble en medios con cloruro de sodio. Luego éste reaccionaría para producir óxido cuproso (Cu_2O), siendo éste el principal componente del film formado. El Cu_2O , con el tiempo, se oxidaría a hidróxido cúprico ($\text{Cu}(\text{OH})_2$), atacamita ($\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$) o malaquita ($\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$). Más tarde se descubrió que se formaban diferentes complejos de cloruro cuproso intermedios: CuCl_2^- , CuCl_3^{2-} y CuCl_4^{3-} , de acuerdo a las reacciones mostradas en las Ecuaciones 1.1, 1.2 y 1.3. Muchos autores coinciden en que en agua de mar, el complejo CuCl_2^- es el que se forma mayoritariamente.



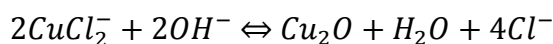
Ecuación 1.1



Ecuación 1.2



Ecuación 1.3



Ecuación 1.4

El Cu_2O se forma por precipitación, a partir del aumento en la concentración del complejo CuCl_2^- , de acuerdo a la Ecuación 1.4, y su estabilidad es inversamente proporcional a la concentración de cloruro. De este modo, el film protector de Cu_2O es mucho más estable en soluciones sin cloruro [73].

En lo que respecta a la estabilidad del Cu_2O , la presencia de cloruro no es el único factor importante, porque la presencia o no de otros iones puede afectar la estabilidad muy significativamente. Por ejemplo, en agua de mar, debido a las características de buffer que presenta (por la presencia de carbonato/bicarbonato e iones borato), la velocidad de formación de Cu_2O será menor y mayor la velocidad de formación de los complejos cuprosos y de la disolución del cobre en general. Sin embargo, esas reacciones pierden importancia debido a que a altos pH, la reacción de la Ecuación 1.4 estará desplazada a la derecha. En el diagrama de Pourbaix de cobre para agua de mar a pH alcalino se observa que el Cu_2O es muy estable (Figura 1.7). Se debe tener en cuenta que aunque los diagramas de Pourbaix brindan una información muy importante, ya que permiten predecir la estabilidad de las especies sólidas y disueltas como función del pH y de las condiciones redox, dependen de las especies consideradas y de la temperatura.

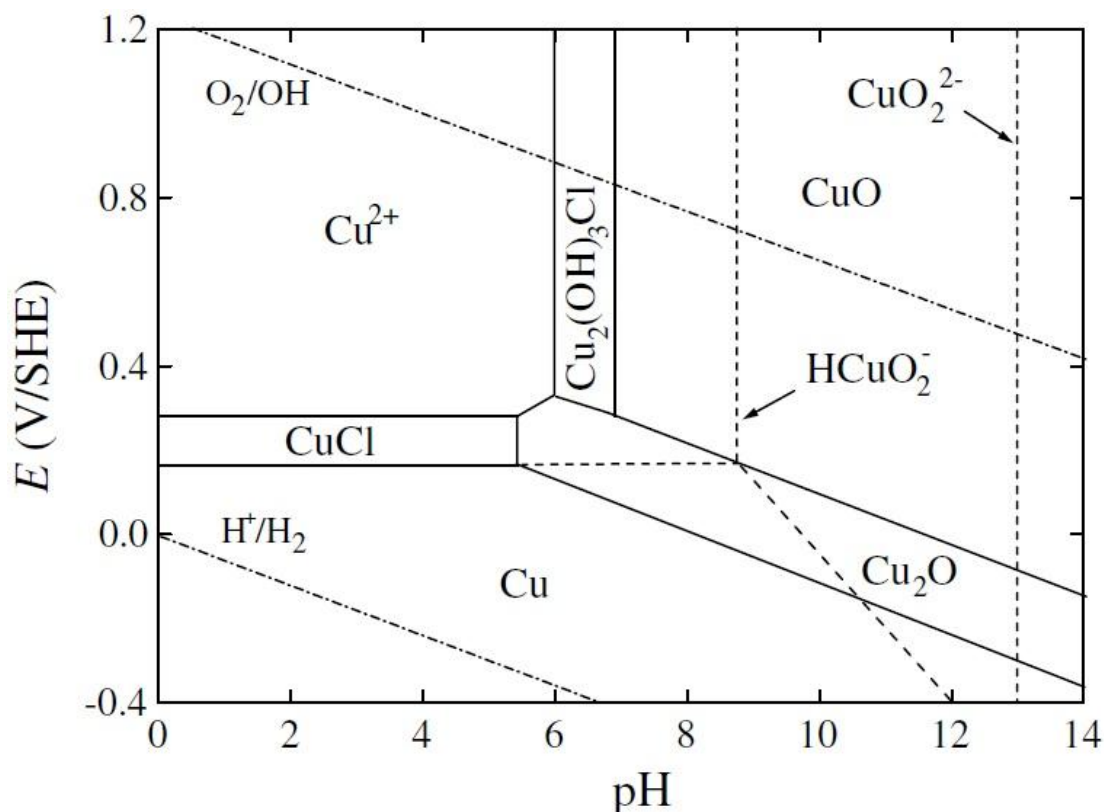


Figura 1.7 - Diagrama de Pourbaix (Potencial vs pH) para cobre en agua de mar con salinidad del 35 g/L a 25°C (asumiendo una actividad de 10^{-4} para iones cúpricos y cuprosos en solución). Extraído de [73].

Los modelos de corrosión uniforme del cobre se basan en estudios de la disolución anódica del cobre en soluciones de cloruro debido al predominio de los iones Cl^- en las aguas subterráneas; aunque también se han estudiado soluciones con SO_4^{2-} . A diferencia de lo que ocurre en las soluciones con Cl^- , en las que el estado Cu^+ se estabiliza por formación de complejos con Cl^- , dando lugar a especies como CuCl_2^- , los iones sulfato no forman complejos con Cu^+ , y los iones Cu^+ tienden a formarse sólo como una especie intermedia en la disolución total de Cu a Cu^{2+} . Por eso es importante conocer no solo el comportamiento frente a la presencia de ambos iones sino frente a la relación de concentraciones de sulfato y cloruro. En los pocos estudios realizados en mezclas de Cl^- - SO_4^{2-} , la especie CuCl_2^- parece ser predominante sobre la especie Cu^{2+} a $[\text{Cl}^-]$ tan bajas como 0,0067 mol/L y $[\text{Cl}^-]:[\text{SO}_4^{2-}]$ de 1:75. Sin embargo, en una mezcla con $[\text{Cl}^-]:[\text{SO}_4^{2-}]$ de 1, la adición de SO_4^{2-} a soluciones de Cl^- disminuye 100 mV el potencial en el que se observa el Cu^{2+} [52].

Los estudios realizados en soluciones que contienen iones carbonato-bicarbonato han revelado la presencia de carbonatos básicos de cobre (CuCO_3) en la capa pasiva, con estructuras que dependen del pH de la solución. Se ha postulado que, durante el proceso de pasivación de cobre en estas soluciones buffer, el crecimiento de las capas superficiales también implica la generación de complejos acuosos de CuCO_3 . Recientemente, estudios electroquímicos han demostrado que el ion HCO_3^- se comporta como anión agresivo en soluciones casi neutras, mientras que a un pH alto la

velocidad de disolución del cobre se determina por los efectos combinados de la concentración de iones HCO_3^- y el pH de la solución. Se estudió la influencia de la temperatura en la disolución y pasivación del cobre en soluciones que contenían iones carbonato y bicarbonato a pH 8,9 a 10,5 entre 5°C y 65°C, y el efecto más fuerte fue en las regiones de potenciales correspondientes a la electroformación de óxido cúprico (CuO) e hidróxido cúprico ($\text{Cu}(\text{OH})_2$), así como carbonatos básicos de cobre (CuCO_3). También se demostró que la agitación y la alta temperatura mejoraban las características de protección de la capa de pasivación [48].

En la etapa del repositorio en la que el oxígeno (y cualquier especie de Cu^{2+}) ya se habrá consumido, se considera que el proceso de corrosión más importante será la corrosión por sulfuros, si éstos estuvieran presentes [42]. La presencia del sulfuro podría provenir tanto de la disolución de minerales como pirita (FeS_2) o de la producción microbiana a partir de sulfatos (bacterias sulfato reductoras). A pesar de que la actividad microbiana no se espera en la superficie del recipiente porque está suprimida en bentonita altamente compactada, bacterias reductoras de sulfato pueden actuar dentro del campo lejano y, por difusión, HS^- puede llegar a la superficie del contenedor. La película formada sobre el cobre en soluciones con sulfuros es una capa de Cu_2S altamente insoluble con un grosor no uniforme y características no protectoras; su crecimiento está controlado por difusión de HS^- [64], [65], [67], [68]. Por la presencia del sulfuro, se reduce la actividad de Cu^+ y por lo tanto se reduce el potencial de equilibrio Cu/Cu^+ . Entonces, H_2O (o HS^-) se convierte en un oxidante del cobre, cuya reducción está acompañada con la evolución de H_2 . En presencia de HS^- , el cobre se disuelve mediante un proceso de dos etapas: una rápida que implica la formación reversible del intermedio adsorbido $\text{Cu}(\text{HS})_{\text{ADS}}$, y la segunda, controlante de la velocidad, que lleva a la formación irreversible de Cu_2S (calcosina), la cual forma la capa sobre la superficie de cobre. En soluciones con una elevada relación de concentración de cloruro a sulfuro, esta película posee una estructura celular. Las reacciones catódicas que sostienen la corrosión son las reducciones de HS^- y/o H_2O a H_2 [13]. Por otra parte, otros iones pueden tener un efecto inhibitor sobre la corrosión del cobre en presencia de sulfuro; este es el caso del ion bicarbonato (HCO_3^-) [66].

Algunos autores apoyan la idea de la corrosión de cobre en agua en ausencia de oxígeno, con hidrógeno liberado durante la interacción de cobre con el agua [43]–[46], [74]. La aseveración de que el cobre es termodinámicamente estable en agua libre de oxígeno ha sido cuestionada y se han realizado estudios tanto para apoyar como para refutar la afirmación. Sin embargo, no hay evidencia concluyente de que ocurra corrosión de cobre en agua sin oxígeno y tampoco sería muy relevante para el desarrollo de los RGP por diferentes motivos. Por un lado, incluso en condiciones de laboratorio, la producción de H_2 sólo se ha reportado en condiciones de inmersión en grandes volúmenes de agua, pero el contenedor en el repositorio está rodeado de bentonita compactada con agua subterránea salina, y son los iones Cl^- los que determinan el comportamiento de la disolución anódica del cobre y determinan la naturaleza de los productos de corrosión formados; y no se han observado evidencias de la evolución H_2 en dos estudios sobre la corrosión del cobre en soluciones de Cl^- sin oxígeno [75]–[77]. Por otro lado, la presión parcial de H_2 en las aguas subterráneas profundas normalmente estudiadas es mayor que la presión parcial de equilibrio

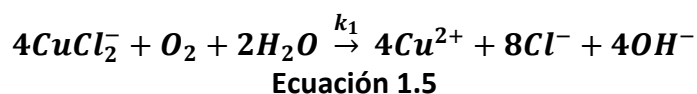
propuesta en estos mecanismos; y debido a la baja conductividad hidráulica de la bentonita altamente compactada, se desarrollaría rápidamente una fase de gas H_2 alrededor del contenedor si se produjera corrosión en agua, lo que suprimiría cualquier corrosión adicional a una velocidad de unos pocos nm/año, equivalente al flujo difusivo de H_2 disuelto lejos de la superficie del contenedor [78].

Se han estudiado los mecanismos de corrosión uniforme del cobre principalmente en presencia del ion cloruro, aunque también existen estudios en otros medios y considerando diferentes intermediarios y condiciones [61], [63], [67], [70], [73]. Por otra parte, también se han desarrollado modelos de corrosión del cobre en el material de relleno buffer (bentonita), considerando la presencia de oxígeno [79], [80]. Uno de estos mecanismos, que se describe a continuación, se basa en los resultados de diferentes estudios del comportamiento electroquímico del cobre y considera las propiedades del relleno buffer arcilloso. En este mecanismo se incluyen varios tipos de procesos: reacciones de transferencia de electrones interfaciales, reacciones redox homogéneas, procesos de precipitación-disolución, procesos de adsorción-desorción y de transporte de masa [80]. En las condiciones del RGP se espera que la velocidad de corrosión generalizada esté limitada por la difusión de iones cobre a través del material de relleno de los alrededores que actuará como buffer, y se ha encontrado que el proceso de corrosión será controlado por transferencia de masa [42], [81].

1.8.1.1 Modelo de corrosión generalizada de cobre en un RGP

De acuerdo al mecanismo descrito, la disolución del cobre en soluciones de cloruro se desarrolla de manera reversible por medio de un intermediario de $CuCl_{ADS}$ para producir especies $CuCl_2^-$, lo que se describe por las constantes k_{af} , k_{ab} , k_{bf} y k_{bb} en la Figura 1.8. La reducción del oxígeno sobre el cobre se caracteriza por un proceso irreversible de 4 electrones que produce OH^- (constante k_c), aunque un mecanismo más detallado depende de factores como el pH interfacial y la presencia de intermedios superficiales que actúen como catalizadores [61]. La combinación de estos dos mecanismos superficiales afecta la variación del E_{corr} del cobre en soluciones con cloruro en un amplio rango de concentraciones de oxígeno y condiciones de transporte de masa, incluida la de arcilla compacta. Como consecuencia de que tanto las reacciones anódicas como catódicas están controladas por transporte en medio compacto, el E_{corr} no es sensible a los detalles del mecanismo de reducción de oxígeno. Se incluye en el mecanismo la posibilidad de que el Cu^{2+} actúe como oxidante a través de un proceso de reducción interfacial irreversible (constante k_d). El Cu no experimenta desproporción en ambientes con Cl^- debido a la estabilización del Cu^+ por formación de complejos con Cl^- [82].

Se incluyen en el mecanismo muchos procesos redox homogéneos. Se forman especies cúpricas a partir de la oxidación de $CuCl_2^-$.



La cinética de reacción es de primer orden con respecto tanto al CuCl_2^- como al O_2 , y el valor de la constante k_1 aumenta con la temperatura y el pH pero es inversamente dependiente de la $[\text{Cl}^-]$ por la estabilización del Cu^+ como el complejo CuCl_2^- . Las especies cúpricas que se observan como Cu^{2+} disuelto y precipitado en ensayos de corrosión con buffer compacto [81], se forman exclusivamente por la reacción de la Ecuación 1.5, ya que se ha demostrado que el Cu se disuelve solo como Cu^+ en soluciones de Cl^- y $\text{Cl}^-/\text{SO}_4^{2-}$ en el rango de potenciales de interés [62]. Las otras reacciones redox homogéneas en la Figura 1.8 involucran Fe^{2+} , formado por la disolución de minerales que se encuentran en la roca y la arcilla y que contienen Fe^{2+} , como biotita ($\text{K}(\text{Mg,Fe})_3\text{AlSi}_3\text{O}_{10}(\text{OH,F})_2$, agrupa diferentes minerales), magnetita ($\text{Fe}^{2+}(\text{Fe}^{3+})_2\text{O}_4$) y pirita (FeS_2). El Fe^{2+} reacciona tanto con O_2 disuelto (constante k_5) como con Cu^{2+} (constante k_6). La reacción entre Fe^{2+} y O_2 es dependiente del pH y de primer orden con respecto tanto a $[\text{Fe}^{2+}]$ como a $[\text{O}_2]$. Se asume que la reacción con Cu^{2+} es de primer orden con respecto a $[\text{Fe}^{2+}]$ y $[\text{Cu}^{2+}]$. Estos procesos tardíos son los responsables de la evolución hacia condiciones anaeróbicas que se espera en el repositorio.

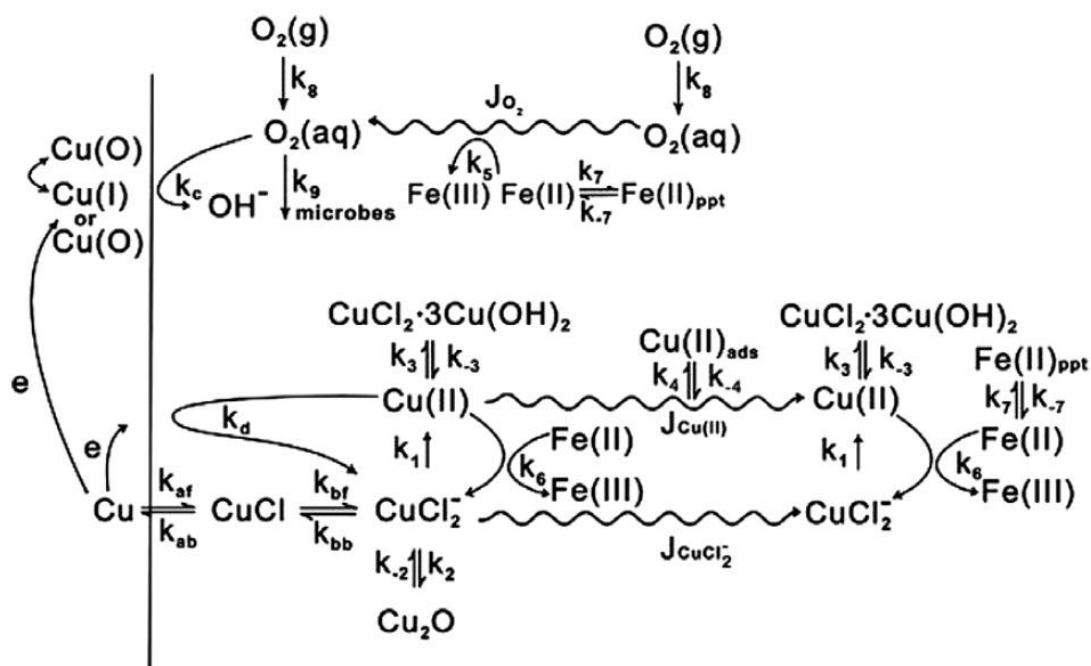


Figura 1.8 - Mecanismo de corrosión uniforme del cobre en un buffer compacto y materiales de relleno saturados con O_2 que contienen agua subterránea salina. Las letras J y k denotan flujos difusivos y constantes de velocidad para los diversos procesos de transporte de masa, electroquímicos, químicos, microbiológicos, precipitación/disolución, adsorción/desorción y redox incluidos en el mecanismo. Extraído de [80].

Los resultados de ensayos de corrosión de cobre en bentonita compacta muestran la presencia de cristales $\text{CuCl}_2 \cdot 3\text{Cu(OH)}_2$ sobre una capa de Cu_2O , en la superficie del cobre [81]. Debido a la alta relación área superficial/volumen en medio compacto, también puede ocurrir precipitación en la arcilla, arena y rocas del relleno y buffer. Se asume que dichos precipitados (constantes k_2 y k_3 , respectivamente) ocurren una vez que las concentraciones de CuCl_2^- y Cu^{2+} exceden las solubilidades de sus respectivas

fases sólidas para las condiciones particulares de $[\text{Cl}^-]$, temperatura y pH en consideración. Las re-disoluciones de estas fases también se incluyen en el mecanismo (constantes k_2 y k_3), a una velocidad que es dependiente del área superficial de la fase precipitada y del pH, pero no de $[\text{Cl}^-]$. Del mismo modo, la precipitación y re-disolución de una fase secundaria Fe^{2+} se incluye en el mecanismo (constantes k_7/k_{-7}) para tener en consideración la acumulación de Fe^{2+} sin reaccionar. Las especies ferrosas que reaccionan tanto con O_2 como con Cu^{2+} se asume que precipitan irreversiblemente como un sólido Fe(III) .

La bentonita de sodio es un mineral intercambiador de cationes que posee una carga neta superficial negativa. La adsorción de las especies de cobre disueltas ha mostrado tener un impacto significativo en la corrosión del cobre en material compacto buffer [81]. El grado de adsorción del cobre depende de si las especies son catiónicas o aniónicas. Si se trata de especies catiónicas (Cu^{2+} , CuOH^+ o CuCl^+) éstas serán fuertemente adsorbidas; si se trata de especies aniónicas (CuCl^{2-}) no serán adsorbidas en absoluto. La adsorción y la desorción se describen mecánicamente usando una isoterma cinética de Langmuir (constantes k_4 y k_{-4} , respectivamente), con la tasa de adsorción proporcional al número de sitios vacíos de adsorción y la tasa de desorción proporcional al número de sitios ocupados. Los procesos de adsorción/desorción se modelan con frecuencia utilizando isothermas lineales de adsorción de equilibrio. Sin embargo, los resultados de los ensayos de corrosión y de adsorción sugieren que es más apropiado considerar isothermas de Langmuir en lugar de una isoterma lineal para la corrosión del cobre en bentonita [81]. Por otra parte, una comparación de las velocidades de adsorción/desorción con el tiempo de tránsito de especies difusoras entre los sitios de adsorción adyacentes sugiere que el equilibrio es poco probable que se alcance, como se supone con frecuencia. La posibilidad del consumo de O_2 por microbios aeróbicos también se incluye en el modelo (constante k_9).

El transporte de masa de solutos en el buffer y el relleno se produce únicamente por difusión. La difusión ocurre a través de sólo una parte de la porosidad total, la asociada con poros pasantes (2a en la Figura 1.9). La porosidad total está compuesta por una porosidad accesible, que comprende poros pasantes y poros sin salida (2a y 2b, respectivamente en la Figura 1.9), y una porosidad inaccesible, que comprende poros aislados y el espacio de poros entre la arcilla y partículas agregadas demasiado pequeñas para que entren difusores (1a y 1b, respectivamente).

La porosidad total depende de la densidad de compactación, pero se divide aproximadamente en igual cantidad de poros accesibles y no accesibles. Debido a que parte del volumen de poro no es accesible a los difusores, parte del O_2 atrapado no está disponible para la corrosión y algunos de los sitios de adsorción permanecerán desocupados. En consecuencia, la capacidad de adsorción de la arcilla compactada es menor que la de material no consolidado (o sea materiales sueltos, que se caracterizan porque el agua subterránea fluye a través de los espacios). Si la temperatura inicialmente elevada provoca la desecación del buffer, el O_2 puede pasar a fase de vapor (constantes k_8/k_{-8} en la Figura 1.8), dando como resultado una rápida difusión de O_2 a la superficie del repositorio.

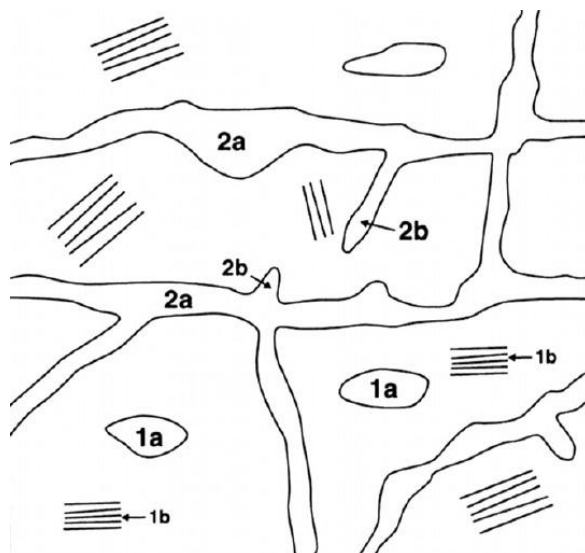


Figura 1.9 - Esquema que ilustra los distintos tipos de poros en bentonita compacta: 1a) poros aislados; 1b) volumen de poros asociado con los espacios inter-lamelares entre partículas de arcilla; 2a) poros pasantes para el transporte de masa difusivo; 2b) poros sin salida. Extraído de [80].

La difusión de iones cobre en arcilla compactada y material buffer ha sido estudiada con cierto detalle. Se observaron perfiles de concentración de dichos iones en experimentos de corrosión en los que se colocó una probeta de cobre en contacto con una columna de bentonita compactada [81]. Aunque la dependencia temporal de las concentraciones de especies cuprosas y cúpricas en la interface no se conoce con exactitud, fue posible estimar los valores para el coeficiente de difusión aparente del Cu^{2+} y del Cu^+ (como especies de CuCl_2^- aniónicas no absorbentes) (D_a) como función de la temperatura.

1.8.2 Corrosión localizada

Desde el momento del emplazamiento de los contenedores de residuos en el repositorio existe la posibilidad de que ocurra corrosión localizada, lo que continuará durante los primeros años, debido a que comenzará a humedecerse el repositorio y, mientras la humectación no sea uniforme y el oxígeno aún esté presente, se separarán regiones catódicas (bordes de una gota de humedad) y anódicas (centro de una gota, donde el oxígeno tiene menos acceso), generando el ataque localizado. En este período es cuando el cobre será más susceptible a diferentes tipos de ataque localizado, como pueden ser corrosión por picado y en rendijas [29].

1.8.2.1 Corrosión por picado

El picado es un ataque muy intenso que se concentra en un área muy pequeña (del orden de los mm^2) de un metal normalmente pasivado. La densidad de corriente en una picadura puede llegar a ser 10 mil a 1 millón de veces mayor que en el resto de la superficie, y puede llevar a que el material falle mucho más rápido que por un ataque generalizado. Se ha demostrado que la disolución activa del metal es el resultado de la composición de la solución en el interior en la picadura. Es por eso que agitando la

solución, las picaduras pueden desactivarse y si se expone el metal a la solución del interior de las picaduras, estas pueden iniciar ataques en otros sitios. En el caso del cobre en una solución alcalina (pH 8), sus picaduras pueden alcanzar en promedio un pH de entre 2,0 y 3,7 [59], [83].

Se describen tres formas distintas de picado, que siguen mecanismos diferentes:

- *Depasivación electroquímica*. Se desarrolla sobre metales pasivos y el picado sólo se observa por encima de un cierto potencial denominado potencial de picado (E_p), mientras que el metal permanece pasivo por debajo de él, por lo que la diferencia $E_p - E_{corr}$ se utiliza frecuentemente como margen de seguridad para la corrosión localizada. Aparece como resultado de una acidificación localizada de la interface metal-solución y es observado generalmente en soluciones neutras o alcalinas.
- *Depasivación química*: Ocurre cuando el metal se encuentra pasivado pero, por un cambio en la composición del medio, la zona pasiva deja de existir y el metal pasa a estar en una zona de disolución activa.
- *Figuras de corrosión ("etch pitting")*: La principal característica es que en este caso las picaduras se desarrollan sobre un metal que está sufriendo corrosión generalizada en estado activo, y no sobre una superficie pasiva [59].

El picado por depasivación electroquímica es la forma más relevante y comúnmente estudiada de picado, y la que es objeto de interés en este trabajo

1.8.2.2 Corrosión por picado del cobre

Existe evidencia para el cobre de que la máxima profundidad de picado que se podría alcanzar es del orden de 6 mm, debida a ensayos de cobre enterrado en periodos que van desde los 14 años y también a partir de piezas arqueológicas de 3000 años de antigüedad. Sin embargo, existe evidencia de que el cobre, en las condiciones del repositorio, sufre un incremento de su rugosidad superficial, caracterizada por la separación no permanente de los procesos anódicos y catódicos, en lugar de las picaduras de distribución discreta a veces encontradas en ambientes aeróbicos. Los estudios experimentales confirman que el ataque por picado penetrará en el cobre a una velocidad decreciente, después de lo cual el ataque procederá a un ensanchamiento de las picaduras o al inicio de nuevas picaduras. Esto genera una superficie completamente corroída con ataque levemente más profundo en unos sitios que en otros. Se diferencia del ataque tradicional que presenta picado más profundo en ciertos sitios y otras zonas completamente sin atacar [29], [84], [85]. Este fenómeno se puede describir con un mecanismo que involucra iniciación, crecimiento y repasivación de picaduras, en el cual la repasivación es el resultado de la disminución en la relación superficial entre el cátodo y el ánodo. Esto ocurre porque se bloquea el cátodo, por diferentes razones: (a) precipitación de carbonatos aislantes por dilución local del pH; (b) dilución de la química crítica de la picadura por apertura de la

cobertura; (c) coalescencia de picaduras adyacentes generando crecimiento lateral [13].

Debido a que uno de los usos más comunes del cobre es para cañerías de agua, existe abundante información de picado del cobre en agua corriente. La corrosión por picado del cobre en estos sistemas se sostiene por la alta concentración de O_2 que se repone constantemente, lo que no ocurrirá en los repositorios, donde la probabilidad de sufrir picado disminuirá a medida que se consume el O_2 atrapado en los primeros años. El O_2 es el oxidante que sostiene el crecimiento de la picadura, es el que oxida Cu^+ a Cu^{2+} proporcionando a su vez otro oxidante, y también se reduce a OH^- produciendo una alcalinidad local que ayuda a mantener la cobertura de la picadura. En las cañerías de cobre se han identificado los tres tipos de picaduras:

- La picadura tipo 1 se asocia con agua fría, dura y moderadamente dura que contiene HCO_3^- , SO_4^{2-} , Cl^- y O_2 . Para la iniciación de la picadura es necesaria la presencia de una película porosa de Cu_2O , debajo de la cual se forme un depósito de $CuCl$. El O_2 oxida el Cu^+ a Cu^{2+} y se forman los precipitados que conformarán la región ocluida que permitirá la disolución localizada. Este tipo de picadura presenta valores de E_p entre 0,060 y 0,170 V_{SCE} (potencial vs SCE, electrodo saturado de calomel). Produce picaduras hemiesféricas.
- La picadura de tipo 2 está asociada con agua potable caliente con $pH < 7,4$ y una mayor concentración de SO_4^{2-} que de HCO_3^- . Produce picaduras más profundas y también más angostas que el picado tipo 1. Presenta valores de E_p entre 0,115 V_{SCE} y 0,160 V_{SCE} .
- La picadura tipo 3 no se considera aquí porque está relacionada con la actividad microbiana [13].

En el caso particular de la corrosión del cobre, se ha encontrado que hay diferentes factores que son importantes en el control de la formación y avance de la picadura como: la condición superficial, la composición del cobre, la química del agua [86], [87], el pH, la temperatura y el potencial electroquímico [88]. El fenómeno de picado ocurrirá sólo en presencia de ciertas especies agresivas. Para el caso particular del cobre se ha encontrado que la naturaleza agresiva de las diversas especies disminuye del siguiente modo: SO_4^{2-} ; Cl^- ; Br^- ; NO_3^- ; ClO_4^- ; I^- [86], [87], [89], [90]. Se han desarrollado ecuaciones empíricas para predecir potenciales de corrosión, picado y repasivación (E_{corr} , E_p y E_r) (E_r es un potencial menor a E_p al cual la picadura ya formada deja de crecer cuando se disminuye el potencial) del cobre para un amplio rango de químicas del agua y diferentes pH [91]. Se ha encontrado que altas concentraciones de OH^- y HCO_3^- evitan el picado debido al aumento de E_p . Sin embargo, altas concentraciones de SO_4^{2-} con relación a las de OH^- y HCO_3^- producen una disminución de E_p y se promueve el picado [86], [87]. El SO_4^{2-} en exposiciones a largo plazo ha conducido a la formación de picado muy profundo en el cobre [86], [87]. En contraste, el HCO_3^- tiene un efecto positivo, ya que ayuda a prevenir el crecimiento de picaduras y a la repasivación de las picaduras ya formadas [87]. El Cl^- , aunque comúnmente se lo considera un ion agresivo, ha mostrado tener efectos inhibidores en el picado de

cobre. Aunque no hay un consenso en cuanto a los mecanismos y los motivos por los que estas especies tienen los efectos descritos, se ha sugerido que el efecto atenuante del Cl^- se debía a la cantidad de óxidos formados sobre el cobre, que era más abundante con más Cl^- presente [92].

Del mismo modo que los productos de corrosión sólidos depositados en el sitio de picado, la química de la solución dentro de la picadura tiene un importante efecto en la velocidad de avance de las picaduras [83], [93]. Esta solución está en contacto con la superficie de cobre que se está corroyendo y es muy diferente a la que se encuentra fuera de la picadura. Sin embargo, el estudio experimental de la solución dentro de la picadura es difícil debido al pequeño volumen que poseen y a su estado de no equilibrio, por lo que se requiere el uso de complicadas técnicas in situ y se intenta alcanzar una mejor aproximación a la química de esa solución complementando las mediciones con modelos computacionales.

Existen varias teorías sobre el mecanismo de propagación de picaduras en cobre y a veces se observan tendencias contradictorias. Aunque se ha intentado reproducir, medir cuantitativamente y dilucidar el mecanismo de falla por picado en cobre, las teorías actuales son inconsistentes en muchos aspectos con las observaciones. A partir de diferentes estudios sobre fallas por picado tipo 1, se sugiere que la densidad de picaduras activas no excede ciertos límites para una determinada química del agua. Esto es consistente con las teorías que postulan una cierta relación mínima de áreas catódicas con respecto a áreas anódicas para mantener el picado activo. Una teoría clásica propone que una capa de cuprita porosa sobre la picadura actúa como componente clave para la propagación del picado, siendo las reacciones anódicas y catódicas que ocurren dentro y fuera de esta membrana las que impulsan el avance del picado. Aunque esta teoría es atractiva porque intenta vincular las propiedades físicas de los productos de corrosión con el mecanismo de picado, otros autores encontraron inconsistencias. Para ciertas condiciones que se consideran representativas de un picado tipo 1, la corriente que circulaba a través del metal hacia un cátodo en las afueras de la picadura era responsable del 80 % de la pérdida de peso en la picadura, mientras que el 20 % restante se debió a otras reacciones catódicas debidas al transporte de agentes reductores en la picadura. A pesar de que no se ha podido hallar una fuerte conexión entre la identidad del producto de corrosión y la velocidad de corrosión, se pudo determinar que la magnitud de la corriente de picado tipo 1 está relacionada con el pH de agua. Las picaduras en cobre se propagan únicamente si el pH del agua se encuentra entre 6,5 y 7,8. Esto es consistente con la muy baja aparición de fallas por picado en cobre a pHs fuera de este rango [89], [92], [94].

Diferentes autores que estudiaron el picado de cobre en aguas con Cl^- , SO_4^{2-} y HCO_3^- relacionaron la cinética de crecimiento rápido en aguas de SO_4^{2-} con la alta solubilidad de las especies de sulfato de cobre, y la cinética de crecimiento lento en aguas de Cl^- y HCO_3^- con la formación de voluminosos tapones de productos de corrosión. En principio, no se explicaban la conexión entre la identidad del producto de corrosión, sus propiedades y las velocidades de crecimiento de la picadura. Más tarde se han logrado encontrar posibles conexiones, tal como la que describe las morfologías,

estructuras e identidades químicas de los productos de corrosión formados potencioestáticamente a $+0,3 V_{SCE}$ durante 100 horas en tres soluciones diferentes: A) SO_4^{2-} y HCO_3^- , B) Cl^- , SO_4^{2-} y HCO_3^- y C) Cl^- y HCO_3^- . Un esquema representando las tres situaciones se muestra en la Figura 1.10. En general, los productos de corrosión depositados dentro y fuera de las picaduras en A y B son porosos. En las soluciones tipo C, a todas las concentraciones ensayadas, la capa formada es delgada y compacta con una capa exterior de malaquita y una mezcla de atacamita/erioalcita/nantokita y cuprita formando una subcapa delgada y densa en el fondo del pozo. Se propone que una capa porosa proporciona una mejor trayectoria de conducción iónica para el transporte de especies iónicas dentro y fuera de la picadura en comparación con una capa compacta densa. En definitiva, los productos de corrosión densos de cloruros de cobre con alta resistencia óhmica disminuyen la velocidad de crecimiento del picado hasta el punto que es posible la repasivación; los productos de corrosión porosos de sulfatos de cobre y carbonatos de cobre tienen baja resistencia óhmica. Por otra parte, las picaduras pueden dejar de propagarse lentamente con el tiempo, a medida que aumenta la resistencia óhmica de la capa [92], [95].

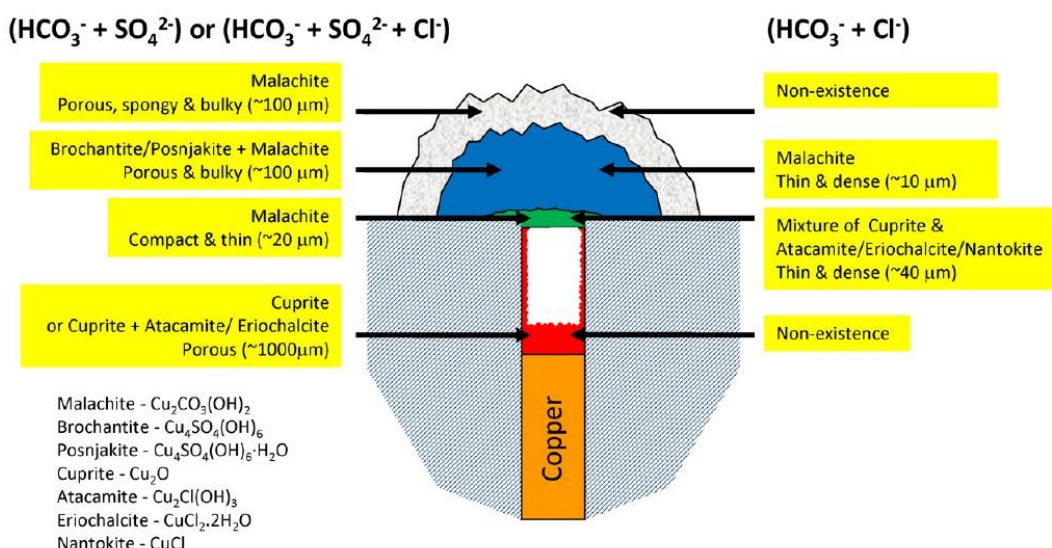


Figura 1.10 - Representación esquemática de la morfología, estructura e identidad química de los productos de corrosión dentro y fuera de picaduras artificiales en cobre, desarrollados en diferentes químicas del agua a $+0,3 V_{SCE}$ durante 100 h. Extraído de [92].

El efecto del potencial aplicado en soluciones con cloruro (Cl^-), sulfato (SO_4^{2-}) y bicarbonato (HCO_3^-) se ha estudiado utilizando dos soluciones conteniendo: A) HCO_3^- y SO_4^{2-} , y B) HCO_3^- y Cl^- . En general, se observa que las picaduras dejan de crecer a potenciales entre 0 y $+0,1 V_{SCE}$, porque cuando se pasa de $+0,1 V_{SCE}$ a $0 V_{SCE}$, aparecen corrientes negativas (zona catódica). En ambas soluciones se observa que la picadura crece más rápido a mayores potenciales y, al mismo potencial aplicado, el avance del picado es un orden de magnitud mayor en las soluciones con SO_4^{2-} . El tamaño del tapón de producto de corrosión sobre la picadura aumenta en todos los casos con el potencial y a diferentes potenciales la distribución y estructura de los productos varía. El efecto del potencial en la cantidad, estructura y distribución de los productos de corrosión es más marcado en soluciones con SO_4^{2-} . Luego de la formación de la

picadura, la solución dentro de la misma se acidifica rápidamente a pH 4 y también se enriquece en SO_4^{2-} o Cl^- , en las respectivas soluciones A y B. Por último, la especie Cu^{2+} aparece predominantemente sobre Cu^+ en el interior de la picadura [94].

Tal como se mencionó anteriormente, existe mucha literatura sobre el picado del cobre en aguas corrientes debido a su abundante uso en cañerías, pero existe menos información acerca del comportamiento del cobre en un medio como el del RGP saturado, especialmente porque es más difícil predecir y simular esas condiciones. El principal problema no resuelto con respecto a la etapa inicial oxidante (con presencia de O_2) es evaluar el efecto de las mezclas de diferentes especies presentes en el repositorio (cloruro, sulfato, bicarbonato, etc.) sobre E_p [96]. En ensayos que exponen el cobre a bentonita saturada a diferentes temperaturas se pudo observar que el cobre libre de oxígeno está libre de corrosión localizada después de 18 meses, lo que no ocurre con otros materiales como cobre aleado con níquel [97].

Por otra parte, se han estudiado los efectos del bicarbonato (HCO_3^-), del cloruro (Cl^-) y del sulfato (SO_4^{2-}) sobre el picado del cobre para repositorios saturados. Se ha observado corrosión localizada sólo a bajas temperaturas en soluciones con combinaciones de alto HCO_3^- con alto Cl^- o alto SO_4^{2-} . Se observa una corrosión uniforme a bajas concentraciones de HCO_3^- , especialmente cuando la concentración de Cl^- o SO_4^{2-} es alta. Se observa un comportamiento pasivo sin corrosión localizada a altas concentraciones de HCO_3^- a temperaturas mayores a 80°C , independientemente de las concentraciones de Cl^- y SO_4^{2-} . Las picaduras observadas en los ensayos potenciodinámicos son superficiales y anchas y, con el correr del tiempo, se ensanchan en lugar de profundizarse. En los ensayos potencioestáticos a temperatura ambiente, la densidad de corriente aumenta con el aumento de Cl^- o SO_4^{2-} , pero tiende a disminuir con el tiempo. La corrosión tiende a propagarse lateralmente. Se observan aumentos de corriente subsiguientes, indicando una exposición periódica de superficie limpia. No se observa aumento en la densidad de corriente, ni corrosión localizada, a 95°C . Comparativamente, con respecto a aceros inoxidable y aleaciones de base níquel, la corrosión localizada observada en las aleaciones de base Cu es mucho menor. Sin embargo, el Cu-OF (UNS C10200) exhibe una mayor tendencia hacia la corrosión localizada que una aleación 70% Cu-30% Ni (UNS C71500) [98].

1.8.2.3 Corrosión en rendijas

La corrosión en rendijas está generalmente asociada a pequeños volúmenes de solución estancada, acumulada en agujeros, superficies de juntas, depósitos superficiales, rendijas entre bulones, debajo de cabezas de remaches, etc. Las condiciones de estanqueidad generan que la solución sólo se pueda renovar por difusión de iones. La rendija debe ser lo suficientemente ancha como para permitir el ingreso de la solución, pero lo suficientemente pequeña como para establecer dichas condiciones de estanqueidad. Debido a que las aleaciones más fácilmente pasivables (aceros inoxidable, aleaciones de titanio, aluminio, etc.) parecen ser también las más susceptibles a la corrosión en rendijas, entonces a veces se evita su uso en el diseño de estructuras complejas o se tienen especiales consideraciones en el diseño para evitar la formación de rendijas. Pero también otras aleaciones son atacadas por corrosión en

rendijas, como los aceros al carbono cuando el medio es altamente oxidante o pasivante. Incluso existen algunas aleaciones de titanio que presentan una alta resistencia al picado en soluciones de cloruros, pero son especialmente susceptibles a la corrosión en rendijas en ese mismo medio [59].

En cuanto al mecanismo de corrosión en rendijas, se lo puede asimilar a los procesos de disolución, hidrólisis y transporte iónico que ocurren en la corrosión por picado. La única diferencia está en la longitud del camino de difusión. Denominando X al camino de difusión e i a la densidad de corriente anódica, el producto de estabilidad, $X \cdot i$, debe superar un valor crítico para que ocurra la corrosión localizada. Como se observa en la Figura 1.11, el valor de X es varios órdenes de magnitud mayor en una rendija que en una picadura. Por lo tanto, la corrosión localizada en una rendija puede estabilizarse con una corriente muchísimo menor que para el caso de una picadura. Esto implica que la corrosión en rendijas ocurrirá a potenciales más bajos que la corrosión por picado [59].

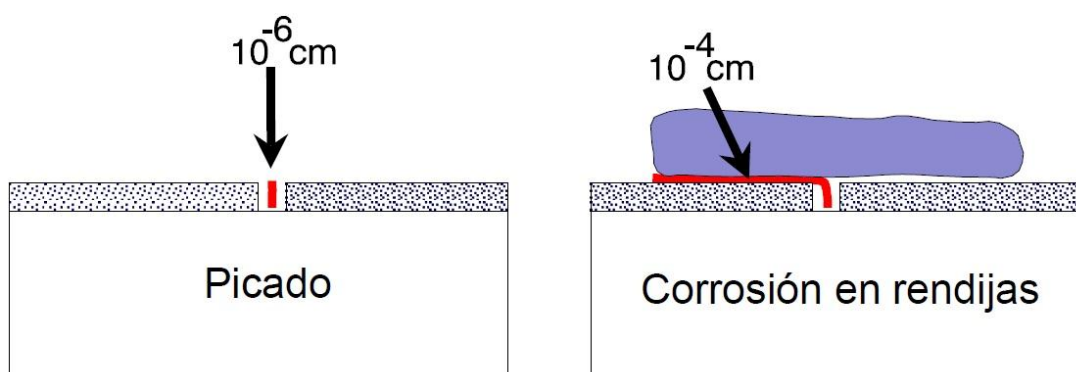


Figura 1.11 - Esquema de la diferencia geométrica entre corrosión por picado y en rendijas. Extraído de [59].

1.8.2.4 Corrosión en rendijas del cobre

La corrosión en rendijas debe ser especialmente tenida en cuenta en materiales que contienen elementos de aleación que hidrolizan fuertemente y pueden formar ambientes acidificados localmente en regiones ocluidas. Sin embargo, la hidrólisis de Cu^+ es débil y es poco probable que se alcance la acidificación localizada. La hidrólisis de Cu^{2+} es más fuerte pero, según la literatura, es necesaria la presencia de O_2 para formar Cu^{2+} . En el ambiente de un RGP saturado, el acceso del O_2 a las regiones ocluidas donde puede generarse corrosión en rendijas será muy restringido. Por otra parte, el O_2 se consume totalmente dentro de la rendija en las primeras etapas de la corrosión localizada. Por todo lo anterior, la corrosión en rendijas de cobre puro es poco común [29].

En general, la literatura concerniente a la corrosión en rendijas del cobre es escasa y a veces contradictoria y no existe un consenso en cuanto al mecanismo que actúa en estos casos. Aunque el mecanismo de corrosión en rendijas para metales pasivos está muy bien comprendido, esperándose corrosión en las zonas ocluidas por las rendijas y pasividad en las zonas con libre acceso al fluido corrosivo, esto no parece ocurrir para cobre y sus aleaciones. En el caso del cobre, el sitio de la rendija acumularía una alta

concentración de iones Cu^{2+} causando que el potencial de esa zona se vuelva catódico con respecto a los alrededores, y la corrosión ocurriría preferiblemente en estos alrededores. A este mecanismo, que está recién comenzando a ser considerado, se lo ha denominado corrosión en rendijas inversa (CRI) [99]–[101].

El mecanismo propuesto para la corrosión en rendijas inversa, aún sin consenso entre los investigadores, cuenta con tres diferentes etapas [99]:

- Fase 1: El E_{corr} del cobre con formadores de rendijas artificiales es el mismo que el del cobre sin formadores de rendijas. Esta etapa es la de más corta duración. Se verifica por Raman la formación de Cu_2O tanto dentro como fuera de la rendija.
- Fase 2: El E_{corr} del cobre en la rendija se desplaza a un valor más positivo, indicando el comienzo de la corrosión localizada. La rendija se vuelve catódica y está relativamente protegida, lo que aumenta la intensidad de la corrosión en la superficie de los alrededores. En los alrededores se forma Cu_2O , CuO y CuCl_2 según estudios Raman.
- Fase 3: El E_{corr} del cobre en la rendija se vuelve más negativo, lo que implica que la rendija está activa y funcionando como ánodo.

En otros trabajos de corrosión en rendijas de cobre, que fueron desarrollados teniendo en consideración su posible uso en un RGP, se han realizado ensayos exponiendo el cobre con rendijas a aguas subterráneas simuladas y en términos generales no se pudo observar corrosión en rendijas [102].

Por otra parte, en soluciones mezclas de Cl^- , SO_4^{2-} y CO_3^{2-} , se pudo analizar el efecto de estos tres iones sobre la corrosión en rendijas, encontrándose primero que la presencia de cloruro y sulfato promueve la corrosión del cobre, mientras que el carbonato la inhibe. Luego, cuando la concentración de cloruro es baja, el agregado de sulfato promueve la corrosión en rendijas. Sin embargo, cuando la concentración de cloruro es alta la mayor parte de la corrosión del cobre ocurre por disolución de la zona activa de los alrededores, fuera de la rendija. El carbonato causa la pasivación superficial y tiene un efecto inhibidor de la corrosión en rendijas que generan el cloruro y el sulfato [103].

1.8.3 Corrosión bajo tensión

El fenómeno de corrosión bajo tensión (CBT), también denominado fisuración inducida por el medio ambiente, requiere que un metal susceptible sea expuesto a una tensión de tracción lo suficientemente elevada y a un medio agresivo específico. Solo cuando estos tres factores actúan simultáneamente, aparecen las fisuras debidas a CBT. Dichas fisuras pueden propagarse a velocidades que varían desde unos pocos milímetros anuales a centímetros por segundo. Las fallas debidas a CBT no ocurren de encontrarse presente solo dos de los factores nombrados, por lo que son fallas difíciles de predecir [59]. Se ha observado CBT en diferentes metales tanto aleados como puros, a pesar de

que en un principio se pensó que los metales puros eran inmunes a este fenómeno [104].

El fenómeno de CBT se caracteriza por la existencia de una superficie de fractura frágil. El mismo metal que sometido a tracción al aire muestra una fractura dúctil con importante reducción de área, mostrará una reducción de área casi nula, o sea, una fractura del tipo frágil, cuando se lo somete a un medio en el que presenta CBT. Si se lo volviera a traccionar quitando el medio, volvería a mostrar el comportamiento dúctil [59].

Con respecto a los contenedores de RRNA, existe la necesidad de evaluar si la CBT puede ser un potencial mecanismo de falla de los contenedores contruidos de cobre. La principal razón es que se conocen ciertos casos en los que el cobre puro ha presentado CBT [105], [106]. Además, los contenedores sufrirán tensiones debidas al hinchamiento del material de relleno que lo rodeará (bentonita). También soportarán cargas debido a la presión litostática (peso de la columna de rocas situadas sobre un punto) sumada a la presión de fluidos que se suelen encontrar en los poros de las rocas. La unión de la presión litostática y la presión de fluidos da lugar a la presión de confinamiento. En el caso de los RGP saturados con relleno de túneles se estiman cargas de alrededor de 4 a 5 MPa, con un adicional de 22 a 26 MPa durante eventos de glaciación (para algunos sitios en particular) [28]. Por otra parte, el contenedor también puede presentar tensiones residuales de fabricación y, en particular, debido a la soldadura de cierre del contenedor que no contará con tratamiento térmico. En definitiva se puede esperar que la carga total del contenedor a lo largo de su vida útil varíe y que alcance una carga máxima de entre 31 y 44 MPa. Esquemáticamente, se desarrollará una secuencia de aplicación de cargas como la que se muestra en la Figura 1.12, pero el momento en que ocurrirán depende de las variables del sitio y del clima futuro [106].

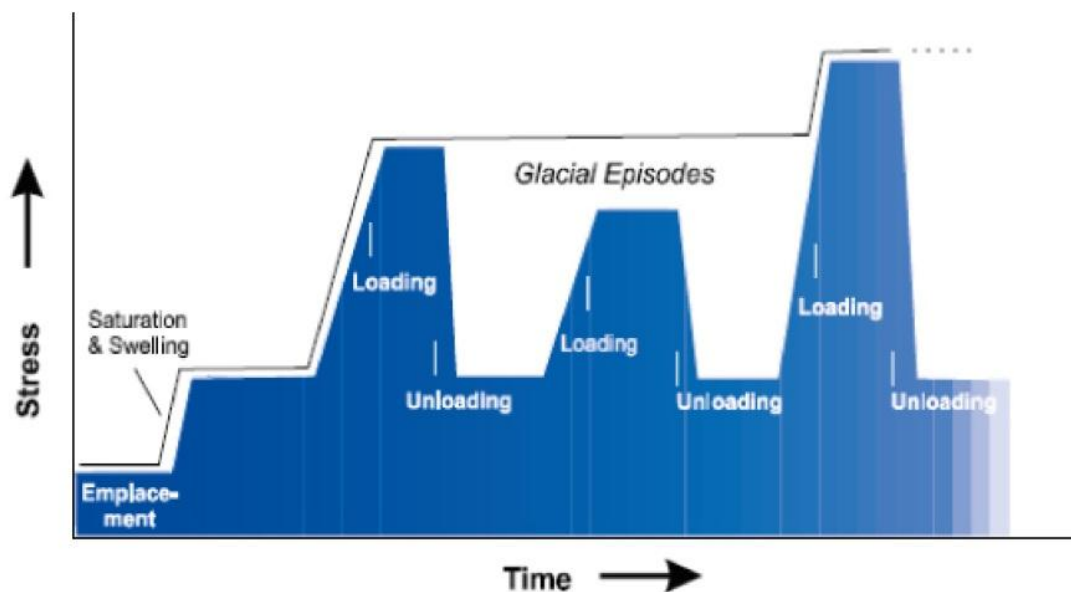


Figura 1.12 - Secuencia de cargas aplicadas sobre los contenedores a lo largo de la vida útil de un RGP. Extraído de [106].

Se han desarrollado diferentes mecanismos para explicar la CBT en cobre, entre los que se pueden nombrar el modelo de disolución de escalones de deslizamiento, el modelo de fractura frágil inducida por una película y el modelo de movilidad superficial [24], [106], [107]. Este último, como se puede observar en el esquema de la Figura 1.13, se basa en que la punta de la fisura actúa como concentrador de tensiones y crea, localmente, una zona deficiente en vacancias, debido a que la concentración de vacancias en el fondo de la fisura es inferior a la del equilibrio. Entonces es necesario que éstas difundan hacia la punta de la fisura para alcanzar dicho valor de equilibrio, permitiendo la propagación de la fisura [59].

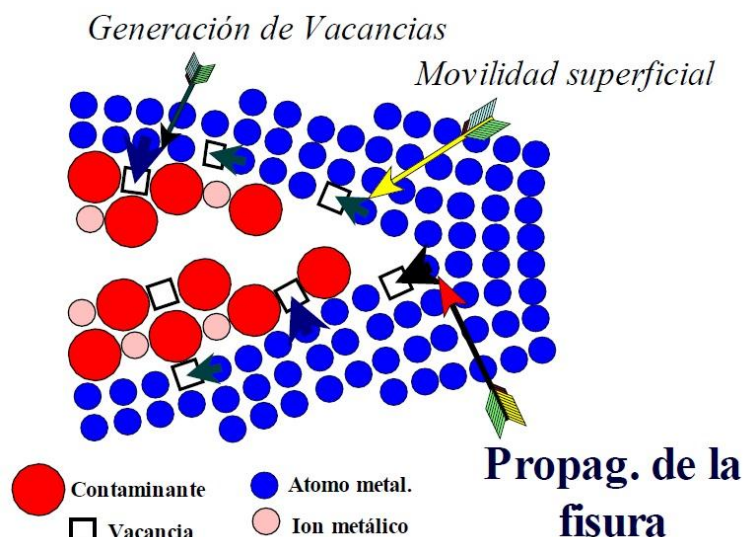


Figura 1.13 - Mecanismo de movilidad superficial de CBT. Extraída de [59].

1.8.4 Corrosión bajo tensión del cobre

Se sabe que el cobre sufre CBT en soluciones de amoníaco, acetato y nitrito en presencia de oxígeno, por lo que solo sería viable en la etapa inicial aeróbica de la vida del contenedor [13], [107]. Por otra parte, el comportamiento del cobre ha sido estudiado en diversas soluciones de agua subterránea natural y simulada debido a su posible uso como barrera ingenieril del RGP. Algunos de los ensayos realizados en los que no se ha detectado CBT fueron los siguientes [107]:

- En aguas subterráneas artificiales y naturales a 80°C, velocidad de deformación de $4,5 \cdot 10^{-7} \text{ s}^{-1}$, a E_{corr} o con prepolarización de 3 horas a $+0,10 \text{ V}_{\text{SCE}}$ para inducir picadura. El material permanece inmune a la CBT aun con concentraciones de Cl^- y SO_4^{2-} de hasta 0,2 y 0,01 mol/L, respectivamente.
- En aguas subterráneas artificiales a 80°C en un rango más amplio de potenciales ($-0,10$ a $+0,30 \text{ V}_{\text{SCE}}$) y tres velocidades de deformación entre $1,8 \cdot 10^{-6}$ y $1,7 \cdot 10^{-7} \text{ s}^{-1}$. No se observa CBT agregando 0,03 mol/L de Cl^- , 0,001 mol/L de SO_4^{2-} , 0,001 mol/L de NO_2^- o variables concentraciones de carbonato y bicarbonato [108].

- Varios ensayos se realizaron en medios corrosivos y en presencia de radiación gamma, lo cual permitiría la posible formación de especies agresivas como NH_3 o NO_2^- por la radiolisis del aire húmedo. Como no se observa CBT en estos medios con radiación, se deduce que estas especies no se forman o lo hacen en cantidades insignificantes.
- Otros ensayos muestran que, aunque se observa CBT en soluciones como por ejemplo 0,005 mol/L de NO_2^- , a E_{corr} , no se observa lo mismo agregándole aguas simuladas a la misma concentración de NO_2^- . Esto se explica por la presencia de ciertos iones inhibidores en las aguas artificiales. La especie HCO_3^- principalmente, como una especie que induce a la pasivación del material, se cree que podría ser la causante de prevenir la CBT en cobre si este proceso involucra un proceso de disolución.

Se han realizado ensayos de CBT en Cu-OFP en soluciones de nitrito y mezclas de nitrito y cloruro, desde temperatura ambiente (22°C) hasta 100 y 130°C. A 100°C, se observa un comportamiento totalmente dúctil y a temperaturas menores el comportamiento es dúctil o mixto, pero nunca se observó una fractura del tipo totalmente frágil. En los ensayos con solo nitrito, con una corriente anódica aplicada de $1 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ (para simular la oxidación natural del cobre) se observa que el aumento de la temperatura desde 22 hasta 100 °C disminuye la susceptibilidad a la CBT. Finalmente, se observa que cualquier concentración de cloruro inhibe la CBT, mostrando siempre fracturas dúctiles. Al aumentar la temperatura, tanto en nitrito como nitrito/cloruro, se elimina la CBT, por lo que los ensayos que se realicen a temperatura ambiente pueden predecir conservativamente el desarrollo de la CBT en estos medios [50].

El efecto de altas concentraciones de cloruro en la CBT de Cu-OFP se estudió en ambientes de nitrito, amoníaco y acetato a temperatura ambiente, a velocidad de tracción constante con una corriente anódica aplicada galvánicamente de $1 \mu\text{A}.\text{cm}^{-2}$. En los tres medios, el NaCl inhibió la CBT, pero a diferentes concentraciones: desde 0,1 mol/L de NaCl en las soluciones de nitrito, desde 5,5 mol/L en medios de amoníaco, y desde 0,1 mol/L para medios de acetato. O sea que una concentración alta, mayor a 5,5 mol/L, de cloruro, inhibirá toda posibilidad de corrosión asistida por el medio ambiente en el cobre, mediante la promoción de la corrosión generalizada y la alteración de la formación de óxido en la fisura [109].

Se ha considerado al sulfuro como un posible agente agresivo para el cobre en repositorios y se ha podido observar CBT a una concentración de 0,01 mol/L, pero no a concentraciones más bajas (como 0,005 mol/L). Considerando que en las aguas subterráneas su concentración es menor a 0,001 mol/L y que la presencia de sulfuro se encontrará muy limitada por transporte de masa a través de la bentonita compacta, entonces no se espera que se alcance la concentración necesaria para observar CBT inducida por esta especie [106], [110], [111].

En términos generales se cree que aunque la CBT del cobre es posible, la posibilidad de que alcance las condiciones necesarias en el medio del repositorio es muy baja debido

a la insuficiencia de agentes agresivos en aguas subterráneas, la limitada cantidad de agentes oxidantes, las elevadas temperaturas, el potencial por debajo del umbral necesario (para el pH esperado), los relativamente bajos niveles de tensiones esperados e incluso el efecto inhibidor del cloruro [106].

1.9 Objetivos

El objetivo general de la tesis es evaluar la resistencia a la corrosión del cobre, como posible barrera ingenieril del repositorio de RRNA, frente a distintos componentes comúnmente encontrados en aguas subterráneas y a temperaturas esperadas para el repositorio, que van desde temperatura ambiente hasta temperaturas cercanas a la de ebullición del agua.

El objetivo específico es estudiar los diferentes procesos de corrosión que sufre el cobre (puro, libre de oxígeno y dopado con fósforo) en soluciones que contienen cloruro, sulfato y/o bicarbonato. Estos estudios incluirán tanto la evaluación de la resistencia a la corrosión general del cobre, como la resistencia a la corrosión localizada (corrosión por picado y en rendijas) y la corrosión bajo tensión.

Para los estudios de los procesos de corrosión generalizada y localizada (picado y en rendijas) se utilizarán diversas técnicas electroquímicas (medición del potencial de corrosión, ensayos a potencial constante y/o galvanostáticos, curvas de polarización potenciodinámicas, etc.) y de observación microscópica y metalográfica. Para los estudios de procesos de corrosión bajo tensión se realizarán ensayos de tracción a velocidad de deformación constante seguidos de la observación microscópica de las superficies de fractura y metalográfica de las muestras ensayadas. En ambos casos, se utilizarán dispositivos experimentales especialmente diseñados para tal fin y se someterá al material a situaciones extremas que superen ampliamente la agresividad esperada en los repositorios, ya sea por las elevadas concentraciones utilizadas de las especies agresivas, como a través de la exposición de los materiales a tensiones superiores a las esperadas en servicio. Esto ayudará a establecer, de la manera más rigurosa posible, si los contenedores fabricados con este material podrán almacenar en forma segura los RRNA durante un período del orden de miles de años para garantizar la protección del medio ambiente.

1.10 Referencias

- [1] P. A. Kharecha and J. E. Hansen, "Prevented mortality and greenhouse gas emissions from historical and projected nuclear power," *Environmental Science and Technology*, vol. 47, pp. 4889–4895, 2013.
- [2] A. Markandya and P. Wilkinson, "Electricity generation and health," *Lancet*, vol. 370, no. 9591, pp. 979–990, 2007.
- [3] CNEA, "Actividades de la Comisión Nacional de Energía Atómica," www.cnea.gov.ar, 2017. .
- [4] Boletín Oficial de la República Argentina, *Ley N° 25.018: Régimen de gestión de residuos radiactivos*. 1998.
- [5] International Atomic Energy Agency, "IAEA - General Safety Guide No. GSG-1 - Classification of Radioactive Waste," Vienna, Austria, 2009.
- [6] M. H. de Pahissa, "CNEA - Gestión final del combustible gastado y residuos de alta actividad: situación y tendencias en el mundo - parte I," 2007.
- [7] M. H. de Pahissa, "CNEA - Gestión final del combustible gastado y residuos de alta actividad: situación y tendencias en el mundo - parte II," 2008.
- [8] M. H. de Pahissa, "CNEA - Gestión final del combustible gastado y residuos de alta actividad: modelo europeo para un repositorio regional compartido," 2009.
- [9] International Atomic Energy Agency, "IAEA TR-413 - Scientific and Technical Basis for the Geological Disposal of Radioactive Wastes," Vienna, Austria, 2003.
- [10] Boletín Oficial de la República Argentina, *Ley N° 24.804: Ley nacional de la actividad nuclear*. 1997.
- [11] "CNEA, ARN, NASA, DSA - Quinto Informe Nacional - Convención conjunta sobre seguridad en la gestión del combustible gastado y sobre seguridad en la gestión de desechos radiactivos," Buenos Aires, Argentina, 2014.
- [12] P. A. Witherspoon and G. S. Bodvarsson, *Geological challenges in radioactive waste isolation*. Universidad de California, USA, 2001.
- [13] M. A. Rodríguez, "Anticipated degradation modes of metallic engineered barriers for high-level nuclear waste repositories," *The Journal of The Minerals, Metals & Materials Society*, vol. 66, no. 3, pp. 503–525, Feb. 2014.
- [14] J. M. Gras, "Life prediction for HLW containers – issues related to long-term extrapolation of corrosion resistance," *Comptes Rendus Physique*, vol. 3, no. 7–8, pp. 891–902, Sep. 2002.
- [15] D. G. Bennett and R. Gens, "Overview of European concepts for high-level waste and spent fuel disposal with special reference waste container corrosion," *Journal of Nuclear Materials*, vol. 379, no. 1–3, pp. 1–8, Sep. 2008.
- [16] The Swedish Corrosion Institute, "KBS TR-90, Copper as canister material for unprocessed nuclear waste - evaluation with respect to corrosion," 1978.
- [17] R. Sandström and R. Wu, "SKB TR-07-02 - Origin of the extra low creep ductility of copper without phosphorus," Stockholm, Sweden, 2007.
- [18] P. J. Henderson and R. Sandström, "Low temperature creep ductility of OFHC copper," *Materials Science & Engineering*, vol. 246, pp. 143–150, 1998.
- [19] R. Sandström and H. C. M. Andersson, "The effect of phosphorus on creep in copper," *Journal of Nuclear Materials*, vol. 372, no. 1, pp. 66–75, Jan. 2008.
- [20] L.-Z. Jin and R. Sandström, "Creep of copper canisters in power-law breakdown," *Computational Materials Science*, vol. 43, no. 3, pp. 403–416, Sep. 2008.

- [21] C.-G. Andersson, P. Eriksson, M. Westman, and G. Emilsson, "SKB TR-04-23 - Status report, canister fabrication," Stockholm Sweden, 2004.
- [22] A. E. Milodowski, M. T. Styles, and V. L. Hards, "SKB TR-00-11 - A natural analogue for copper waste canisters: The copper- uranium mineralised concretions in the Permian mudrocks of south Devon, United Kingdom," Stockholm, Sweden, 2000.
- [23] R. Francis, *The corrosion of copper and its alloys: a practical guide for engineers*. Houston, TX, USA: NACE International, 2010.
- [24] R. H. Jones and R. E. Ricker, "Mechanisms of stress corrosion cracking," in *Stress-Corrosion Cracking: Materials Performance and Evaluation*, 1992, pp. 1–40.
- [25] "SKB Web," <http://www.skb.com/>, 2017. .
- [26] "Posiva Web," <http://www.posiva.fi/en>, 2017. .
- [27] A. Curry and J. Arrambide, "Finlandia tiene su propio vertedero nuclear," *La Nación*, p. 3, 2017.
- [28] "SKB TR-06-09 - Long-term safety for KBS-3 repositories at Forsmark and Laxemar: a first evaluation : Main Report of the SR-Can project," Stockholm, Sweden, 2006.
- [29] F. King, C. Lilja, K. Pedersen, and M. V. Petteri Pitkänen, "SKB TR-10-67 - An update of the state of the art report on the corrosion of copper under expected conditions in a deep geological repository," Stockholm, Sweden, 2010.
- [30] F. King, "NWMO TR-2007-09 - Status of the understanding of used fuel container corrosion processes - Summary of current knowledge and gap analysis," Toronto, Canada, 2007.
- [31] P. Wersin, K. Spahiu, and J. Bruno, "SKB TR-94-25 - Kinetic modelling of bentonite-canister interaction. Long-term predictions of copper canister corrosion under oxic and anoxic conditions.," Cerdanyola, Spain, 1994.
- [32] L. Werme, P. Sellin, and N. Kjellbert, "SKB TR-92-26 - Copper canisters for nuclear high level waste disposal. Corrosion aspects," Stockholm, Sweden, 1992.
- [33] F. King, L. Ahonen, C. Taxén, U. Vuorinen, and L. Werme, "SKB TR-01-23 - Copper corrosion under expected conditions in a deep geologic repository," Stockholm, Sweden, 2001.
- [34] F. King, L. Ahonen, C. Taxén, U. Vuorinen, and L. Werme, "POSIVA 2002-01 - Copper corrosion under expected conditions in a deep geological repository," Helsinki. Finland, 2002.
- [35] "SKB TR-06-22 - Fuel and canister process report for the safety assessment SR-Can," Stockholm, Sweden, 2006.
- [36] L. H. Johnson, D. M. Leneveu, F. King, D. W. Shoesmith, M. Kolar, and D. W. Oscarson, "AECL-11494-2, COG-95-552-2 - The disposal of Canada's nuclear fuel waste: a study of postclosure safety of in-room emplacement of used CANDU fuel in copper containers in permeable plutonic rock. Volume 2: vault model," Pinawa, Canada, 1996.
- [37] "JNC TN1410 2000-003 - Project to establish the scientific and technical basis for HLW disposal in Japan. Supporting report 2: Repository design and engineering technology," Tōkai-mura, Japan, 2000.
- [38] L. H. Johnson and F. King, "NAGRA TR-02-11 - Canister Options for the Disposal of Spent Fuel," Wettingen, Switzerland, 2003.
- [39] L. Johnson and F. King, "The effect of the evolution of environmental conditions

- on the corrosion evolutionary path in a repository for spent fuel and high-level waste in Opalinus Clay," *Journal of Nuclear Materials*, vol. 379, no. 1–3, pp. 9–15, Sep. 2008.
- [40] P. Mariner, "YMP ANL-EBS-MD-000045 - In-drift precipitates / Salts model," Las Vegas, Nevada, 2007.
 - [41] J. Zhang, J. Wang, and Y. Wang, "Micro-droplets formation during the deliquescence of salt particles in atmosphere," *Corrosion*, vol. 61, no. 12, pp. 1167–1172, 2005.
 - [42] M. Bojinov, I. Betova, and C. Lilja, "A mechanism of interaction of copper with a deoxygenated neutral aqueous solution," *Corrosion Science*, vol. 52, no. 9, pp. 2917–2927, Sep. 2010.
 - [43] G. Hultquist, M. J. Graham, P. Szakalos, G. I. Sproule, a. Rosengren, and L. Gråsjö, "Hydrogen gas production during corrosion of copper by water," *Corrosion Science*, vol. 53, no. 1, pp. 310–319, Jan. 2011.
 - [44] A. J. Johansson, C. Lilja, and T. Brinck, "On the formation of hydrogen gas on copper in anoxic water," *Journal of Chemical Physics*, vol. 135, no. 8, 2011.
 - [45] R. Becker and H.-P. Hermansson, "SSM SRSA Report 2011:34 - Evolution of hydrogen by copper in ultrapure water without dissolved oxygen," Stockholm, Sweden, 2011.
 - [46] G. Hultquist, M. J. Graham, O. Kodra, S. Moisa, R. Liu, and U. Bexell, "SSM SRSA Report 2013:07 - Corrosion of copper in distilled water without molecular oxygen and the detection of produced hydrogen," Stockholm, Sweden, 2013.
 - [47] D. Gilroy and J. E. O. Mayne, "The de-aeration of aqueous solutions," *Journal of Applied Chemistry*, pp. 382–384, 1962.
 - [48] L. M. Gassa, S. B. Ribotta, M. E. Folquer, and J. R. Vilche, "Influence of temperature on dissolution and passivation of copper in carbonate-bicarbonate buffers," *Corrosion*, vol. 54, no. 3, pp. 179–186, Mar. 1998.
 - [49] S. Stroes-Gascoyne and C. J. Hamon, "NWMO TR-2010-08 - The effects of elevated temperatures on the viability and culturability of bacteria indigenous to Wyoming MX-80 bentonite," Toronto, Canada, 2010.
 - [50] B. M. Ikeda and C. D. Litke, "NWMO TR-2007-04 - Stress corrosion cracking of copper in nitrite/chloride mixtures at elevated temperatures," Toronto, Canada, 2007.
 - [51] M. Gobien, F. Garisto, T. Yang, and S. Hirschorn, "NWMO-03420-T10 - Reference Groundwater Compositions," Toronto, Canada, 2009.
 - [52] F. King and Y. Tang, "Report No: 06819-REP-01200-0058 - The anodic dissolution of copper in chloride-sulphate groundwaters," Pinawa, Canada, 1998.
 - [53] B. Rosborg, J. Pan, and C. Leygraf, "Tafel slopes used in monitoring of copper corrosion in a bentonite / groundwater environment," *Corrosion Science*, vol. 47, no. 12, pp. 3267–3279, Dec. 2005.
 - [54] H. J. Leidheiser, *The corrosion of copper, tin and their alloy*. New York, United States: John Wiley and Sons Inc., 1971.
 - [55] F. King and S. Stroes-Gascoyne, "AECL-11598, COG-96-274 - Predicting the effects of microbial activity on the corrosion of copper nuclear fuel waste disposal containers," Pinawa, Canada, 1996.
 - [56] G. M. Wolfaardt and D. R. Korber, "NWMO TR-2012-02 - Near-field microbiological considerations relevant to a deep geological repository for used

- nuclear fuel – State of science review,” Toronto, Canada, 2012.
- [57] F. King, “Microbiologically influenced corrosion of nuclear waste containers,” *Corrosion*, vol. 65, no. 4, pp. 233–251, 2009.
 - [58] F. King, M. Kolar, and M. Vähänen, “Reactive-transport modelling of the sulphide-assisted corrosion of copper nuclear waste canisters,” in *Sulphur-assisted corrosion in nuclear disposal systems*, First., D. Féron, B. Kursten, and F. Druyts, Eds. Leeds, UK: European Federation of Corrosion by Maney Publishing, 2011, pp. 152–164.
 - [59] J. Galvele and G. Duffó, *Degradación de materiales y corrosión*. Instituto Sabato UNSAM-CNEA, 2007.
 - [60] M. Drogowska, L. Brossard, and H. Menard, “Anodic copper dissolution in the presence of Cl⁻ ions at pH 12,” *Corrosion*, vol. 43, no. 9, pp. 549–552, 1987.
 - [61] F. King, M. Quinn, and C. Litke, “Oxygen reduction on copper in neutral NaCl solution,” *Journal of Electroanalytical Chemistry*, vol. 385, no. 1, pp. 45–55, 1995.
 - [62] F. King, Y. Tang, M. . Quinn, and C. . Litke, “The effects of the dissolved oxygen concentration and mass transport conditions on the dissolution behavior of copper nuclear waste containers,” *Corrosion*, vol. 27, no. 5, p. 19, 1995.
 - [63] F. King, “SKB TR-02-25 - Corrosion of copper in alkaline chloride environment,” Stockholm Sweden, 2002.
 - [64] J. Smith, Z. Qin, F. King, L. Werme, and D. W. Shoesmith, “Sulfide film formation on copper under electrochemical and natural corrosion conditions,” *Corrosion*, vol. 63, no. 2, pp. 135–144, 2007.
 - [65] J. Chen, Z. Qin, and D. W. Shoesmith, “Kinetics of corrosion film growth on copper in neutral chloride solutions containing small concentrations of sulfide,” *Journal of the Electrochemical Society*, vol. 157, no. 10, pp. 338–345, 2010.
 - [66] I. Escobar, C. Silva, E. Silva, and A. Ubal, “Comisión Chilena de Energía Nuclear - Efecto del ion sulfuro en la corrosión del cobre para ser usado en la fabricación de contenedores de desechos radiactivos de alta actividad (HLW),” 2010.
 - [67] J. Chen, Z. Qin, and D. W. Shoesmith, “Long-term corrosion of copper in a dilute anaerobic sulfide solution,” *Electrochimica Acta*, vol. 56, no. 23, pp. 7854–7861, 2011.
 - [68] J. Chen, Z. Qin, and D. W. Shoesmith, “Rate controlling reactions for copper corrosion in anaerobic aqueous sulphide solutions,” *Corrosion Engineering, Science and Technology*, vol. 46, no. 2, pp. 138–141, 2011.
 - [69] D. D. Macdonald and S. Sharifi-Asl, “SSM SRSA Report 2011:09 - Is copper immune to corrosion when in contact with water and aqueous solutions?,” Stockholm, Sweden, 2011.
 - [70] I. Betova, M. Bojinov, and C. Lilja, “Influence of chloride on the long-term interaction of copper with deoxygenated neutral aqueous solutions,” *Corrosion Science*, vol. 76, pp. 192–205, Nov. 2013.
 - [71] B. Beverskog and S.-O. Pettersson, “SKI Report 02:23 - Pourbaix diagrams for copper in 5 M chloride solution,” Halden, Norway; Nyköping, Sweden, 2002.
 - [72] G. Bianchi and P. Longhi, “Copper in sea-water, potencial-pH diagrams,” *Corrosion Science*, vol. 13, pp. 853–864, 1973.
 - [73] G. Kear, B. D. Barker, and F. C. Walsh, “Electrochemical corrosion of unalloyed copper in chloride media - a critical review,” *Corrosion Science*, vol. 46, no. 1, pp.

- 109–135, Jan. 2004.
- [74] P. Szakálos, G. Hultquist, and G. Wikmark, "Corrosion of copper by water," *Electrochemical and Solid-State Letters*, vol. 10, no. 11, pp. C63–C67, 2007.
 - [75] M. Bojinov and K. Makela, "Corrosion of Copper in Anoxic 1M NaCl Solution Corrosion of Copper in Anoxic 1M NaCl Solution," *Working Report*, vol. 45, no. October, 2003.
 - [76] M. Bojinov, T. Laitinen, K. Mäkelä, M. Snellman, and L. O. Werme, "Corrosion of Copper in 1 M NaCl under Strictly Anoxic Conditions," *Materials Research Society Symposium Proceedings*, vol. 807, pp. 1–6, 2004.
 - [77] J. P. Simpson and R. Schenk, "Hydrogen evolution from corrosion of pure copper," *Corrosion Science*, vol. 27, no. 12, pp. 1365–1370, 1987.
 - [78] F. King, "SKB TR-10-69 - Critical review of the literature on the corrosion of copper by water," Stockholm, Sweden, 2010.
 - [79] F. King and M. Kolar, "NWMO Report No: 06819-REP-01200-10041 - The copper container corrosion model used in AECL's second case study," Toronto, Canada, 2000.
 - [80] F. King, M. Kolar, and P. Maak, "Reactive-transport model for the prediction of the uniform corrosion behaviour of copper used fuel containers," *Journal of Nuclear Materials*, vol. 379, no. 1–3, pp. 133–141, Sep. 2008.
 - [81] F. King, C. D. Litke, and S. R. Ryan, "A mechanistic study of the uniform corrosion of copper in compacted Na-montmorillonite / sand mixtures," *Corrosion Science*, vol. 33, no. 12, pp. 1979–1995, 1992.
 - [82] D. Peters and S. A. Cruser, "Cathodic chronopotentiometry of copper(I) and copper(II) in chloride media," *Journal of Electroanalytical Chemistry*, vol. 9, pp. 27–40, 1965.
 - [83] J. R. Galvele, "Transport processes and the mechanism of pitting of metals," *Electrochemical Science And Technology*, no. April, pp. 464–474, 1976.
 - [84] F. King, C. Lilja, and M. Vähänen, "Progress in the understanding of the long-term corrosion behaviour of copper canisters," *Journal of Nuclear Materials*, vol. 438, no. 1–3, pp. 228–237, Jul. 2013.
 - [85] F. King, "Container materials for the storage and disposal of nuclear waste," *Corrosion*, vol. 69, no. 10, pp. 986–1011, 2013.
 - [86] M. Drogowska, L. Brossard, and H. Ménard, "Influence of anions on the passivity behavior of copper in alkaline solutions," *Surface and Coatings Technology*, vol. 34, no. 4, pp. 383–400, 1988.
 - [87] M. R. Reda and J. N. Alhajji, "Role of solution chemistry on corrosion of copper in tap water: effect of sulfate ion concentration on uniform and localized attack," *Corrosion*, vol. 52, no. 3, pp. 232–239, 1996.
 - [88] M. Pourbaix, "Some Applications of Potential-Ph Diagrams To Study of Localized Corrosion," *Journal of the Electrochemical Society*, vol. 123, no. 2, p. 25C–36C, 1976.
 - [89] M. Sosa, S. Patel, and M. Edwards, "Concentration cells and pitting corrosion of copper," *Corrosion*, vol. 55, no. 11, pp. 1069–1076, Nov. 1999.
 - [90] M. Edwards, J. Rehring, and T. Meyer, "Inorganic anions and copper pitting," *Corrosion*, vol. 50, no. 5, pp. 366–372, 1994.
 - [91] H. Cong, H. T. Michels, and J. R. Scully, "Passivity and pit stability behavior of copper as a function of selected water chemistry variables," *Journal of The*

- Electrochemical Society*, vol. 156, no. 1, pp. C16–C27, 2009.
- [92] H. Ha, C. Taxen, K. Williams, and J. Scully, "Effects of selected water chemistry variables on copper pitting propagation in potable water," *Electrochimica Acta*, vol. 56, no. 17, pp. 6165–6183, 2011.
 - [93] J. R. Galvele, "Transport processes in passivity breakdown II. Full hydrolysis of the metal ions," *Corrosion Science*, vol. 21, no. 8, pp. 551–579, 1981.
 - [94] H. Ha, C. Taxen, H. B. Cong, and J. R. Scully, "Effect of applied potential on pit propagation in copper as function of water chemistry," *Journal of the Electrochemical Society*, vol. 159, no. 2, pp. C59–C73, 2012.
 - [95] H. M. Ha and J. R. Scully, "Artificial pit study on effects of bulk solution composition changes on copper pitting propagation in synthetic potable waters," *Journal of The Electrochemical Society*, vol. 159, no. 12, pp. C571–C582, 2012.
 - [96] J. R. Scully and T. W. Hicks, "SSM SRSA Report 2012:21 - Initial review phase for SKB's safety assessment SR-Site: Corrosion of copper," Stockholm, Sweden, 2012.
 - [97] G. S. B. Kursten, E. Smailos, I. Azkarate, L. Werme, N.R. Smart, "COBECOMA FIKW-CT-20014-20138 - State of the art document on the corrosion behaviour of container materials," 2002.
 - [98] N. Sridhar and G. a. Cragolino, "Effects of environment on localized corrosion of copper-based, high-level waste container materials," *Corrosion*, vol. 49, no. 12, pp. 967–976, Dec. 1993.
 - [99] L. Lu and X. Li, "Corrosion products of reverse crevice corrosion of copper," *International Journal of Minerals, Metallurgy and Materials*, vol. 18, no. 3, pp. 320–324, 2011.
 - [100] L. Lu, "Experimental Study of Reverse Crevice Corrosion of Copper," University of Saskatchewan, 2005.
 - [101] R. E. Melchers, "Bi-modal trends in the long-term corrosion of copper and high copper alloys," *Corrosion Science*, vol. 95, pp. 51–61, 2015.
 - [102] M. Lee and H. Choi, "Crevice corrosion evaluation of cold sprayed copper," *Journal of the Korean Radioactive Waste Society*, vol. 8, no. 3, pp. 247–260, 2010.
 - [103] Q. Xu, X. Pang, and K. Gao, "Effects of anions on the crevice corrosion behavior of copper in groundwater," *Corrosion*, no. 5610, pp. 1–14, 2015.
 - [104] H. L. Logan, *The stress corrosion of metals*. New York: John Wiley and Sons Inc, 1966.
 - [105] S. B. Farina, G. S. Duffó, and J. R. Galvele, "Stress corrosion cracking of copper and silver, specific effect of the metal cations," *Corrosion Science*, vol. 47, no. 1, pp. 239–245, 2005.
 - [106] F. King and R. Newman, "SKB TR-10-04 - Stress corrosion cracking of copper canisters," Stockholm, Sweden, 2010.
 - [107] F. King, "AECL-11550, COG-96-94 - The potential for stress corrosion cracking of copper containers in a canadian nuclear fuel waste disposal vault," Pinawa, Canada, 1996.
 - [108] L. A. Benjamin, D. Hardie, and R. N. Parkins, "Stress corrosion resistance of pure coppers in ground waters and sodium nitrite solutions," *British Corrosion Journal*, vol. 23, no. 2, pp. 89–95, 1988.

- [109] B. M. Ikeda and C. D. Litke, "NWMO TR-2008-12 - The Effect Of High Chloride Concentration On Stress Corrosion Cracking Behaviour Of Copper," Toronto, Canada, 2008.
- [110] E. Arilahti, L. Carpén, T. Lehtikuusi, M. Olin, T. Saario, and P. Varis, "VTT-R-00467-11 - Sulphide induced stress corrosion cracking of copper," Finland, 2011.
- [111] N. Taniguchi and M. Kawasaki, "Influence of sulfide concentration on the corrosion behavior of pure copper in synthetic seawater," *Journal of Nuclear Materials*, vol. 379, no. 1–3, pp. 154–161, Sep. 2008.

PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

Tabla de Contenido

2	Procedimiento Experimental	52
2.1	<i>Preparación de probetas</i>	52
2.1.1	Probetas para caracterizar el material	52
2.1.2	Probetas prismáticas	53
2.1.3	Probetas de tracción.....	54
2.1.4	Probetas PCA	55
2.2	<i>Soluciones</i>	55
2.2.1	Soluciones simples.....	55
2.2.2	Soluciones mezclas	56
2.2.3	Condiciones experimentales seleccionadas para ensayos de CBT y en rendijas	58
2.3	<i>Técnicas Electroquímicas.....</i>	58
2.3.1	Medición del potencial de corrosión y trazado de curvas de polarización	58
2.3.2	Ensayos de Corrosión Bajo Tensión.....	60
2.3.3	Ensayos de Corrosión en Rendijas.....	62
2.3.3.1	Ensayos al potencial de corrosión	62
2.3.3.2	Ensayos por el método PD-GS-PD	62
2.4	<i>Referencias</i>	64

2 Procedimiento Experimental

2.1 Preparación de probetas

El material de estudio es cobre de alta pureza equivalente a UNS C10100, (contenido de cobre mayor a 99,99 % en peso, denominado Cu-OFP) con las especificaciones que se muestran en la Tabla 2.1.

Tabla 2.1 - Especificación del Cu-OFP utilizado.

Material	Requerimiento
Cobre, Cu	> 99,99 %
Oxígeno, O	< 10 ppm
Fósforo, P	30-100 ppm
Hidrógeno, H	< 0,6 ppm
Azufre, S	< 12 ppm
Tamaño de Grano	< 800 μm

El material se recibió en forma de 4 tubos de Cu-OFP con un diámetro exterior de 160 mm, un diámetro interior de 140 mm y una longitud de 1200 mm $\pm$ 20 mm (cada tubo). De estas piezas se cortaron distintos tipos de probetas para los distintos ensayos, y siempre se tuvo especial cuidado en evitar la deformación y el sobrecalentamiento superficial de la pieza al momento de cortarla, para proteger la pieza de la difusión de oxígeno y de la generación de precipitados en borde de grano que modifiquen sus propiedades.

2.1.1 Probetas para caracterizar el material

Con el objetivo de analizar la microestructura del material, se cortaron 3 cubos cuyas caras correspondieran a tres superficies diferentes de la pieza, tal como se indica en la Figura 2.1. De este modo, fue posible estudiar una cara en el sentido tangencial (N° 1), otra en el sentido axial (N° 2), y otra en el sentido radial (N° 3).

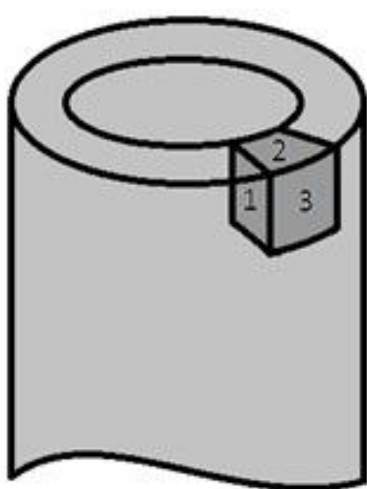


Figura 2.1 - Corte de la pieza de material original en forma de cubos.

Además se laminó el material en el sentido longitudinal del tubo y se cortaron chapitas de aproximadamente $1 \times 1 \text{ cm}^2$ para caracterizarlas metalográficamente y compararlas con las tres caras del material sin laminar.

Tanto los cubos como las chapas laminadas fueron incluidos en resina. Las caras que quedaron al descubierto fueron pulidas mecánicamente con papel de esmeril, desde una granulometría gruesa hasta una muy fina, pasando por varias intermedias: 220, 320, 400, 600, 1000 y 1500. El pulido mecánico fue complementado con un pulido electroquímico, para lograr un pulido tipo espejo.

El pulido electroquímico se realizó mediante la técnica denominada 'tampón', que permite pulir de manera localizada, utilizando un cátodo de acero inoxidable con forma troncocónica que es rodeado en su extremo por una capa aislante, inatacable por el electrolito y suficientemente esponjosa para retener una adecuada cantidad de líquido. Para el pulido electrolítico de cobre y sus aleaciones se utiliza un reactivo denominado Opalu B (54 ml de ácido fosfórico, 21,6 ml de alcohol etílico, 2,8 ml de agua destilada y 21,6 ml de butilcellosolve) y se aplica un potencial de 20 V por 3 min., a intervalos de 1 min. Las interrupciones previenen que se queme la capa esponjosa y se manche la probeta.

Una vez que se alcanzó el pulido espejo, se realizó un pulido químico para revelar la microestructura. El material fue sumergido por aproximadamente 3 min. en un reactivo de cloruro férrico (6 g de FeCl_3 , 96 ml de alcohol etílico y 2 ml de ácido clorhídrico). Entre cada uno de los pasos, la pieza se limpió y secó con alcohol y aire caliente, y en ciertas ocasiones se utilizó también ultrasonido en alcohol.

2.1.2 Probetas prismáticas

Para realizar las mediciones del potencial de corrosión y el trazado de las curvas de polarización se usaron probetas prismáticas. Se cortaron muestras de Cu-OFP de aproximadamente $1,0 \times 1,6 \times 0,4 \text{ cm}^3$, y se les realizó un orificio para efectuar el contacto eléctrico. Luego se realizó un desbaste grueso sobre todas las superficies de cada muestra. Sobre la cara radial el desbaste se continuó progresivamente hasta papel 600. La cara radial de la probeta se eligió para ser expuesta a la solución porque, como se muestra en la sección 3.1, las tres caras de la probeta eran similares metalográficamente.

Una vez desbastada y limpia, la pieza fue sujeta con alambre de cobre, introducida en una varilla de vidrio y completamente cubierta con resina epoxi, dejando al descubierto solo una superficie rectangular de la probeta de Cu-OFP de aproximadamente 1 cm^2 sobre la cara con desbaste más fino (Figura 2.2).

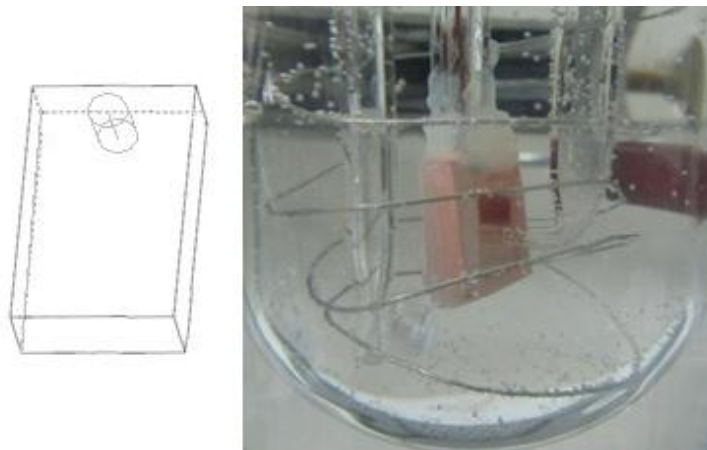


Figura 2.2 - Probetas prismáticas, su conexión y aislamiento del contacto.

2.1.3 Probetas de tracción

Para realizar los ensayos de corrosión bajo tensión (CBT) se utilizaron probetas de tracción. Éstas se diseñaron especialmente para ser utilizadas en una celda de vidrio, con camisa calefactora adaptada a la máquina de tracción. Cada probeta fue cortada de manera que la cara de mayor superficie fuera en la dirección radial y la tensión se aplicara en la dirección axial de los tubos de material originales.

Teniendo en cuenta la longitud de la celda electroquímica utilizada, las probetas fueron diseñadas de un largo de 20 cm para poder ser sujetadas con las mordazas de la máquina de tracción. Además, se prestó especial atención en respetar las relaciones entre las distintas dimensiones de la probeta, teniendo en consideración la norma ASTM E8/E8M para ensayos de tracción en metales [1]. Por tal motivo, se verificó que la longitud calibrada (L_c) fuera de al menos 5 veces el lado mayor de la sección de la probeta. También se verificó, posteriormente a cada ensayo, que la mayor tensión aplicada a lo largo de todo el ensayo sobre la sección mayor (fuera de la sección calibrada) no superara la tensión de fluencia; de este modo se asegura que la deformación plástica ocurre en el área calibrada de interés y no en el resto de la probeta.

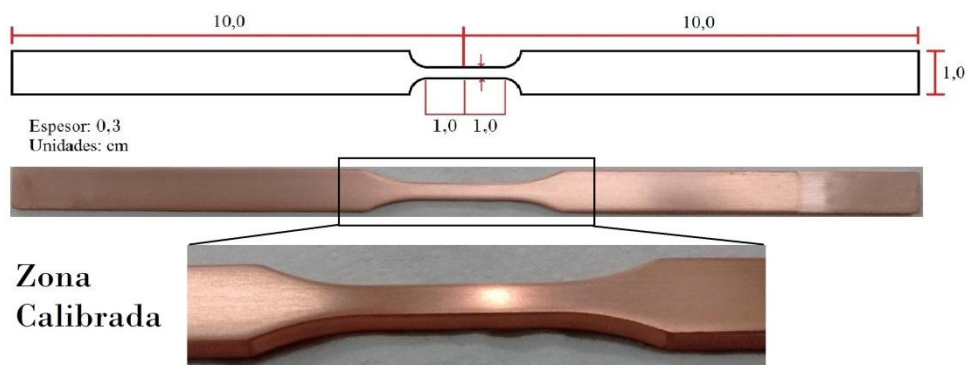


Figura 2.3 - Dimensiones y foto de una probeta de tracción.

La preparación superficial de la probeta consistió en un desbaste grueso que se continuó progresivamente hasta papel 600. Finalmente, se realizó un pulido químico durante 20 segundos en una solución para pulido de cobre que contiene ácido

fosfórico (H_3PO_4) 55%, ácido acético (CH_3COOH) 25% y ácido nítrico (HNO_3) 20%. Las dimensiones y aspecto final de la probeta se muestran en la Figura 2.3.

2.1.4 Probetas PCA

Para realizar los ensayos de corrosión en rendijas se utilizaron probetas del tipo PCA (*Prism Crevice Assembly*, inglés para ensamble prismático para rendijas). Éstas consisten en un paralelepípedo de dimensiones aproximadas $19 \times 19 \times 9,5 \text{ mm}^3$, con un orificio central circular de 7 mm de diámetro.

Dos formadores de rendijas de material cerámico cubierto con cinta de PTFE (Politetrafluoretileno ó Teflon) se ajustan contra las caras de la probeta con un torque de 5 N.m, mediante un tornillo de titanio introducido a través del orificio central y una tuerca del mismo material. Los formadores de rendija utilizados se basan en la geometría descrita en la norma ASTM G 78 [2]. El tornillo se envuelve con cinta de PTFE para evitar el contacto eléctrico con la probeta. Cada probeta se rosca a una varilla metálica que se utiliza como contacto eléctrico y se introduce en un porta probetas de vidrio. Esta varilla se aísla de la solución mediante una junta de PTFE que determina otra rendija sobre la probeta en la parte superior. Se aplica un torque adecuado sobre la tuerca para evitar el pasaje de solución hacia la zona del contacto eléctrico con la varilla roscada. El área de la muestra expuesta a la solución es de 14 cm^2 aproximadamente (área ocluida aproximada: $2,0 \text{ cm}^2$) (Figura 2.4).

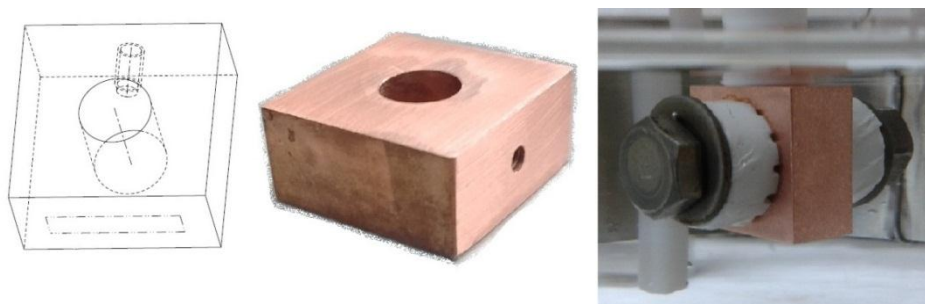


Figura 2.4 - Esquema y fotos de la probeta PCA, sin y con formadores de rendijas.

La preparación superficial consistió en un desbaste grueso que se continuó progresivamente hasta papel nro. 600, seguido de un pulido químico por 20 segundos en una solución para pulido de cobre que contiene ácido fosfórico (H_3PO_4) 55%, ácido acético (CH_3COOH) 25% y ácido nítrico (HNO_3) 20%.

2.2 Soluciones

2.2.1 Soluciones simples

Denominamos soluciones simples a aquellas que contienen un solo componente. Se prepararon soluciones simples de cloruro de sodio (NaCl), de sulfato de sodio (Na_2SO_4) y de bicarbonato de sodio (NaHCO_3) de diferente concentración. Las soluciones fueron preparadas con agua desmineralizada, con resistividad de $18,2 \text{ M}\Omega\cdot\text{cm}$, y reactivos de alta pureza. Las temperaturas de trabajo fueron de 30, 60 y 90°C . En la Tabla 2.2 se

muestra la composición de las 9 soluciones simples que fueron ensayadas a tres temperaturas distintas, resultando en un total de 27 condiciones de ensayo.

Tabla 2.2 – Composición de soluciones simples y temperaturas de trabajo.

Denominación	[Cl ⁻], mol/L	[SO ₄ ²⁻], mol/L	[HCO ₃ ⁻], mol/L	T, °C
CS1	0,01	0	0	30
CS2	0,01	0	0	60
CS3	0,01	0	0	90
CS4	0,1	0	0	30
CS5	0,1	0	0	60
CS6	0,1	0	0	90
CS7	1	0	0	30
CS8	1	0	0	60
CS9	1	0	0	90
CS10	0	0,01	0	30
CS11	0	0,01	0	60
CS12	0	0,01	0	90
CS13	0	0,1	0	30
CS14	0	0,1	0	60
CS15	0	0,1	0	90
CS16	0	1	0	30
CS17	0	1	0	60
CS18	0	1	0	90
CS19	0	0	0,001	30
CS20	0	0	0,001	60
CS21	0	0	0,001	90
CS22	0	0	0,01	30
CS23	0	0	0,01	60
CS24	0	0	0,01	90
CS25	0	0	0,1	30
CS26	0	0	0,1	60
CS27	0	0	0,1	90

2.2.2 Soluciones mezclas

Denominamos soluciones mezclas a aquellas que contienen tres componentes de concentración variable. Se prepararon soluciones mezclas combinando los tres aniones (cloruro, sulfato y bicarbonato), para evaluar posibles efectos sinérgicos entre ellos, tanto inhibidores como agresivos.

Los diseños de experimentos básicos usados para evaluar si ciertas variables o factores tienen influencia en determinada respuesta, o qué tan significativa es esa influencia, son los llamados diseños *full factorial*. Normalmente se consideran diseños *full factorial* de 2 niveles, lo que significa que cada variable puede tomar 2 valores y se consideran todas las combinaciones posibles: si hay 2 variables, hay 4 condiciones experimentales y si hay 3 variables, 8 condiciones, etc. Estos diseños permiten estimar el efecto de todos los factores y sus interacciones, y permiten también la elaboración

de un modelo de primer orden que incluye interacciones binarias. Cuando el número de factores aumenta, también lo hace el número de experimentos. Por ejemplo, para 10 variables, se necesitarían $2^{10} = 1024$ experimentos. En tales casos, se realiza sólo una fracción de estos experimentos, por ejemplo 1/2, 1/4, 1/8, utilizando los denominados diseños *fractional factorial*. Debido a que se llevan a cabo menos experimentos, también se pierde cierta información sobre algunas o todas las interacciones, por lo que debe buscarse una selección bien balanceada [3].

Considerando que si se utilizara un modelo *full factorial* con los 3 componentes a 3 concentraciones y 3 temperaturas obtendríamos 81 condiciones experimentales (3^4), se decidió utilizar un diseño *fractional factorial* de 4 variables a 3 niveles ($3^{(4-1)}$) para reducir el número de ensayos a 27. La selección de 3 niveles (polinomio) en lugar de 2 (línea recta) permite obtener modelos de mayor orden a partir de estos resultados. De este modo, se obtuvo la cuarta variable (temperatura) como combinación lineal de las otras tres (concentraciones de Cl^- , SO_4^{2-} y HCO_3^-) y se seleccionaron las 27 condiciones de ensayo que se muestran en la Tabla 2.3.

Tabla 2.3 – Composiciones de soluciones mezclas y temperatura de trabajo.

Denominación	$[\text{Cl}^-]$, mol/L	$[\text{SO}_4^{2-}]$, mol/L	$[\text{HCO}_3^-]$, mol/L	T, °C
CM1	1	1	0,1	30
CM2	0,1	1	0,1	60
CM3	0,01	1	0,1	90
CM4	1	0,1	0,1	60
CM5	0,1	0,1	0,1	90
CM6*	0,01	0,1	0,1	30
CM7	1	0,01	0,1	90
CM8*	0,1	0,01	0,1	30
CM9*	0,01	0,01	0,1	60
CM10	1	1	0,01	60
CM11*	0,1	1	0,01	90
CM12	0,01	1	0,01	30
CM13	1	0,1	0,01	90
CM14	0,1	0,1	0,01	30
CM15*	0,01	0,1	0,01	60
CM16	1	0,01	0,01	30
CM17	0,1	0,01	0,01	60
CM18*	0,01	0,01	0,01	90
CM19	1	1	0,001	90
CM20	0,1	1	0,001	30
CM21	0,01	1	0,001	60
CM22	1	0,1	0,001	30
CM23	0,1	0,1	0,001	60
CM24*	0,01	0,1	0,001	90
CM25	1	0,01	0,001	60
CM26	0,1	0,01	0,001	90
CM27*	0,01	0,01	0,001	30

* Condiciones seleccionadas para estudiar corrosión bajo tensión y en rendijas.

2.2.3 Condiciones experimentales seleccionadas para ensayos de CBT y en rendijas

Para llevar a cabo los ensayos de CBT y corrosión en rendijas se seleccionaron ocho condiciones experimentales con diferentes concentraciones de cloruro, sulfato y bicarbonato y diferentes temperaturas de trabajo, según las características electroquímicas de los 27 sistemas previamente estudiados a través del trazado de curvas de polarización. Las condiciones experimentales seleccionadas tienen en común una baja concentración de las especies que fueron consideradas agresivas (Cl^- , SO_4^{2-}) y/o una baja temperatura porque, en estos casos, el cobre permanece pasivo y no tiende a sufrir corrosión activa, lo que permite evaluar la existencia de CBT y corrosión en rendijas (como se explicará en el Capítulo de Resultados). Las condiciones experimentales seleccionadas se muestran resaltadas en la Tabla 2.3 y se corresponden con las denominaciones CM6, CM8, CM9, CM11, CM15, CM18, CM24 y CM27.

2.3 Técnicas Electroquímicas

2.3.1 Medición del potencial de corrosión y trazado de curvas de polarización

Se siguió la evolución del potencial de corrosión (E_{corr}) y se trazaron curvas de polarización en todas las soluciones simples y mezclas, a las tres temperaturas mencionadas. Se utilizó una celda electroquímica convencional de vidrio de tres electrodos con una capacidad de 80 cm^3 . La celda tiene una camisa externa que permite la circulación del agua desde un baño termostático para asegurar una temperatura de trabajo constante (Figura 2.5).



Figura 2.5 - Equipo experimental: Celda de vidrio de tres electrodos con camisa calefactora, termostato, columna purificadora de nitrógeno y potenciostato.

El pH de las soluciones preparadas se midió antes de cada ensayo utilizando un pHmetro Thermo Scientific Orion 3 Star Benchtop. Se midieron los potenciales de

electrodo con un electrodo de referencia de Ag/AgCl (0,220 V vs ENH, electrodo normal de hidrógeno) para soluciones de NaCl y con un electrodo de sulfato mercurioso saturado (ESS), ($\text{Hg}/\text{Hg}_2\text{SO}_4$ 0,640 V vs ENH) para soluciones de Na_2SO_4 y NaHCO_3 , al igual que para soluciones mezclas. El electrodo de referencia se conectó a la solución a través de un capilar de Luggin. Todos los potenciales reportados en el presente trabajo se encuentran en la escala ESS. Se utilizaron contraelectrodos de alambre de platino de 1 mm de diámetro y una longitud de aproximadamente 25 cm.

En todos los casos se limitó el contenido de oxígeno de la solución mediante burbujeo de nitrógeno purificado desde una hora previa a cada experiencia y a lo largo de las mismas. Para la purificación del nitrógeno se utilizó uno de los mecanismos más eficientes para la extracción del oxígeno de una corriente de nitrógeno 'white spot'. El mecanismo de desaireado fue diseñado por Hersch y utiliza una columna de vidrio como la que se muestra en la Figura 2.6, la cual contiene una solución denominada 'Nilox' que consiste en solución reductora de Cr^{2+} , en Zn amalgamado. Esta solución atrapa el oxígeno residual contenido en la corriente de nitrógeno y asegura un contenido residual de oxígeno en la solución menor a 0,0005 ppm. En el esquema de la Figura 2.6, el nitrógeno entra por A y forma burbujas en un estrangulamiento del tubo de entrada indicado como B. Las burbujas que se forman ascienden por la espiral arrastrando líquido lentamente y en equilibrio, de modo tal que se formen burbujas esféricas separadas entre sí aproximadamente un tercio de su diámetro. Cuando la burbuja llega al final de la espiral, el líquido cae para ser recirculado y el nitrógeno sale para ser enviado a la solución a la cual se le quiere limitar la concentración de oxígeno [4].

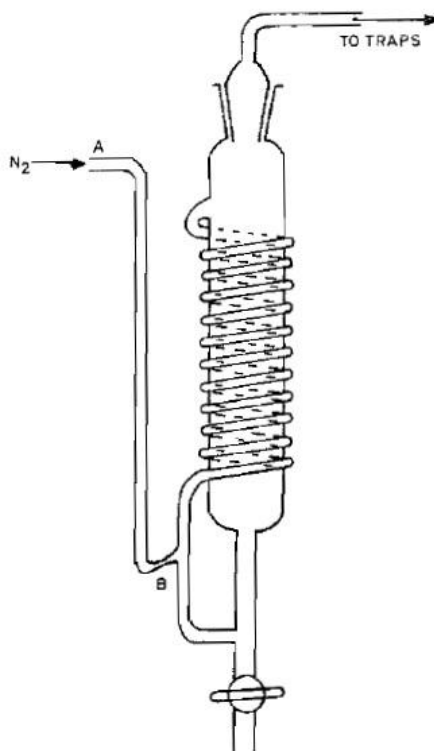


Figura 2.6 - Columna de vidrio utilizada en el mecanismo de desaireado de Hersch. Extraída de [4].

El mecanismo de Hersch cuenta con muchas ventajas sobre los otros métodos: es fácilmente reproducible, logra alcanzar soluciones mejor desaireadas, alcanza el objetivo en un tiempo corto y, una vez que se logró ajustar la corriente de nitrógeno adecuadamente, no necesita mayor atención. La principal desventaja es que no es aplicable a soluciones con sustancias volátiles [4].

Después de la inmersión de las muestras en la solución, se midió la evolución de E_{corr} durante 1 hora, permitiendo que el sistema alcanzara un estado estacionario. Entonces, se trazaron curvas de polarización potenciodinámicas a partir de E_{corr} , a una velocidad de barrido de 0,2 mV/s, en la dirección anódica hasta que la densidad de corriente alcanzara un valor de 0,001 A.cm⁻², o el potencial superara un valor de 1 V_{Ag/AgCl} en soluciones de cloruro y 1,5 V_{ESS} en soluciones de sulfato y bicarbonato. Entonces, el barrido de potencial se invirtió hacia potenciales catódicos hasta que la curva del barrido catódico intersecara la curva del barrido anódico o se alcanzara una corriente nula. El potencial en el que la densidad de corriente era cero se identificó como E'_{corr} . Las mediciones se llevaron a cabo con un potenciostato Gamry Reference 600, Potenciostat/Galvanostat/ZRA. El control de la temperatura de las soluciones se realizó utilizando termostatos Lauda E200 para alcanzar la temperatura requerida en las soluciones; se fijó la temperatura del termostato unos pocos grados (entre 1 y 3) por encima de la temperatura requerida, debido a la pérdida de calor de las mangueras. Las curvas de polarización se realizaron al menos por duplicado.

Luego de trazadas las curvas de polarización, se seleccionó una de las probetas ensayadas para cada condición experimental para observarla en el microscopio electrónico de barrido (MEB) modelo Quanta 200 de Fei Company. Se realizó análisis por Dispersión de Energía de Rayos X (EDS) para determinar los elementos presentes en los productos de corrosión depositados sobre la probeta.

2.3.2 Ensayos de Corrosión Bajo Tensión

Para determinar la existencia de CBT, se realizaron ensayos de tracción a velocidad de deformación lenta ($2,3 \times 10^{-6}$ 1/s) y potencial controlado hasta la ruptura de la probeta. Cada experiencia se realizó al menos por duplicado. Se utilizó una celda electroquímica de vidrio de tres electrodos; la misma tiene una camisa externa que permite la circulación del agua desde un baño termostático para asegurar una temperatura de trabajo constante, y una entrada y salida para el flujo de nitrógeno. Se utilizó un electrodo de sulfato mercurioso saturado y todos los potenciales se informan con respecto al mismo (V_{ESS}). El electrodo de referencia se conectó a la solución a través de un capilar de Luggin. Se utilizó en todos los casos un equipo Gamry Reference 600, Potenciostat/Galvanostat/ZRA y un termostato Lauda E200. Se utilizaron contraelectrodos de alambre de platino de 1 mm de diámetro y una longitud de aproximadamente 25 cm.

Se realizaron ensayos de CBT en las ocho soluciones seleccionadas y a dos potenciales diferentes. Debido a que el equilibrio Cu^+/Cu^{2+} ocurre a -0,5 V_{ESS} y a que se requiere la presencia de Cu^{2+} para la existencia de CBT, se seleccionaron 2 potenciales que estuvieran por encima de dicho equilibrio [5]. Además, considerando que para el cobre

el rango de potenciales de picado reportado en la literatura es de $-0,35 V_{ESS}$ a $-0,24 V_{ESS}$, se seleccionó un potencial que estuviera dentro y otro fuera de dicho rango [6]. Por lo tanto, se trabajó con potenciales de $-0,3 V_{ESS}$ y $-0,4 V_{ESS}$.

Previamente a la realización de los ensayos, las probetas de tracción se pulieron con papeles abrasivos hasta granulometría 600, se pulieron químicamente, y se colocaron en la celda, sujetadas por la parte superior de la máquina de tracción (modelo EMIC DL10000). La solución se vertió en la celda y se hizo circular nitrógeno, mientras que el potencial de corrosión se midió durante al menos 15 minutos, hasta que se estabilizara. Luego, la muestra se sujetó también desde la mordaza inferior y se aplicó una ligera carga previa. En ese momento se aplicó el potencial seleccionado y se comenzó a registrar la corriente; y entonces se inició la tracción. La Figura 2.7 muestra el equipo utilizado, la celda de vidrio y una probeta de tracción durante una prueba.

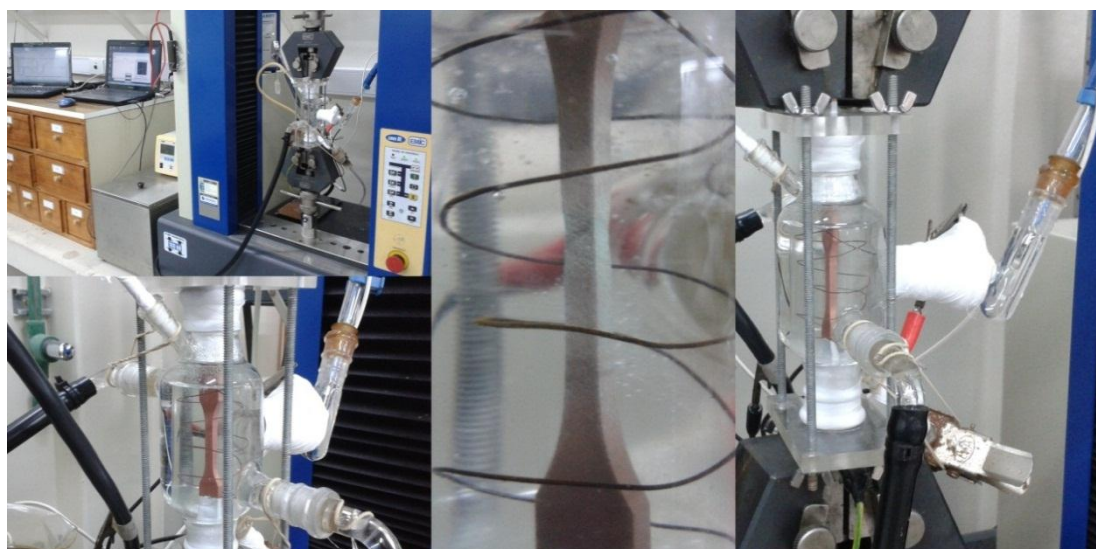


Figura 2.7 - Equipos de ensayos de CBT: potenciostato, termostato, máquina de tracción; y una probeta al comienzo y durante un ensayo de tracción.

Durante los ensayos de CBT se registraron las curvas tensión-deformación. Los datos obtenidos mediante el controlador de la máquina de tracción son el tiempo (s), la deformación (mm) y la fuerza (N); con el potenciostato se fijó el potencial y se midió la evolución de la corriente (A) en el tiempo. Con los datos obtenidos y considerando la sección de la probeta a traccionar, es posible trazar las curvas tensión-deformación. La tensión se calcula como la fuerza registrada sobre la sección nominal de la probeta que en todos los casos es de aproximadamente 3 mm x 4 mm. La deformación es calculada como la deformación registrada (ΔL) dividida por la longitud calibrada inicial (L_c). Sin embargo, también fue necesario corregir el comienzo de la curva debido a la precarga que se le aplicó antes de comenzar la tracción. Siendo dicha precarga de entre 150 y 600 N, se extrapoló la curva hasta el punto de deformación y tensión nulas, considerando que la deformación hasta entonces fue elástica y utilizando el módulo de elasticidad del cobre ($E = 1,1 \times 10^{11} \text{ N/m}^2$). Se registró en cada caso el tiempo a la ruptura y se realizaron varios ensayos de tracción al aire para ser comparados con los ensayos en solución.

Después de la ruptura, las probetas se enjuagaron con agua destilada, se desengrasaron con acetona y se secaron con aire caliente, y se tomaron fotos instantáneas. Las probetas se observaron con el MEB y con un microscopio óptico, para observar el aspecto de las superficies de fractura y detectar la existencia o ausencia de fisuras sobre la superficie lateral. La determinación de la composición de los productos de corrosión se realizó utilizando EDS. Posteriormente, las probetas fueron incluidas metalográficamente para determinar la existencia de fisuras que pudieran no haber sido detectadas con el MEB.

2.3.3 Ensayos de Corrosión en Rendijas

2.3.3.1 Ensayos al potencial de corrosión

Se midió el potencial de corrosión de probetas con formadores de rendija durante 48 horas, en cada una de las ocho condiciones experimentales seleccionadas. Se utilizó una celda electroquímica convencional de tres electrodos parcialmente sumergida en un baño termostático. Se utilizó un electrodo de sulfato mercurioso saturado y todos los potenciales se informan con respecto al mismo (V_{ESS}).

Para evaluar la evolución del potencial de corrosión a largo plazo, en probetas con y sin formadores de rendija y en las ocho condiciones, se realizaron mediciones durante 40 días. Los especímenes se sumergieron en las diferentes soluciones en baños termostáticos y se midió el potencial de corrosión cada día durante 5 minutos. La estabilidad y precisión de la temperatura a lo largo de estos ensayos se estimó dentro del rango de ± 2 °C. Las fluctuaciones de la temperatura fueron particularmente significativas a las mayores temperaturas, debido a que el agua del termostato se evaporaba y debía ser repuesta diariamente.

2.3.3.2 Ensayos por el método PD-GS-PD

El método PD-GS-PD (Potenciodinámico-Galvanostático-Potenciodinámico) fue desarrollado para determinar potenciales de repasivación de la corrosión en rendijas de aleaciones de níquel, y también se ha aplicado a aceros inoxidables [7]–[9]. Para realizar estos ensayos se utilizó el mismo dispositivo experimental descrito para medir el potencial de corrosión en rendijas.

El método PD-GS-PD consta de tres etapas:

Etapla 1: polarización potenciodinámica (a una velocidad de barrido de 0,167 mV/s) en la dirección anódica hasta que se alcance una corriente anódica predeterminada.

Etapla 2: aplicación de una corriente anódica constante (I_{GS}) durante 2 horas

Etapla 3: polarización potenciodinámica (a 0,167 mV/s) en la dirección catódica, desde el potencial final de la etapa anterior hasta alcanzar la repasivación u obtener una corriente nula.

Se realizaron ensayos PD-GD-PD utilizando $I_{GS} = 300 \mu A$ ($i_{GS} \approx 26 \mu A/cm^2$) y también $I_{GS} = 3 mA$ ($i_{GS} \approx 260 \mu A/cm^2$).

El potencial de repasivación de la corrosión en rendijas se definió como el potencial al cual se intersecan las curvas de barrido de potencial anódico (Etapa 1) y catódico (Etapa 3). Este parámetro se denomina en la literatura como potencial de *cross-over* (E_{CO}). Se utilizó un electrodo de sulfato mercurioso saturado y todos los potenciales se informan con respecto al mismo (V_{ESS}).

Después de los ensayos, las probetas se enjuagaron con agua destilada, se desengrasaron con acetona, se secaron con aire caliente, y se tomaron fotos instantáneas. Utilizando el MEB y las imágenes de microscopía óptica de las probetas, se evaluó la distribución y el tipo de ataque corrosivo. La composición de los productos de corrosión se determinó por EDS.

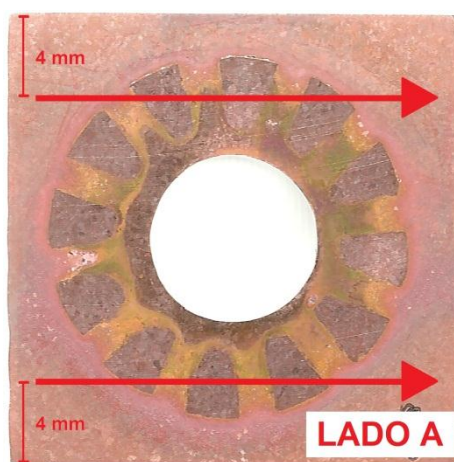


Figura 2.8 - Diagrama de las zonas por las que se trazaron los perfiles de rugosidad de cada probeta ensayada. Se trazaron líneas iguales del lado A como del B (opuesto).

Se determinaron los perfiles de rugosidad en cada probeta utilizando el perfilómetro Surtronic 25 (Taylor Hobson, Resolución: $0,01 \mu m$, Precisión: 2 % del valor medido). Cada medición se realizó a lo largo de cuatro líneas rectas que cruzaban cada probeta ensayada en diferentes zonas de la superficie. Las zonas seleccionadas eran 2 líneas paralelas en cada lado de la muestra (4 en total para cada ensayo); cada línea pasaba a 4 mm de un borde de la muestra, cruzando varios bordes de los formadores de rendija, como se observa en la Figura 2.8. La longitud de cada perfil fue de 15 mm. Después de cada medición, los perfiles se analizaron mediante un software que permitió la separación en un perfil de ondulación y un perfil de rugosidad. Ambos perfiles sumados forman el perfil original. El perfil de ondulación describe las características de ataque general, mientras que el perfil de rugosidad describe la distribución de ataque localizado. Se identificó el ataque más profundo del perfil de rugosidad de cada muestra y se compararon los resultados con los de una muestra de control no ensayada. En el perfil de rugosidad de una probeta PCA antes de ser ensayada, la irregularidad más profunda fue de $-0,9 \mu m$.

2.4 Referencias

- [1] ASTM International, "E8/E8M: Standard Test Methods for Tension Testing of Metallic Materials," 2011.
- [2] American Society for Testing and Materials, *Annual Book of ASTM Standards*, vol. 03.02. West Conshohocken, PA, USA, 2003.
- [3] D. L. Massart, B. G. . Vandeginste, L. M. . Buydens, S. De Jong, P. J. Lewi, and J. Smeyers-Verbeke, *Handbook of Chemometrics and Qualimetrics: Part A*. 1997.
- [4] D. Gilroy and J. E. O. Mayne, "The de-aeration of aqueous solutions," *Journal of Applied Chemistry*, pp. 382–384, 1962.
- [5] M. Pourbaix, *Atlas of electrochemical equilibria in aqueous solutions*. Brussels: Pergamon Press CEBELCORR, 1966.
- [6] F. King, L. Ahonen, C. Taxén, U. Vuorinen, and L. Werme, "SKB TR-01-23 - Copper corrosion under expected conditions in a deep geologic repository," Stockholm, Sweden, 2001.
- [7] A. K. Mishra and G. S. Frankel, "Crevice corrosion repassivation of Alloy 22 in aggressive environments," *Corrosion*, vol. 64, no. 11, pp. 836–844, 2008.
- [8] M. Rincón Ortíz, M. A. Rodríguez, R. M. Carranza, and R. B. Rebak, "Determination of the crevice corrosion stabilization and repassivation potentials of a corrosion-resistant alloy," *Corrosion*, vol. 66, no. 10, pp. 1050021–10500212, 2010.
- [9] E. C. Hornus, M. A. Rodríguez, R. M. Carranza, and R. B. Rebak, "Comparative study of the crevice corrosion resistance of UNS S30400 and UNS S31600 stainless steels in the context of Galvele's model," *Corrosion*, vol. 73, no. 1, pp. 41–52, 2017.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Tabla de Contenido

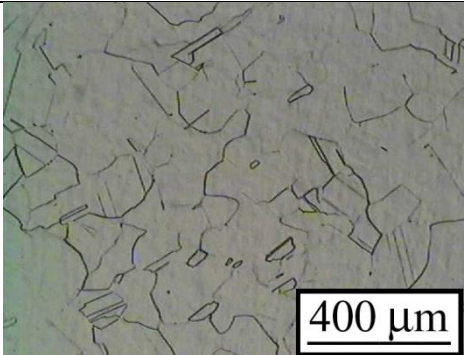
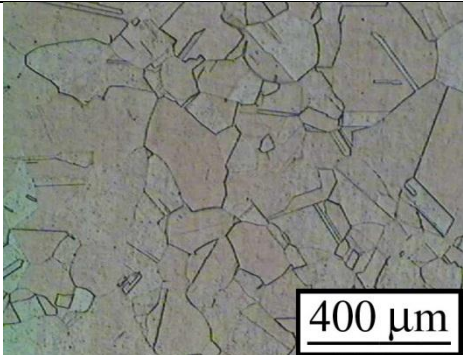
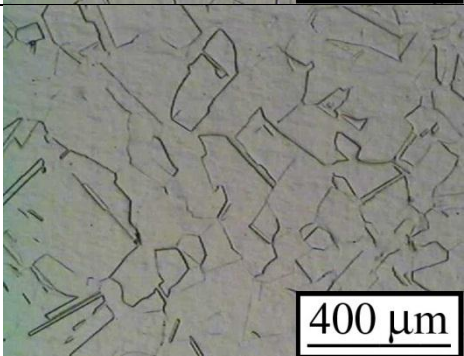
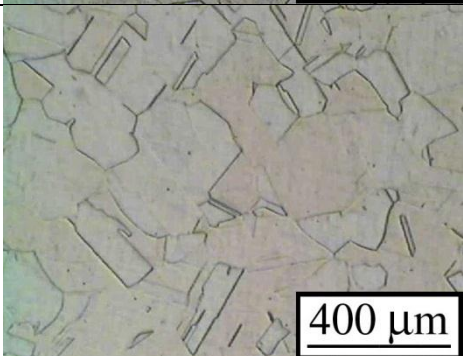
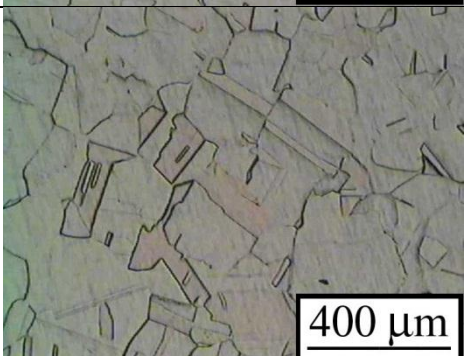
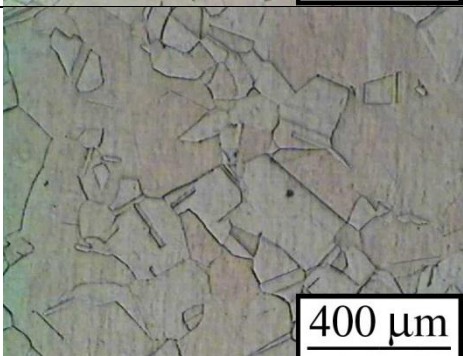
3	Resultados y Discusión	67
3.1	<i>Caracterización del material.....</i>	<i>67</i>
3.2	<i>Medición del potencial de corrosión y trazado de curvas de polarización.....</i>	<i>69</i>
3.2.1	Ensayos en soluciones simples	69
3.2.1.1	Medición del potencial de corrosión.....	69
3.2.1.2	Trazado de curvas de polarización	76
3.2.2	Ensayos en soluciones mezcla	97
3.2.2.1	Medición del potencial de corrosión.....	97
3.2.2.2	Modelo de regresión multivariable aplicado a E_{corr}	99
3.2.2.3	Trazado de curvas de polarización	106
3.2.2.4	Modelo de regresión multivariable aplicado a otros parámetros	113
3.2.2.5	Imágenes MEB de probetas ensayadas en soluciones mezcla.....	120
3.3	<i>Corrosión bajo tensión.....</i>	<i>124</i>
3.3.1	Ensayos	124
3.3.2	Modelo de regresión multivariable aplicado a t_r	137
3.3.3	Imágenes MEB de los ensayos de CBT	140
3.4	<i>Corrosión en rendijas.....</i>	<i>146</i>
3.4.1	Ensayos al potencial de corrosión	146
3.4.1.1	Ensayos de 48 horas	146
3.4.1.2	Ensayos de 40 días.....	149
3.4.2	Ensayos por el método PD-GS-PD	153
3.5	<i>Trabajos Futuros.....</i>	<i>161</i>
3.6	<i>Referencias</i>	<i>162</i>

3 Resultados y Discusión

3.1 Caracterización del material

Las metalografías de las muestras de cobre para distintas orientaciones del tubo (sentido radial, axial y tangencial) fueron observadas con microscopio óptico a diferentes aumentos, después de haber sido pulidas mecánicamente a espejo ($1\text{ }\mu\text{m}$), pulidas electroquímicamente y atacadas químicamente para revelar la microestructura. En la Tabla 3.1 se muestran las superficies después del pulido electroquímico y luego del posterior ataque químico, para las tres orientaciones. Se observa que las superficies pulidas presentan un aspecto semejante a las superficies pulidas y atacadas. A su vez, las distintas orientaciones mostraron características similares, con una estructura equiaxial de granos.

Tabla 3.1 - Metalografías de las probetas de cobre para distintas orientaciones.

	Pulido electroquímico	Pulido electroquímico y ataque químico
Radial		
Axial		
Tangencial		

En la Figura 3.1 se muestra una metalografía de cobre de alta pureza con las mismas características del material estudiado en la presente tesis [1]. Se observa una disposición de granos muy similar a la observada en el presente trabajo.

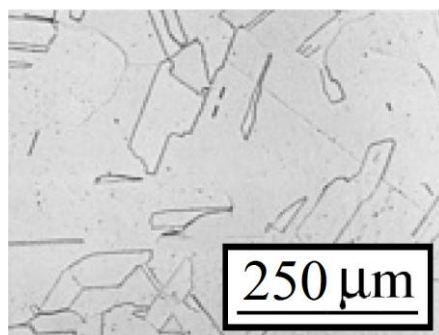


Figura 3.1 - Cobre libre de oxígeno. Extraído de la literatura [1].

En la Figura 3.2 se puede observar una metalografía de cobre de alta pureza que fue tratado térmicamente durante 1 hora a 665 °C, en atmósfera de aire, la cual muestra partículas de Cu_2O debido a la difusión de oxígeno [1]. La ausencia de dichas partículas en el material utilizado en el presente trabajo, nos permite inferir que el corte de las piezas se realizó con suficiente cuidado para evitar el ingreso de oxígeno que pudiera cambiar sus características y propiedades.

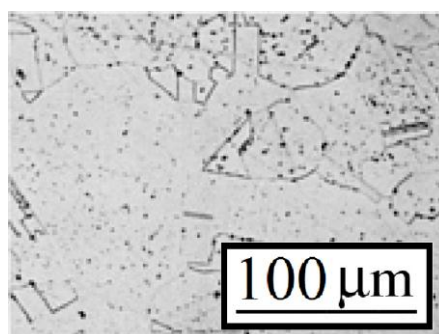
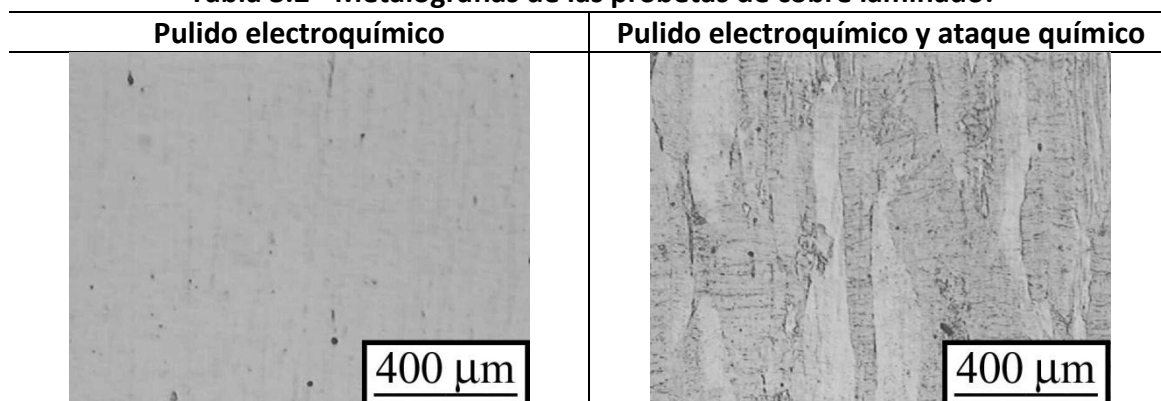


Figura 3.2 - Cobre tratado térmicamente durante 1 hora, en atmósfera de aire, a 665 °C. Muestra precipitados de Cu_2O (puntos negros). Extraído de la literatura [1].

Por otra parte, para realizar las futuras experiencias, se analizó la posibilidad de utilizar laminados en frío del metal para un manejo más práctico del material de estudio. Para verificar la factibilidad de esta práctica, se buscó asegurar que la laminación no cambie las características esenciales del material, en especial el casi nulo contenido de oxígeno. Al material laminado se le realizaron los mismos tratamientos metalográficos que se llevaron a cabo con las 3 orientaciones de las piezas anteriores, sin laminar.

Luego del análisis, y de la repetición del estudio por la mayor dificultad que conlleva trabajar con una chapa fina, los resultados observados fueron notoriamente diferentes. En la Tabla 3.2 se observa la esperada deformación de granos en el sentido de la laminación, pero además la estructura obtenida presentó otras características que llevan a dudar de la conservación de la composición química inicial.

Tabla 3.2 - Metalografías de las probetas de cobre laminado.



En consecuencia de todo lo observado, se decidió trabajar con piezas cortadas, y no laminadas, con los cuidados necesarios para no deformarlas y sin correr el riesgo de posible ingreso de oxígeno que forme óxidos en los bordes de granos. La cara radial de los tubos fue la elegida para ser expuesta a la solución en los ensayos iniciales.

3.2 Medición del potencial de corrosión y trazado de curvas de polarización

3.2.1 Ensayos en soluciones simples

3.2.1.1 Medición del potencial de corrosión

En todos los casos, E_{corr} alcanzó el valor de estado estacionario después de 1 hora de inmersión en la solución o antes. La Figura 3.3 y la Figura 3.4 muestran los valores de estado estacionario de E_{corr} como función de la concentración de cloruro ($[\text{Cl}^-]$) y de la temperatura (T), respectivamente. Tanto los datos experimentales como las curvas de ajuste se muestran en estas figuras. La Tabla 3.3 y la Tabla 3.4 muestran las ecuaciones y los parámetros de ajuste correspondientes a las curvas de cada figura. También se muestra la línea de potencial correspondiente al equilibrio $\text{H}^+ + \text{e}^- \rightarrow \frac{1}{2} \text{H}_2$ a 25 °C y pH = 6.

Tabla 3.3 - Ecuación y parámetros de ajuste de E_{corr} de cobre en función de la $[\text{Cl}^-]$ a 30, 60 y 90 °C.

Ecuación:	$E_{\text{corr}} = A_1 + B_1 \cdot \log [\text{Cl}^-]$		
T [°C]	$A_1 [\text{V}_{\text{ESS}}]$	$B_1 [\text{V}/(\text{mol/L})]$	R^2
30	$-0,771 \pm 0,010$	$-0,0625 \pm 0,0081$	0,94
60	$-0,806 \pm 0,020$	$-0,0608 \pm 0,0156$	0,79
90	$-0,890 \pm 0,022$	$-0,0837 \pm 0,0160$	0,87

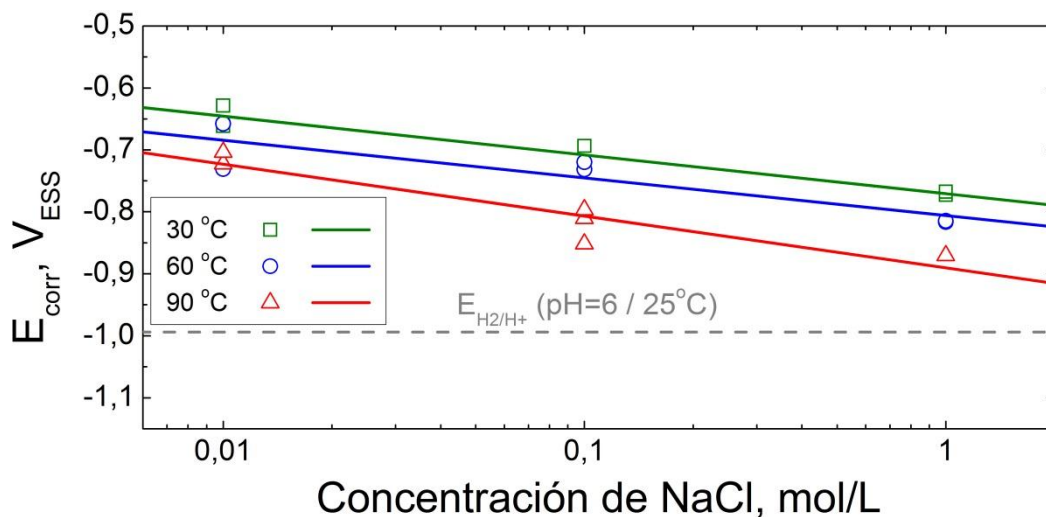


Figura 3.3 - Datos experimentales y ajustes de E_{corr} de cobre en función de la $[\text{Cl}^-]$ a 30, 60 y 90 °C.

Tabla 3.4 - Ecuación y parámetros de ajuste de E_{corr} de cobre en función de la temperatura para $[\text{Cl}^-]$ de 0,01 mol/L, 0,1 mol/L y 1 mol/L.

Ecuación:	$E_{\text{corr}} = A_2 + B_2 \cdot T$		
NaCl [mol/L]	A_2 [V _{ESS}]	B_2 [V/°C]	R^2
0,01	$-0,616 \pm 0,033$	$-0,0011 \pm 0,0005$	0,56
0,1	$-0,638 \pm 0,031$	$-0,0019 \pm 0,0004$	0,79
1	$-0,719 \pm 0,004$	$-0,0017 \pm 0,00007$	0,99

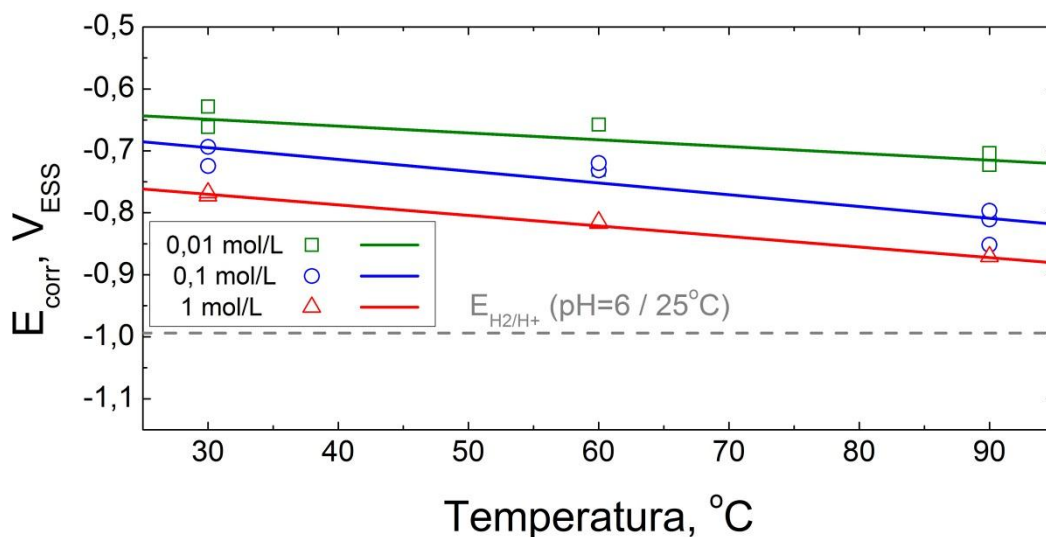


Figura 3.4 - Datos experimentales y ajustes de E_{corr} de cobre en función de la temperatura para $[\text{Cl}^-]$ de 0,01 mol/L, 0,1 mol/L y 1 mol/L.

E_{corr} disminuyó con el incremento de $[\text{Cl}^-]$ para todas las temperaturas ensayadas (Figura 3.3). Los valores de E_{corr} estuvieron 0,1 – 0,35 V por encima del potencial del equilibrio H^+/H_2 a 25 °C, aunque estos ensayos se llevaron a cabo en un amplio rango de temperatura. Observando los resultados de la Tabla 3.3, se obtuvieron buenos ajustes y se hallaron pendientes negativas de entre -61 y -84 mV/dec. Se encontró que

los valores de pH aumentaron levemente con el incremento de $[\text{Cl}^-]$: se midió un pH de 5,57 para la solución de 0,01 mol/L de NaCl; 5,79 para la solución de 0,1 mol/L de NaCl y 6,05 para la solución de 1 mol/L de NaCl. E_{corr} disminuyó con la temperatura para todas las $[\text{Cl}^-]$ estudiadas (Figura 3.4). De acuerdo a la Tabla 3.4, en general, se obtuvieron buenos ajustes, excepto para $[\text{Cl}^-] = 0,01$ mol/L. Se encontraron pendientes negativas de entre -1,1 y -1,7 mV/°C.

La Figura 3.5 y la Figura 3.6 muestran los valores del E_{corr} como función de la concentración de sulfato ($[\text{SO}_4^{2-}]$) y de la temperatura, respectivamente. Tanto los resultados experimentales como las curvas de ajuste se muestran en estas mismas figuras. La Tabla 3.5 y la Tabla 3.6 muestran las ecuaciones y los parámetros de ajuste correspondientes a las curvas de cada gráfico. También se muestra la línea de potencial correspondiente al equilibrio $\text{H}^+ + \text{e}^- \rightarrow \frac{1}{2} \text{H}_2$ a 25 °C y pH = 6.

Tabla 3.5 - Ecuación y parámetros de ajuste de E_{corr} de cobre en función de la $[\text{SO}_4^{2-}]$ a 30, 60 y 90 °C.

Ecuación:	$E_{\text{corr}} = A_3 + B_3 \cdot \log [\text{SO}_4^{2-}]$		
T [°C]	A_3 [V _{ESS}]	B_3 [V/(mol/L)]	R^2
30	-0,595 ± 0,034	0,0325 ± 0,0265	0,27
60	-0,682 ± 0,017	0,0210 ± 0,0132	0,39
90	-0,766 ± 0,006	-0,0045 ± 0,0046	0,20

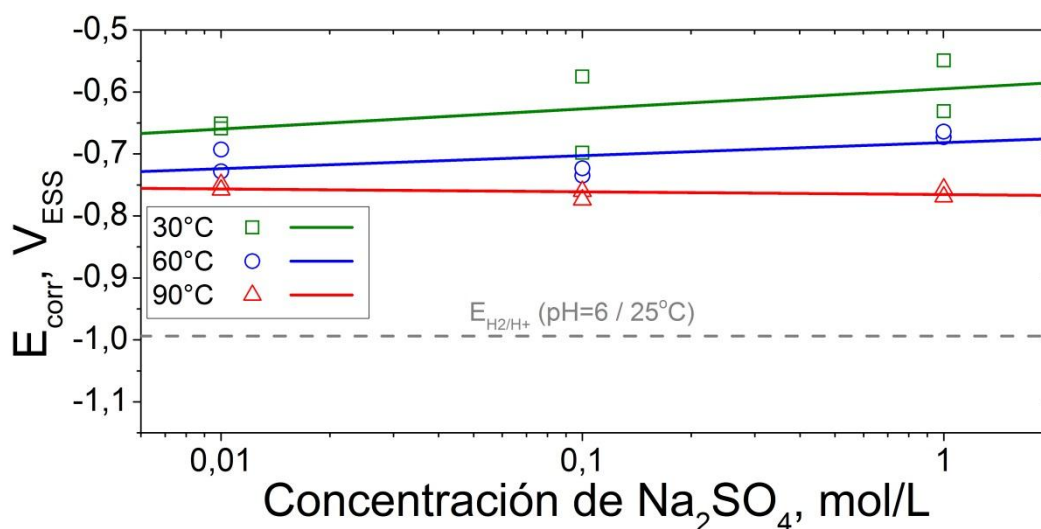


Figura 3.5 - Datos experimentales y ajustes de E_{corr} de cobre en función de la $[\text{SO}_4^{2-}]$ a 30, 60 y 90 °C.

Tabla 3.6 - Ecuación y parámetros de ajuste de E_{corr} de cobre en función de la temperatura para $[\text{SO}_4^{2-}]$ de 0,01 mol/L, 0,1 mol/L y 1 mol/L.

Ecuación:	$E_{\text{corr}} = A_4 + B_4 \cdot T$		
Na_2SO_4 [mol/L]	A_4 [V _{ESS}]	B_4 [V/°C]	R^2
0,01	-0,608 ± 0,015	-0,0016 ± 0,0002	0,93
0,1	-0,580 ± 0,050	-0,0022 ± 0,0008	0,66
1	-0,501 ± 0,032	-0,0029 ± 0,0005	0,89

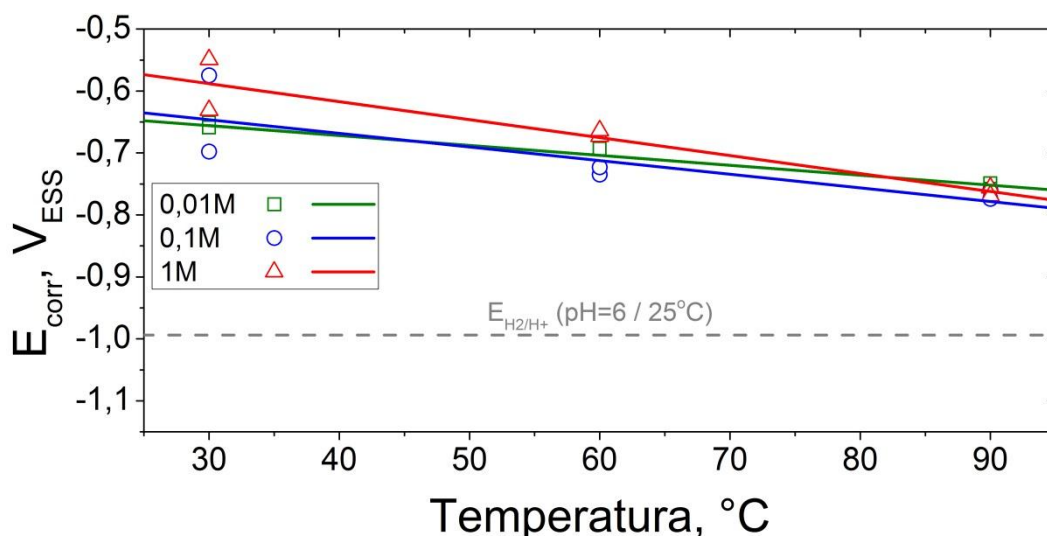


Figura 3.6 - Datos experimentales y ajustes de E_{corr} de cobre en función de la temperatura para $[\text{SO}_4^{2-}]$ de 0,01 mol/L, 0,1 mol/L y 1 mol/L.

E_{corr} aumentó levemente con la $[\text{SO}_4^{2-}]$ a 30 °C y 60 °C, permaneciendo casi constante a 90 °C (Figura 3.5). Los valores de E_{corr} estuvieron 0,2 – 0,45 V por encima del potencial del equilibrio H^+/H_2 a 25 °C. Los parámetros de ajuste de la Tabla 3.5 muestran que se obtuvo una correlación aceptable aunque no tan buena como en soluciones de Cl^- , con pendientes variando entre -5 y 33 mV/dec. El pH fue prácticamente constante para las tres concentraciones, con valores en el rango de 5,64-5,70. E_{corr} disminuyó con la temperatura para las tres concentraciones ensayadas (Figura 3.6). De acuerdo a los parámetros de ajuste de la Tabla 3.6, las correlaciones fueron, en general, buenas. Se encontraron pendientes negativas variando entre -2 y -3 mV/°C.

La Figura 3.7 y la Figura 3.8 muestran valores de E_{corr} como función de la concentración de bicarbonato ($[\text{HCO}_3^-]$) y de la temperatura, respectivamente. Los datos experimentales junto con los ajustes se muestran en estas mismas figuras. La Tabla 3.7 y la Tabla 3.8 muestran las ecuaciones y los parámetros de ajuste correspondientes a las curvas de cada gráfico. También se muestra el rango de potencial correspondiente al equilibrio $\text{H}^+ + \text{e}^- \rightarrow \frac{1}{2} \text{H}_2$ a 25 °C y pH = 8.

Tabla 3.7 - Ecuación y parámetros de ajuste de E_{corr} de cobre en función de la $[\text{HCO}_3^-]$ a 30, 60 y 90 °C.

Ecuación	$E_{\text{corr}} = A_5 + B_5 \cdot \log [\text{HCO}_3^-]$		
T [°C]	A_5 [V _{ESS}]	B_5 [V/(mol/L)]	R^2
30	-0,525 ± 0,030	0,0200 ± 0,0130	0,44
60	-0,554 ± 0,008	0,0235 ± 0,0034	0,94
90	-0,796 ± 0,022	-0,0295 ± 0,0114	0,53

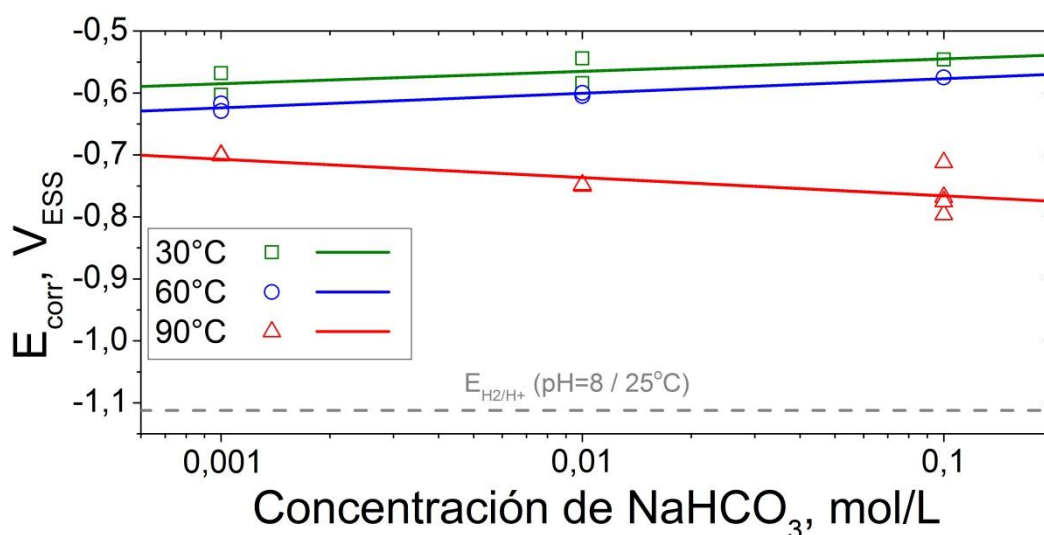


Figura 3.7 - Datos experimentales y ajustes de E_{corr} de cobre en función de la $[\text{HCO}_3^-]$ a 30, 60 y 90 °C.

Tabla 3.8 – Ecuación y parámetros de ajuste de E_{corr} del cobre en función de la temperatura para $[\text{HCO}_3^-]$ de 0,001 mol/L, 0,01 mol/L y 0,1 mol/L.

Ecuación:	$E_{\text{corr}} = A_6 + B_6 \cdot T$		
NaHCO_3 [mol/L]	A_6 [V _{ESS}]	B_6 [V/°C]	R^2
0,001	$-0,521 \pm 0,019$	$-0,0019 \pm 0,0003$	0,92
0,01	$-0,454 \pm 0,037$	$-0,0031 \pm 0,0006$	0,88
0,1	$-0,396 \pm 0,065$	$-0,0040 \pm 0,0008$	0,85

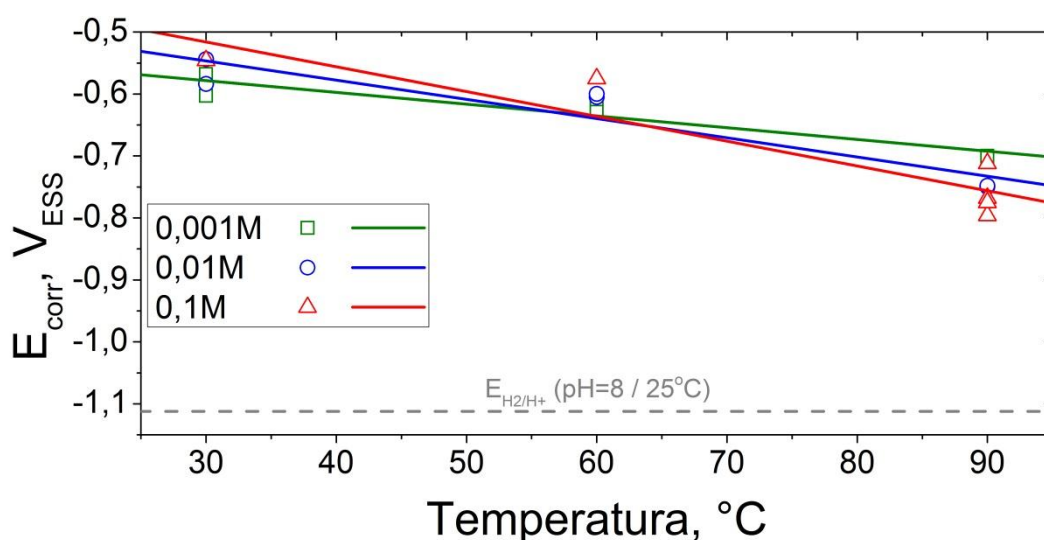


Figura 3.8 - Datos experimentales y ajustes de E_{corr} de cobre en función de la temperatura para $[\text{HCO}_3^-]$ de 0,001 mol/L, 0,01 mol/L y 0,1 mol/L.

E_{corr} disminuyó levemente con el incremento de $[\text{HCO}_3^-]$ para 90 °C y aumentó levemente para 30 y 60 °C (Figura 3.7). Los valores del E_{corr} estuvieron 0,3 – 0,6 V por encima del potencial del equilibrio H^+/H_2 a 25 °C. De acuerdo a los datos de la Tabla 3.7, se obtuvieron bajos coeficientes de correlación para 30 y 90 °C y un buen coeficiente para 60 °C; se encontraron pendientes negativas que variaron entre -20 y -

30 mV/dec. Los valores de pH para todas las concentraciones se encontraron entre 7,4 y 8,4. E_{corr} disminuyó con la temperatura para todas las $[\text{HCO}_3^-]$ ensayadas (Figura 3.8). Los parámetros de ajuste de la Tabla 3.8 muestran que se obtuvieron buenas correlaciones y se hallaron pendientes negativas variando entre -2 y -4 mV/°C.

Finalmente se ajustó una ecuación que vincula E_{corr} con la concentración del ion estudiado y la temperatura [2]. Se obtuvo una buena correlación. La ecuación con los parámetros de ajuste se muestran en la Tabla 3.9. Los resultados para cloruro (Cl^-), sulfato (SO_4^{2-}) y bicarbonato (HCO_3^-) se muestran en la Figura 3.9, la Figura 3.10 y la Figura 3.11, respectivamente.

Tabla 3.9 - Ecuación y parámetros de ajuste de E_{corr} de cobre en función de la temperatura y de la concentración del ion estudiado ([Ion]).

Ecuación:	$E_{\text{corr}} = (A_i + B_i \cdot T) \cdot \log [\text{Ion}] + C_i \cdot T + D_i$		
	i = 7 (Cl^-)	i = 8 (SO_4^{2-})	i = 9 (HCO_3^-)
A_i [V_{ESS}]	-0,050 ± 0,020	0,053 ± 0,025	0,062 ± 0,028
B_i [$V/^\circ\text{C}$]	-0,0003 ± 0,0019	-0,0006 ± 0,0004	-0,0010 ± 0,0004
C_i [$V/^\circ\text{C}$]	-0,0019 ± 0,0004	-0,0029 ± 0,0005	-0,0050 ± 0,0008
D_i [V_{ESS}]	-0,705 ± 0,026	-0,510 ± 0,032	-0,333 ± 0,064
R_i^2	0,87	0,76	0,86

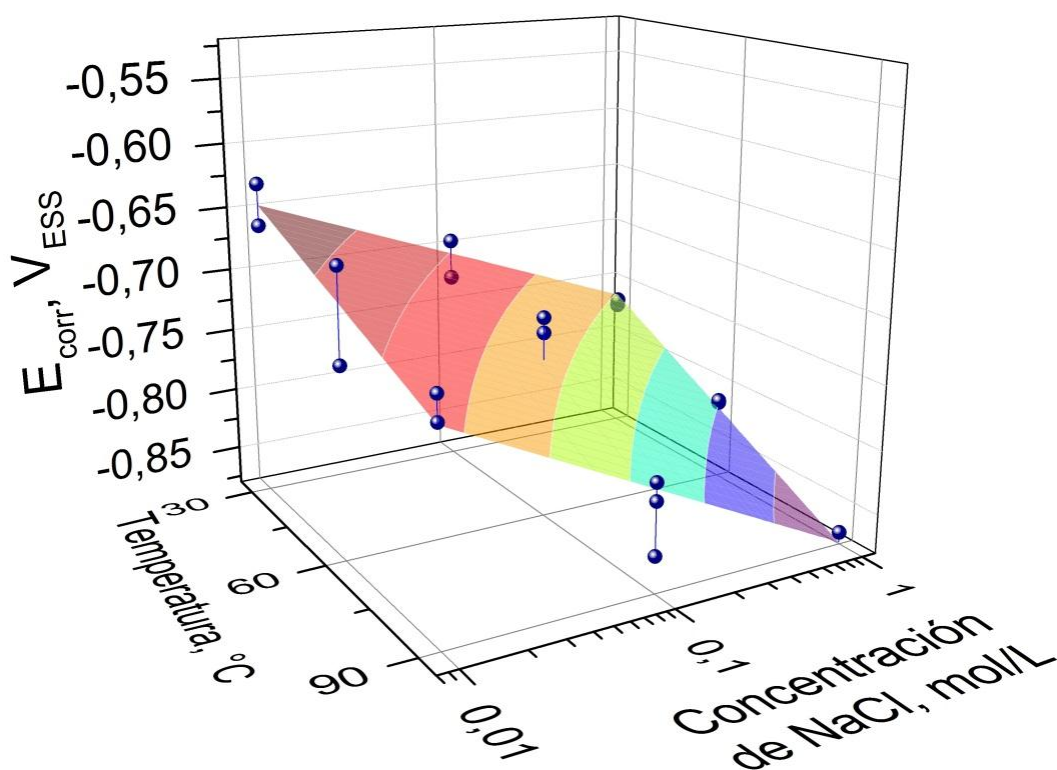


Figura 3.9 - Datos experimentales y ajuste de E_{corr} de cobre en función de la $[\text{Cl}^-]$ y de la temperatura.

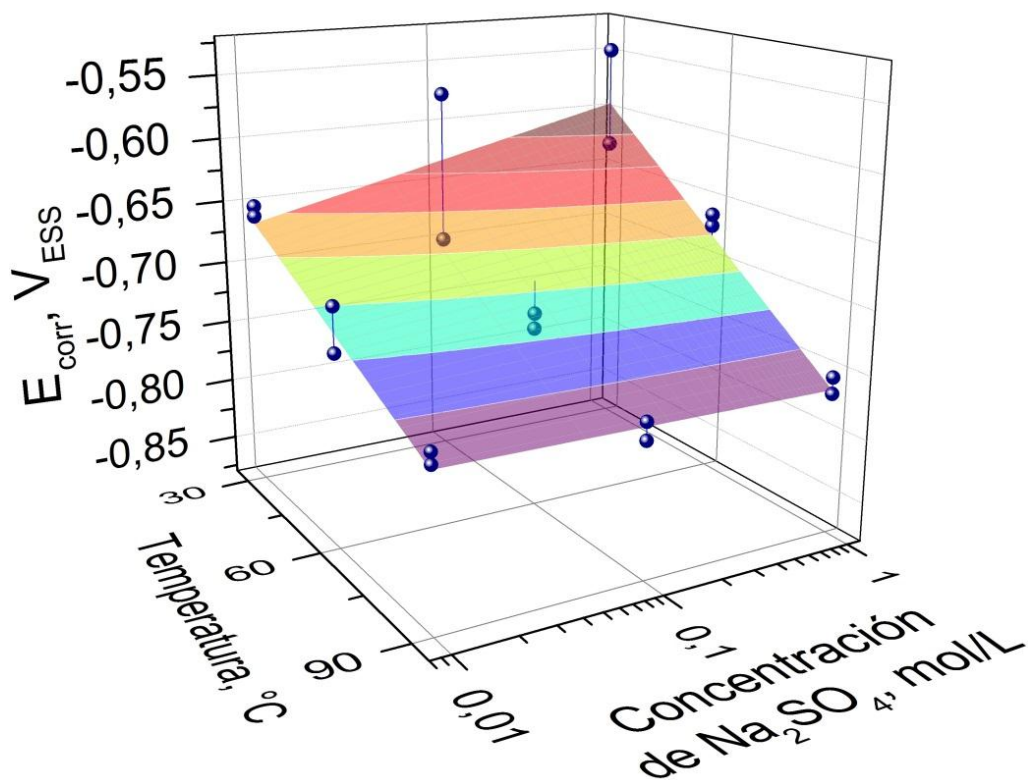


Figura 3.10 - Datos experimentales y ajuste de E_{corr} de cobre en función de la $[\text{SO}_4^{2-}]$ y de la temperatura.

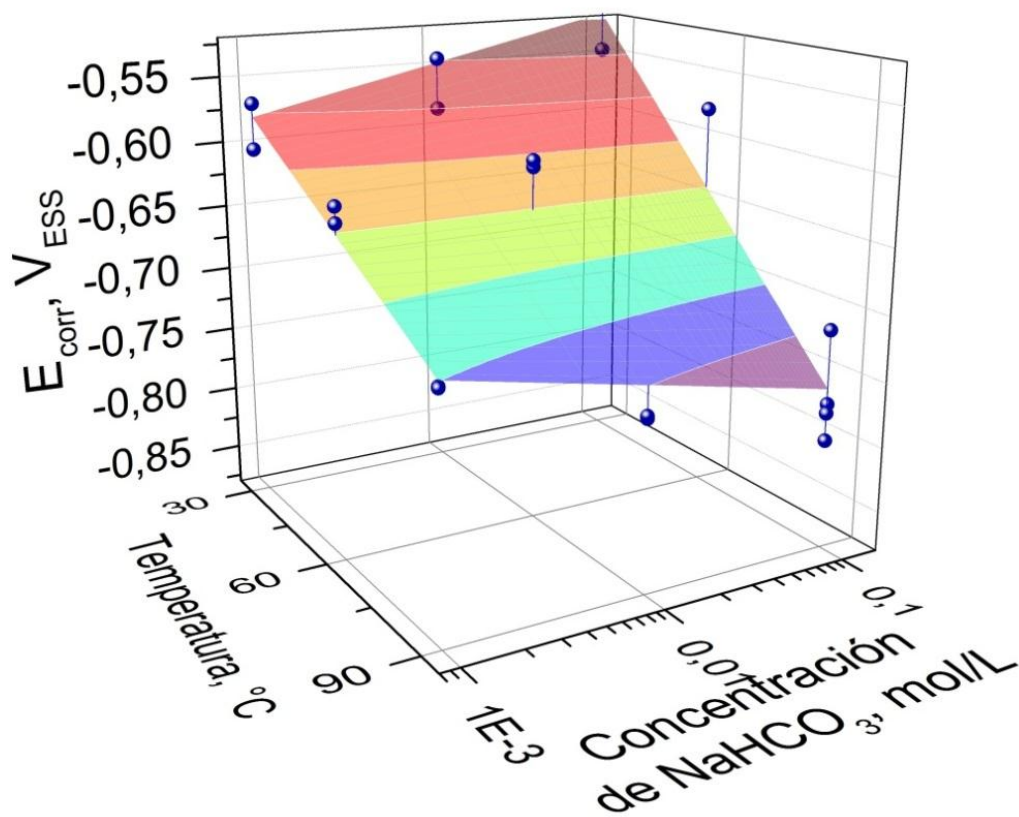


Figura 3.11 - Datos experimentales y ajuste de E_{corr} de cobre en función de la $[\text{HCO}_3^-]$ y de la temperatura.

En la Figura 3.9, la Figura 3.10 y la Figura 3.11 se observa que la influencia de la temperatura sobre E_{corr} es siempre significativa. En general, E_{corr} disminuyó al aumentar $[Cl^-]$ y T , y presentó una dependencia cambiante con $[SO_4^{2-}]$ y con $[HCO_3^-]$, de acuerdo a la temperatura considerada. La concentración del ion Cl^- fue la variable con un mayor efecto sobre E_{corr} . La influencia de SO_4^{2-} sobre E_{corr} fue más importante a menor temperatura y la del HCO_3^- fue muy leve a todas las temperaturas estudiadas. Los resultados de la Tabla 3.9 muestran un buen ajuste para los tres casos, que se puede observar en la superficie coloreada de las figuras.

3.2.1.2 Trazado de curvas de polarización

Las curvas de polarización representativas de cobre en soluciones de Cl^- se muestran agrupadas por concentración: 0,01 mol/L (Figura 3.12 y Figura 3.13), 0,1 mol/L (Figura 3.14) y 1 mol/L (Figura 3.15). En el Anexo se muestran todas las curvas de polarización trazadas para cada condición, con sus repeticiones, y se destaca una buena repetitividad de resultados. Las únicas condiciones que no presentaron buena repetitividad fueron las soluciones de cloruro a la concentración más baja, pero se diferenciaban principalmente en la segunda parte de la curva (dirección catódica) y no en la curva en dirección anódica trazada durante la primera parte del ensayo, como se observa y explica a continuación. Las figuras muestran una zona pasiva con densidades de corriente relativamente bajas y se identifica un potencial de ruptura de la pasividad (E_b) y un potencial de repasivación (E_r). E_b corresponde al potencial al que la corriente aumenta abruptamente. E_r corresponde al potencial al cual la curva trazada en dirección catódica cruza al barrido anódico, o al nuevo E'_{corr} en el caso que no haya intersección.

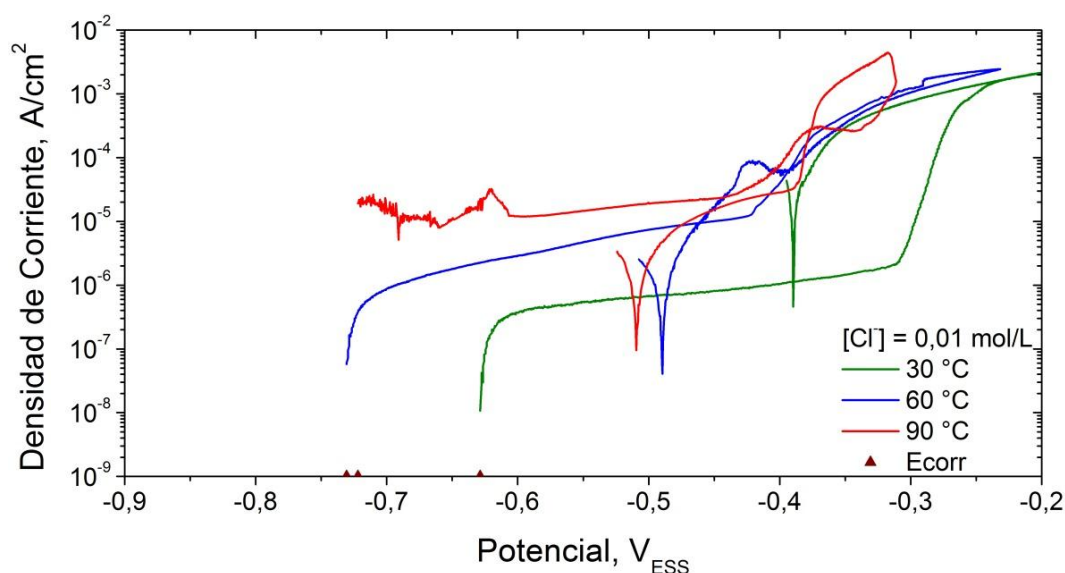


Figura 3.12 - Curvas de polarización de cobre en soluciones 0,01 mol/L de NaCl a diferentes temperaturas. Grupo de histéresis baja.

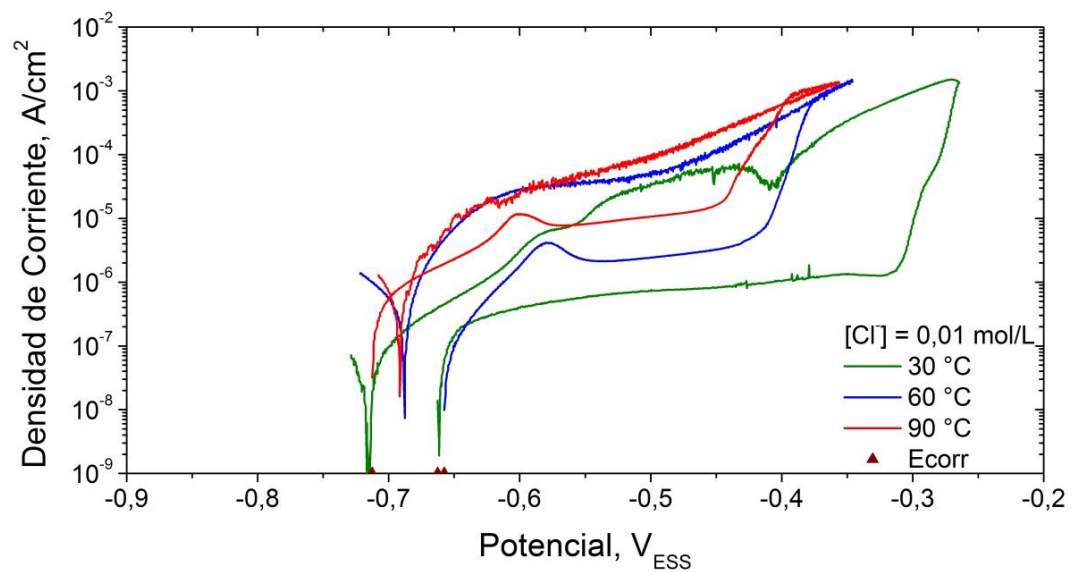


Figura 3.13 - Curvas de polarización de cobre en soluciones 0,01 mol/L de NaCl a diferentes temperaturas. Grupo de histéresis grande.

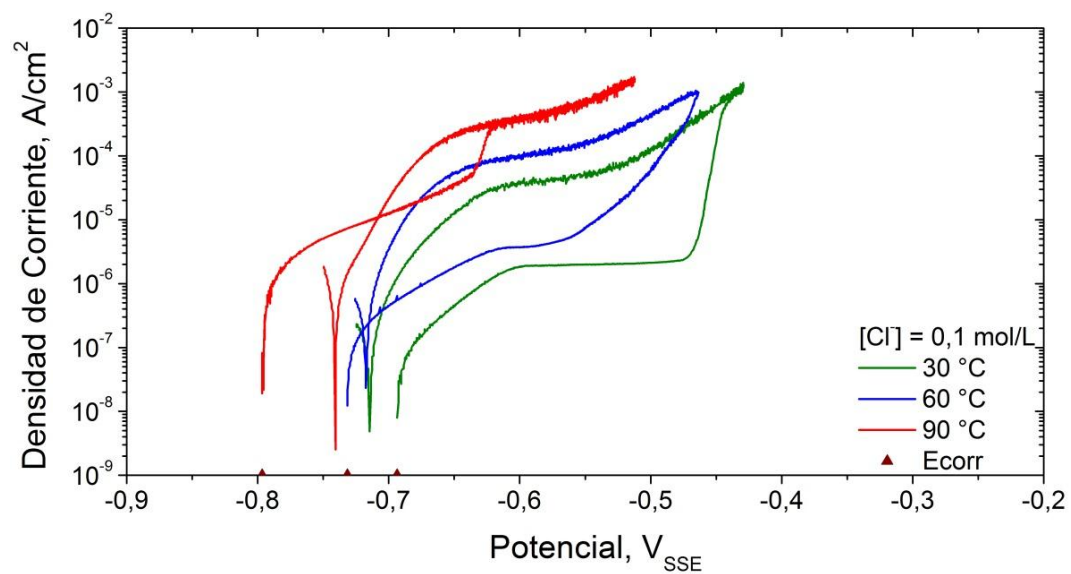


Figura 3.14 - Curvas de polarización de cobre en soluciones 0,1 mol/L de NaCl a diferentes temperaturas.

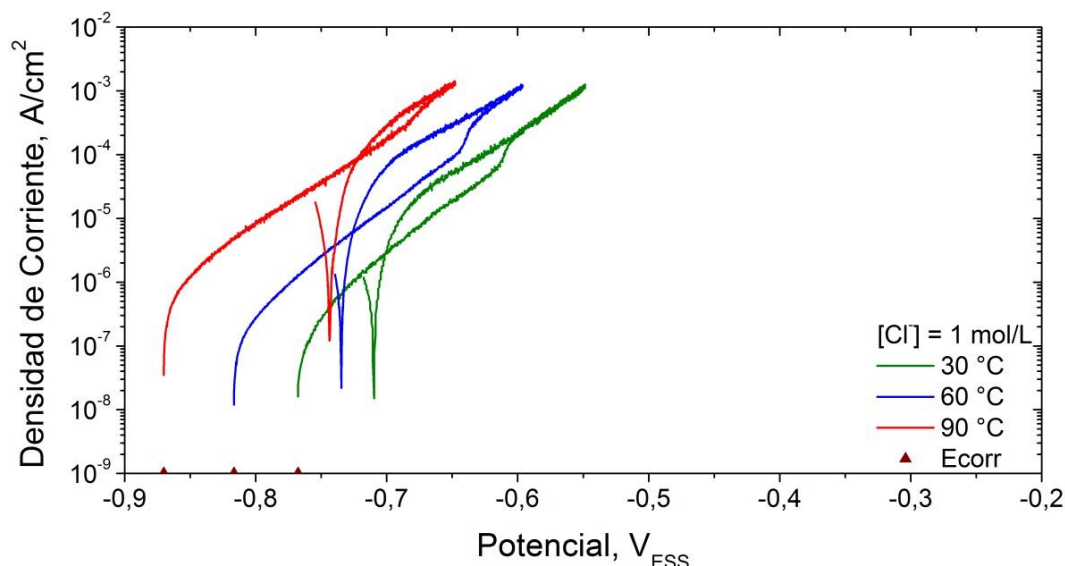


Figura 3.15 - Curvas de polarización de cobre en soluciones 1 mol/L de NaCl a diferentes temperaturas.

Para el caso de la menor $[Cl^-]$ (0,01mol/L), se encontraron comportamientos distintos. En la Figura 3.12 se observan las curvas con menor histéresis entre los barridos anódico y catódico (mayor E_r); mientras que en la Figura 3.13 se observan las curvas con mayor histéresis (menor E_r). Las diferencias entre ambos comportamientos son notables por lo que la búsqueda de una causa posible llevó a analizar la posibilidad de corrosión en rendijas entre la probeta y la resina epoxi utilizada para delimitar el área expuesta a la solución, para el grupo de mayor histéresis. Sin embargo, dichas observaciones realizadas en el microscopio electrónico de barrido, no brindaron información concluyente al respecto porque no se observó corrosión en rendijas en ningún caso. Si se las compara con las curvas a mayores concentraciones, se observa que las curvas de mayor histéresis tienen la misma apariencia que las otras mientras que las de histéresis chico son diferentes, por lo que se consideran mejores representaciones a las curvas de mayor histéresis. Para las tres $[Cl^-]$ estudiadas se encontró que con el aumento de la temperatura, las densidades de corriente se incrementaron significativamente y E_b disminuyó, poniendo de manifiesto el efecto nocivo de la temperatura.

En la Figura 3.13 se observa la aparición de un pico de corriente aproximadamente a -0,6 V_{ESS} (+0,04 V_{ENH}) y temperaturas de 60 y 90 °C. Al aumentar la $[Cl^-]$ (Figura 3.14) la intensidad de estos picos disminuyó, y desaparecieron por completo para la mayor $[Cl^-]$ estudiada (Figura 3.15). Para determinar el posible origen de estos picos de corriente en las curvas de polarización, se debe analizar el diagrama de Pourbaix correspondiente al sistema bajo estudio. Se muestran los diagramas de Pourbaix de los sistemas Cu- Cl^- -H₂O (Figura 3.16) y Cu-H₂O (Figura 3.17), respectivamente [3]. Se observa que la diferencia entre ambos diagramas es mínima en la región de interés.

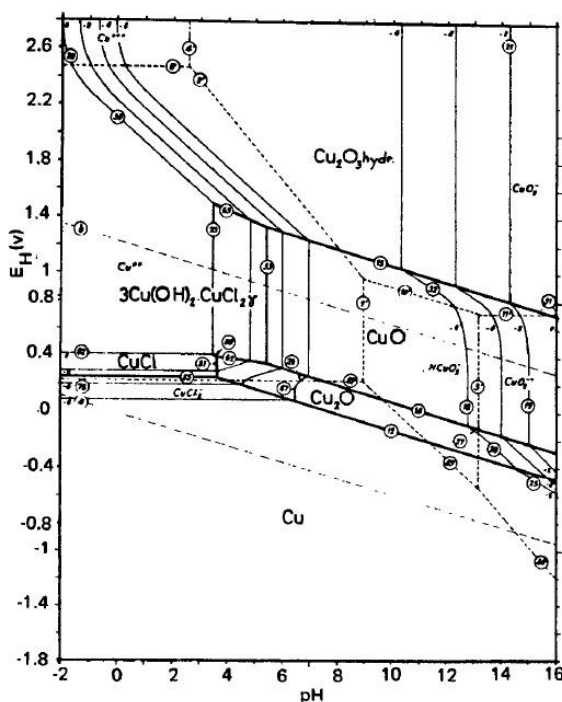


Figura 3.16 - Diagrama Potencial-pH del sistema Cu-Cl⁻-H₂O con 335 ppm de Cl⁻. Extraído de [3].

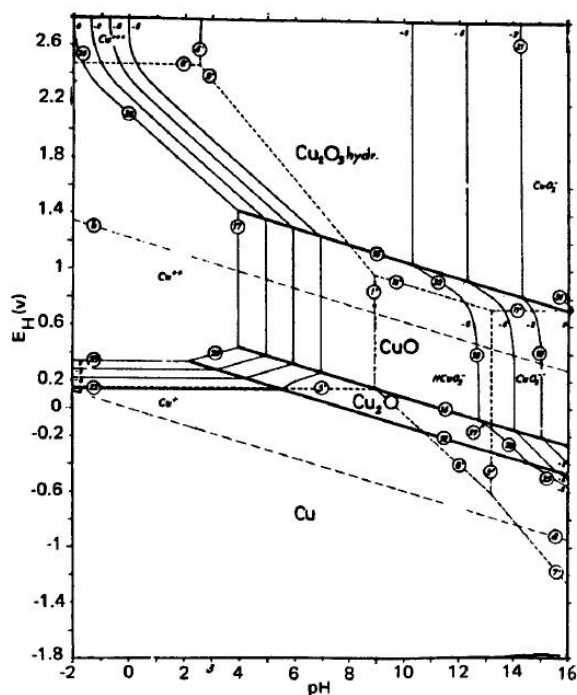


Figura 3.17 - Diagrama Potencial-pH de cobre en agua a 25 °C. Extraído de [3].

En particular, el diagrama de la Figura 3.16 corresponde al sistema Cu-Cl⁻-H₂O con 335 ppm de Cl⁻ (aproximadamente 0,01 mol/L). Si tenemos en cuenta que para las soluciones a 60 Y 90 °C se midieron valores de pH de 5,79 y 6,05, respectivamente, podemos concluir que el pico de corriente al potencial de -0,6 V_{ESS} puede ser atribuido a la transición de Cu a Cu₂O que se observa en el diagrama de Pourbaix de la Figura 3.16 para un pH de 6. En una serie de diagramas de Pourbaix que consideran las especies cobre y cloruro a diferentes concentraciones y temperaturas, se observa que a -0,6 V_{ESS} (+0,04 V_{ENH}) y pH ≈ 6, para distintas temperaturas en el rango de entre 25 y 100 °C, la especie intermediaria CuCl₂⁻ es la más estable, y en algunas pocas excepciones, lo es la especie CuCl₃²⁻. Se muestra a modo de ejemplo un diagrama que considera cobre, cloro y agua a 80 °C y [Cu(aq)] = 10⁻⁶ molal y [Cl(aq)] = 0,2 molal [4] (Figura 3.18). Esto se explica porque el catión Cu⁺ que se forma en la oxidación del cobre reacciona con el Cl⁻ disuelto, formando un film soluble de CuCl en la superficie, el cual es inestable y enseguida reacciona nuevamente con el cloruro para formar CuCl₂⁻, y puede continuar reaccionando de la misma manera. También se debe tener en cuenta que el pH de las soluciones fue medido antes de los ensayos y a temperatura ambiente y podría variar tanto por las diferentes temperaturas alcanzadas (30, 60 y 90 °C) como por los cambios químicos producidos durante el desarrollo del ensayo.

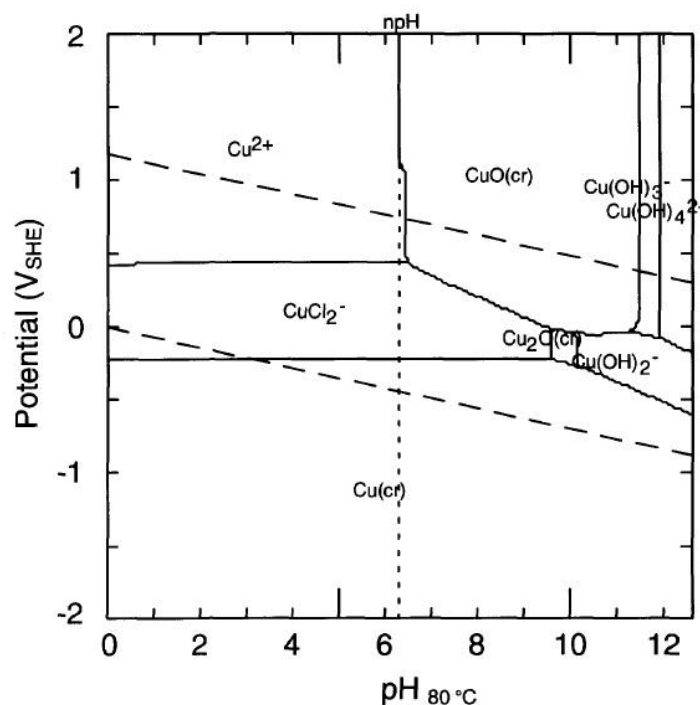


Figura 3.18 - Diagrama de Pourbaix considerando cobre, cloro y agua a 80 °C y $[\text{Cu(aq)}] = 10^{-6}$ molal y $[\text{Cl(aq)}] = 0,2$ molal [4].

La Figura 3.19, la Figura 3.20 y la Figura 3.21 presentan las curvas de polarización representativas de cobre en soluciones de Cl^- a 30 °C, 60 °C y 90 °C, respectivamente. En este caso, se muestran las mismas curvas analizadas anteriormente pero agrupadas por temperatura para analizar el efecto de la $[\text{Cl}^-]$ a cada temperatura. Para cada temperatura, la extensión de la zona pasiva disminuyó con el incremento de la $[\text{Cl}^-]$. La densidad de corriente anódica se incrementó con la $[\text{Cl}^-]$. Se observa una disminución de E_b con el aumento de la $[\text{Cl}^-]$ en los tres gráficos. En general, E'_{corr} , obtenido al finalizar el ensayo de polarización, fue menor o similar que el E_{corr} inicial.

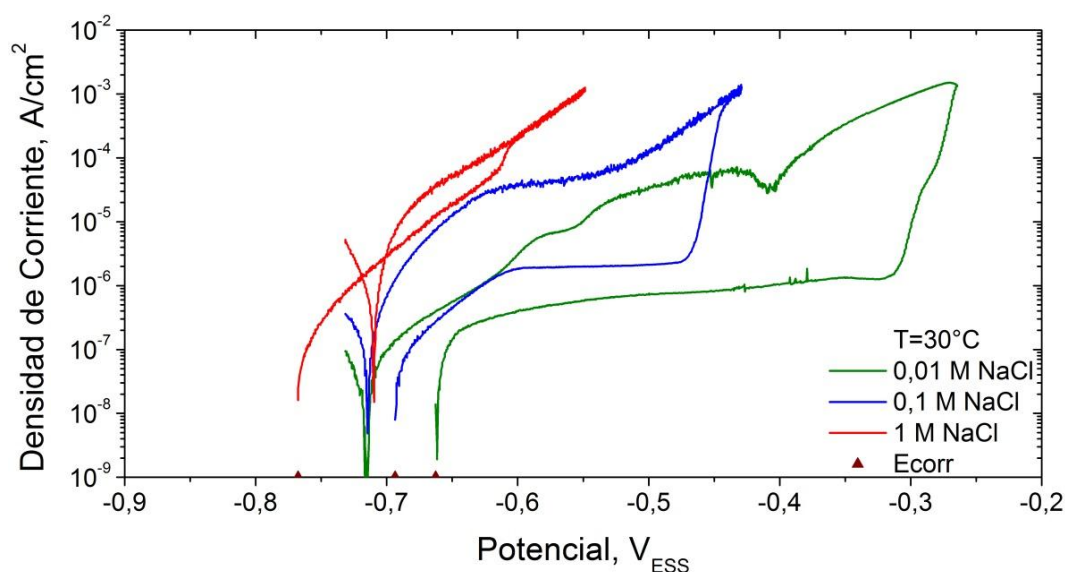


Figura 3.19 - Curvas de polarización de cobre a 30 °C en soluciones 0,01 mol/L, 0,1 mol/L y 1 mol/L de NaCl.

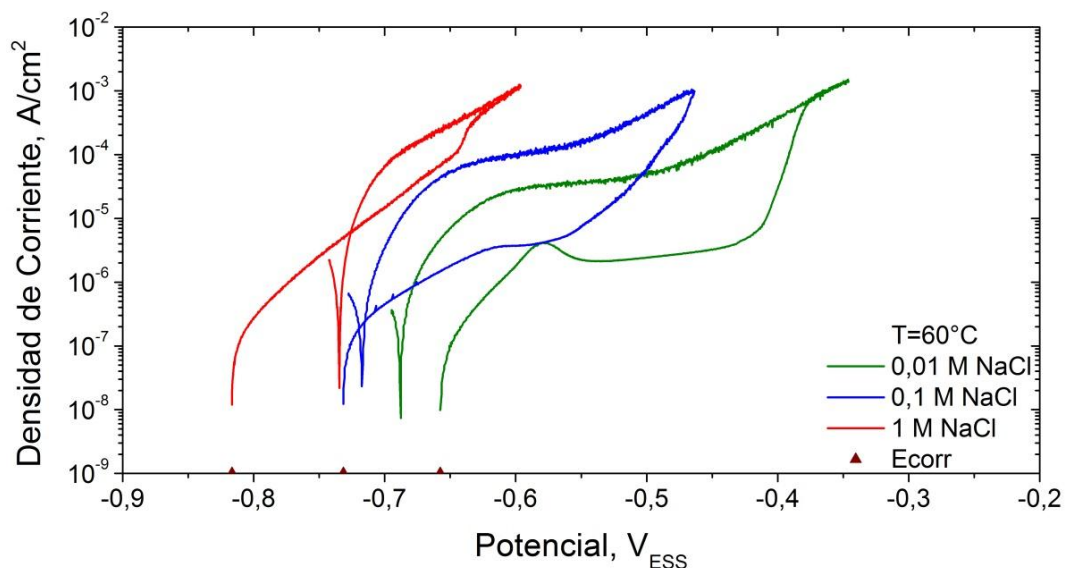


Figura 3.20 - Curvas de polarización de cobre a 60 °C en soluciones 0,01 mol/L, 0,1 mol/L y 1 mol/L de NaCl.

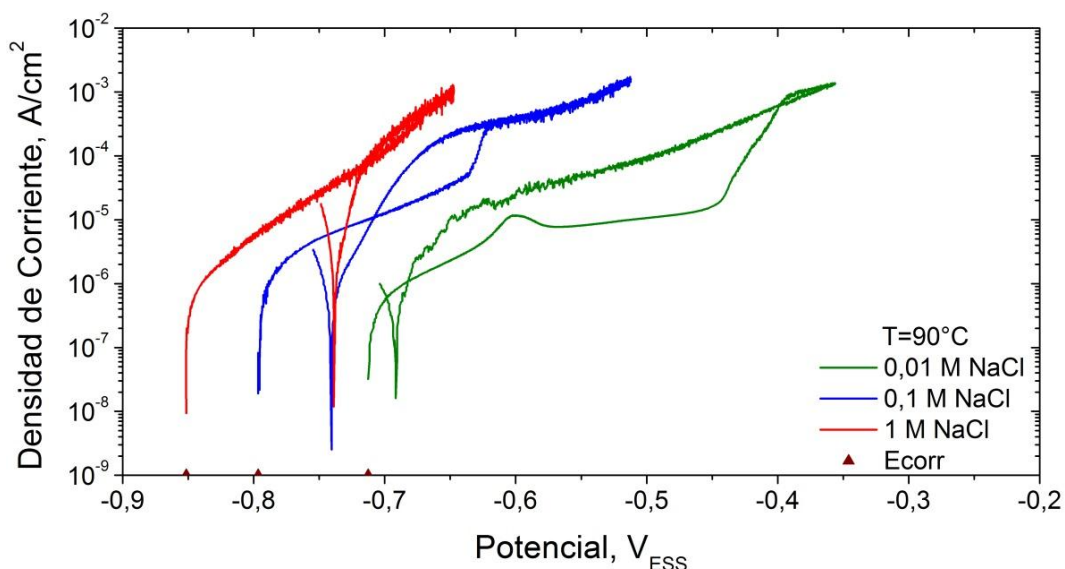


Figura 3.21 - Curvas de polarización de cobre a 90 °C en soluciones 0,01 mol/L, 0,1 mol/L y 1 mol/L de NaCl.

La Tabla 3.10 muestra algunas de las imágenes del MEB de las probetas después de las curvas de polarización en soluciones de NaCl. En todos los casos se observó un ataque distribuido a lo largo de las líneas de pulido. Para una dada $[Cl^-]$ el ataque corrosivo aumentó con la temperatura y las marcas de pulido casi desaparecieron a alta temperatura. A una dada temperatura, el ataque también aumentó con la $[Cl^-]$. El tipo de ataque observado no presentó picaduras profundas sino un ataque extendido y superficial, indicando que no se observa corrosión localizada agresiva. Todas las imágenes muestran un aspecto similar, exceptuando las de 60 y 90 °C con $[Cl^-] = 0,1$ mol/L, que muestra un producto de corrosión con forma de bolitas blancas; sin embargo, esto no estuvo relacionado con la forma de la curva de polarización. Las únicas curvas de polarización de cobre en cloruro que se diferenciaron y mostraron picos fueron las realizadas a 60 y 90 °C, con $[Cl^-] = 0,01$ mol/L, pero a 60 °C el aspecto

de las probetas no fue muy diferente que el de las demás. A 90 °C y 0,01 mol/L, sin embargo, se observó un ataque característico que se denomina *etch pitting*, como se observa en la Tabla 3.11, que muestra otras zonas de la probeta a diferentes aumentos [5].

La morfología del ataque del cobre en soluciones de cloruro es similar a la observada en ensayos de electrodo rotatorio [6]. Las imágenes de las probetas de electrodo rotatorio se diferencian porque la solución se encuentra agitada durante el ensayo y el producto de corrosión se desprende de la superficie más fácilmente, pero el ataque superficial es poco profundo y distribuido sobre las líneas de pulido, de la misma manera que se observa en el presente trabajo.

Por otra parte, observaciones de los duplicados de los ensayos a $[\text{Cl}^-] = 0,1 \text{ mol/L}$, a las tres temperaturas, mostraron una superficie diferente a la observada en la Tabla 3.10 (Tabla 3.12). Sin embargo, la curva de polarización fue muy repetitiva y no se pueden atribuir las diferencias observadas en las superficies a un comportamiento electroquímico diferente (Anexo). El microanálisis por EDS de los productos de corrosión de las probetas ensayadas en soluciones de Cl^- mostró la presencia de Cl en concentraciones de hasta 43 % at., y el resto de Cu.

Tabla 3.10 - Micrografías obtenidas de las probetas de cobre después de los ensayos de polarización en soluciones de NaCl

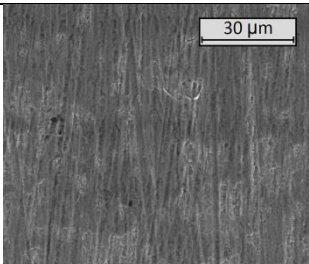
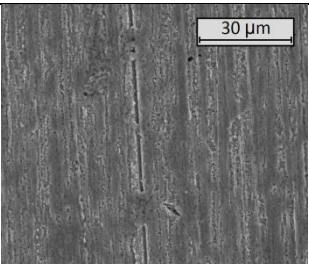
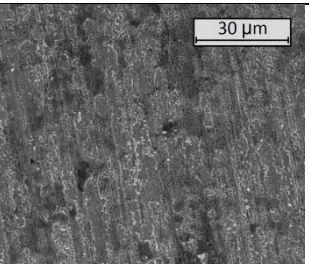
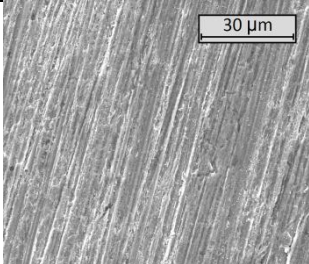
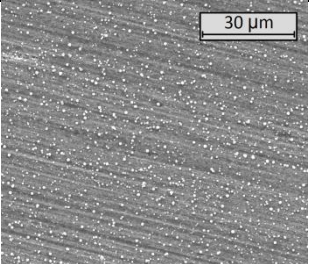
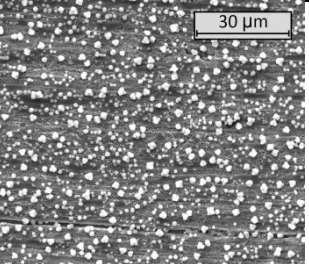
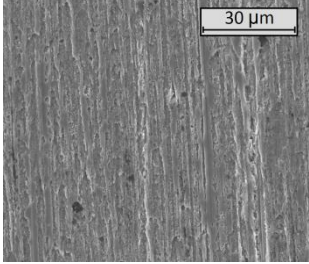
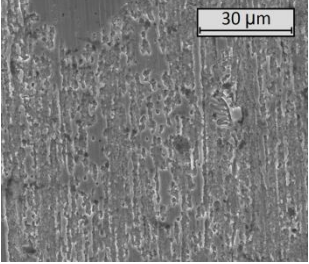
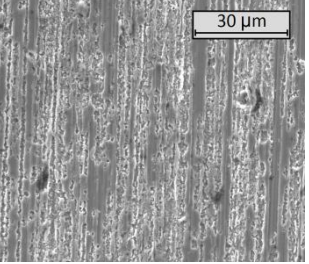
	30 °C	60 °C	90 °C
0,01 M			
0,1 M			
1 M			

Tabla 3.11 - Micrografías obtenidas de las probetas de cobre después de los ensayos de polarización en NaCl 0,01 mol/L y a 90 °C.

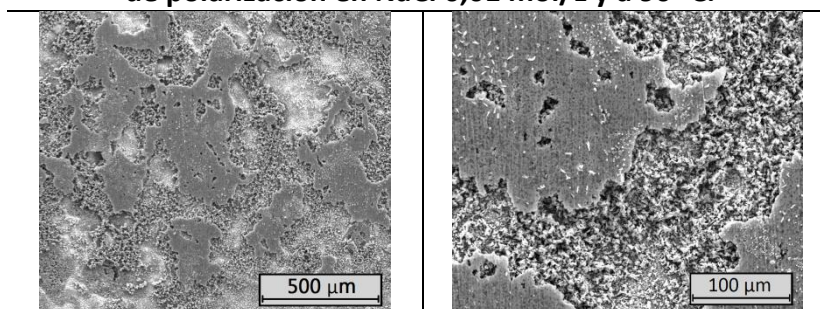
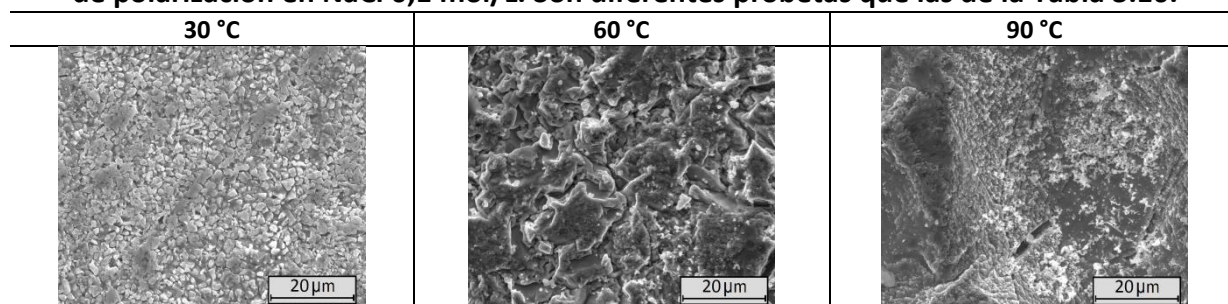


Tabla 3.12 - Micrografías obtenidas de las probetas de cobre después de los ensayos de polarización en NaCl 0,1 mol/L. Son diferentes probetas que las de la Tabla 3.10.



La Figura 3.22, la Figura 3.23 y la Figura 3.24 muestran curvas de polarización representativas de cobre en soluciones 0,01 mol/L, 0,1 mol/L y 1 mol/L de Na_2SO_4 , respectivamente. En el Anexo se muestran todas las curvas de polarización trazadas para cada condición, sin agrupar y con sus repeticiones, y se destaca una buena repetitividad de resultados. Fue posible identificar los mismos parámetros que en las curvas obtenidas en soluciones de NaCl. La densidad de corriente se incrementó significativamente con el aumento de la temperatura. La extensión de la zona pasiva también aumentó a mayores temperaturas debido a la disminución de E_{corr} y, en algunos casos, al incremento de E_b .

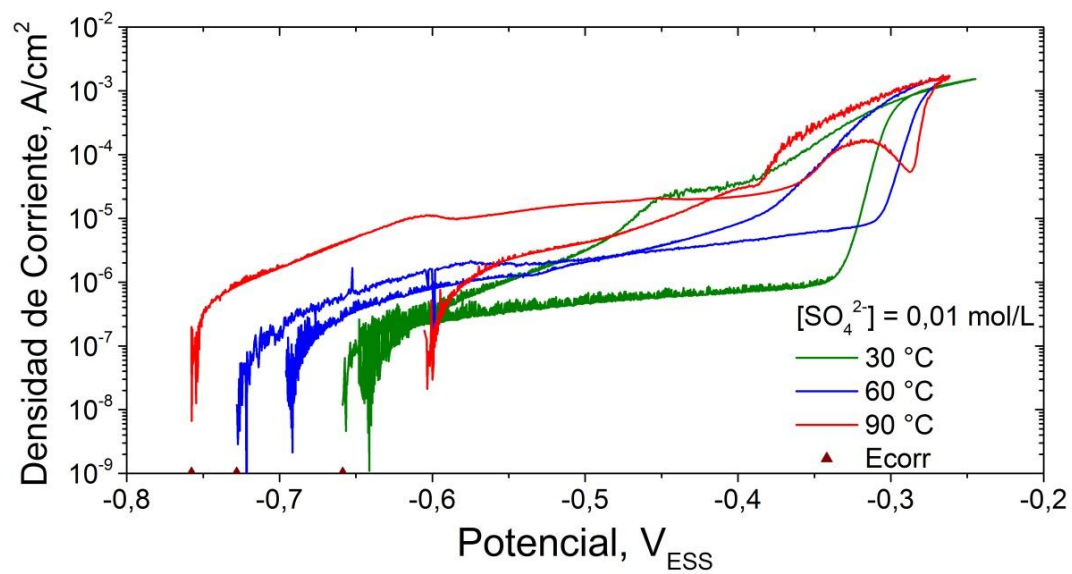


Figura 3.22 - Curvas de polarización de cobre en soluciones 0,01 mol/L de Na₂SO₄ a diferentes temperaturas.

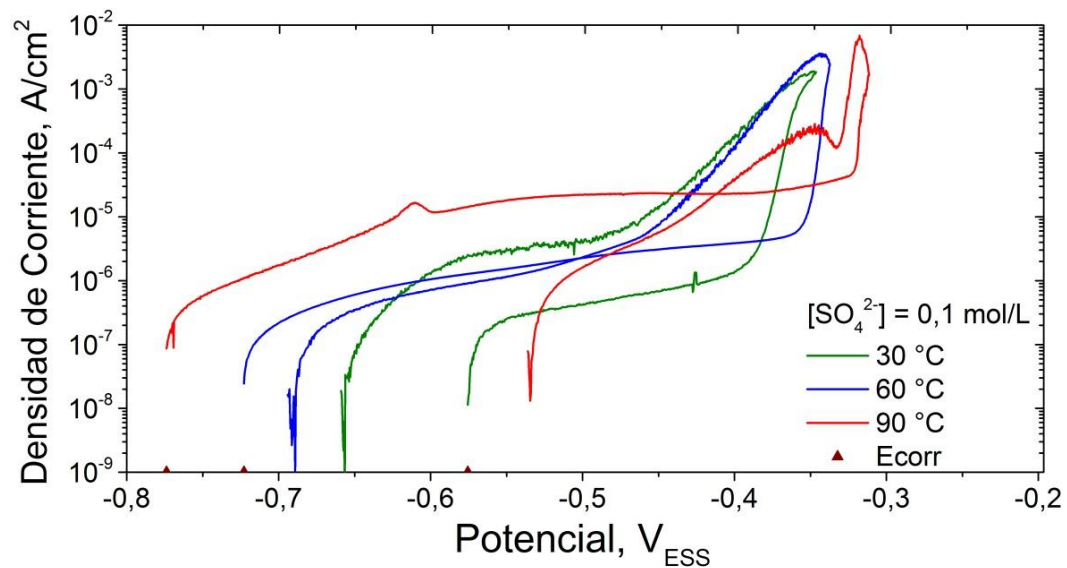


Figura 3.23 - Curvas de polarización de cobre en soluciones 0,1 mol/L de Na₂SO₄ a diferentes temperaturas.

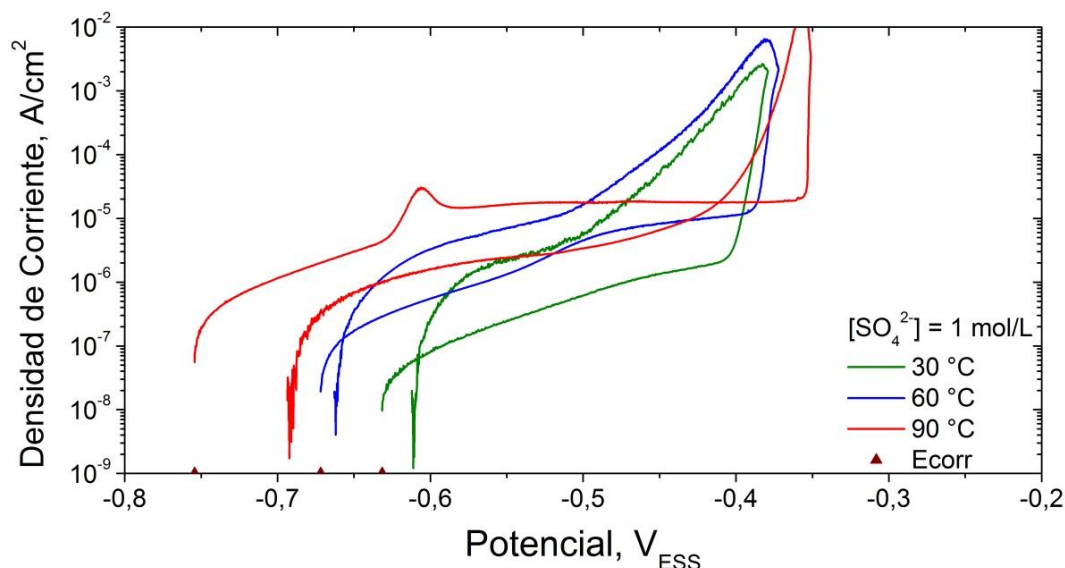


Figura 3.24 - Curvas de polarización de cobre en soluciones 1 mol/L de Na_2SO_4 a diferentes temperaturas.

La Figura 3.25, la Figura 3.26 y la Figura 3.27 muestran curvas de polarización representativas de cobre en soluciones de Na_2SO_4 a 30 °C, 60 °C y 90 °C, respectivamente. Se presentan las mismas curvas analizadas anteriormente pero agrupadas por temperatura para analizar el efecto de la $[\text{SO}_4^{2-}]$. Para cada temperatura, la densidad de corriente anódica se mantuvo invariable al cambiar la $[\text{SO}_4^{2-}]$. Se observó la aparición de un pequeño pico a -0,6 V_{ESS} (+0,04 V_{ENH}) en las curvas trazadas a 90 °C, cuya magnitud se incrementó con la $[\text{SO}_4^{2-}]$. A partir del diagrama potencial-pH de cobre en agua a 25 °C (Figura 3.17), se determinó, como ocurrió en las curvas de Cl^- , que para los pH de estas soluciones (entre 5,64 y 5,70), este pico podría ser atribuido a la formación de Cu_2O [3]. Sin embargo, se debe tener en cuenta que ese diagrama no tiene todas las especies presentes en el caso de estudio y que el pH fue medido antes de los ensayos y a temperatura ambiente y podría variar tanto por las diferentes temperaturas alcanzadas como por los cambios químicos producidos durante el ensayo. Se observa una disminución de E_b con el aumento de la $[\text{SO}_4^{2-}]$ en los tres gráficos.

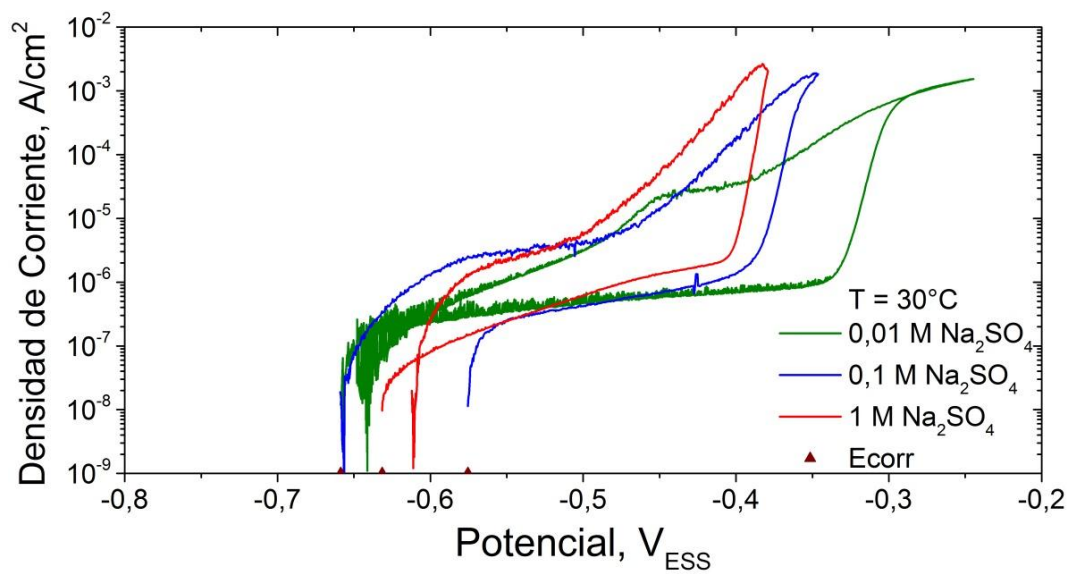


Figura 3.25 - Curvas de polarización de cobre a 30 °C en soluciones 0,01 mol/L, 0,1 mol/L y 1 mol/L de Na₂SO₄.

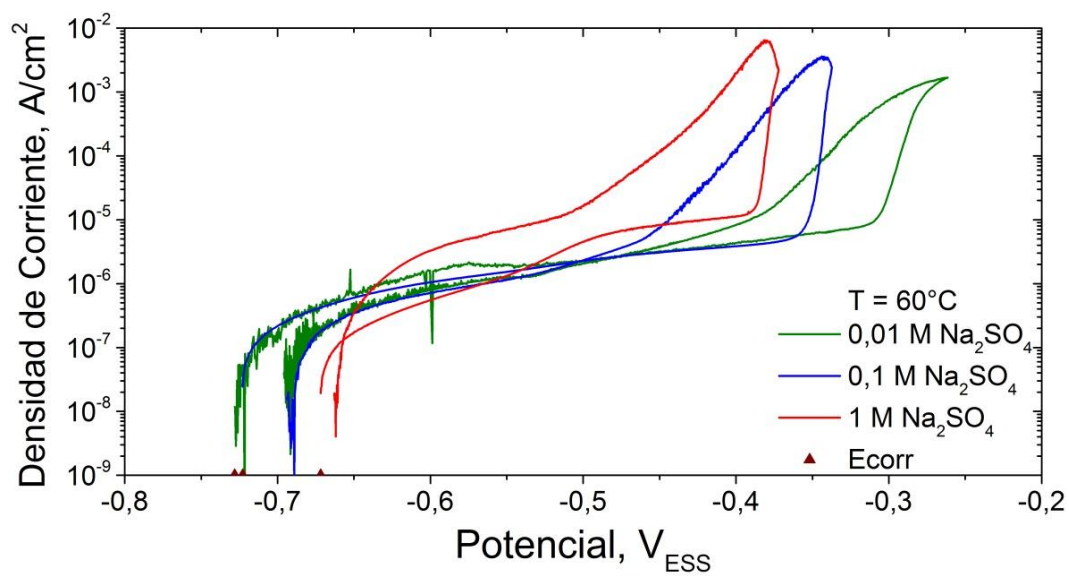


Figura 3.26 - Curvas de polarización de cobre a 60 °C en soluciones 0,01 mol/L, 0,1 mol/L y 1 mol/L de Na₂SO₄.

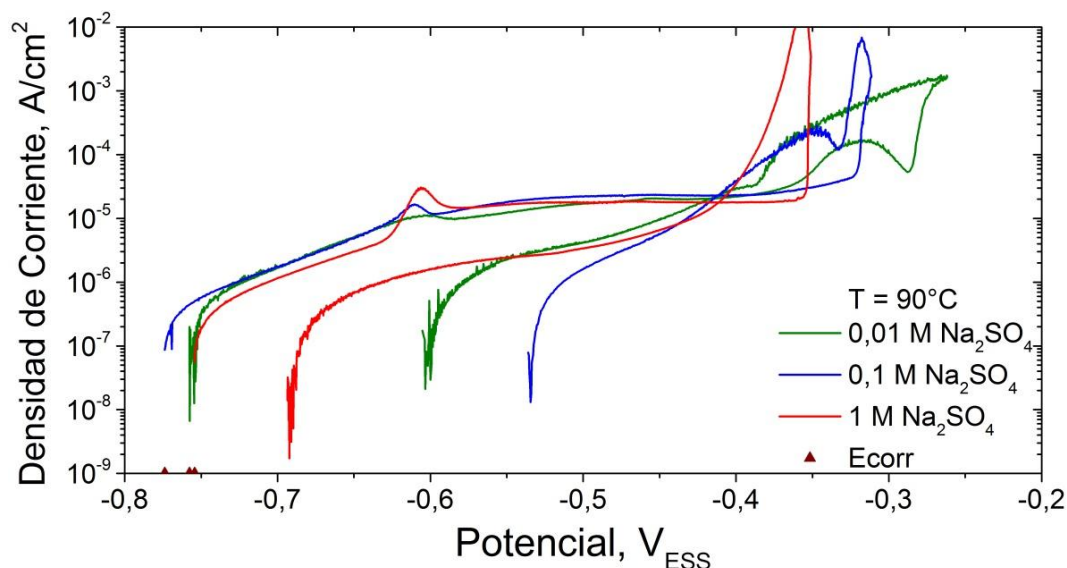
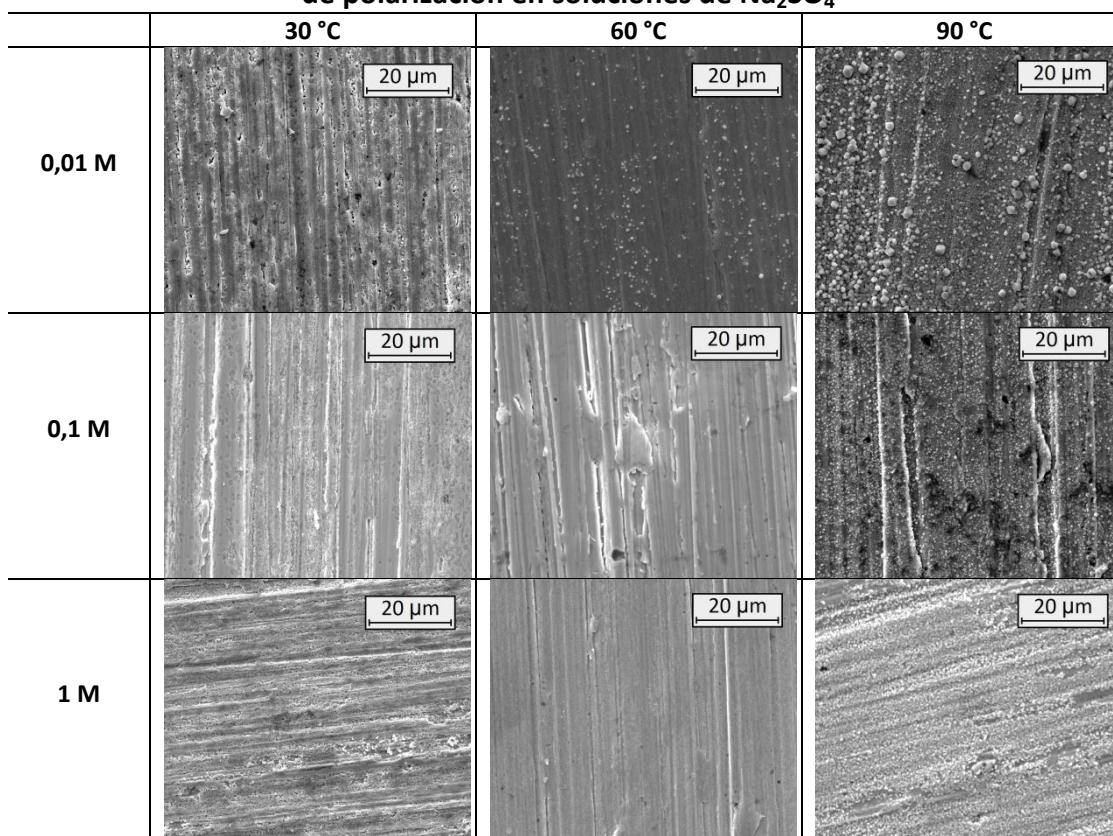


Figura 3.27 - Curvas de polarización de cobre a 90 °C en soluciones 0,01 mol/L, 0,1 mol/L y 1 mol/L de Na_2SO_4 .

La Tabla 3.13 muestra algunas de las imágenes MEB de las probetas después de las curvas de polarización en soluciones de Na_2SO_4 . El ataque corrosivo aumentó al disminuir la $[\text{SO}_4^{2-}]$, mostrando un tipo de ataque distribuido a lo largo de las marcas de pulido. En una probeta ensayada a 60 °C, y en todos los ensayos a 90 °C, se observó la deposición de productos de corrosión de forma esférica que aumentó en tamaño con la temperatura. Esto puede relacionarse con el pico de corriente que aparece en las curvas a 90 °C, que se atribuyó a la formación de Cu_2O . En general, no se observó un típico aspecto de picado, sino más bien algunas picaduras muy superficiales y extendidas, a la temperatura más baja.

Los resultados del microanálisis por EDS en los ensayos en soluciones simples de bicarbonato mostraron que la superficie se componía de cobre con pequeñas fracciones de oxígeno de entre 0 y 25 % at.

Tabla 3.13 - Micrografías obtenidas de las probetas de cobre después de los ensayos de polarización en soluciones de Na₂SO₄



La Figura 3.28, la Figura 3.29 y la Figura 3.30 muestran curvas de polarización representativas de cobre en soluciones 0,001 mol/L, 0,01 mol/L y 0,1 mol/L de NaHCO₃, respectivamente. En el Anexo se muestran todas las curvas de polarización trazadas para cada condición, sin agrupar y con sus repeticiones, y se destaca una buena repetitividad de resultados. A bajas [HCO₃⁻] (0,001 mol/L), la densidad de corriente aumentó rápidamente una vez superado E_{corr} , no observándose una zona pasiva. En estas condiciones, hubo un marcado efecto de la caída óhmica de potencial debido a la baja conductividad de las soluciones. Los potenciales aplicados en la región de densidades de corriente elevadas ($> 2 \cdot 10^{-4}$ A/cm²) fueron, en verdad, menores a los que se registran en la Figura 3.28. Al aumentar la [HCO₃⁻] (0,01 y 0,1 mol/L), se observaron varios picos de corriente a diferente potencial dependiendo de la temperatura de trabajo. Para la máxima [HCO₃⁻] estudiada (0,1 mol/L) dichos picos se observaron a potenciales comprendidos entre -0,5 y 0 V_{ESS}, aproximadamente. No fue posible identificar un potencial de E_b ni un E_r en este tipo de curvas. En general, las densidades de corriente aumentaron con la temperatura. Sin embargo, para la menor [HCO₃⁻] estudiada (0,001 mol/L) se observó que la temperatura tuvo un efecto menos significativo sobre las curvas de polarización.

La Figura 3.31, la Figura 3.32 y la Figura 3.33 muestran curvas de polarización representativas de cobre en soluciones de NaHCO₃ a 30 °C, 60 °C y 90 °C, respectivamente. Se presentan las mismas curvas analizadas anteriormente pero agrupadas por temperatura para analizar el efecto de la [HCO₃⁻]. En estas figuras, es

más evidente la aparición de picos anódicos con el aumento de la $[\text{HCO}_3^-]$ para cada temperatura estudiada.

La identificación de los picos anódicos en las soluciones de HCO_3^- es difícil porque se observó mucha inestabilidad en la densidad de corriente. Sin embargo, se pueden destacar los picos en soluciones 0,1 mol/L de HCO_3^- comprendidos entre -0,5 y 0 V_{ESS} (+0,14 y +0,64 V_{ENH}), los cuales pueden atribuirse a la formación de CuO según el diagrama potencial-pH de cobre en agua a 25 °C (Figura 3.17), para el pH de estas soluciones (entre 7,4 y 8,4). Se debe aclarar que el diagrama referenciado no tiene todas las especies presentes en el caso de estudio y que el pH fue medido a temperatura ambiente y antes de los ensayos, y podría ser diferente tanto por las temperaturas alcanzadas como por los cambios químicos producidos durante el ensayo. El corrimiento del pico anódico hacia menores potenciales al aumentar la temperatura es esperable para una reacción anódica de formación de óxido [3].

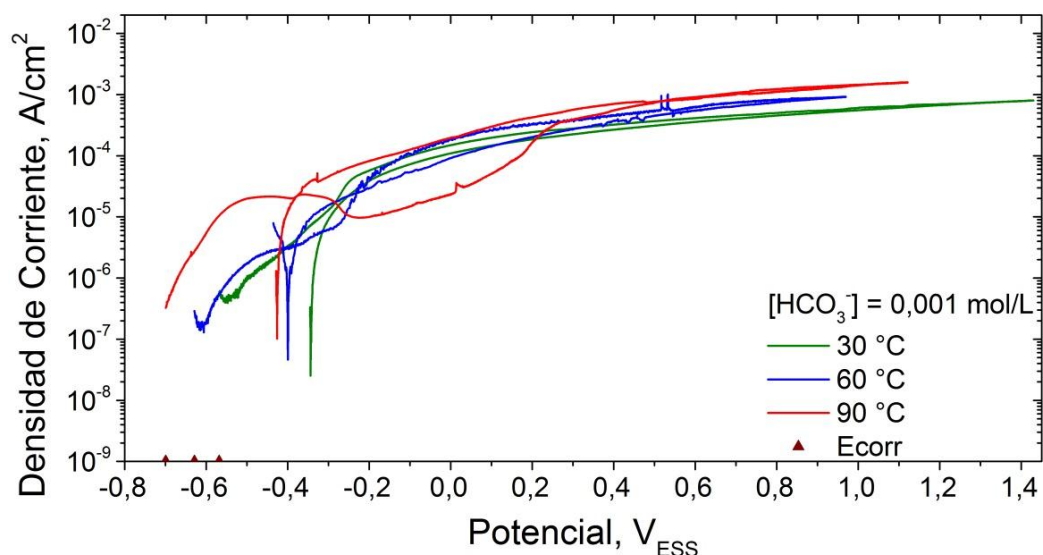


Figura 3.28 - Curvas de polarización de cobre en soluciones 0,001 mol/L de NaHCO_3 a diferentes temperaturas.

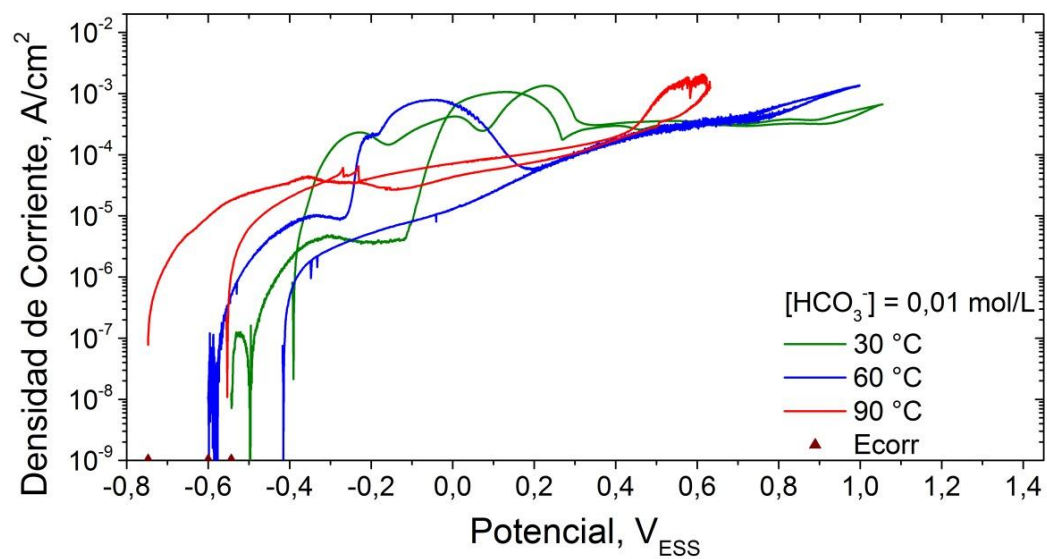


Figura 3.29 - Curvas de polarización de cobre en soluciones 0,01 mol/L de NaHCO₃ a diferentes temperaturas.

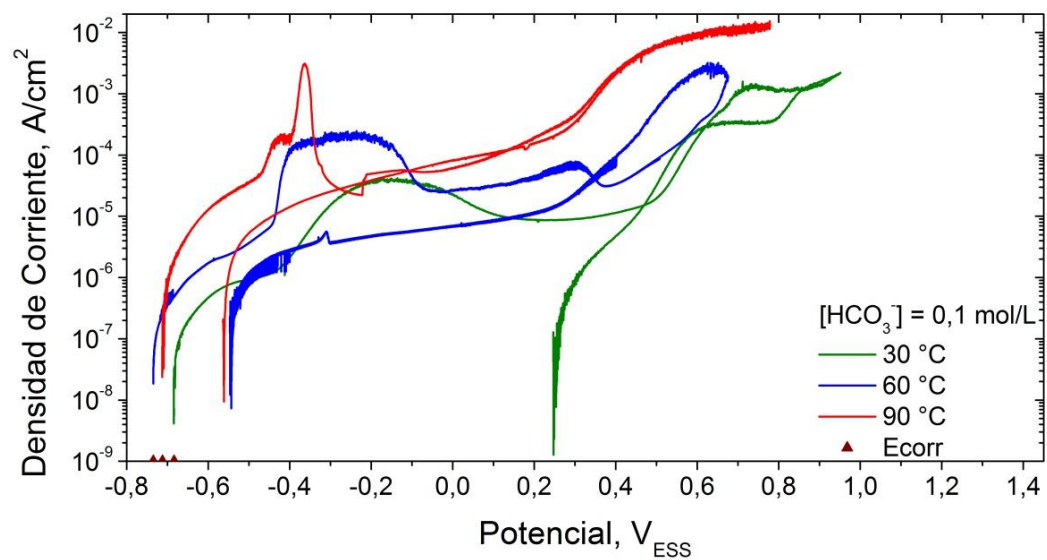


Figura 3.30 - Curvas de polarización de cobre en soluciones 0,1 mol/L de NaHCO₃ a diferentes temperaturas.

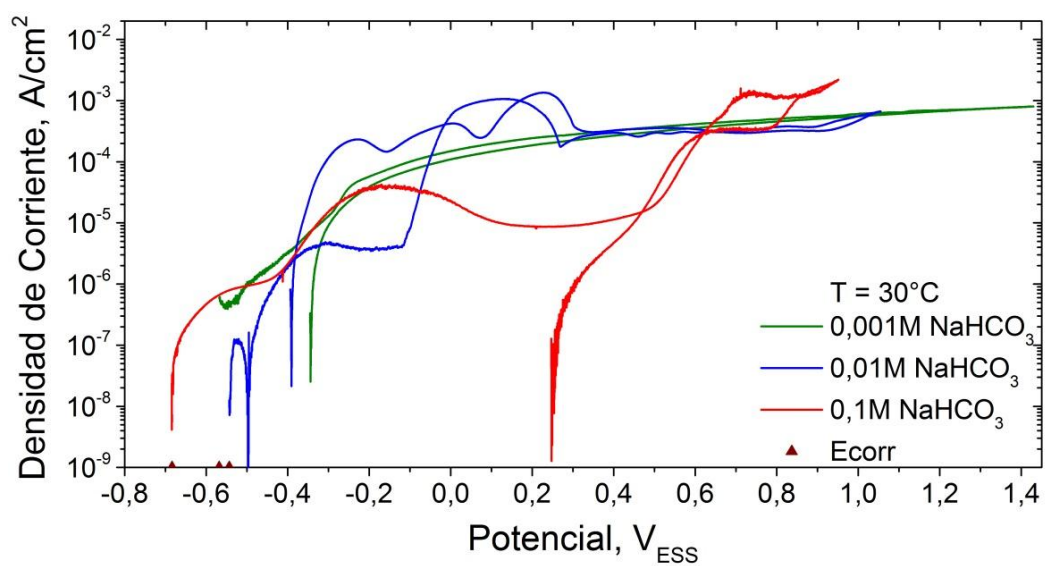


Figura 3.31 - Curvas de polarización de cobre a 30 °C en soluciones 0,001 mol/L, 0,01 mol/L y 0,1 mol/L de NaHCO_3 .

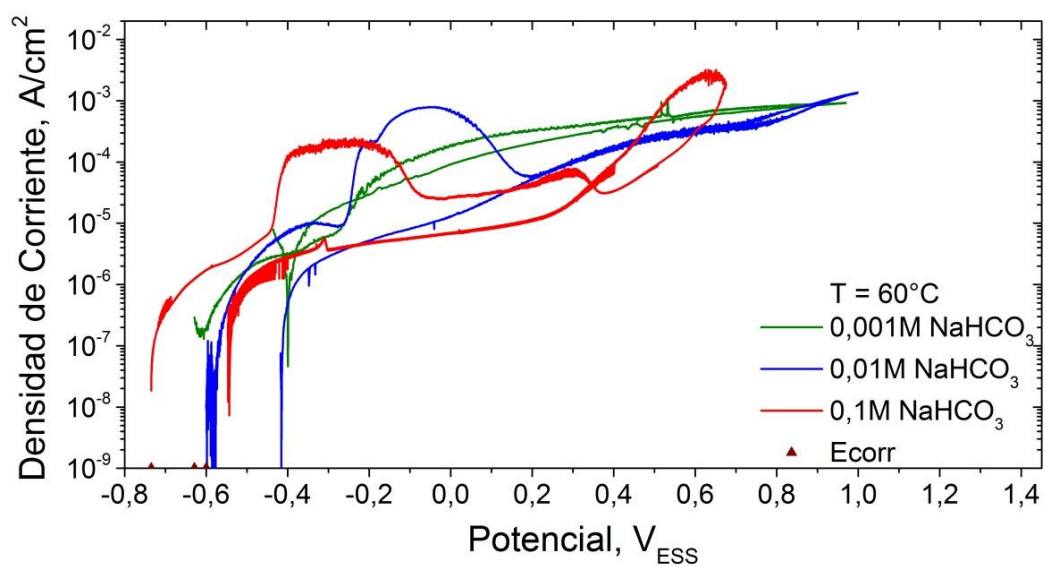


Figura 3.32 - Curvas de polarización de cobre a 60 °C en soluciones 0,001 mol/L, 0,01 mol/L y 0,1 mol/L de NaHCO_3 .

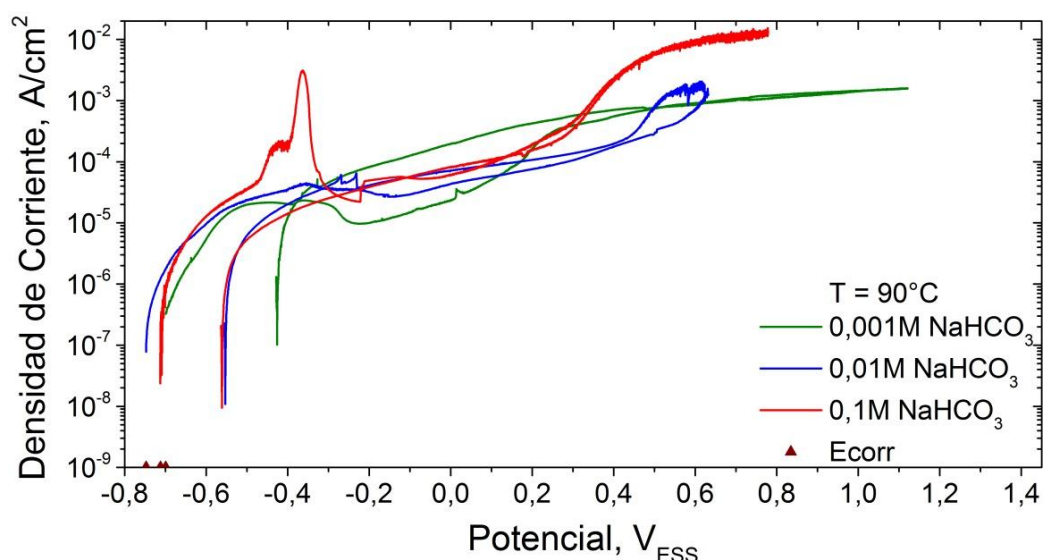
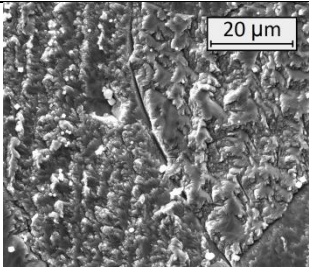
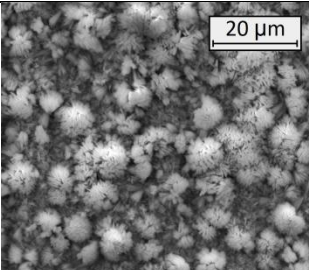
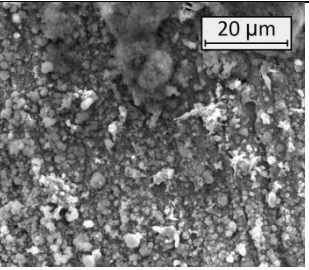
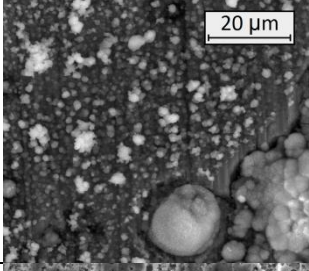
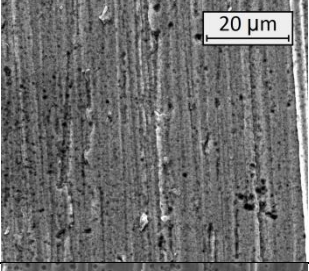
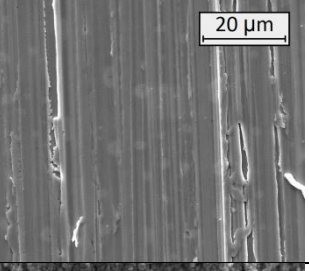
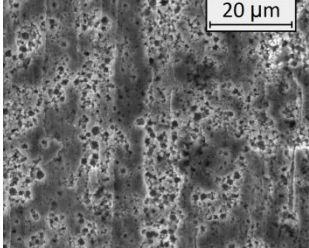
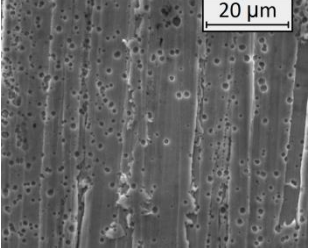
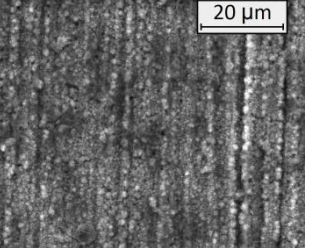


Figura 3.33 - Curvas de polarización de cobre a 90 °C en soluciones 0,001 mol/L, 0,01 mol/L y 0,1 mol/L de NaHCO₃.

La Tabla 3.14 muestra algunas de las imágenes MEB de las probetas después de las curvas de polarización en soluciones de NaHCO₃. La morfología del ataque varió para las diferentes condiciones de ensayo. Para [HCO₃⁻] = 0,001 mol/L se observaron productos de corrosión de distinta morfología, dependiendo de la temperatura de trabajo. Por otra parte, se observaron pequeñas picaduras con [HCO₃⁻] = 0,1 mol/L; mientras que con [HCO₃⁻] = 0,01 mol/L la morfología del ataque fue variable con la temperatura. Cabe destacar que en algunos casos los productos de corrosión se disolvieron en la solución, mientras que en otros casos fue posible observarlos en las imágenes MEB. La morfología observada en la imagen de la probeta expuesta a 60 °C y 0,001 mol/L de HCO₃⁻ es comparable con las observaciones de CuO puro reportadas en otros trabajos donde buscan formar este óxido [7]. También se observaron micrografías con óxidos muy similares en soluciones de agua corriente simulada con 15 ppm HCO₃⁻ [8]. Esto se correlaciona muy bien con la aparición de picos a potenciales entre -0,5 y 0 V_{ESS} (+0,14 y +0,64 V_{ENH}) a pH alrededor de 8, en favor de la posible formación de CuO. Los resultados del microanálisis por EDS mostraron que la superficie era cobre con fracciones de oxígeno de entre 0 y 65 % at.

Tabla 3.14 - Micrografías obtenidas de las probetas de cobre después de los ensayos de polarización en soluciones de NaHCO_3 .

	30 °C	60 °C	90 °C
0,001 M			
0,01 M			
0,1 M			

Estudios en soluciones de Cl^- de concentración 1 mol/L de distintas aleaciones de cobre mostraron que no se alcanza la pasividad a $\text{pH} = 6,5$, mismo orden de pH de las soluciones de cloruro de este trabajo (entre 5,57 y 6,05), mientras que por otro lado se alcanza cierta pasividad a pH controlado de 10 y se identifica un potencial de ruptura del film [9]. Otro trabajo en soluciones de Cl^- a $\text{pH} = 12$ también detecta la formación de un film pero este tiene características no protectoras y se observa picado [10]. En el presente trabajo se observan zonas pasivas seguidas de un E_b , y estas zonas disminuyen hasta desaparecer con la mayor concentración de Cl^- , que es la misma del trabajo citado. Esto indica que el cobre de alta pureza se comporta de forma análoga a aleaciones de cobre (Cu-30%Ni; Cu-30%Zn; y Cu-8%Al-2%Fe), a la misma $[\text{Cl}^-]$ y pH .

En la literatura se indica que el proceso de corrosión del cobre en Cl^- se vuelve más complejo debido a la formación de films superficiales, que en general reducen la velocidad tanto de los procesos de transferencia de carga anódicos como catódicos. Como resultado, se reduce la importancia de la transferencia de masa al E_{corr} [11]. Varios autores afirman que con el paso del tiempo y la disminución de la concentración de oxígeno, el cobre, aunque se corroe inicialmente, dejará de hacerlo en poco tiempo y estará protegido a largo plazo [12]–[14]. En el presente trabajo se observó una disminución de E_b con el aumento de $[\text{Cl}^-]$ y el ataque observado fue mayor cuando hubo mayor $[\text{Cl}^-]$. Sin embargo, se puede inferir que el Cl^- promueve la corrosión generalizada y posiblemente, este proceso impida la corrosión por picado cuando $[\text{Cl}^-]$ sea lo suficientemente alta, de acuerdo a la caracterización del ataque de la **Tabla 3.10**.

En las curvas de polarización realizadas en soluciones de NaCl y Na₂SO₄ se identificaron E_b y E_r. En las curvas realizadas en soluciones de NaHCO₃, no fue posible hacerlo porque éstas se extendieron cientos de mV por encima del potencial termodinámico de evolución de oxígeno (0,09 a 0,16 V_{ESS}, dependiendo del pH [15]).

La Figura 3.34 muestra los valores promedio de E_b como función de la [Cl⁻], a diferentes temperaturas. En general, E_b disminuyó con el aumento de la [Cl⁻] de acuerdo a la típica ley E_b= A – B log [Cl⁻], como ha sido reportado antes en la literatura [16]. Sin embargo, también hubo cierta dispersión de resultados. Debe notarse que en algunas curvas la densidad de corriente fue alta y resultó difícil de identificar con precisión el valor de E_b, porque la zona pasiva fue muy pequeña o inexistente. Cuando se analizan los valores de E_b para [Cl⁻] constantes se observa que E_b disminuyó con el aumento de la temperatura. La Figura 3.35 muestra los valores promedio de E_b como función de la [SO₄²⁻] a diferentes temperaturas. Se observa un leve incremento en E_b con la temperatura y una leve disminución con la [SO₄²⁻]. También en este caso E_b siguió la ley E_b= A – B log [SO₄²⁻].

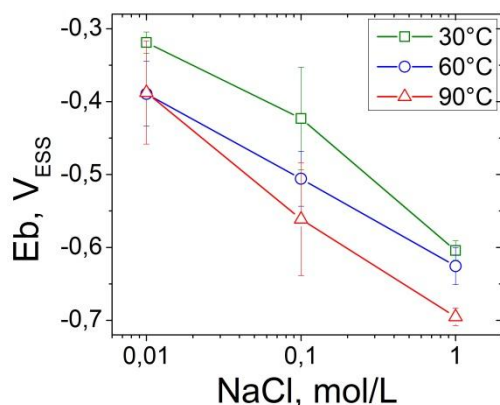


Figura 3.34 - E_b del cobre como función de la [Cl⁻].

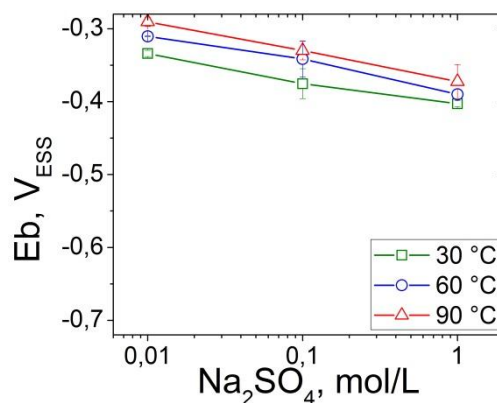


Figura 3.35 - E_b del cobre como función de la [SO₄²⁻].

La Figura 3.36 muestra los valores de E_r como función de la [Cl⁻] a distintas temperaturas. E_r fue independiente de la [Cl⁻] y cercano a -0,7 V_{ESS}. Este potencial se corresponde aproximadamente con el mínimo potencial a cual la especie CuCl₂ es estable en el diagrama de Pourbaix de la Figura 3.16. Además, para todas las [Cl⁻], E_r varió muy levemente con la temperatura.

La Figura 3.37 muestra los valores de E_r como función de la [SO₄²⁻] a diferentes temperaturas. No fue posible identificar un comportamiento claro debido a que, para un aumento en la [SO₄²⁻], E_r aumentó a 30 °C y disminuyó a 60 °C y a 90 °C. A su vez, el E_r aumentó con la temperatura para [SO₄²⁻] bajas (0,01 mol/L y 0,1 mol/L), pero hubo mucha dispersión para [SO₄²⁻] de 1 mol/L.

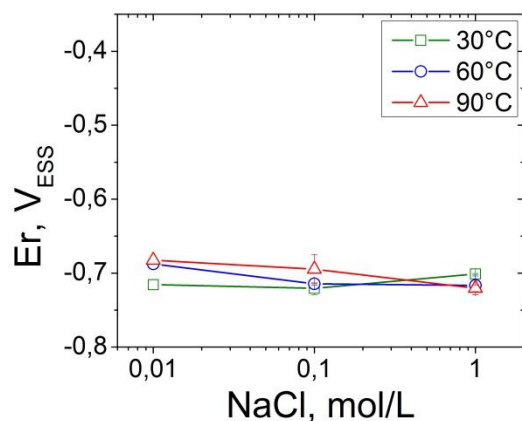


Figura 3.36 - E_r del cobre como función de la $[Cl^-]$.

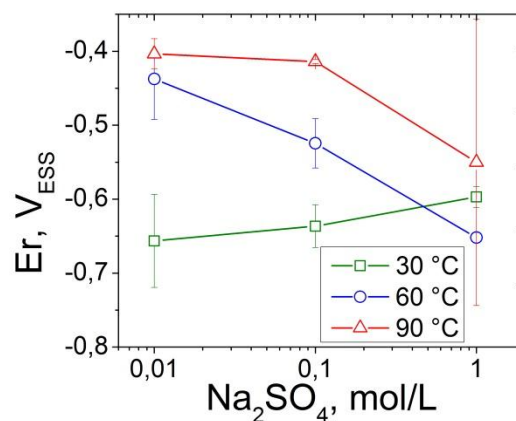
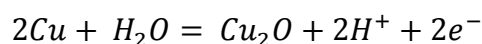


Figura 3.37 - E_r del cobre como función de la $[SO_4^{2-}]$.

Se han realizado diferentes estudios experimentales y modelos matemáticos para estudiar el picado del cobre entre los que se destaca el que se describe a continuación. De acuerdo a la descripción, el mecanismo de picado en cobre depende de procesos de transporte de masa (difusión) y equilibrios químicos. En la picadura se forman productos de corrosión que eventualmente precipitan. Para que la picadura continúe creciendo es necesario que los reactivos sean transportados hacia la base de la picadura y también que el cobre disuelto sea transportado hacia el exterior de la misma. Si el transporte de iones cobre fuera de la picadura no es lo suficientemente rápido, el producto de corrosión se vuelve más denso (menos poroso) y la picadura muere. Por lo tanto, es muy importante la fracción de productos sólidos precipitados con respecto a la fracción de productos solubles transportados fuera de la picadura. De acuerdo a los volúmenes molares de Cu y de Cu_2O o $CuCl$, es necesario que una fracción de los productos sea transportada fuera: más del 40% del cobre debe transportarse fuera en el caso de la formación de Cu_2O , y más del 70% en el caso de la formación de $CuCl$. Para transportar más del 40% de los productos es necesaria una acidificación localizada para evitar su precipitación. Esta acidificación resulta de la formación de Cu_2O (Ecuación 3.1) [17].



Ecuación 3.1

De acuerdo al equilibrio de la Ecuación 3.1 se define una combinación de potencial y pH para la formación de Cu_2O tal que a menor pH mayor potencial, y viceversa. Se denomina potencial mínimo para la propagación del picado al potencial al cuál la fracción de cobre disuelto transportado afuera de la picadura es del 40%. Las condiciones predichas de potencial y $[Cl^-]$ para la propagación del picado se muestran en la Figura 3.38 [17].

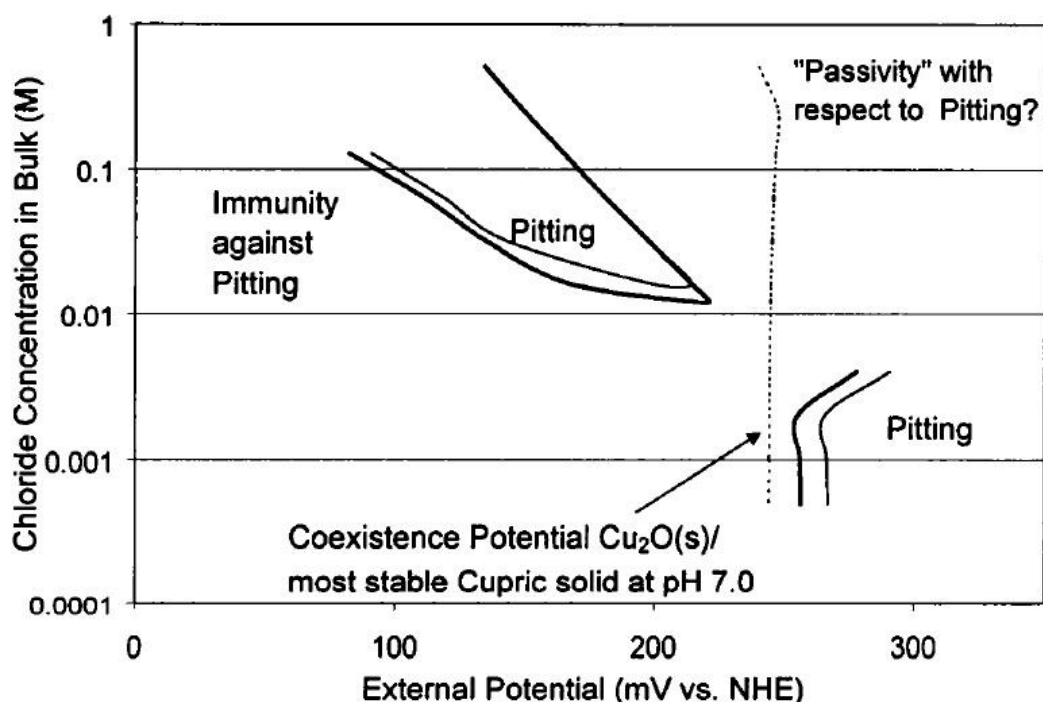


Figura 3.38 - Condiciones de potencial y $[\text{Cl}^-]$ para la propagación del picado en cobre. Las líneas gruesas indican que la fracción de Cu disuelto que es transportado fuera del sitio de oxidación es del 40% y las líneas finas corresponden a un 50%. Extraído de [17].

De cálculos como el anterior surgen diferentes observaciones acerca de la influencia de los diferentes iones y otros parámetros sobre el picado del cobre [17], [18]:

pH: El pH de la solución fuera de la picadura tiene una influencia pequeña sobre el potencial mínimo para la propagación de picado. La estabilidad de Cu_2O frente a la oxidación disminuye con el aumento del pH. El picado de cobre es menos probable que ocurra a altos valores de pH.

Temperatura: Considerando que el rango de potenciales de estabilidad del picado está entre el potencial mínimo para la propagación del picado y el máximo potencial para la estabilidad del Cu_2O , se encuentra que este rango disminuye con la temperatura. Por lo tanto, es menos probable que haya picado a temperaturas mayores.

Cl^- : El Cl^- es la especie más agresiva. La formación de complejos fuertes de Cl^- con Cu^+ permite altas concentraciones de Cu^+ en contacto con el metal que se corroe. La $[\text{Cl}^-]$ es decisiva para el valor del potencial de picado mínimo del cobre. Utilizando como criterio el rango de potenciales de estabilidad del picado, se observa que este rango disminuye con el aumento de la $[\text{Cl}^-]$. De acuerdo con este criterio, el picado es menos probable que ocurra en soluciones con altas $[\text{Cl}^-]$.

SO_4^{2-} : El SO_4^{2-} forma un complejo con Cu^{2+} . El SO_4^{2-} es agresivo con respecto a la corrosión por picado del cobre pero es casi inerte con respecto a la corrosión general. Es más probable que ocurra picado en soluciones con altas $[\text{SO}_4^{2-}]$.

$\text{CO}_3^{2-}/\text{HCO}_3^-/\text{H}_2\text{CO}_3$: El carbonato es la especie más estable del equilibrio químico $\text{CO}_3^{2-}/\text{HCO}_3^-/\text{H}_2\text{CO}_3$ en soluciones de pH alto. El carbonato forma complejos fuertes con Cu^{2+} . Una alta concentración de carbonato puede facilitar las reacciones anódicas de corrosión general. En soluciones de pH neutro o ácido, predominan las especies $\text{HCO}_3^-/\text{H}_2\text{CO}_3$ que no forman complejos estables con los iones de cobre. En las picaduras, la capacidad buffer del HCO_3^- a valores de pH moderadamente bajos limita la acidez de la solución. Los iones H^+ reaccionan con el HCO_3^- formando H_2CO_3 que difunde fuera de la picadura. Este proceso favorece la formación de Cu_2O en la picadura en lugar de la formación competitiva de especies acuosas de Cu^+ cuya hidrólisis produce la acidificación localizada. Una alta concentración de carbonato puede incrementar el valor del potencial de picado y disminuir el valor del potencial de estabilidad superior del Cu_2O . Es menos probable que se produzca picado en soluciones con altas $[\text{CO}_3^{2-}]$ y/o $[\text{HCO}_3^-]$.

Las observaciones anteriores con respecto al picado de cobre coinciden bastante bien con las observaciones experimentales del presente trabajo. Por un lado, la mayor probabilidad de picado con el aumento de la $[\text{SO}_4^{2-}]$ y de la $[\text{Cl}^-]$ se condice con la disminución observada de E_b en soluciones simples, al aumentar la concentración de estos iones, si atribuimos E_b al inicio del picado (Figura 3.34 y Figura 3.35). Sin embargo, en soluciones simples de alta $[\text{Cl}^-]$ y/o a altas temperaturas, E_b puede relacionarse con un incremento en la velocidad de corrosión generalizada. El picado es posible en el rango de potenciales entre el potencial de picado (E_p) y el de estabilidad del Cu_2O ($E_{\text{Cu}_2\text{O}}$). Al aumentar la temperatura, E_p aumenta y $E_{\text{Cu}_2\text{O}}$ disminuye, de modo tal que llegará una temperatura a la cual no habrá picado sino disolución general. En la Figura 3.34 se observa que en las soluciones de Cl^- el E_b es menor a mayor temperatura y esto se relaciona entonces con un aumento de corrosión generalizada. Se observó un comportamiento diferente en las soluciones de SO_4^{2-} pero la variación de E_b es insignificante en estos casos. En el presente trabajo no fue posible identificar un valor de E_b en soluciones conteniendo HCO_3^- , sin embargo, las observaciones anteriores afirman que es menos probable que se produzca picado cuanto mayor es la concentración de este ion, por su efecto buffer. Se observó ataque en algunas probetas ensayadas a diferentes $[\text{HCO}_3^-]$, no detectándose ninguna dependencia clara con la concentración (ver Tabla 3.14). Debido a que en soluciones de HCO_3^- puras no se espera picado porque no hay un ion despasivante, se puede atribuir el ataque observado a los potenciales de polarización alcanzados, que son altos si se los compara con los alcanzados en soluciones de Cl^- o de SO_4^{2-} , también son mayores a los de desprendimiento de O_2 . En este caso, se estaría observado picado del tipo denominado *etch pitting*, caracterizado por ocurrir en superficies que están sufriendo corrosión generalizada (no pasivas) [5].

3.2.2 Ensayos en soluciones mezcla

3.2.2.1 Medición del potencial de corrosión

Habiendo estudiado los efectos de los diferentes iones por separado, también se consideraron los efectos sinérgicos, ya sean perjudiciales como inhibidores, mediante la realización de los mismos ensayos en soluciones mezcla de Cl^- , SO_4^{2-} y HCO_3^- , a 30, 60

y 90 °C. En la Tabla 3.15 se muestran todas las condiciones ensayadas con los valores de pH medidos en cada una. Los valores de pH varían entre 6,98 y 8,5, un rango relativamente chico.

La Figura 3.39 muestra el E_{corr} medido en las 27 soluciones mezclas seleccionadas en función de la $[Cl^-]$ (sin discriminar la concentración de los otros componentes ni la temperatura). Se observa que E_{corr} disminuyó con el aumento de la $[Cl^-]$. La Figura 3.40 y la Figura 3.41 muestran los mismos datos que la Figura 3.39, pero representados en función de la $[SO_4^{2-}]$ y $[HCO_3^-]$, respectivamente. No se observó ninguna correlación entre E_{corr} y la concentración de estos iones. Si se representan los mismos datos de potencial de corrosión en función de la temperatura, como se muestra en la Figura 3.42, se observa claramente que E_{corr} disminuyó al aumentar la temperatura.

Tabla 3.15 - Composiciones de soluciones mezclas, temperatura de trabajo y pH medido.

Denominación	$[Cl^-]$, mol/L	$[SO_4^{2-}]$, mol/L	$[HCO_3^-]$, mol/L	T, °C	pH
CM1	1	1	0,1	30	7,89
CM2	0,1	1	0,1	60	7,82
CM3	0,01	1	0,1	90	7,93
CM4	1	0,1	0,1	60	7,89
CM5	0,1	0,1	0,1	90	8,22
CM6	0,01	0,1	0,1	30	8,34
CM7	1	0,01	0,1	90	7,94
CM8	0,1	0,01	0,1	30	8,48
CM9	0,01	0,01	0,1	60	8,37
CM10	1	1	0,01	60	7,49
CM11	0,1	1	0,01	90	7,73
CM12	0,01	1	0,01	30	7,69
CM13	1	0,1	0,01	90	8,02
CM14	0,1	0,1	0,01	30	8,09
CM15	0,01	0,1	0,01	60	8,35
CM16	1	0,01	0,01	30	7,86
CM17	0,1	0,01	0,01	60	8,30
CM18	0,01	0,01	0,01	90	8,50
CM19	1	1	0,001	90	7,21
CM20	0,1	1	0,001	30	6,98
CM21	0,01	1	0,001	60	7,17
CM22	1	0,1	0,001	30	7,42
CM23	0,1	0,1	0,001	60	7,72
CM24	0,01	0,1	0,001	90	7,74
CM25	1	0,01	0,001	60	7,94
CM26	0,1	0,01	0,001	90	8,07
CM27	0,01	0,01	0,001	30	7,82

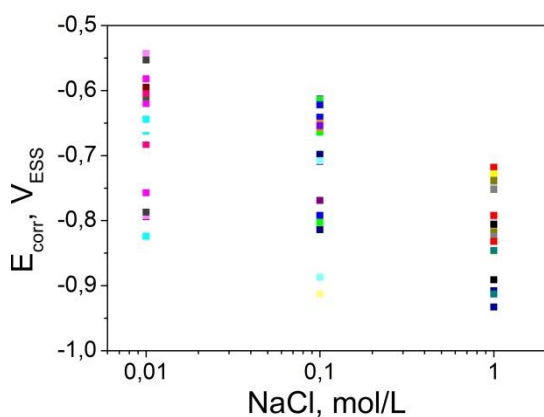


Figura 3.39 - Potencial de corrosión del cobre en soluciones mezcla, en función de la $[Cl^-]$.

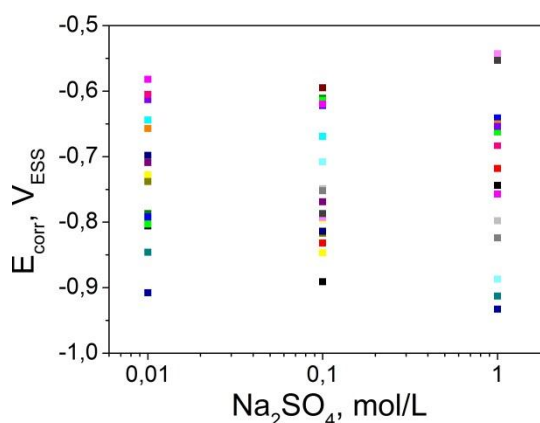


Figura 3.40 - Potencial de corrosión del cobre en soluciones mezcla, en función de la $[SO_4^{2-}]$.

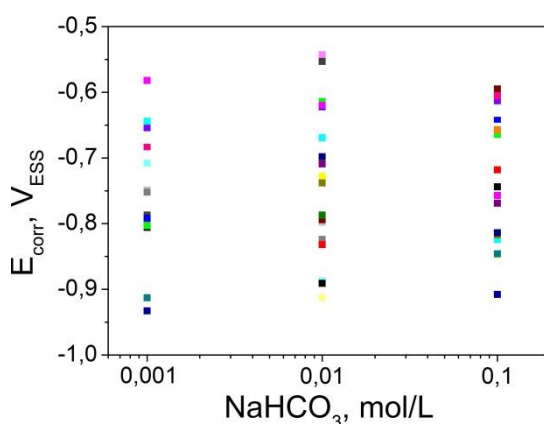


Figura 3.41 - Potencial de corrosión del cobre en soluciones mezcla, en función de la $[HCO_3^-]$.

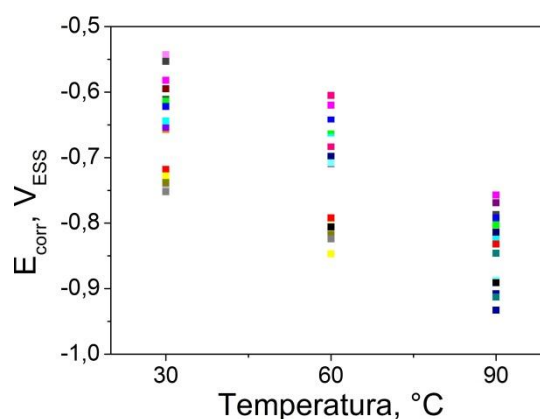


Figura 3.42 - Potencial de corrosión del cobre en soluciones mezcla, en función de la temperatura.

Estos resultados indican que la $[Cl^-]$ y la temperatura también fueron las variables más importantes en soluciones ternarias $Cl^- / SO_4^{2-} / HCO_3^-$. Con esta gran cantidad de datos experimentales, es posible construir un modelo para relacionar E_{corr} con los cuatro parámetros estudiados: $[Cl^-]$, $[SO_4^{2-}]$, $[HCO_3^-]$ y temperatura, debido a que no es posible analizar el efecto individual de cada variable sin considerar las demás.

3.2.2.2 Modelo de regresión multivariable aplicado a E_{corr}

Debido a que se estudian sistemas con muchas variables, no es posible evaluar la influencia de cada una de forma separada y, además, no sería correcto porque se pueden estar presentando efectos sinérgicos entre las variables. Se utilizó un modelo de procedimiento de regresión diseñado en la Gerencia de Química de la Comisión Nacional de Energía Atómica, denominado “Programa Para Cálculo De Modelo Rlm” (Versión 6.0 del 1^{ro} de julio de 2015, autor: Jorge F. Magallanes). El modelo se implementa mediante un algoritmo que funciona en Matlab y utiliza cálculos tipo ANOVA (siglas de Analysis Of Variance) [19].

El cálculo implementa un modelo de regresión lineal que admite el ingreso de múltiples variables y realiza dos cálculos consecutivos. El primer cálculo, denominado ‘inicial’, recibe todos los datos ingresados por el usuario y calcula los parámetros de la ecuación que mejor se ajustan a ese sistema. Al mismo tiempo, las variables con mayor

influencia en la respuesta estudiada son identificadas. En el segundo cálculo, las variables sin peso son descartadas y se calculan los parámetros de una nueva ecuación que mejor se ajustan a los datos experimentales. Este se denomina modelo reducido. En ambos casos se analiza si el modelo es correcto y si el coeficiente de correlación al cuadrado (R^2) es cercano a 1, entre otras respuestas que informa el algoritmo.

La implementación del software requiere formular dos matrices de datos que se introducen para ser procesadas. La primera matriz contiene las variables conocidas de cada uno de los ensayos, como por ejemplo la temperatura. La segunda matriz contiene la variable respuesta, como puede ser E_{corr} . La segunda matriz será siempre una matriz de una sola columna, mientras que la primera puede contener de 2 columnas hasta el número que se proponga. La Ecuación 3.2 representa el modelo de regresión que se plantea, donde Y es E_{corr} , X_i son cada una de las variables de las que depende Y y β_i son cada uno de los parámetros, obtenidos con la implementación del presente cálculo. La cantidad de términos i está determinada por el usuario en el cálculo inicial y, en el cálculo reducido, i puede ser menor o igual al del cálculo inicial.

$$Y = \sum_{i=0}^n \beta_i \cdot X_i$$

Ecuación 3.2 - Ecuación del modelo de regresión multivariable

Como se utiliza un modelo lineal, las variables pueden tener que modificarse antes de ser introducidas a la matriz. Por ejemplo, si se conoce una dependencia logarítmica con las concentraciones, entonces una de las columnas de la matriz será el logaritmo de la concentración. Si se sabe que cierta variable tiene una influencia lineal, puede ser ingresada sin alterar, como en el caso de la temperatura. A su vez, una variable puede ser modificada para reescalar su magnitud y balancear su peso con las otras variables ingresadas. También se pueden agregar nuevas columnas que combinen dos o más datos, para evaluar si existen efectos sinérgicos entre ellos. Si una columna de datos no tuviera influencia en la respuesta, la correspondiente variable sería descartada para el modelo reducido. Al construir un modelo para el que las variables tienen un significado físico o un comportamiento conocido ya sea teórico como experimental, es importante incluirlos en la manera de ingresar los datos. En el presente estudio, teniendo en cuenta las observaciones experimentales previas, se consideró la dependencia de E_{corr} con el logaritmo de la concentración de los iones, así como la dependencia lineal de E_{corr} con la temperatura. En todos los casos, se debe fijar una primera columna de la matriz con el valor $X_0 = 1$ para incluir la influencia de un término independiente en el modelo (β_0).

En la presente etapa se busca modelar E_{corr} utilizando todas las variables del sistema. Los conjuntos de datos ingresados se diseñan a partir de los 54 datos de los ensayos llevados a cabo en condiciones mezcla (27 ensayos establecidos por el diseño experimental y 27 repeticiones). Es ideal realizar la mayor cantidad posible de diseños de la matriz de variables, buscando encontrar la mejor relación entre las variables y la respuesta. Se llevaron a cabo muchas corridas del software con distinto tipo y número de términos para determinar la ecuación óptima de ajuste. En la Tabla 3.16 se detallan 10 ejemplos representativos de los conjuntos de datos ingresados como matrices al

modelo. También se realizaron pruebas incluyendo la variable pH pero siempre fue descartada por tener poca influencia sobre la respuesta que brinda el modelo. Esto se explica teniendo en cuenta que el pH no varía considerablemente entre una solución y otra, y entonces no se le atribuye una influencia a considerar en el parámetro E_{corr} .

Tabla 3.16 - Matrices de datos a ingresar en el modelo. Cada X_i corresponde a una columna y hay tantas filas como datos experimentales. T = temperatura. n = cantidad de variables consideradas en el modelo.

#	1	2	3	4	5
n	5	5	8	6	12
X_0	1	1	1	1	1
X_1	$[Cl^-]$	$\ln([Cl^-])$	$\ln([Cl^-])$	$\ln([Cl^-])$	$\ln([Cl^-])$
X_2	$[SO_4^{2-}]$	$\ln([SO_4^{2-}])$	$\ln([SO_4^{2-}])$	$\ln([SO_4^{2-}])$	$\ln([SO_4^{2-}])$
X_3	$[HCO_3^-]$	$\ln([HCO_3^-])$	$\ln([HCO_3^-])$	$\ln([HCO_3^-])$	$\ln([HCO_3^-])$
X_4	T/100	T/10	T/10	T/10	T/10
X_5			$\ln([Cl^-])*T/10$	$\ln([Cl^-])*T/10$	$\ln([Cl^-])*T/10$
X_6			$\ln([SO_4^{2-}])*T/10$		$\ln([SO_4^{2-}])*T/10$
X_7			$\ln([HCO_3^-])*T/10$		$\ln([HCO_3^-])*T/10$
X_8					$(\ln([Cl^-]))^2$
X_9					$(\ln([SO_4^{2-}]))^2$
X_{10}					$(\ln([HCO_3^-]))^2$
X_{11}					$(T/10)^2$
#	6	7	8	9	10
n	11	8	7	8	5
X_0	1	1	1	1	1
X_1	$\ln([Cl^-])$	$\ln([Cl^-])$	$\ln([Cl^-])$	$\ln([Cl^-])$	$\ln([Cl^-])*T$
X_2	$\ln([SO_4^{2-}])$	$\ln([SO_4^{2-}])$	$\ln([SO_4^{2-}])$	$\ln([SO_4^{2-}])$	$\ln([SO_4^{2-}])*T$
X_3	$\ln([HCO_3^-])$	$\ln([HCO_3^-])$	$\ln([HCO_3^-])$	$\ln([HCO_3^-])$	$\ln([HCO_3^-])*T$
X_4	T	T/100	T/100	T/100	T
X_5	$\ln([Cl^-])*T$	$(\ln([Cl^-]))^2$	$(\ln([SO_4^{2-}]))^2$	$\ln([Cl^-])*(\ln([SO_4^{2-}]))$	
X_6	$\ln([SO_4^{2-}])*T$	$(\ln([SO_4^{2-}]))^2$	$(\ln([HCO_3^-]))^2$	$\ln([Cl^-])*(\ln([HCO_3^-]))$	
X_7	$\ln([HCO_3^-])*T$	$(\ln([HCO_3^-]))^2$		$\ln([SO_4^{2-}])*(\ln([HCO_3^-]))$	
X_8	$(\ln([Cl^-]))^2$				
X_9	$(\ln([SO_4^{2-}]))^2$				
X_{10}	$(\ln([HCO_3^-]))^2$				

Entre los diferentes conjuntos de datos probados se obtuvieron resultados positivos en las pruebas 1, 2, 4, 7, 8, 9 y 10. Los otros conjuntos de datos mostrados fallaron en lograr un modelo correcto tanto con el modelo inicial como con el reducido. En las pruebas con resultados positivos, no se obtuvo un modelo correcto en el cálculo del modelo inicial, pero sí en el cálculo del modelo reducido. La Tabla 3.17 muestra los resultados dados por el software para el modelo inicial y para el modelo reducido, en los casos que se obtuvieron resultados positivos, con los correspondientes R^2 , parámetros significativos identificados y comentarios del programa que describen las características del modelo obtenido en cada caso. El cálculo (ANOVA) analiza la varianza para detectar la falta de ajuste en la regresión, y determina si el modelo es 'correcto' o no lo es. Calcula la variación total de la respuesta con respecto a la respuesta media (por esto es que se incluyen repeticiones de ensayos con diferentes respuestas experimentales) y utiliza principalmente dos cálculos: uno denominado 'suma de cuadrados debido a la regresión' y otro denominado 'suma de cuadrados

residual'. Este último cálculo contiene un componente que mide la variación debida puramente a la incertidumbre experimental, y otro componente que mide el promedio de los datos experimentales con respecto a la línea de regresión. Todo esto puede calcularse con el ANOVA y, el dato que se observa en uno de los comentarios respuesta en la Tabla 3.17, MSlof/MSpe, corresponde a la división entre MSlof, varianza estimada si el modelo fuera correcto, con MSpe, varianza estimada del error puro.

El mayor R^2 que se obtuvo fue de 0,8555. De todas las variables ingresadas, las que el software indicó como significativas fueron siempre el término independiente (X_0) y las que involucraban la $[Cl^-]$ y la temperatura (generalmente X_1 y X_4). Este resultado es esperable dado que, como se anticipó en la sección anterior, E_{corr} tuvo una importante dependencia con la $[Cl^-]$ y con la temperatura, y casi no se modificó con la $[SO_4^{2-}]$ ni con la $[HCO_3^-]$. En la prueba 10 se destacó como significativa la columna de datos que relaciona el logaritmo de la $[Cl^-]$ multiplicado por la temperatura, lo cual indica que tendría peso la relación entre estas variables, pero el ajuste fue peor que en todos los otros casos ($R^2 = 0,777$). Además, en las pruebas que incluyeron esta variable combinada y también las variables sin combinar, como es el caso de la prueba 4, ésta variable combinada se descartó por irrelevante. En general, se buscó encontrar relaciones significativas entre variables, creando nuevas columnas de datos como el logaritmo de la concentración de un ion por el logaritmo de la concentración de otro ion, o el cuadrado de cada una de las variables de las primeras columnas. Sin embargo, no se halló una relación nueva a considerar.

Tabla 3.17 - Resultados del modelo inicial y del reducido con respuesta positiva. El modelo inicial se calcula con todos los parámetros propuestos mientras que el reducido utiliza solo los parámetros identificados como significativos.

Prueba	R^2 modelo inicial	Comentarios modelo inicial	Parámetros significativos	R^2 modelo reducido	Comentarios modelo reducido
1	0,853	*, **	X_0, X_1, X_4	0,844	*, ***
2	0,869	*, **	X_0, X_1, X_4	0,856	*, ***
4	0,876	*, **	X_0, X_1, X_4	0,856	*, ***
7	0,879	*, **	X_0, X_1, X_4	0,856	*, ***
8	0,869	*, **	X_0, X_1, X_4	0,856	*, ***
9	0,870	*, **	X_0, X_1, X_4	0,856	*, ***
10	0,795	*, **	X_0, X_1, X_4	0,778	*, ***

* El modelo de regresión explica significativamente la variancia de y

** El modelo no es suficientemente correcto, debido a que MSlof/MSpe es significativa

*** El modelo es correcto. El error de ajuste es menor al error experimental.

Los modelos con resultados positivos explicaron la variancia de la variable respuesta (E_{corr}). Además, el error de ajuste de estos modelos fue menor al error experimental, lo que significa que no sería posible mejorar mucho más los ajustes sin realizar ensayos experimentales reduciendo el error experimental. De este modo, y habiendo probado varias combinaciones de datos sin obtener mejores resultados, se seleccionaron como válidos y óptimos los modelos con $R^2 = 0,856$ (pruebas 2, 4, 7, 8 y 9). Estos modelos son

equivalentes debido a que no solo tienen el mismo coeficiente de correlación sino que los parámetros obtenidos de ajuste son los mismos (β_i).

La Ecuación 3.3 representa el modelo obtenido con el software en la prueba 2. Este modelo no considera significativas a las variables que involucran $[\text{SO}_4^{2-}]$ y $[\text{HCO}_3^-]$ en su ajuste reducido; sí lo hace en el modelo inicial, pero este no es suficientemente correcto. Los valores de E_{corr} predichos con las dos etapas del modelo (inicial y reducido) con relación a los valores experimentales se muestran en la Figura 3.43.

$$E_{\text{corr}} = \beta_0 + \beta_1 \cdot \ln([\text{Cl}^-]) + \beta_2 \cdot \frac{T}{10}$$

Ecuación 3.3 - Ecuación de E_{corr} (prueba 2 del modelo de regresión multivariable)

Dónde:

T = temperatura

β_0 [V_{ESS}] = $-0,624 \pm 0,031$

β_1 [V] = $-0,030 \pm 0,006$

β_2 [$V/^\circ\text{C}$] = $-0,030 \pm 0,004$

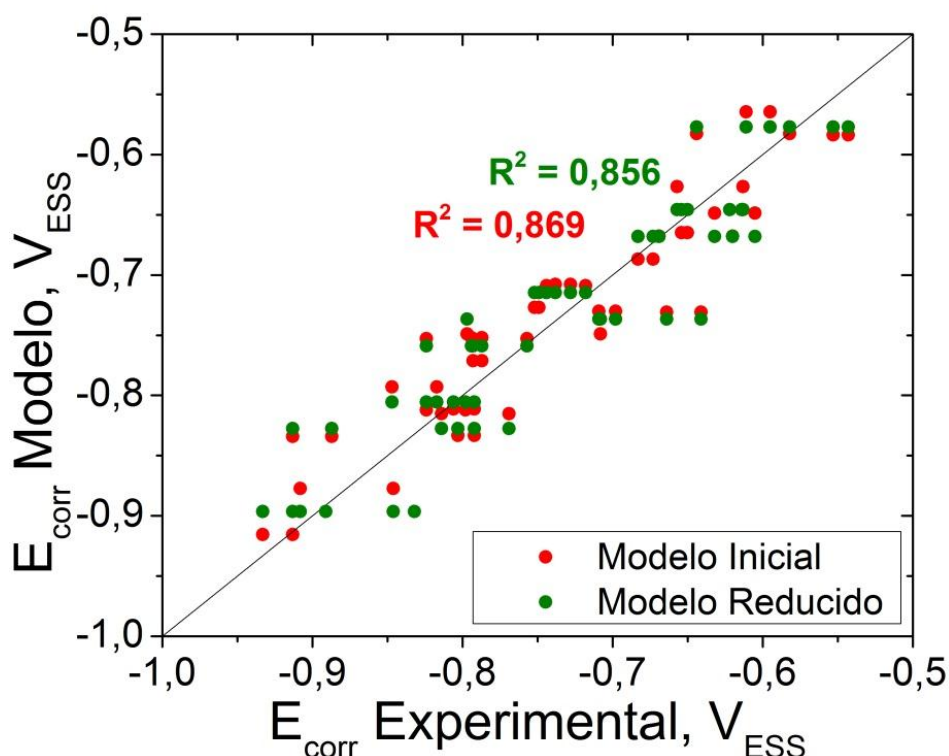


Figura 3.43 - E_{corr} obtenido en los ensayos en condiciones mezcla: datos de los ajustes inicial y reducido de la prueba 2 del modelo en función de los datos experimentales.

Para revalidar este ajuste, a pesar de que el algoritmo realiza una primera validación debido al ingreso de experimentos por repetición, se usaron los datos de E_{corr} en función de la temperatura y la $[\text{Cl}^-]$ que fueron medidos en soluciones simples (sin SO_4^{2-} ni HCO_3^-). Debido a que tanto el modelo seleccionado como las observaciones experimentales previas desprecian la influencia de los otros iones, se considera razonable utilizar este conjunto de datos para revalidar el modelo. De esta manera, se pudo obtener la comparación del ajuste con los datos experimentales de otro conjunto

de datos, como se muestra en la Figura 3.44. Los resultados experimentales presentan una dispersión debido al error experimental. Por ejemplo, los datos experimentales 14, 15 y 16 en la Figura 3.44 ($[Cl^-] = 0,1 \text{ mol/L}$ y 90°C) están dispersos en un rango de 75 mV. Teniendo en cuenta este error experimental, el ajuste del modelo propuesto se considera muy bueno.

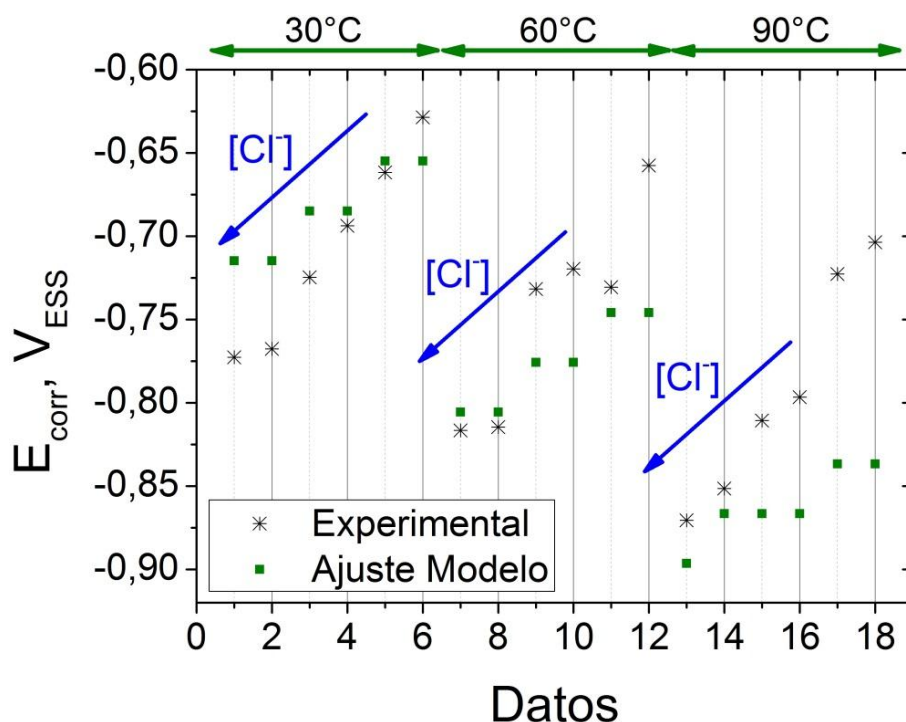


Figura 3.44 - Datos experimentales de E_{corr} en soluciones simples de Cl^- y ajuste con la Ecuación 3.3. Se indican los valores de temperatura y el sentido de aumento de la $[Cl^-]$ para los grupos de datos observados. Notar que en este conjunto de datos hubo un dato sin repetición (1 mol/L a 90°C) y uno con tres repeticiones (0,1 mol/L a 90°C).

En una sección anterior se realizó un ajuste mediante el software Origin utilizando la Ecuación 3.4 con los mismos datos experimentales de la Figura 3.44 (Tabla 3.9). Esta ecuación se ha utilizado en la literatura para correlacionar potenciales de repasivación con la $[Cl^-]$ y la temperatura, y demuestra ser igualmente útil para ajustar E_{corr} [2].

$$E_{corr} = (A_7 + B_7 \cdot T) \cdot \ln([Cl^-]) + C_7 \cdot T + D_7$$

Ecuación 3.4 - Ecuación para ajustar E_{corr} .

Dónde:

T	= temperatura
A_7^* [V]	= $-0,022 \pm 0,009$
B_7^* [V/ $^\circ\text{C}$]	= $-0,0001 \pm 0,0008$
C_7 [V/ $^\circ\text{C}$]	= $-0,0019 \pm 0,0004$
D_7 [V _{ESS}]	= $-0,705 \pm 0,026$

*Nótese que los coeficientes A_7 y B_7 varían con respecto a los informados en la Tabla 3.9 debido al cambio de logaritmo decimal a logaritmo natural.

La ecuación del modelo de regresión multivariable, que llamaremos Modelo B (Ecuación 3.3), se obtuvo considerando los datos de ensayos en soluciones mezcla de los tres iones, a tres temperaturas. El ajuste de la Ecuación 3.4, que llamaremos

Modelo A, se obtuvo considerando los datos de ensayos en soluciones simples, con diferentes $[\text{Cl}^-]$, a distintas temperaturas. Por lo tanto, no se esperan necesariamente los mismos resultados para ambos métodos, ya que las condiciones de ensayo fueron diferentes. Teniendo en cuenta lo anterior, ambas ecuaciones tienen tres términos similares y la Ecuación 3.4 tiene un término adicional que considera el producto de la temperatura y el logaritmo natural de la $[\text{Cl}^-]$. Este término adicional también se consideró en algunos casos para la obtención de la ecuación del modelo de regresión multivariable, pero fue despreciado por no tener peso en el resultado. Comparativamente, ese término es el de menor peso en la Ecuación 3.4 y podría ser despreciado sin mayores efectos. La Tabla 3.18 presenta una comparación de los parámetros de las dos ecuaciones. Considerando el error de los ajustes, los valores de los dos parámetros comunes a ambas ecuaciones son muy similares.

Tabla 3.18 - Parámetros de las dos ecuaciones que ajustan E_{corr} en función de la temperatura y la $[\text{Cl}^-]$.

	Parámetros Modelo A (Ecuación 3.4)	Parámetros Modelo B (Ecuación 3.3)
Parámetro que multiplica al $\ln([\text{Cl}^-])$	$-0,022 \pm 0,009$	$-0,030 \pm 0,006$
Parámetro que multiplica a $T \cdot \ln([\text{Cl}^-])$	$-0,0001 \pm 0,0008$	
Parámetro que multiplica a T	$-0,0019 \pm 0,0004$	$-0,0030 \pm 0,0004$
Término independiente	$-0,705 \pm 0,026$	$-0,624 \pm 0,031$
R^2	0,931	0,855

Las ecuaciones obtenidas son herramientas igualmente válidas para predecir E_{corr} en nuevas condiciones, siempre que dichas condiciones se encuentren dentro del mismo rango que se utilizó para obtener los respectivos ajustes. A manera de ejemplo, se calculó E_{corr} para las 81 condiciones mezcla que se obtienen combinando las tres concentraciones utilizadas de Cl^- , de SO_4^{2-} , de HCO_3^- y las tres temperaturas, ya que solo se obtuvo experimentalmente el E_{corr} para 27 de ellas (las seleccionadas por diseño experimental). La Figura 3.45 muestra el cálculo de E_{corr} para las 81 condiciones experimentales que combinan las 4 variables estudiadas: 1, 0,1 y 0,01 mol/L de NaCl; 1, 0,1 y 0,01 mol/L de Na_2SO_4 ; 1, 0,1 y 0,01 mol/L de NaHCO_3 y 30, 60 y 90 °C. Debe destacarse que los datos que aparentan ser repetidos son condiciones que solo difieren en la concentración de SO_4^{2-} o HCO_3^- y los modelos son independientes de éstos. En los 81 datos que figuran en el gráfico, los que tienen igual temperatura se encuentran agrupados de a 27 consecutivos, como se indica en la figura; la $[\text{HCO}_3^-]$ se repite por 9 datos consecutivos, de la mayor a la menor; la $[\text{SO}_4^{2-}]$ se repite en 3 datos consecutivos, de la mayor a la menor y la $[\text{Cl}^-]$ cambia dato a dato, de la mayor a la menor. A modo de ejemplo, los primeros tres datos tienen igual temperatura e igual concentración de iones exceptuando el Cl^- : dato 1 tiene 1 mol/L; dato 2 tiene 0,1 mol/L y dato 3 tiene 0,01 mol/L. De este modo, es posible notar la marcada influencia de la temperatura en los tres grandes conjuntos de datos, para ambos ajustes, disminuyendo el E_{corr} con su incremento. También se observa una disminución de E_{corr} al aumentar $[\text{Cl}^-]$.

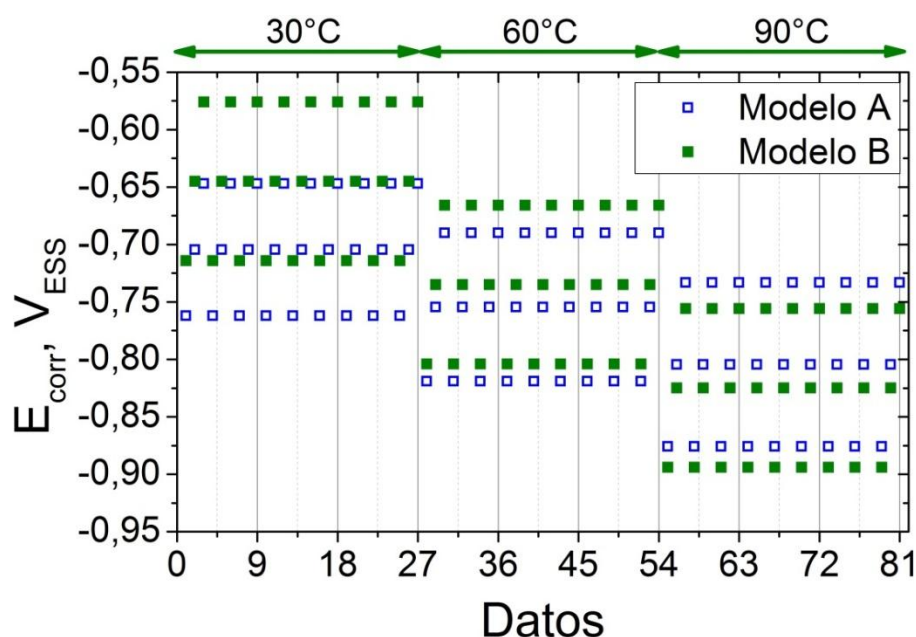


Figura 3.45 - E_{corr} calculado con los dos modelos (A y B) para las 81 condiciones experimentales que combinan las 4 variables estudiadas: 1, 0,1 y 0,01 mol/L de NaCl; 1, 0,1 y 0,01 mol/L de Na_2SO_4 ; 1, 0,1 y 0,01 mol/L de $NaHCO_3$ y 30, 60 y 90 °C.

Observando comparativamente los dos modelos mostrados en la Figura 3.45, aunque en términos generales se comportan igual, se observa que a medida que se incrementa la temperatura las predicciones de ambos modelos son más cercanas entre sí. Para 30 °C, se observan diferencias de hasta 75 mV entre las predicciones del Modelo A y el B. Para 90 °C, las diferencias son menores a 25 mV. En resumen, el modelo A es preferible al B porque tiene mayor R^2 .

3.2.2.3 Trazado de curvas de polarización

Las curvas de polarización en soluciones mezclas se muestran en las Figuras 3.46 a 3.72. Se observó una buena repetitividad de resultados. A diferencia de lo observado en las soluciones simples de Cl^- y SO_4^{2-} , estas curvas presentaron pocas zonas pasivas bien definidas y muchos picos de corriente, lo cual podría atribuirse a la influencia del HCO_3^- . En términos generales, se observó que las densidades de corriente fueron mayores en las curvas correspondientes a las soluciones con mayor $[Cl^-]$, mayor $[SO_4^{2-}]$ y menor $[HCO_3^-]$. La temperatura no tuvo una influencia tan importante sobre las densidades de corriente como las concentraciones de los iones.

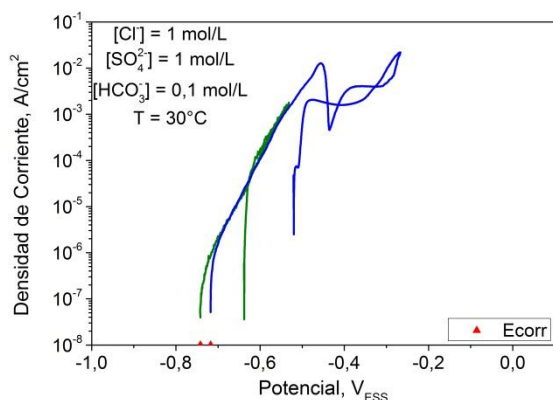


Figura 3.46 - Curvas de polarización de cobre en solución 1 mol/L de NaCl, 1 mol/L de Na₂SO₄ y 0,1 mol/L de NaHCO₃ a 30 °C (CM1).

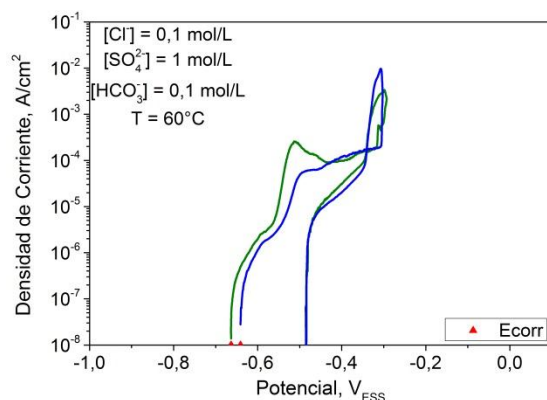


Figura 3.47 - Curvas de polarización en cobre en solución 0,1 mol/L de NaCl, 1 mol/L de Na₂SO₄ y 0,1 mol/L de NaHCO₃ a 60 °C (CM2).

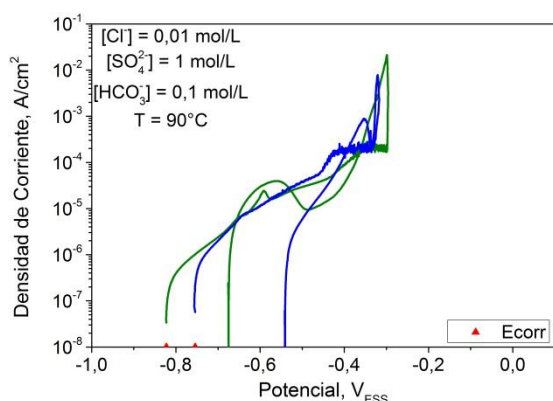


Figura 3.48 - Curvas de polarización de cobre en solución 0,01 mol/L de NaCl, 1 mol/L de Na₂SO₄ y 0,1 mol/L de NaHCO₃ a 90 °C (CM3).

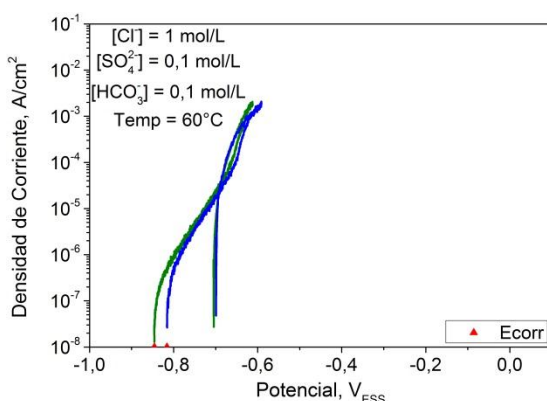


Figura 3.49 - Curvas de polarización de cobre en solución 1 mol/L de NaCl, 0,1 mol/L de Na₂SO₄ y 0,1 mol/L de NaHCO₃ a 60 °C (CM4).

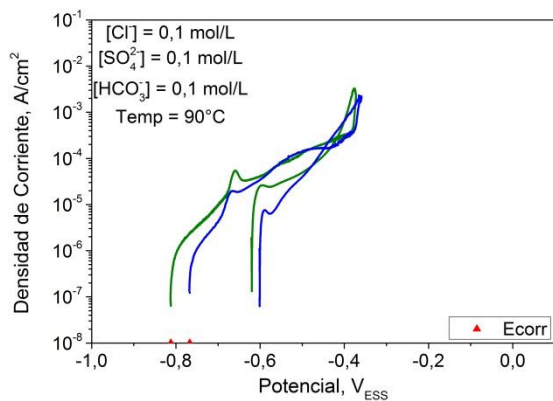


Figura 3.50 - Curvas de polarización de cobre en solución 0,1 mol/L de NaCl, 0,1 mol/L de Na₂SO₄ y 0,1 mol/L de NaHCO₃ a 90 °C (CM5).

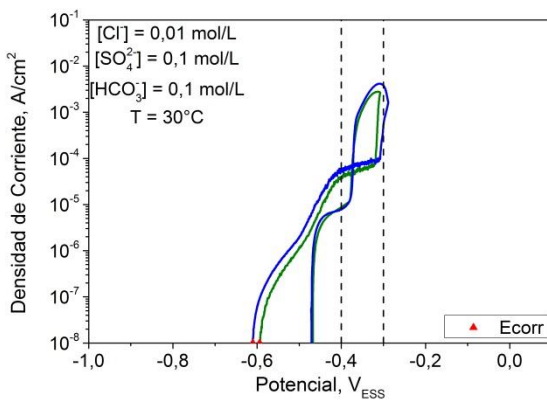


Figura 3.51 - Curvas de polarización de cobre en solución 0,01 mol/L de NaCl, 0,1 mol/L de Na₂SO₄ y 0,1 mol/L de NaHCO₃ a 30 °C (CM6). Se señalan en línea punteada los potenciales elegidos para ensayar CBT.

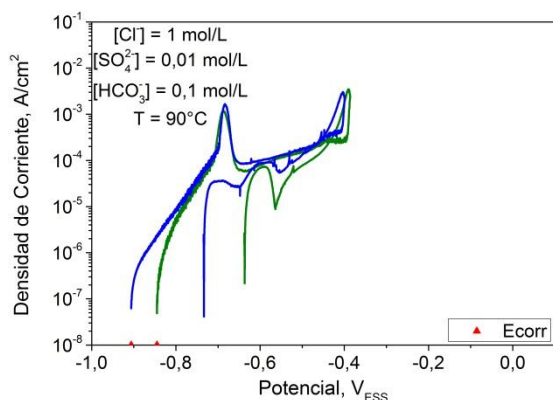


Figura 3.52 - Curvas de polarización de cobre en solución 1 mol/L de NaCl, 0,01 mol/L de Na₂SO₄ y 0,1 mol/L de NaHCO₃ a 90 °C (CM7).

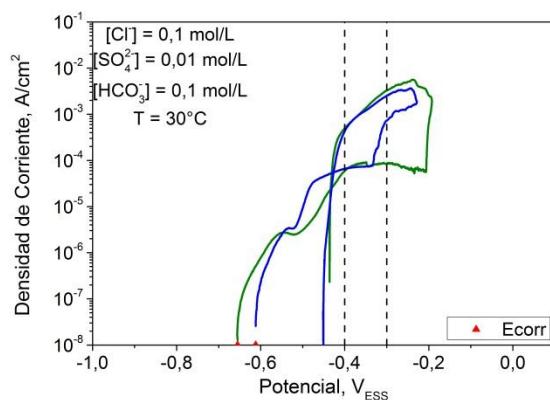


Figura 3.53 - Curvas de polarización de cobre en solución 0,1 mol/L de NaCl, 0,01 mol/L de Na₂SO₄ y 0,1 mol/L de NaHCO₃ a 30 °C (CM8). Se señalan en línea punteada los potenciales elegidos para ensayar CBT.

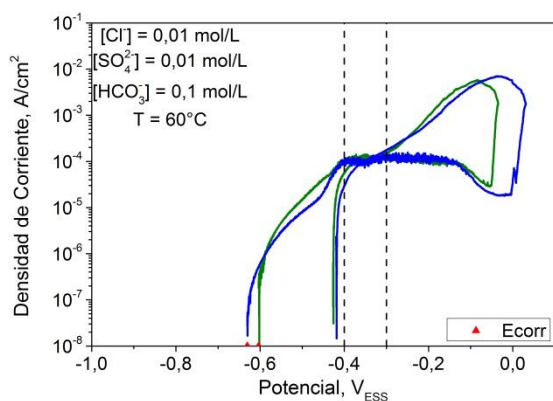


Figura 3.54 - Curvas de polarización de cobre en solución 0,01 mol/L de NaCl, 0,01 mol/L de Na₂SO₄ y 0,1 mol/L de NaHCO₃ a 60 °C (CM9). Se señalan en línea punteada los potenciales elegidos para ensayar CBT.

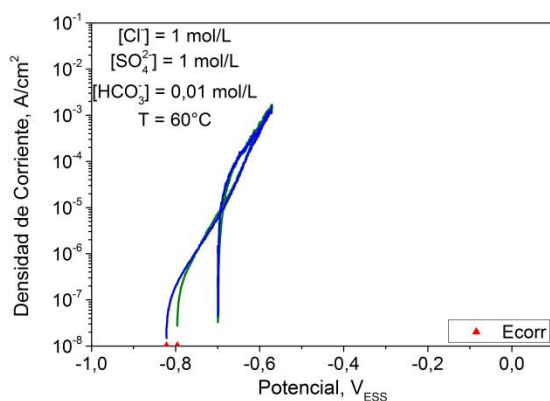


Figura 3.55 - Curvas de polarización de cobre en solución 1 mol/L de NaCl, 1 mol/L de Na₂SO₄ y 0,01 mol/L de NaHCO₃ a 60 °C (CM10).

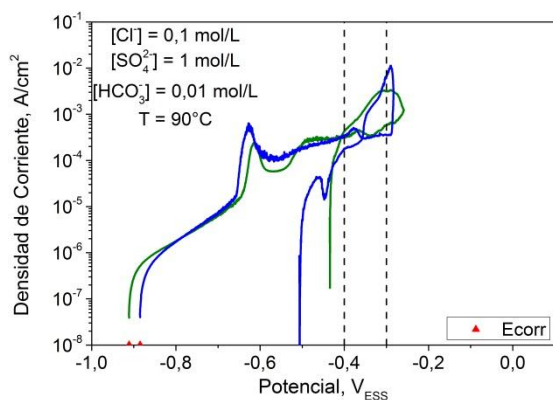


Figura 3.56 - Curvas de polarización de cobre en solución 0,1 mol/L de NaCl, 1 mol/L de Na₂SO₄ y 0,01 mol/L de NaHCO₃ a 90 °C (CM11). Se señalan en línea punteada los potenciales elegidos para ensayar CBT.

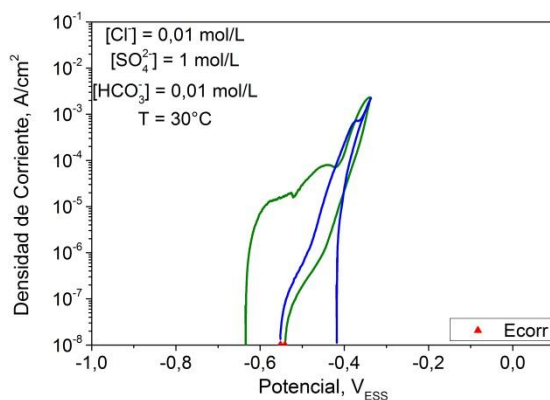


Figura 3.57 - Curvas de polarización de cobre en solución 0,01 mol/L de NaCl, 1 mol/L de Na₂SO₄ y 0,01 mol/L de NaHCO₃ a 30 °C (CM12).

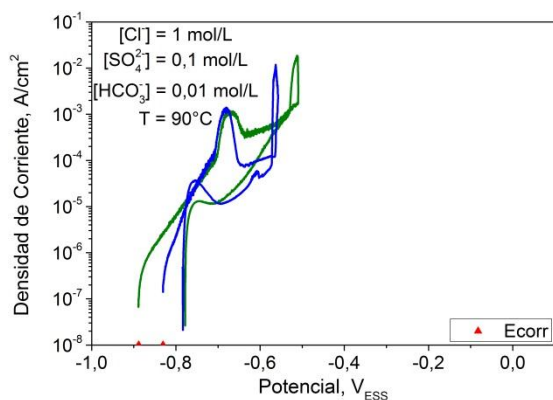


Figura 3.58 - Curvas de polarización de cobre en solución 1 mol/L de NaCl, 0,1 mol/L de Na₂SO₄ y 0,01 mol/L de NaHCO₃ a 90 °C (CM13).

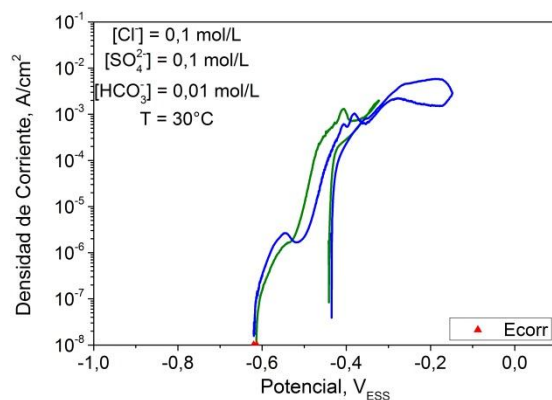


Figura 3.59 - Curvas de polarización de cobre en solución 0,1 mol/L de NaCl, 0,1 mol/L de Na₂SO₄ y 0,01 mol/L de NaHCO₃ a 30 °C (CM14).

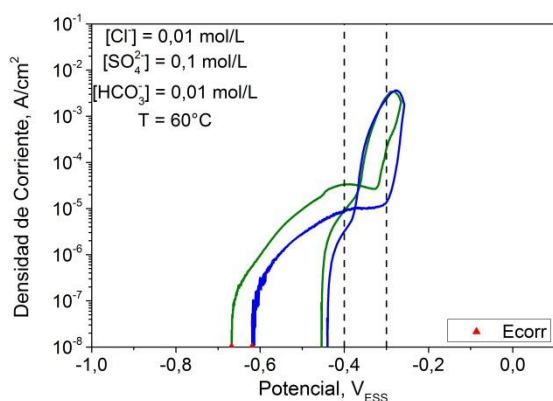


Figura 3.60 - Curvas de polarización de cobre en solución 0,01 mol/L de NaCl, 0,1 mol/L de Na₂SO₄ y 0,01 mol/L de NaHCO₃ a 60 °C (CM15). Se señalan en línea punteada los potenciales elegidos para ensayar CBT.

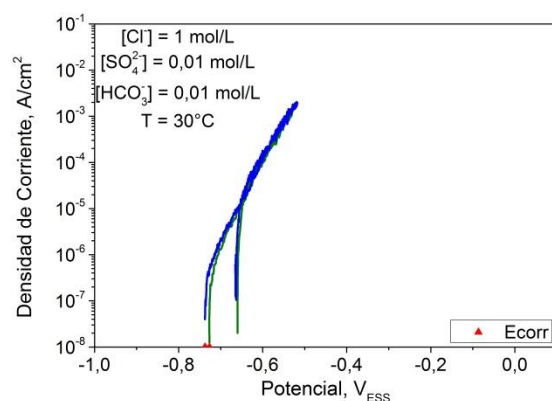


Figura 3.61 - Curvas de polarización de cobre en solución 1 mol/L de NaCl, 0,01 mol/L de Na₂SO₄ y 0,01 mol/L de NaHCO₃ a 30 °C (CM16).

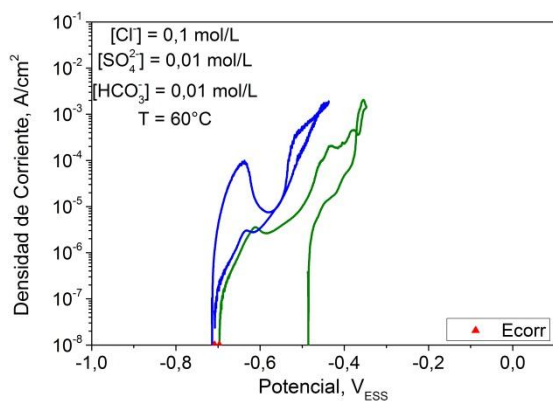


Figura 3.62 - Curvas de polarización de cobre en solución 0,1 mol/L de NaCl, 0,01 mol/L de Na₂SO₄ y 0,01 mol/L de NaHCO₃ a 60 °C (CM17).

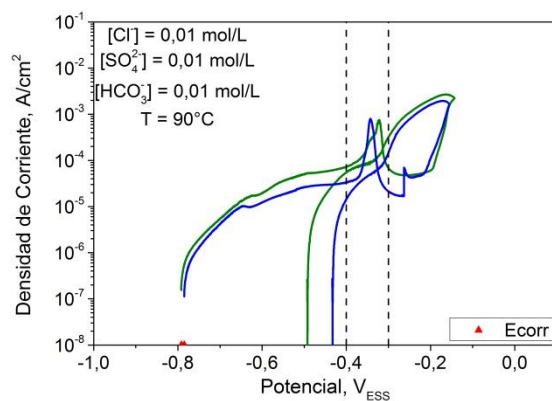


Figura 3.63 - Curvas de polarización de cobre en solución 0,01 mol/L de NaCl, 0,01 mol/L de Na₂SO₄ y 0,01 mol/L de NaHCO₃ a 90 °C (CM18). Se señalan en línea punteada los potenciales elegidos para ensayar CBT.

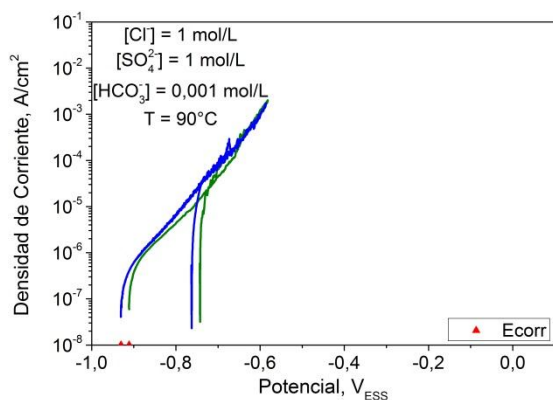


Figura 3.64 - Curvas de polarización de cobre en solución 1 mol/L de NaCl, 1 mol/L de Na₂SO₄ y 0,001 mol/L de NaHCO₃ a 90 °C (CM19).

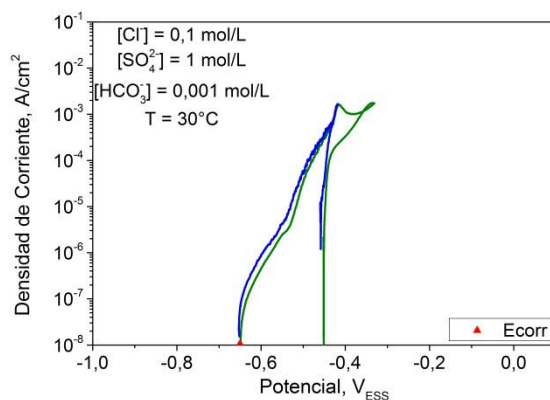


Figura 3.65 - Curvas de polarización de cobre en solución 0,1 mol/L de NaCl, 1 mol/L de Na₂SO₄ y 0,001 mol/L de NaHCO₃ a 30 °C (CM20).

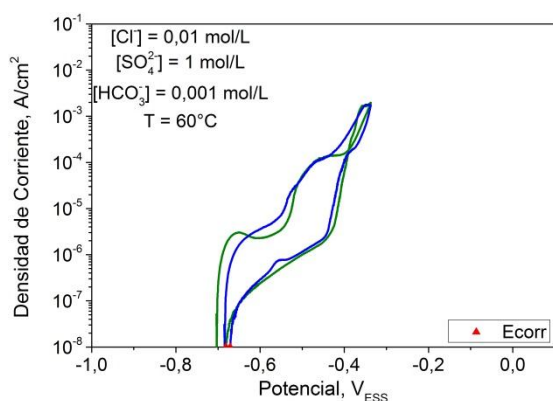


Figura 3.66 - Curvas de polarización de cobre en solución 0,01 mol/L de NaCl, 1 mol/L de Na₂SO₄ y 0,001 mol/L de NaHCO₃ a 60 °C (CM21).

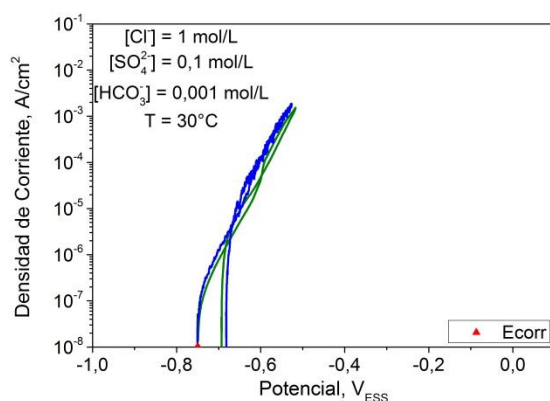


Figura 3.67 - Curvas de polarización de cobre en solución 1 mol/L de NaCl, 0,1 mol/L de Na₂SO₄ y 0,001 mol/L de NaHCO₃ a 30 °C (CM22).

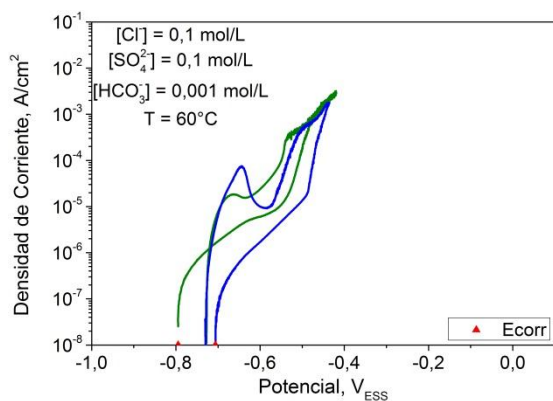


Figura 3.68 - Curvas de polarización de cobre en solución 0,1 mol/L de NaCl, 0,1 mol/L de Na₂SO₄ y 0,001 mol/L de NaHCO₃ a 60 °C (CM23).

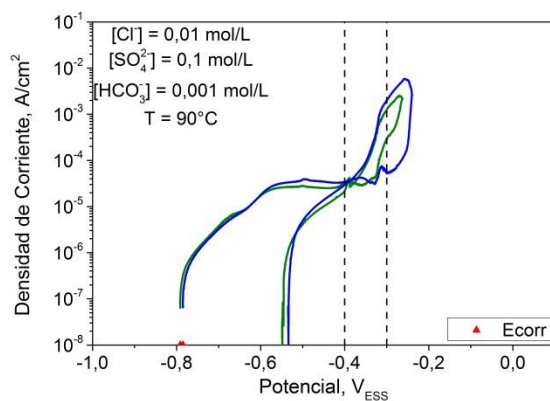


Figura 3.69 - Curvas de polarización de cobre en solución 0,01 mol/L de NaCl, 0,1 mol/L de Na₂SO₄ y 0,001 mol/L de NaHCO₃ a 90 °C (CM24). Se señalan en línea punteada los potenciales elegidos para ensayar CBT.

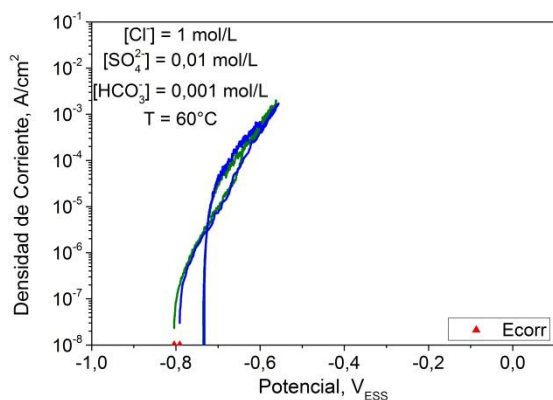


Figura 3.70 - Curvas de polarización de cobre en solución 1 mol/L de NaCl, 0,01 mol/L de Na₂SO₄ y 0,001 mol/L de NaHCO₃ a 60 °C (CM25).

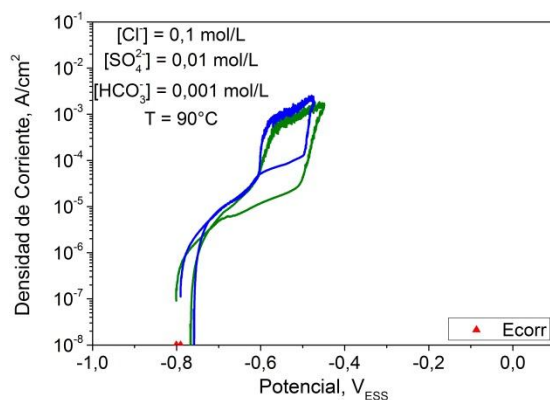


Figura 3.71 - Curvas de polarización de cobre en solución 0,1 mol/L de NaCl, 0,01 mol/L de Na₂SO₄ y 0,001 mol/L de NaHCO₃ a 90 °C (CM26).

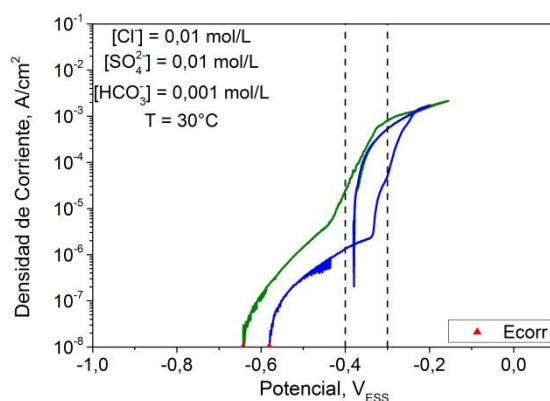


Figura 3.72 - Curvas de polarización de cobre en solución 0,01 mol/L de NaCl, 0,01 mol/L de Na₂SO₄ y 0,001 mol/L de NaHCO₃ a 30 °C (CM27). Se señalan en línea punteada los potenciales elegidos para ensayar CBT.

El comportamiento anódico del cobre presentó una gran dependencia con las condiciones de ensayo (concentraciones de iones y temperatura). En la mayoría de los casos, no fue posible identificar una clara zona pasiva ni un potencial de ruptura de la pasividad. Una excepción es la curva de la CM9 (Figura 3.54), que presentó E_b entre -0,1 y 0 V_{ESS}. Esta condición de ensayo fue la de mayor [HCO₃⁻] junto con las menores [Cl⁻] y [SO₄²⁻], lo cual se relacionó con los ensayos en soluciones simples que presentaron menores corrientes al disminuir la [Cl⁻] y [SO₄²⁻]. En cuanto al HCO₃⁻, se destaca que la curva a la CM9 es muy similar a la curva en CS26 (60 °C y 0,1 mol/L HCO₃⁻, en la Figura 3.30), la cual tiene igual [HCO₃⁻], igual temperatura, pero no contiene los otros iones. Por otra parte, hay un grupo de curvas en las que la corriente aumentó abruptamente a partir del E_{corr}: CM1, CM4, CM10, CM16, CM19, CM22 y CM25. Todas éstas tienen alta [Cl⁻]. Sin embargo, las curvas de alto Cl⁻, CM7 y CM13, no presentaron aumentos tan abruptos de corriente y sí presentaron picos, lo que podría deberse a la presencia inhibidora del HCO₃⁻.

Se observó la presencia de picos a potenciales entre -0,7 y -0,6 V_{ESS}. En orden decreciente de densidad de corriente de pico: CM7, CM11, CM13, CM23, CM5, CM21, CM17 y CM18. En otros casos el pico parece estar desplazado y aparece entre -0,6 y -0,5 V_{ESS}; en orden de importancia: CM2, CM14, CM3, CM8. En un diagrama Potencial-pH de un sistema muy parecido, que tiene las especies Cu-H₂O-CO₂-Cl⁻-SO₃ a 25 °C, se

En una única condición, la CM18, se observó un pico alrededor de los $-0,35 V_{ESS}$ ($+0,29 V_{ENH}$); dicho pico se correspondería en el diagrama Potencial-pH con la transición hacia la formación de malaquita ($CuCO_3Cu(OH)_2$), aunque en el diagrama del sistema más sencillo de cobre en agua se forma CuO . En otras curvas se observó, posiblemente por la misma transición, que en ese rango de $-0,3$ a $-0,4 V_{ESS}$ ocurrió la ruptura de la pasividad, alcanzando corrientes tales que dieron inicio a la curva de retorno. Estos son: CM2, CM3, CM6, CM7, CM8, CM11, CM15, CM24 Y CM27.

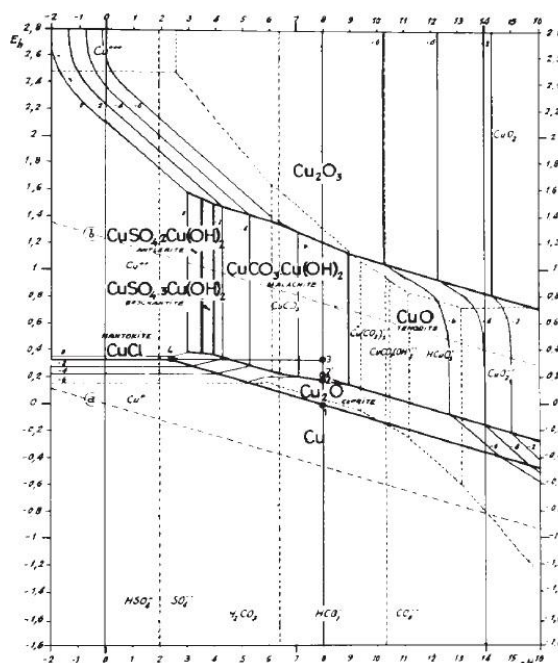


Figura 3.73 - Diagrama Potencial-pH para cobre en H₂O con 22 ppm de Cl⁻, 229 ppm de CO₂ y 46 ppm de SO₃ a 25 °C (Equivale a 0,00062 M Cl⁻, 0,00520 M CO₂, 0,00058 M SO₃). Extraído de [20].

112

crecimiento de picaduras y a la repasivación de las picaduras ya formadas [8]. Esto podría explicar que en la mayoría de las condiciones experimentales mezcla del presente trabajo no se observó picado, con unas pocas excepciones (CM4, CM9, CM10, CM23, CM24, CM25 y CM27) donde el picado observado era muy poco profundo y se extendía lateralmente, como se verá en la Sección 3.2.2.5.

3.2.2.4 Modelo de regresión multivariable aplicado a otros parámetros

Las curvas de polarización obtenidas en soluciones mezcla de los tres iones y a las tres temperaturas no mostraron las características de una curva típica como las que se observaron con soluciones de Cl^- (zona de pasividad seguida de potencial de ruptura de la pasividad), por lo que fue más difícil identificar parámetros como E_b o E_r . En los casos donde fue posible (17 de las 27 condiciones), se identificó E_b . También se determinó el potencial más alto alcanzado en cada curva o potencial máximo ($E_{\max}$), como indicador de la agresividad de cada condición: a mayor $E_{\max}$, la condición estudiada es menos agresiva. En la Tabla 3.19 se muestran los E_b y $E_{\max}$ identificados en cada caso.

Tabla 3.19 - $E_{\max}$ y E_b identificados en las curvas de polarización de soluciones mezcla.

Ensayo	$E_{\max}$ (V_{ESS})	E_b (V_{ESS})	Ensayo	$E_{\max}$ (V_{ESS})	E_b (V_{ESS})	Ensayo	$E_{\max}$ (V_{ESS})	E_b (V_{ESS})
CM1	-0,532	-	CM10	-0,570	-	CM19	-0,582	-
	-0,267	-		-0,571	-		-0,586	-
CM2	-0,293	-0,316	CM11	-0,259	-0,259	CM20	-0,331	-
	-0,302	-0,306		-0,283	-0,289		-0,418	-
CM3	-0,296	-0,332	CM12	-0,338	-	CM21	-0,337	-0,439
	-0,317	-0,298		-0,337	-		-0,337	-0,424
CM4	-0,612	-	CM13	-0,509	-0,565	CM22	-0,517	-
	-0,591	-		-0,558	-0,510		-0,526	-
CM5	-0,372	-0,379	CM14	-0,322	-	CM23	-0,419	-0,533
	-0,359	-0,374		-0,148	-		-0,435	-0,488
CM6	-0,308	-0,321	CM15	-0,265	-0,324	CM24	-0,263	-0,326
	-0,289	-0,308		-0,258	-0,300		-0,240	-0,257
CM7	-0,386	-0,406	CM16	-0,519	-	CM25	-0,562	-
	-0,399	-0,395		-0,518	-		-0,556	-
CM8	-0,192	-0,333	CM17	-0,347	-	CM26	-0,449	-0,498
	-0,228	-0,207		-0,437	-		-0,473	-0,501
CM9	-0,035	-0,051	CM18	-0,143	-0,214	CM27	-0,155	-0,431
	0,031	-0,003		-0,155	-0,193		-0,198	-0,335

Para estudiar la influencia de las diferentes variables de los sistemas de soluciones mezcla se implementó el algoritmo del modelo de regresión multivariable utilizado para modelar E_{corr} en la sección 3.2.2.2 (el modelo se explica en la misma sección previa). Se probaron, entre otras, las mismas matrices de variables utilizadas para el modelo de E_{corr} (Tabla 3.16) cambiando la matriz respuesta, tanto para $E_{\max}$ como para E_b . En el caso de E_b , debido a que no en todas las curvas se identificó su valor, las matrices de ingreso fueron de 32 filas de datos (16 CM con repetición). En los casos de E_{corr} y $E_{\max}$ se contó con 54 datos experimentales.

En la Tabla 3.20 se muestran los resultados correspondientes al modelo inicial y al modelo reducido en los que se obtuvieron respuestas positivas para modelar $E_{\max}$, con los correspondientes R^2 , parámetros significativos identificados y comentarios del programa que describen las características del modelo.

Tabla 3.20 - Resultados del modelo inicial y del reducido con respuesta positiva para $E_{\max}$. El modelo inicial se calcula con todos los parámetros propuestos mientras que el reducido utiliza solo los parámetros identificados como significativos.

Prueba	R^2 modelo inicial	Comentarios modelo inicial	Parámetros significativos	R^2 modelo reducido	Comentarios modelo reducido
1	0,636	*, **	X_0, X_1, X_3	0,617	*, ***
3	0,704	*, **	X_0, X_1	0,597	*, ***
5	0,741	*, **	X_0, X_1	0,597	*, ***
6	0,733	*, **	X_0, X_1	0,597	*, ***
7	0,728	*, **	X_0, X_1	0,597	*, ***
8	0,711	*, **	X_0, X_1	0,597	*, ***
9	0,757	*, **	X_0, X_5	0,480	*, ***

* El modelo de regresión explica significativamente la variancia de y

** El modelo no es suficientemente correcto, debido a que MSlof/MSpe es significativa

*** El modelo es correcto. El error de ajuste es menor al error experimental.

Se lograron 7 ajustes válidos con el modelo reducido y con R^2 no muy buenos que varían entre 0,48 y 0,62. Las variables significativas que influenciaron $E_{\max}$ fueron, en casi todos los casos, las que incluyen el término independiente (X_0) y $[Cl^-]$ (X_1). En la prueba 5 se identificó como significativo el término X_5 correspondiente a la combinación de dos concentraciones ($\ln([Cl^-]) * \ln([SO_4^{2-}])$), pero el R^2 fue menor aún que en la mayoría de los casos. Se destaca la prueba 1 con respecto a las demás, debido a que obtuvo el mejor coeficiente de correlación, aunque igualmente no fue muy cercano a 1 ($R^2 = 0,6$). Sin embargo, dicha prueba fue la única que involucró como significativa a $[HCO_3^-]$, y además las dependencias tanto con $[HCO_3^-]$ como con $[Cl^-]$ son lineales y no logarítmicas. A modo de ejemplo se muestran la Ecuación 3.5 obtenida a partir del modelo reducido de la prueba 1 y la Ecuación 3.6 obtenida a partir del modelo reducido de la prueba 3, debido a que ambas tienen R^2 muy similares. Los coeficientes β_i de las pruebas 3, 5, 6, 7 y 8 fueron los mismos, por lo que los resultados fueron idénticos. Se destaca que en ninguno de los ajustes obtenidos existe dependencia de $E_{\max}$ con la temperatura. También se debe notar que la dependencia de $E_{\max}$ con $[HCO_3^-]$ es inversa a la de $[Cl^-]$, ya que β_2 es negativo y β_3 es positivo. De acuerdo al criterio considerado ($E_{\max}$ indicativo de la agresividad de las condiciones experimentales), las condiciones serán más agresivas al aumentar la $[Cl^-]$ o al disminuir la $[HCO_3^-]$. El efecto cuantitativo de la $[HCO_3^-]$ es superior al de la $[Cl^-]$ ya que los valores absolutos de los coeficientes son 0,744 y 0,253 V, respectivamente. De esta manera, es posible utilizar estas ecuaciones para determinar $E_{\max}$ en cualquier otra condición no ensayada y que se encuentre dentro del rango de concentraciones y temperaturas utilizadas en el presente estudio. Se muestra en la Figura 3.74 los valores

de E_{max} para las 27 condiciones mezcla ensayadas utilizando ambas ecuaciones (Ecuación 3.5 y Ecuación 3.6), con relación a los valores experimentales (con repetición).

$$E_{max} = \beta_0 + \beta_1 \cdot [Cl^-] + \beta_3 \cdot [HCO_3^-]$$

Ecuación 3.5 - Ecuación de E_{max} (prueba 1 del modelo de regresión multivariable)

dónde: $\beta_0 [V_{ESS}] = -0,298 \pm 0,040$

$\beta_1 [V] = -0,253 \pm 0,059$

$\beta_3 [V] = +0,744 \pm 0,585$

$$E_{max} = \beta_0 + \beta_1 \cdot \ln([Cl^-])$$

Ecuación 3.6 - Ecuación de E_{max} (prueba 3 del modelo de regresión multivariable)

dónde: $\beta_0 [V_{ESS}] = -0,506 \pm 0,042$

$\beta_1 [V] = -0,062 \pm 0,014$

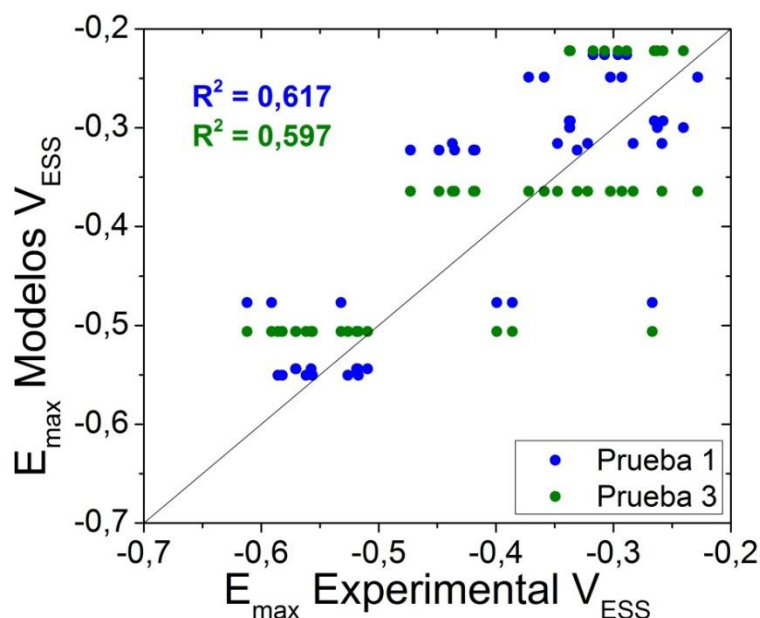


Figura 3.74 - E_{max} de las condiciones mezcla: ajustes 1 y 3 en función de los datos experimentales.

En la Tabla 3.21 se muestran los resultados correspondientes al modelo inicial y el modelo reducido en los que se obtuvieron respuestas positivas para modelar E_b , con los correspondientes R^2 , parámetros significativos identificados y comentarios del programa que describen las características del modelo para cada caso. Se lograron 3 ajustes válidos con el modelo reducido. Las variables significativas que influenciaron E_b fueron, en dos casos (pruebas 7 y 8), las que incluyen el término independiente (X_0) y el logaritmo de $[Cl^-]$ (X_1), pero los R^2 de estos modelos son muy bajos, del orden de 0,3. En la prueba 9, sin embargo, los términos significativos fueron el independiente y tres más: uno linealmente dependiente de la temperatura, uno que depende de la combinación de los logaritmos de $[Cl^-]$ y $[SO_4^{2-}]$, y otro que combina de la misma manera a $[SO_4^{2-}]$ y $[HCO_3^-]$. Esto es un indicador de que E_b está influenciado sinérgicamente por estas variables. Además, este último es el ajuste con el mejor R^2 , casi 0,8, y se lo puede utilizar para predecir E_b en otros sistemas en el mismo rango de

concentraciones de Cl^- , SO_4^{2-} , HCO_3^- y temperatura. La Ecuación 3.7 muestra la ecuación de ajuste con sus correspondientes coeficientes. De acuerdo estos resultados, E_b aumenta con el incremento de la temperatura, y con el incremento del producto $\ln[\text{Cl}^-] \cdot \ln[\text{SO}_4^{2-}]$. En cambio, E_b disminuye con el incremento del producto $\ln[\text{SO}_4^{2-}] \cdot \ln[\text{HCO}_3^-]$. Se muestra en la Figura 3.75 el cálculo de E_b para las 16 condiciones mezcla ensayadas utilizando la Ecuación 3.7 y comparando el resultado con los valores experimentales (con repetición).

Tabla 3.21 - Resultados del modelo inicial y del reducido con respuesta positiva para E_b

Prueba	R ² modelo inicial	Comentarios modelo inicial	Parámetros significativos	R ² modelo reducido	Comentarios modelo reducido
7	0,715	*, **	X_0, X_1	0,258	*, ***
8	0,701	*, **	X_0, X_1	0,258	*, ***
9	0,819	*, **	X_0, X_4, X_5, X_7	0,796	*, ***

* El modelo de regresión explica significativamente la variancia de y

** El modelo no es suficientemente correcto, debido a que MSlof/MSpe es significativa

*** El modelo es correcto. El error de ajuste es menor al error experimental.

$$E_b = \beta_0 + \beta_4 \frac{T}{100} + \beta_5 \cdot \ln[\text{Cl}^-] \cdot \ln[\text{SO}_4^{2-}] + \beta_7 \cdot \ln[\text{SO}_4^{2-}] \cdot \ln[\text{HCO}_3^-]$$

Ecuación 3.7 - Ecuación de E_b (prueba 9 del modelo de regresión multivariable)

Dónde: $\beta_0 [V_{\text{ESS}}] = -0,451 \pm 0,086$

$\beta_4 [V] = +0,131 \pm 0,105$

$\beta_5 [V] = +0,021 \pm 0,004$

$\beta_7 [V] = -0,013 \pm 0,003$

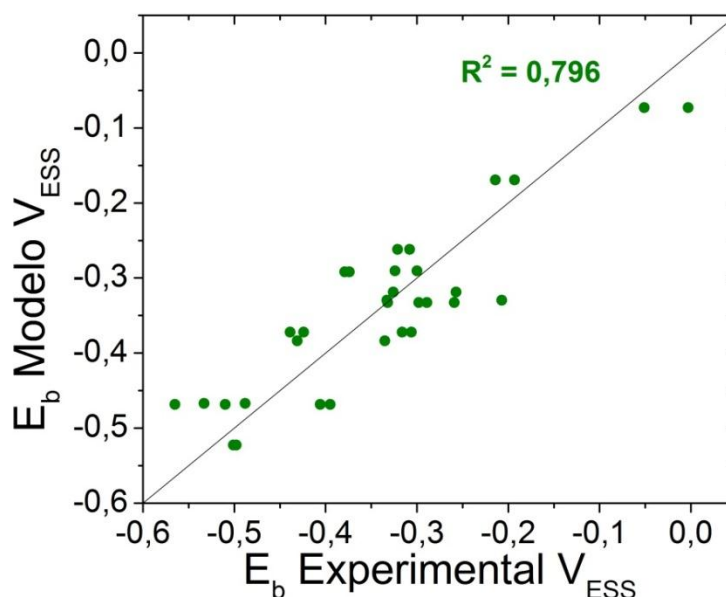


Figura 3.75 - E_b de las condiciones mezcla: ajuste 9 en función de datos experimentales.

La Ecuación 3.7 no puede ser utilizada libremente para cualquier condición en el rango de concentraciones y temperaturas de las soluciones mezclas debido a que hay ciertas condiciones en las que no se observó un E_b , mientras que en otras sí. Se encontró que en las condiciones en las que la diferencia entre E_{max} y E_{corr} fue menor a 0,35 V, la corriente aumentó muy rápidamente, no presentándose una zona pasiva y, por lo tanto, no hubo picado ni se identificó E_b . En cambio, cuando la diferencia fue igual o mayor a 0,35 V, se observaron zonas pasivas y se identificó E_b . En la Tabla 3.22 se muestran todos los E_b calculados a partir de la Ecuación 3.7, los E_{max} calculados a partir de la Ecuación 3.5, los E_{corr} calculados a partir de la Ecuación 3.3 y la diferencia entre E_{max} y E_{corr} . Los casos con $\Delta(E_{max}-E_{corr})$ menor fueron las peores condiciones para el material (por la ausencia de una zona de corrientes bajas donde el material esté protegido).

El criterio descrito es estrictamente válido para 25 de las 27 condiciones mezcla ensayadas, pero se observaron dos excepciones. Una de las excepciones es la CM17, cuya curva de polarización no presentó E_b y, sin embargo, tuvo un $\Delta(E_{max}-E_{corr})$ grande. Si se observa la curva de la Figura 3.62, la misma no presenta un aumento de corriente tan abrupto sino que hay una zona de corrientes más bajas aunque no se haya podido identificar claramente E_b , por lo que el criterio de que un $\Delta(E_{max}-E_{corr})$ grande predice condiciones menos peligrosas continuaría teniendo validez. La otra excepción es la CM27 que sí presentó E_b y el $\Delta(E_{max}-E_{corr})$ fue pequeño. En este caso, sin embargo, la curva que se muestra en la Figura 3.72 no tiene una amplia zona pasiva y se puede decir que sigue siendo una condición peligrosa como lo indica que el parámetro $\Delta(E_{max}-E_{corr})$ sea pequeño.

Con el criterio planteado es posible extender la predicción de $\Delta(E_{max}-E_{corr})$ para determinar que conjuntos de condiciones hacen a un sistema más severo desde el punto de vista de la corrosión del cobre. Para 81 condiciones que combinan tres concentraciones de cada ion y tres temperaturas, en el rango de las soluciones mezcla estudiadas, se calculó E_{corr} y E_{max} y se graficó $\Delta(E_{max}-E_{corr})$ en función de la condición. La Figura 3.76 muestra $\Delta(E_{max}-E_{corr})$ en función de los datos que se encuentran ordenados de la siguiente manera: $[Cl^-]$ toma valores de 1, 0,1 y 0,01 mol/L de manera ordenada, uno por vez; $[SO_4^{2-}]$ toma valores de 1 mol/L tres veces consecutivas, luego 0,1 mol/L tres veces y 0,01 mol/L los siguientes tres datos, de manera ordenada; $[HCO_3^-]$ cambia cada 9 datos, tomando el valor de 0,1 mol/L para los primeros 9 y luego 0,01 mol/L y 0,001 mol/L; y en cuanto a la temperatura, el primer tercio de los datos toma el valor de 30 °C, el segundo tercio 60 °C y el último tercio toma 90°C. Se observó que más de la mitad de los datos se encuentra en la zona de baja severidad para la corrosión del cobre, es decir, con un $\Delta(E_{max}-E_{corr})$ igual o mayor a 0,35 V. Los casos más desfavorecidos son los que tienen menor temperatura. También los que tienen una $[HCO_3^-]$ bajo tienen un $\Delta(E_{max}-E_{corr})$ más pequeño. La dependencia con $[Cl^-]$ no es directa, como se puede observar con los tres primeros datos del gráfico para los que varía solamente $[Cl^-]$ con los demás parámetros constantes: $\Delta(E_{max}-E_{corr})$ vale 0,237, 0,396 y 0,350 para $[Cl^-]$ de 1, 0,1 y 0,01 mol/L, respectivamente. Esto se debe a que tanto E_{max} como E_{corr} dependen de la $[Cl^-]$. Para observar más claramente esta dependencia, se obtuvo la ecuación de $\Delta(E_{max}-E_{corr})$ en función de las variables relevantes restando la Ecuación 3.3 a la Ecuación 3.5, y la expresión obtenida fue la

Ecuación 3.8. Se observa claramente la dependencia directa con la temperatura y con la $[\text{HCO}_3^-]$ de $\Delta(E_{\text{max}}-E_{\text{corr}})$, mientras que con la $[\text{Cl}^-]$ aumenta logarítmicamente y disminuye directamente. La $[\text{SO}_4^{2-}]$ es el único parámetro que no tiene ninguna influencia en $\Delta(E_{\text{max}}-E_{\text{corr}})$, como lo muestra la ecuación y también se puede observar en la Figura 3.76.

Tabla 3.22 – E_b , E_{max} y E_{corr} calculados a partir de las ecuaciones 3.7, 3.5 y 3.3, respectivamente, y diferencia entre E_{max} y E_{corr} . E_b tachado indica que no existió ese parámetro experimentalmente aunque se lo pueda calcular. Se resaltan los $\Delta(E_{\text{max}}-E_{\text{corr}})$ menores a 0,35 V. Las excepciones al criterio explicado se señalan con asterisco (*).

Ensayo	E_b (V _{ESS})	E_{max} (V _{ESS})	E_{corr} (V _{ESS})	$\Delta(E_{\text{max}}-E_{\text{corr}})$ (V)
CM1	-0.412	-0.477	-0.714	<u>0.237</u>
CM2	-0.372	-0.249	-0.735	0.486
CM3	-0.333	-0.226	-0.756	0.530
CM4	-0.441	-0.477	-0.804	<u>0.327</u>
CM5	-0.291	-0.249	-0.825	0.576
CM6	-0.258	-0.226	-0.576	0.350
CM7	-0.471	-0.477	-0.894	0.417
CM8	-0.327	-0.249	-0.645	0.396
CM9	-0.065	-0.226	-0.666	0.440
CM10	-0.372	-0.544	-0.804	<u>0.260</u>
CM11	-0.333	-0.316	-0.825	0.509
CM12	-0.412	-0.293	-0.576	<u>0.283</u>
CM13	-0.471	-0.544	-0.894	0.350
CM14	-0.438	-0.316	-0.645	<u>0.329</u>
CM15	-0.288	-0.293	-0.666	0.373
CM16	-0.687	-0.544	-0.714	<u>0.170</u>
CM17	-0.425	-0.316	-0.735	0.419*
CM18	-0.163	-0.293	-0.756	0.463
CM19	-0.333	-0.550	-0.894	<u>0.344</u>
CM20	-0.412	-0.323	-0.645	<u>0.322</u>
CM21	-0.372	-0.300	-0.666	0.366
CM22	-0.618	-0.550	-0.714	<u>0.164</u>
CM23	-0.468	-0.323	-0.735	0.412
CM24	-0.317	-0.300	-0.756	0.456
CM25	-0.786	-0.550	-0.804	<u>0.254</u>
CM26	-0.524	-0.323	-0.825	0.502
CM27	-0.380	-0.300	-0.576	<u>0.276*</u>

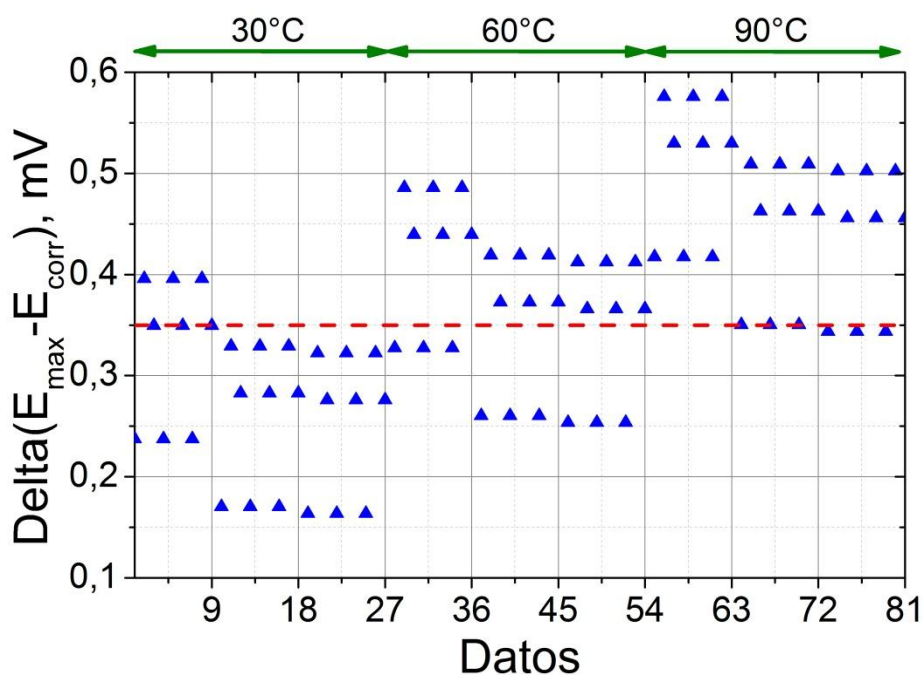


Figura 3.76 - $\Delta(E_{\max} - E_{\text{corr}})$ calculado con los respectivos modelos (Ecuación 3.5 y Ecuación 3.3) para las 81 condiciones que combinan las 4 variables estudiadas: 1, 0,1 y 0,01 mol/L de NaCl; 1, 0,1 y 0,01 mol/L de Na_2SO_4 ; 1, 0,1 y 0,01 mol/L de NaHCO_3 y 30, 60 y 90 °C. Se señala el límite de 0,35 mV en línea punteada.

$$\Delta(E_{\max} - E_{\text{corr}}) = \beta_0 + \beta_1 \cdot [\text{Cl}^-] + \beta_2 \cdot [\text{HCO}_3^-] + \beta_3 \cdot \ln([\text{Cl}^-]) + \beta_4 \cdot \frac{T}{10}$$

Ecuación 3.8 - Expresión para $\Delta(E_{\max} - E_{\text{corr}})$ obtenida a partir de las ecuaciones de modelado de $E_{\max}$ y E_{corr} (Ecuación 3.5 y Ecuación 3.3).

dónde:

T = temperatura

$$\beta_0 [\text{V}_{\text{ESS}}] = +0,326 \pm 0,071$$

$$\beta_1 [\text{V}] = -0,253 \pm 0,059$$

$$\beta_2 [\text{V}] = +0,744 \pm 0,585$$

$$\beta_3 [\text{V}] = +0,030 \pm 0,006$$

$$\beta_4 [\text{V}/^\circ\text{C}] = +0,030 \pm 0,004$$

Una vez determinados los conjuntos de condiciones que indican la severidad de un sistema para la corrosión del cobre, se puede decir que los sistemas de $\Delta(E_{\max} - E_{\text{corr}})$ menor a 0,35 V presentan una menor severidad solo en ese rango de potenciales delimitado por E_{corr} y $E_{\max}$. Mientras tanto, los sistemas con $\Delta(E_{\max} - E_{\text{corr}})$ grande son aquellos que presentaron zona pasiva y E_b , por lo que la zona en la que el material está protegido (baja severidad) está delimitada por E_{corr} y E_b . En la Figura 3.77 se presenta $\Delta(E_b - E_{\text{corr}})$ calculado para los sistemas con $\Delta(E_{\max} - E_{\text{corr}})$ mayor o igual a 0,35 V. Se observa que los conjuntos de condiciones de menor severidad para la corrosión del cobre son los de mayor $\Delta(E_b - E_{\text{corr}})$, lo que ocurre mayormente a temperaturas de 90 °C. Las zonas pasivas toman valores que varían entre 0,172 V y 0,730 V.

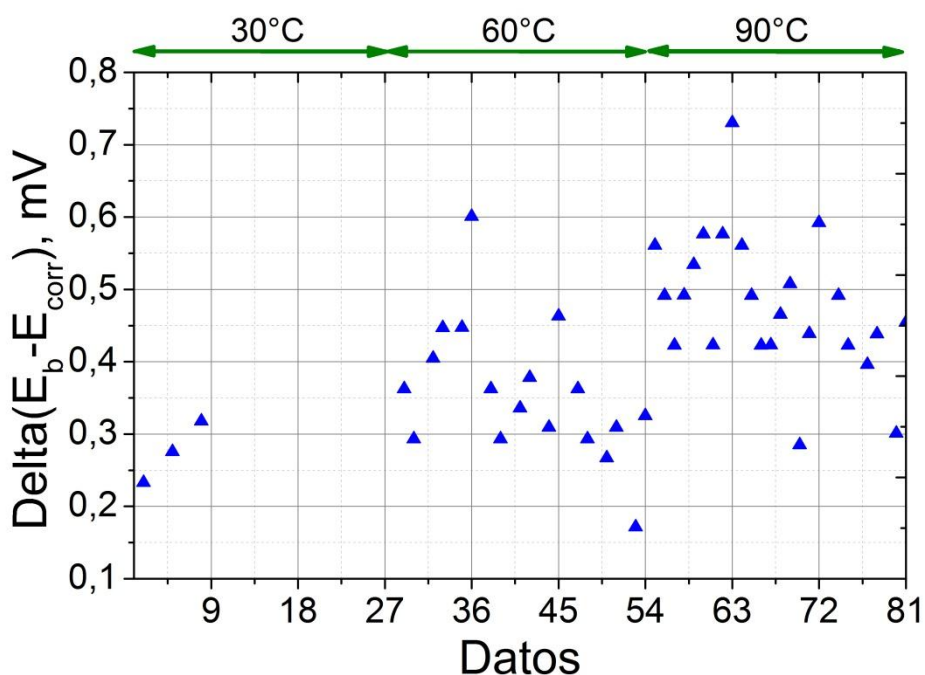


Figura 3.77 - $\Delta(E_b - E_{corr})$ calculado a partir de los dos modelos (Ecuación 3.7 y Ecuación 3.3) solo para las condiciones con $\Delta(E_{max} - E_{corr})$ mayor o igual a 0,35 V. Los datos se ordenan igual que en la figura anterior.

3.2.2.5 Imágenes MEB de probetas ensayadas en soluciones mezcla

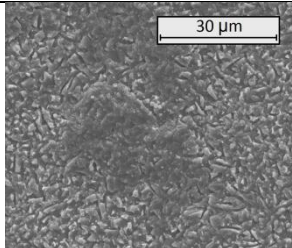
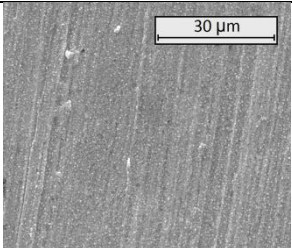
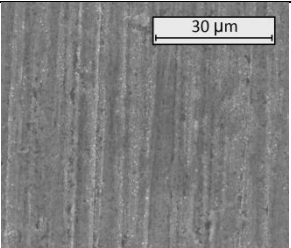
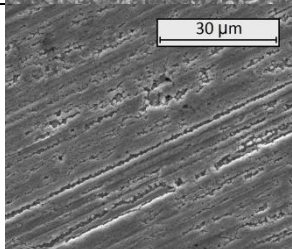
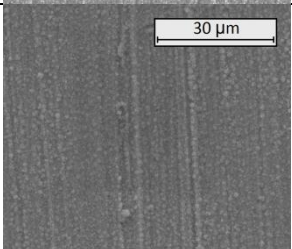
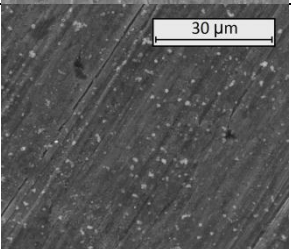
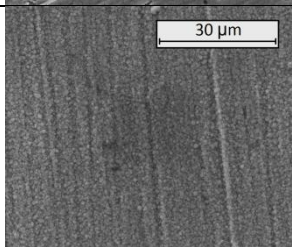
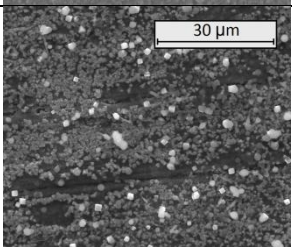
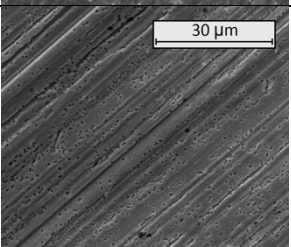
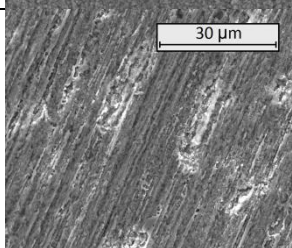
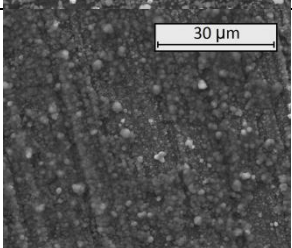
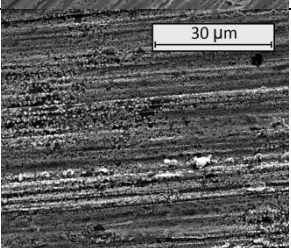
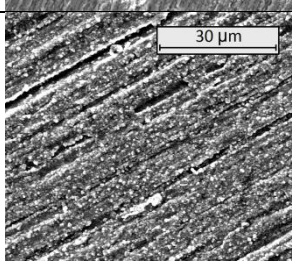
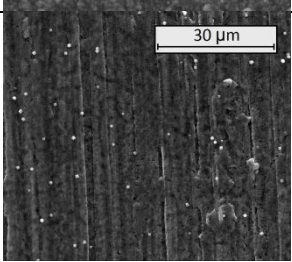
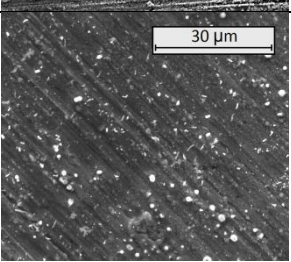
En la Tabla 3.23 se muestra una micrografía para cada una de las condiciones mezclas ensayadas. Las probetas examinadas después de los ensayos de polarización presentaron gran cantidad de productos de corrosión, en algunos casos, y una superficie limpia, en otros. La curva correspondiente a la condición CM9, que presentó una zona pasiva y se pudo determinar E_b , condujo a las picaduras más claras. Aquellas curvas en las cuales la corriente aumentó abruptamente a partir de E_{corr} , condujeron a ataques generalizados y de aspecto similar: condiciones CM4, CM10, CM16, CM19, CM22 y CM25. El mismo aspecto de ataque se puede encontrar en la literatura para cobre CDA-102 (99,95% Cu, no tan puro como el CDA-101 con 99,99 Cu, pero comparable), después de ensayos potenciodinámicos en una solución de Cl^- , SO_4^{2-} , NO_3^- y F^- , aunque esta es una solución con otros dos agentes agresivos adicionales (NO_3^- y F^-) y sin HCO_3^- [20]. La condición CM1 fue una excepción, ya que aunque presentó una curva con aumento abrupto de corriente a partir de E_{corr} , se observó un ataque de morfología diferente a los demás.

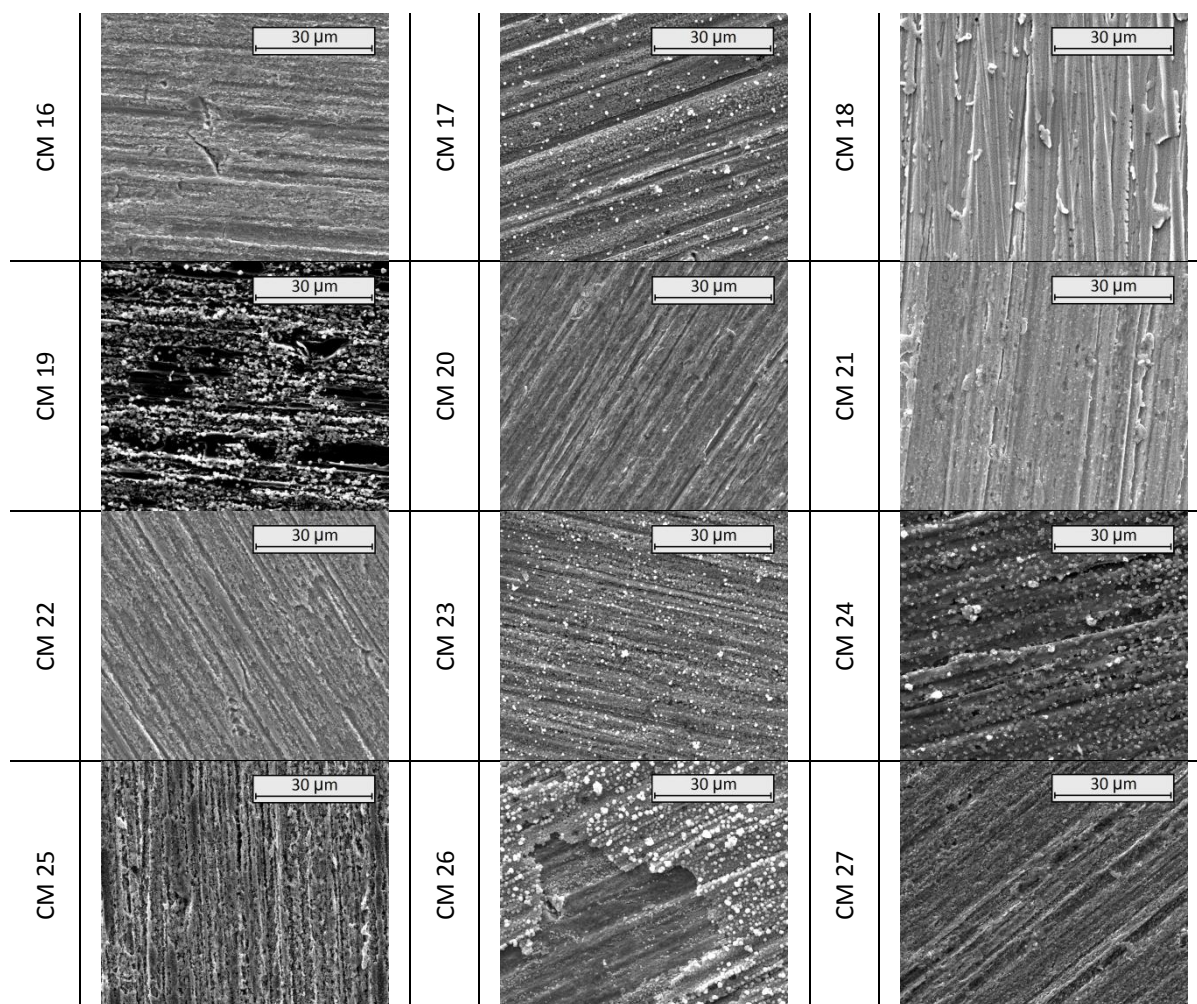
Las curvas que presentaron el pico anódico alrededor de -0,6 V_{ESS} condujeron a la aparición de productos de corrosión similares, de aspecto granuloso (CM11 en Tabla 3.23). Esta morfología parece repetirse en las imágenes correspondientes a las condiciones CM15, CM19, CM24 y CM26 (Tabla 3.23). La única excepción que presentó el pico anódico y no mostró esta morfología es la condición CM18. Sin embargo, es justamente la única condición que presentó el segundo pico a mayores potenciales, lo cual podría relacionarse con la formación de malaquita (de acuerdo a la Figura 3.73). En la imagen (CM18 en Tabla 3.23) aparece una superficie limpia, lo cual podría

deberse a que el producto de corrosión formado es frágil y no adherente a la superficie.

Los resultados del microanálisis por EDS de las probetas ensayadas en soluciones mezcla mostraron que el Cu representa entre el 39 y el 97 % at. y hay entre un 3 y un 49 % at. de O, en todas las probetas ensayadas. Solo 10 de las 27 superficies mostraron la presencia de Cl, entre un 0,5 y un 15 % at. (probetas ensayadas en CM6, CM7, CM8, CM9, CM11, CM12, CM13, CM14, CM15, CM24). En un solo caso, el de la CM9, se detectó C en un 11% at.

Tabla 3.23 - Micrografías obtenidas de las superficies de cobre atacadas después de los ensayos de polarización en las soluciones mezcla.

CM 1		CM 2		CM 3	
CM 4		CM 5		CM 6	
CM 7		CM 8		CM 9	
CM 10		CM 11		CM 12	
CM 13		CM 14		CM 15	



En cuanto al picado en soluciones mezclas, la bibliografía coincide en que una alta concentración de HCO_3^- evita el picado produciendo un aumento de E_b . El HCO_3^- ayuda a prevenir tanto la iniciación como el crecimiento de picaduras, promoviendo la repasivación de las picaduras ya formadas [8]. Por el contrario, altas relaciones $[\text{SO}_4^{2-}]/[\text{HCO}_3^-]$ producen una disminución de E_b y se promueve el picado [8], [22]. En experiencias a largo plazo, se observó que la presencia de SO_4^{2-} produce picaduras muy profundas [8], [22]. El Cl^- , comúnmente considerado agresivo, ha mostrado tener efectos inhibidores en el picado de cobre y, se ha sugerido que se debía a la cantidad de cloruros de cobre formado, productos característicamente densos con alta resistencia óhmica, que disminuyen la velocidad de crecimiento de las picaduras [21]. Es de este modo que al Cl^- se lo asocia con el favorecimiento de la disolución generalizada del Cu por sobre el picado.

Se ha estudiado el picado de cobre en soluciones con Cl^- , SO_4^{2-} y HCO_3^- , relacionando la cinética de crecimiento rápido de las picaduras en aguas de SO_4^{2-} con la alta solubilidad de las especies de SO_4^{2-} de cobre, y la cinética de crecimiento lento en aguas de Cl^- y HCO_3^- con la formación de voluminosos tapones de productos de corrosión. Ensayos reportados en la literatura indican que los productos de corrosión densos de cloruros de cobre con alta resistencia óhmica disminuyen la velocidad de crecimiento del picado hasta el punto que es posible la repasivación. Por el contrario, los productos de corrosión porosos de SO_4^{2-} y CO_3^{2-} de cobre tienen baja resistencia óhmica. Por otra

parte, las picaduras pueden dejar de propagarse lentamente con el tiempo, a medida que aumenta la resistencia óhmica de la capa de óxido que las cubre [21], [23]. El efecto del potencial en la cantidad, estructura y distribución de los productos de corrosión es más marcado en soluciones con SO_4^{2-} . Luego de la formación de la picadura, la solución dentro de la misma se acidifica rápidamente alcanzando un $\text{pH} = 4$ y también se enriquece en SO_4^{2-} y/o Cl^- . Aunque hasta hace poco tiempo se sostenía que la especie Cu^+ era la única presente en picaduras de cobre, y que la especie Cu^{2+} sólo se formaba por reacción directa con el O_2 , trabajos más recientes indican la presencia de Cu^{2+} en el fondo de la picadura [24].

En el presente trabajo, no se pudo identificar E_b en muchas condiciones mezcla aunque sí se observaron aumentos abruptos de corriente en las curvas de polarización que tenían $[\text{SO}_4^{2-}]$ de 1 mol/L, y en la mayoría de las correspondientes micrografías se observó picado. No se observó un efecto inhibitor del picado por parte del HCO_3^- , ni en las curvas de polarización ni en las micrografías. El Cl^- afectó claramente las curvas de polarización aumentando las densidades de corriente en todo el rango de potenciales anódicos y se observó picado en la mayoría de las curvas de polarización realizadas con $[\text{Cl}^-]$ de 1 mol/L (columna 1, Tabla 3.23). No se observó un efecto inhibitor del picado por parte del Cl^- pero sí se observó que con mayor concentración del mismo, se incrementa la corrosión generalizada.

Por otra parte se han estudiado los efectos del HCO_3^- , del Cl^- y del SO_4^{2-} sobre el picado del cobre, específicamente para repositorios en medios reductores, detectando corrosión localizada sólo a bajas temperaturas, en soluciones con combinaciones de $[\text{HCO}_3^-]$ y $[\text{Cl}^-]$ altos, o $[\text{SO}_4^{2-}]$ alto. Se observa corrosión uniforme con $[\text{HCO}_3^-]$ bajo, especialmente cuando $[\text{Cl}^-]$ o $[\text{SO}_4^{2-}]$ son altos. Se observa un comportamiento pasivo, sin corrosión localizada, para $[\text{HCO}_3^-]$ alto y temperaturas mayores a 80 °C, independientemente de $[\text{Cl}^-]$ y $[\text{SO}_4^{2-}]$. Las picaduras observadas en ensayos potenciodinámicos son superficiales y anchas, en lugar de profundizarse. En ensayos potencioestáticos a temperatura ambiente, la densidad de corriente aumenta con el aumento de $[\text{Cl}^-]$ o $[\text{SO}_4^{2-}]$, pero tiende a disminuir con el tiempo. La corrosión también tiende a propagarse lateralmente y no en profundidad. Se observan aumentos de corriente subsiguientes, indicando una exposición periódica de superficie limpia. No se observa aumento en la densidad de corriente, ni corrosión localizada, a 95 °C [20].

Teniendo en cuenta las observaciones de la literatura, se destaca que en las curvas de polarización realizadas en el presente trabajo se observó picado con las mismas características descritas por otros autores: picaduras superficiales, que se ensanchan en lugar de profundizarse. Sin embargo, las observaciones con respecto al efecto de los diferentes iones y la temperatura, a veces difieren. El ataque localizado no se observó a bajas temperaturas, sino que principalmente a 60 y 90 °C. Al igual que se reporta en la literatura, se observó la ocurrencia del ataque localizado a mayores $[\text{Cl}^-]$ y/o $[\text{SO}_4^{2-}]$. Sin embargo, no todas las curvas de polarización realizadas en soluciones con $[\text{HCO}_3^-]$ alto presentaron bajas corrientes, como se indica en la literatura. En la literatura se menciona que si $[\text{HCO}_3^-]$ y la temperatura son elevadas, se observan corrientes pasivas sin importar la $[\text{Cl}^-]$ o $[\text{SO}_4^{2-}]$. En el presente trabajo sólo se observaron corrientes pasivas cuando $[\text{Cl}^-]$ fue baja.

En la presente tesis, se caracterizó el comportamiento anódico del cobre en soluciones puras y mezclas de los iones más relevantes presentes en las aguas subterráneas (Cl^- , SO_4^{2-} y HCO_3^-), a temperaturas en el rango esperado en la superficie de un contenedor de residuos (30 a 90 °C) en un repositorio saturado. Las condiciones ambientales seleccionadas permitieron evaluar el efecto de un amplio rango de concentraciones de iones y temperatura sobre E_{corr} en medio reductor y sobre la curva anódica del cobre. También se determinó la influencia de las variables sobre los parámetros E_b y E_{max} . Fue posible identificar un parámetro crítico ($\Delta(E_{\text{max}}-E_{\text{corr}})$) que determina si se observará una curva de polarización con zona pasiva y E_b , o si por el contrario se observará un aumento abrupto de corriente que determina una condición más agresiva. Los resultados obtenidos se pueden interpolar para concentraciones intermedias de las especies consideradas, en el rango de temperaturas estudiado. Si se conoce la composición química de las aguas subterráneas de sitios potenciales para el emplazamiento del repositorio nuclear argentino, los resultados aquí descriptos serán valiosos para describir el comportamiento anódico del cobre en esas condiciones, estableciendo la posibilidad de procesos de corrosión generalizada y/o localizada.

3.3 Corrosión bajo tensión

Se seleccionaron ocho condiciones experimentales con diferentes concentraciones de cloruro, sulfato y bicarbonato y diferentes temperaturas de trabajo, según las características electroquímicas de los 27 sistemas con condiciones mezclas previamente estudiados en la sección 3.2.2. Las condiciones experimentales seleccionadas tienen en común una baja concentración de las especies que fueron consideradas agresivas (Cl^- , SO_4^{2-}) y/o una baja temperatura porque, en estos casos, el cobre permanece pasivo y no tiende a sufrir corrosión activa, lo que permite evaluar la existencia de CBT.

Se realizó cada ensayo de CBT en las ocho soluciones seleccionadas y a dos potenciales diferentes. Debido a que el potencial del equilibrio $\text{Cu}^+/\text{Cu}^{2+}$ es de $-0,5 V_{\text{ESS}}$ y a que se requiere la presencia de Cu^{2+} para la existencia de CBT, se seleccionaron 2 potenciales que estuvieran por encima de dicho equilibrio [15]. Además, considerando que para el cobre el rango de potenciales de picado reportado en la literatura es de $-0,35 V_{\text{ESS}}$ a $-0,24 V_{\text{ESS}}$, se seleccionó un potencial que estuviera dentro y otro fuera de dicho rango [18]. Por lo tanto, se trabajó con potenciales de $-0,3 V_{\text{ESS}}$ y $-0,4 V_{\text{ESS}}$. Las condiciones experimentales seleccionadas se muestran en la sección 3.2.2.3 y se señala en cada gráfico los dos potenciales seleccionados: CM6 (Figura 3.51), CM8 (Figura 3.53), CM9 (Figura 3.54), CM11 (Figura 3.56), CM15 (Figura 3.60), CM18 (Figura 3.63), CM24 (Figura 3.69) y CM27 (Figura 3.72).

3.3.1 Ensayos

Las curvas tensión nominal vs. deformación obtenidas para cada condición mezcla a cada potencial se muestran de la Figura 3.78 a la Figura 3.85. En cada gráfico se representan comparativamente las curvas correspondientes a una misma condición experimental (temperatura y concentración de iones), a los dos potenciales estudiados

y las curvas de tracción al aire (o sea, sin sumergir en solución) usadas como referencia para evaluar si ocurre CBT. De los cuatro ensayos al aire, uno se realizó con la celda de tracción colocada como en los demás ensayos, para evaluar su posible efecto sobre la evolución de la curva tensión vs. deformación. Se señala en las referencias el número que clasifica a cada ensayo (entre paréntesis), el potencial aplicado en cada caso (E) y el tiempo de ruptura (t_r) de cada probeta.

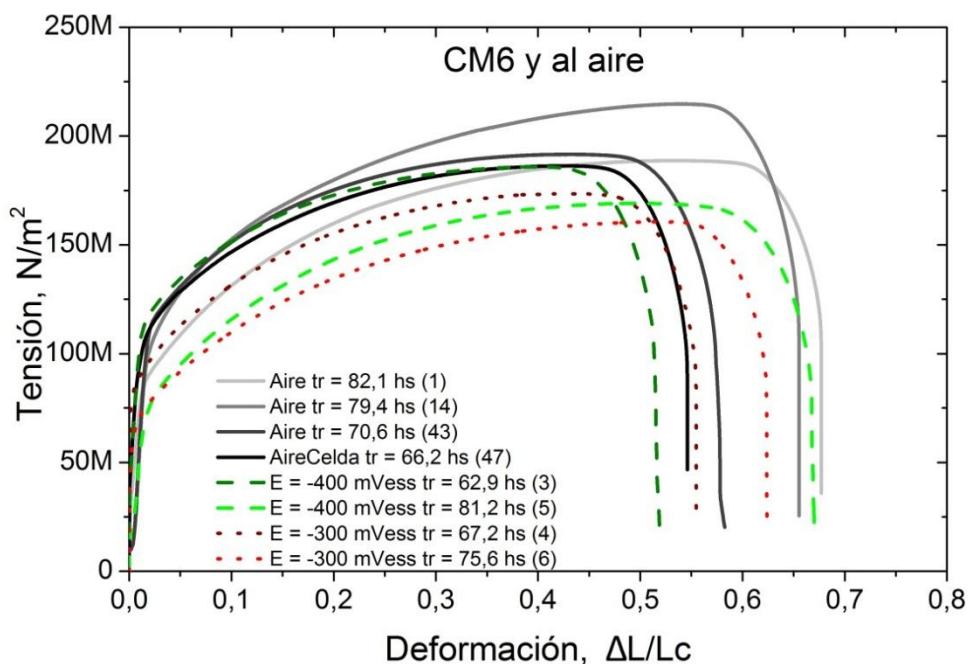


Figura 3.78 - Curvas tensión vs. deformación del cobre al aire y en la CM6. Se señala número de ensayo, t_r y E aplicado en las referencias.

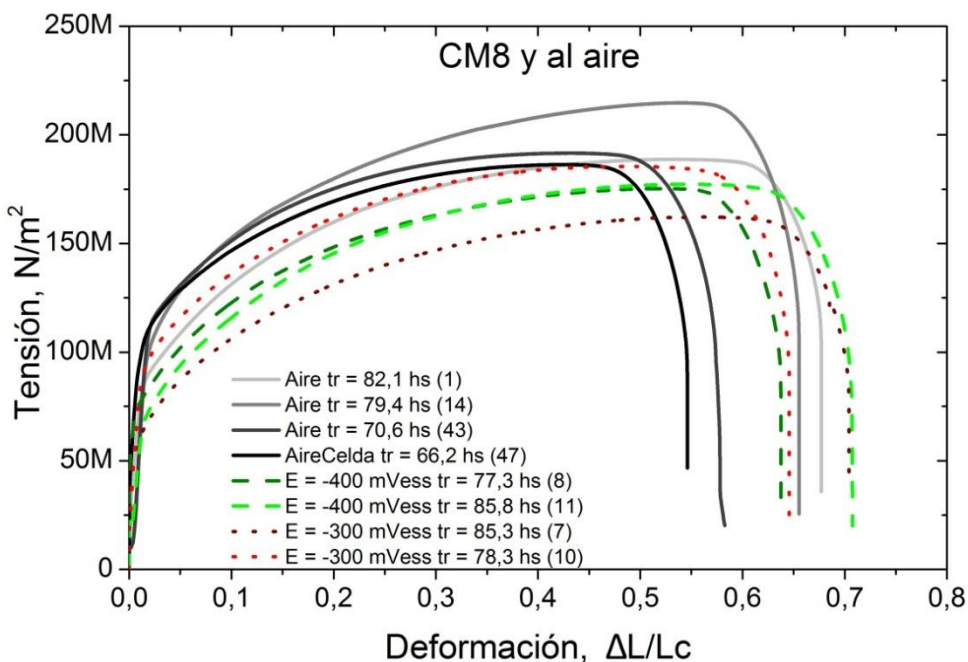


Figura 3.79 - Curvas tensión vs. deformación del cobre al aire y en la CM8. Se señala número de ensayo, t_r y E aplicado en las referencias.

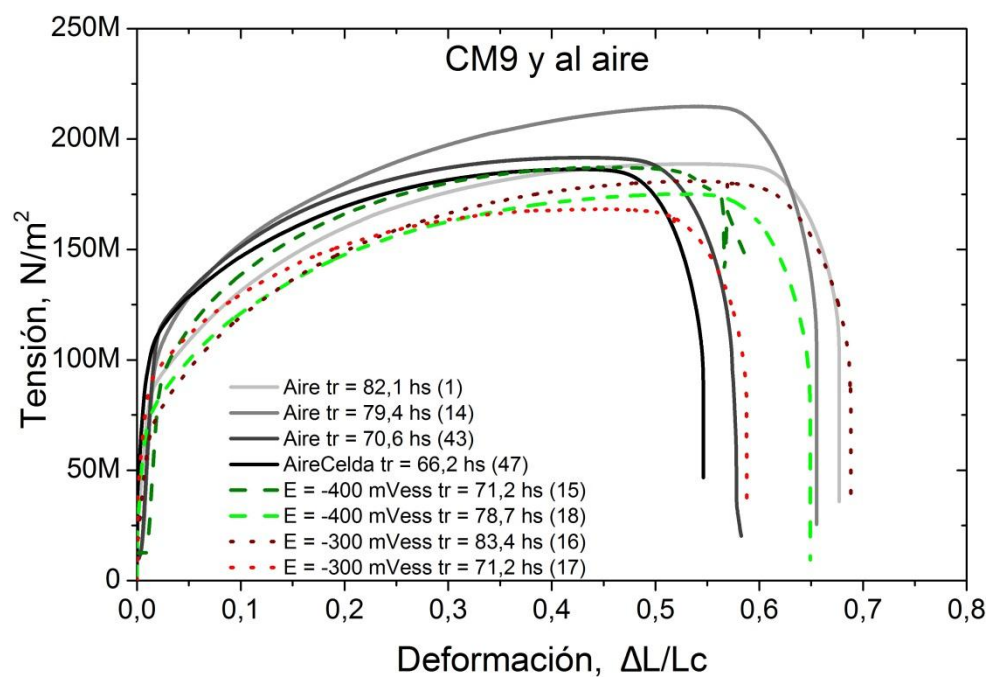


Figura 3.80 - Curvas tensión vs. deformación del cobre al aire y en la CM9. Se señala número de ensayo, t_r y E aplicado en las referencias.

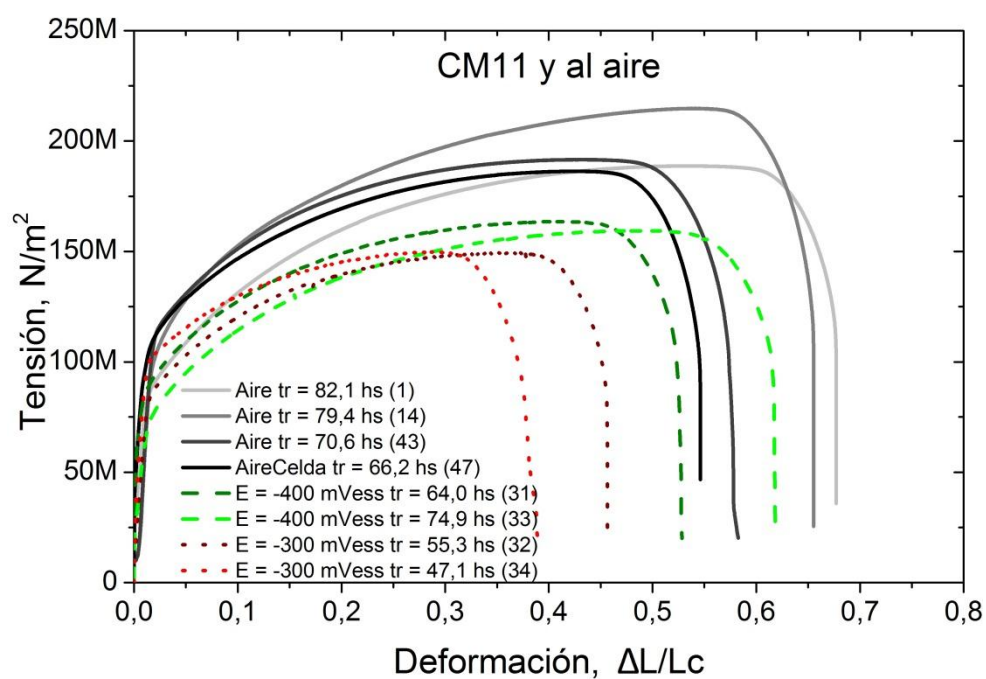


Figura 3.81 - Curvas tensión vs. deformación del cobre al aire y en la CM11. Se señala número de ensayo, t_r y E aplicado en las referencias.

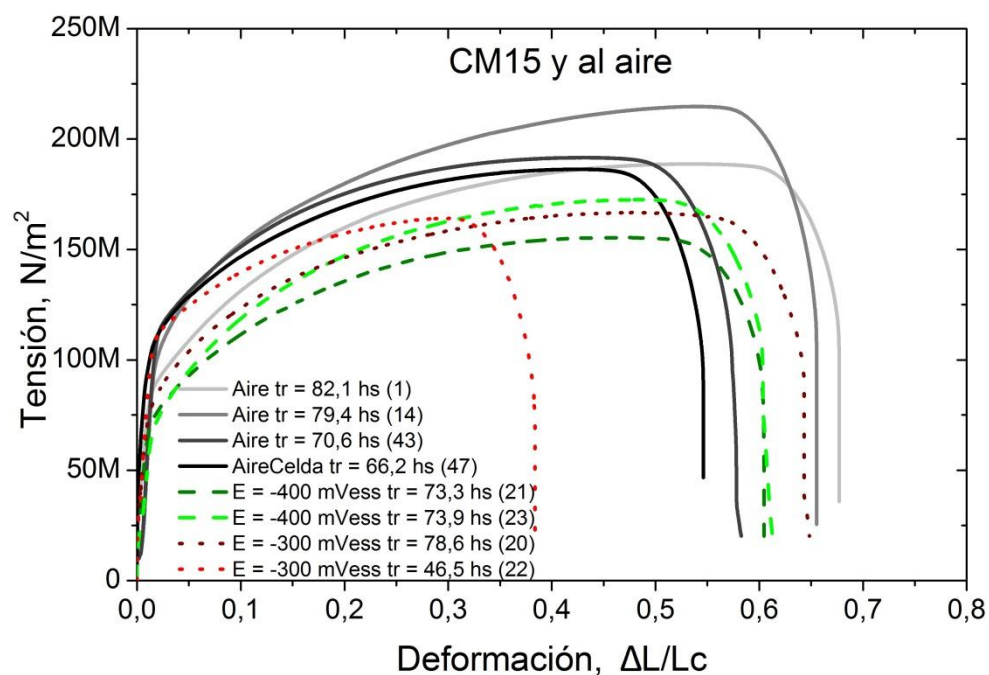


Figura 3.82 - Curvas tensión vs. deformación del cobre al aire y en la CM15. Se señala número de ensayo, t_r y E aplicado en las referencias.

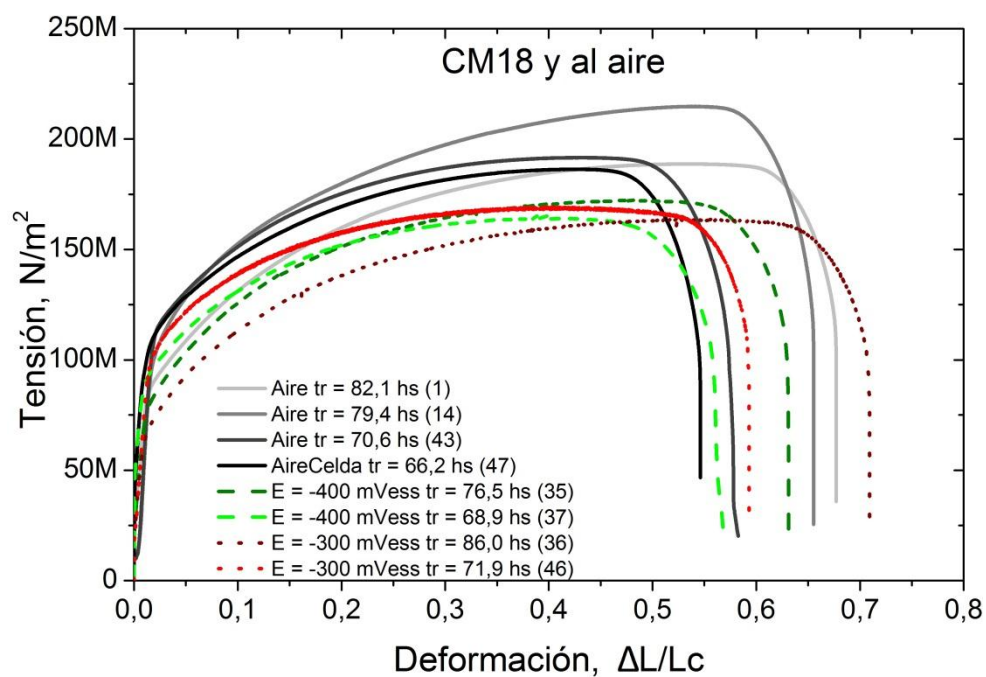


Figura 3.83 - Curvas tensión vs. deformación del cobre al aire y en la CM18. Se señala número de ensayo, t_r y E aplicado en las referencias.

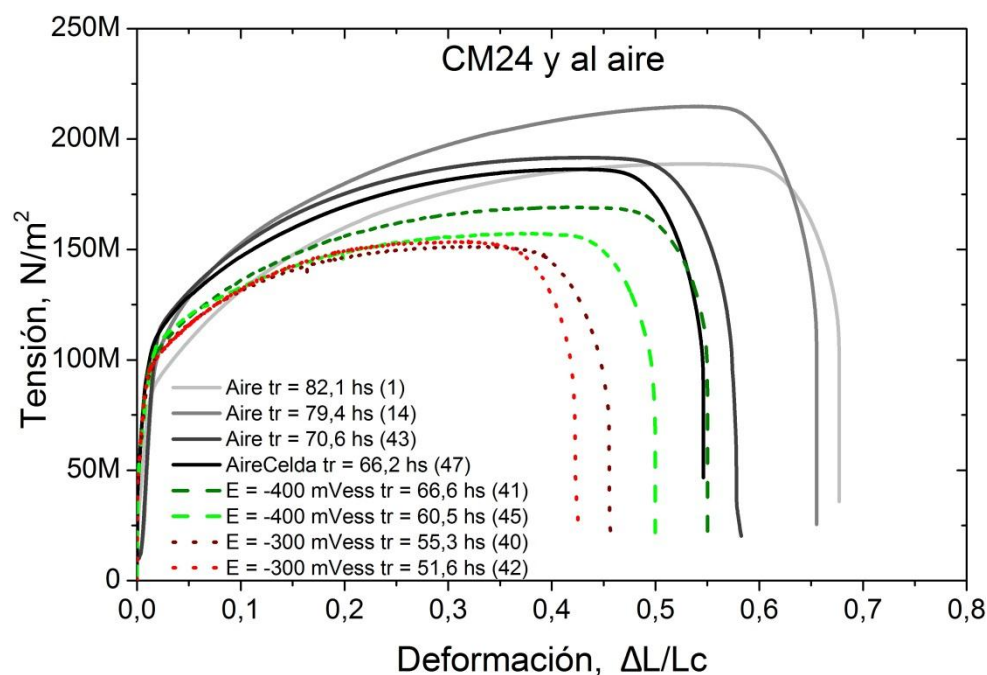


Figura 3.84 - Curvas tensión vs. deformación del cobre al aire y en la CM24. Se señala número de ensayo, t_r y E aplicado en las referencias.

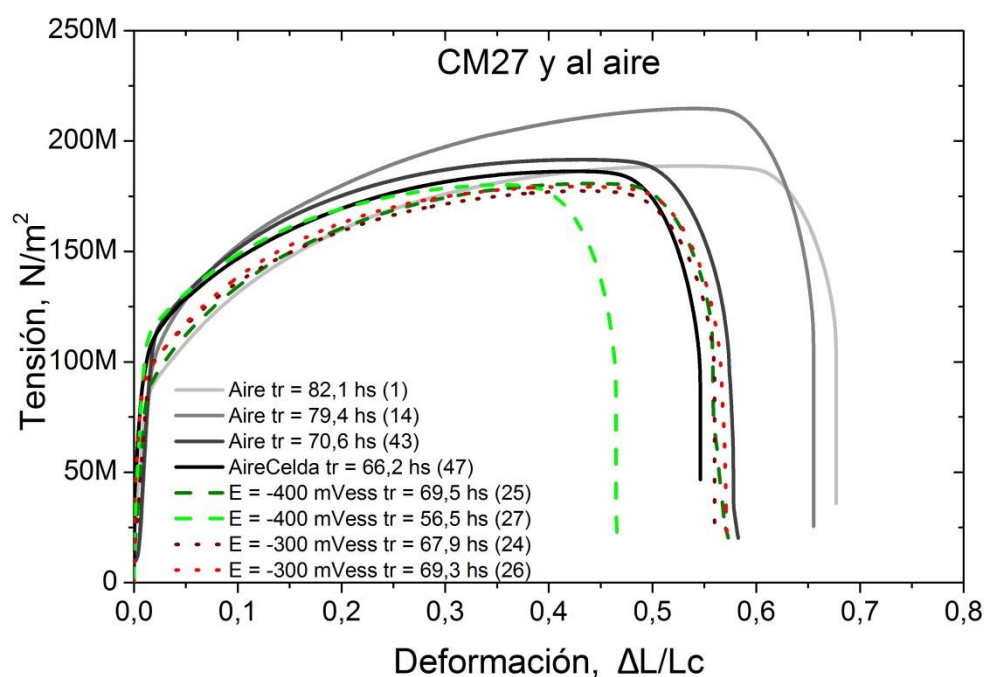


Figura 3.85 - Curvas tensión vs. deformación del cobre al aire y en la CM27. Se señala número de ensayo, t_r y E aplicado en las referencias.

En general, la deformación máxima alcanzada en la mayoría de los ensayos en el medio corrosivo fue menor o muy cercana, a la de las probetas traccionadas al aire. Esto es equivalente a decir que el t_r en los ensayos en el medio corrosivo fue siempre menor o muy cercano al de las probetas ensayadas al aire, debido a que se traccionó a velocidad de deformación constante. En las curvas tensión vs. deformación a CM6,

CM8, CM9 y CM18 no se observó una variación significativa con respecto a los ensayos realizados al aire.

Los ensayos en los que se observaron menores t_r y/o menores tensiones máximas en medios corrosivos que al aire fueron, en orden de t_r creciente, los denominados 22, 34, 42, 32, 40, 27, 45. Dichos t_r se encontraron en un rango de entre 46,5 y 60,5 horas. En principio, se podría pensar que bajo estas condiciones ha ocurrido CBT, dado que el tiempo de ruptura fue menor al obtenido al aire. Estos ensayos corresponden a las siguientes condiciones experimentales: una CM15 a $-300 \text{ mV}_{\text{ESS}}$, ambas CM11 a $-300 \text{ mV}_{\text{ESS}}$, ambas CM24 a $-300 \text{ mV}_{\text{ESS}}$, una CM27 a $-400 \text{ mV}_{\text{ESS}}$ y una CM24 a $-400 \text{ mV}_{\text{ESS}}$. La mayoría de estos casos (5 de 7) fueron ensayos a 90°C . Los dos ensayos restantes se realizaron uno a 60°C y otro a 30°C . Por lo tanto, la temperatura podría tener una importante influencia en los t_r de los ensayos de tracción lenta, del mismo modo que influye en la corrosión generalizada. En cuanto a los iones presentes, los ensayos con menores t_r estuvieron asociados a una $[\text{HCO}_3^-]$ media y baja, (en 4 casos de 7 la concentración fue baja). La $[\text{SO}_4^{2-}]$ fue baja en 1 caso, media en 4 casos y alta en 1 caso. La $[\text{Cl}^-]$ fue baja en 5 de los 7 casos y media en los otros 2 casos. Previamente, se observó que la presencia de HCO_3^- produjo una disminución de la densidad de corriente para los mismos potenciales, por lo que es posible que su presencia baje la velocidad de corrosión generalizada y eso implique un menor adelgazamiento de las probetas y un mayor t_r (Figura 3.31, Figura 3.32 y Figura 3.33). No se registró un efecto claro de la presencia de Cl^- y SO_4^{2-} sobre el t_r . Sin embargo, se demostró previamente que la presencia de Cl^- produjo un aumento de la densidad de corriente para el mismo potencial, por lo que este ion podría influir en el adelgazamiento de la probeta y la consecuente disminución del t_r en casos como los de la CM11 que tiene $0,1 \text{ mol/L}$ de Cl^- (Figura 3.19, Figura 3.20 y Figura 3.21).

Exceptuando 4 ensayos individuales en las CM6, CM8 y CM9 (ensayos 3, 10, 15 y 16), las tensiones máximas observadas en las restantes 30 curvas fueron menores a las de los ensayos al aire. Sin embargo, entre las curvas realizadas al aire, la de menor tensión máxima fue la correspondiente a la probeta que se traccionó con la celda de vidrio colocada. Por lo tanto es posible que la celda con sus tapones, por los que desliza la probeta de cobre, haya tenido cierta influencia en el desarrollo de los ensayos.

Durante los ensayos de tracción se registró la evolución de las densidades de corriente en el tiempo. Los resultados se muestran en las Figuras 3.86 a 3.101. También se muestra, en líneas punteadas, el valor promedio de la densidad de corriente correspondiente a cada potencial, obtenido de curvas de polarización realizadas previamente (Figura 3.46 a Figura 3.72). Para calcular la densidad de corriente en los ensayos de tracción se midió estimativamente el área de la probeta en contacto con la solución. Sin embargo, no es posible calcular con total exactitud esta área debido a que por pequeñas pérdidas de la celda o evaporación de la solución, el área varió a lo largo de cada ensayo. La tracción de la probeta también produce una variación del área expuesta. El área estimada fue de $16,5 \text{ cm}^2$. El registro de la corriente en el ensayo 3 (CM6 a $-400 \text{ mV}_{\text{ESS}}$) no se realizó por problemas del software, pero sí quedó registrada la evolución de la corriente en el ensayo 5, que es la repetición. De la misma manera, el registro de la corriente en el ensayo 11 (CM8 a $-400 \text{ mV}_{\text{ESS}}$) y el

ensayo 10 (CM8 a $-300 \text{ mV}_{\text{ESS}}$) no se realizaron, pero quedaron registradas para sus repeticiones (ensayos 8 y 7, respectivamente).

Los ensayos llevados a cabo en la CM11 a $-300 \text{ mV}_{\text{ESS}}$ (ensayos 32 y 34, Figura 3.93), presentaron muy cortos t_r , lo que probablemente estuvo relacionado con las altas densidades de corriente alcanzadas en el comienzo y con el hecho de que nunca alcanzaron la pasividad. La disolución activa de la probeta generó un adelgazamiento de la misma que condujo a una ruptura prematura por adelgazamiento de la sección, y no necesariamente se redujo t_r por CBT. Una condición de disolución activa dificulta detectar la ocurrencia de CBT. Los ensayos llevados a cabo a la CM15 a $-300 \text{ mV}_{\text{ESS}}$ (ensayos 20 y 22, Figura 3.95), también presentaron bajos t_r y densidades de corriente muy altas al comienzo, aunque durante la mayor parte del resto del ensayo las densidades de corriente fueron más bajas que en el caso anterior (CM11). También en los ensayos llevados a cabo en la CM24 a $-300 \text{ mV}_{\text{ESS}}$ (ensayos 40 y 42, Figura 3.99) la evolución de la corriente, especialmente de la probeta 42, mostró densidades de corrientes altas en comparación con la media de las curvas de polarización, y también un menor t_r con respecto al ensayo al aire. Se observó que la densidad de corriente de los ensayos de CBT fue, durante la mayor parte del tiempo de ensayo, menor a la densidad de corriente media en las curvas de polarización correspondientes a las mismas condiciones (línea punteada).

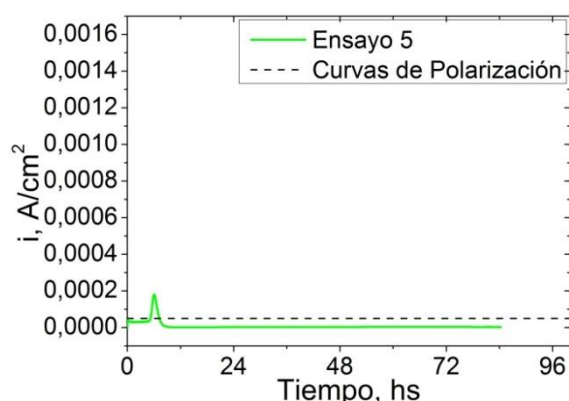


Figura 3.86 - Densidad de corriente en ensayos realizados en la CM6 a $-400 \text{ mV}_{\text{ESS}}$.

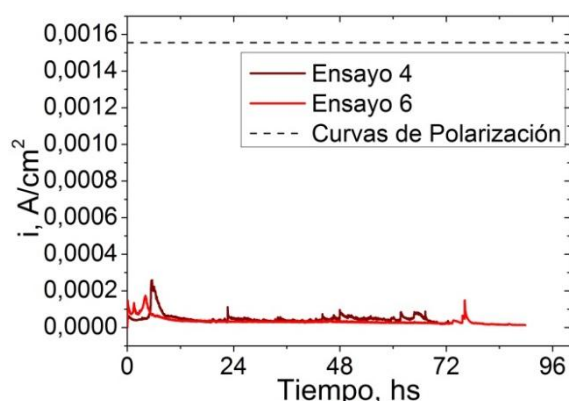


Figura 3.87 - Densidad de corriente en ensayos realizados en la CM6 a $-300 \text{ mV}_{\text{ESS}}$.

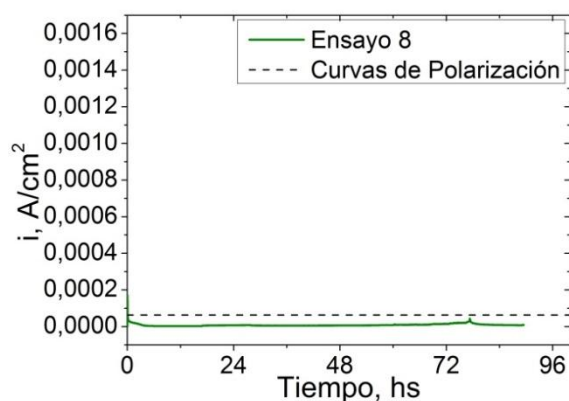


Figura 3.88 - Densidad de corriente en ensayos realizados en la CM8 a $-400 \text{ mV}_{\text{ESS}}$.

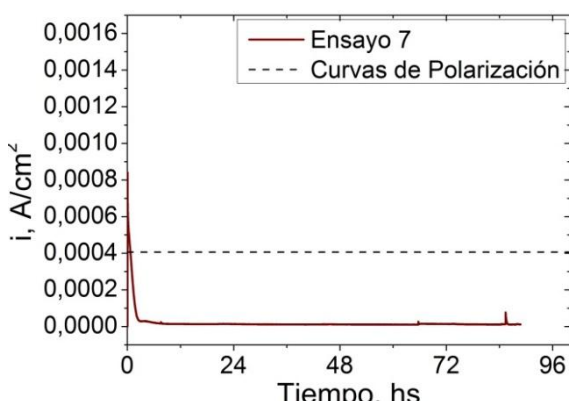


Figura 3.89 - Densidad de corriente en ensayos realizados en la CM8 a $-300 \text{ mV}_{\text{ESS}}$.

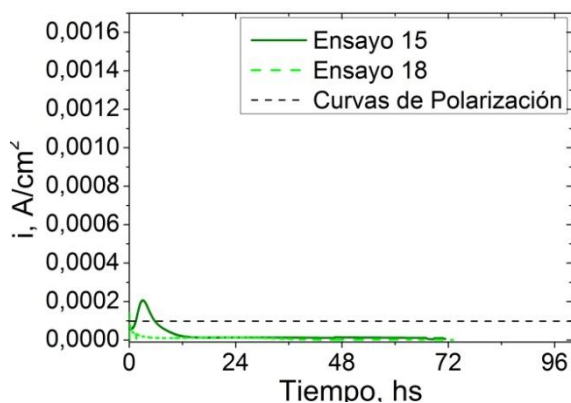


Figura 3.90 - Densidad de corriente en ensayos realizados en la CM9 a $-400 \text{ mV}_{\text{ESS}}$.

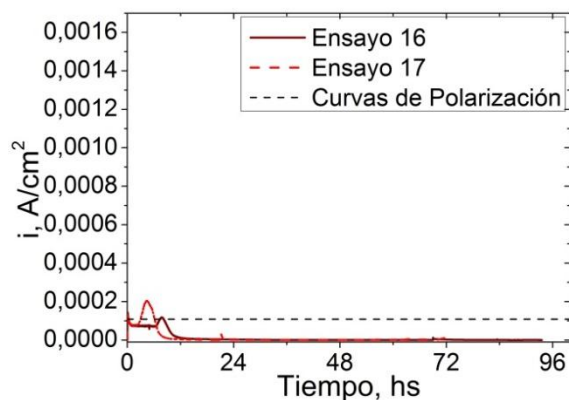


Figura 3.91 - Densidad de corriente en ensayos realizados en la CM9 a $-300 \text{ mV}_{\text{ESS}}$.

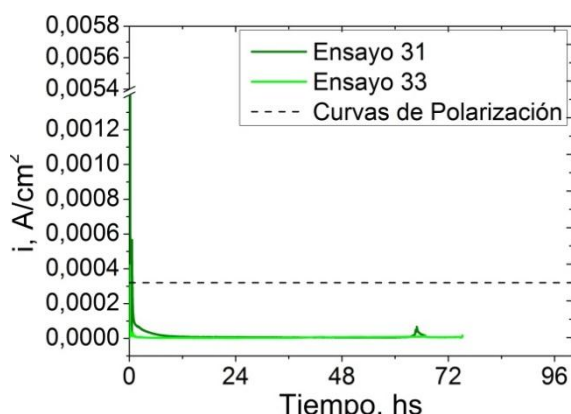


Figura 3.92 - Densidad de corriente en ensayos realizados en la CM11 a $-400 \text{ mV}_{\text{ESS}}$.

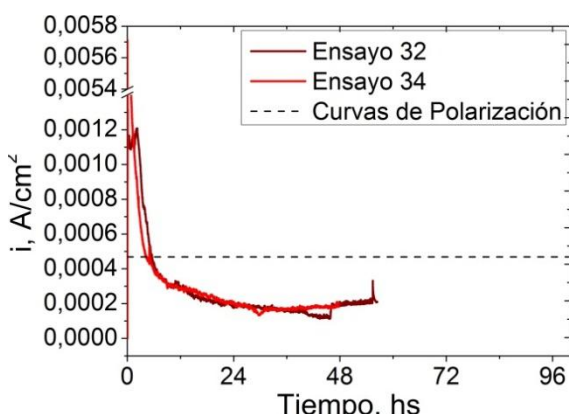


Figura 3.93 - Densidad de corriente en ensayos realizados en la CM11 a $-300 \text{ mV}_{\text{ESS}}$.

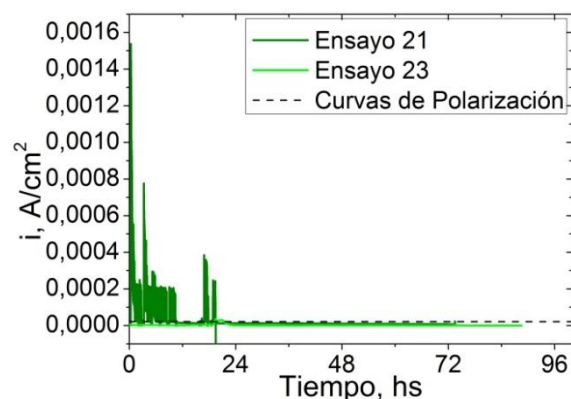


Figura 3.94 - Densidad de corriente en ensayos realizados en la CM15 a $-400 \text{ mV}_{\text{ESS}}$.

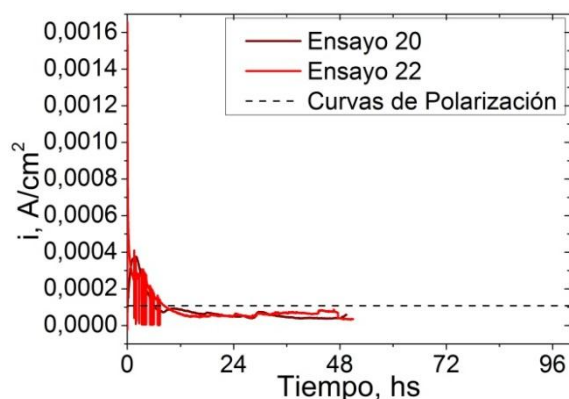


Figura 3.95 - Densidad de corriente en ensayos realizados en la CM15 a $-300 \text{ mV}_{\text{ESS}}$. Para el ensayo 20, las últimas 28,5 horas de medición de corriente no se muestran porque debió reiniciarse el potencióstato a mitad del ensayo y los últimos datos no se guardaron correctamente.

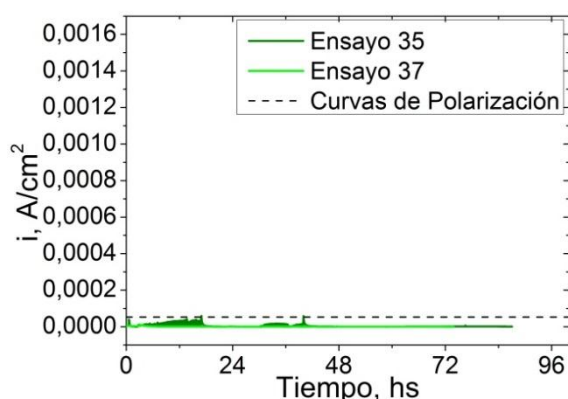


Figura 3.96 - Densidad de corriente en ensayos realizados en la CM18 a $-400 \text{ mV}_{\text{ESS}}$.

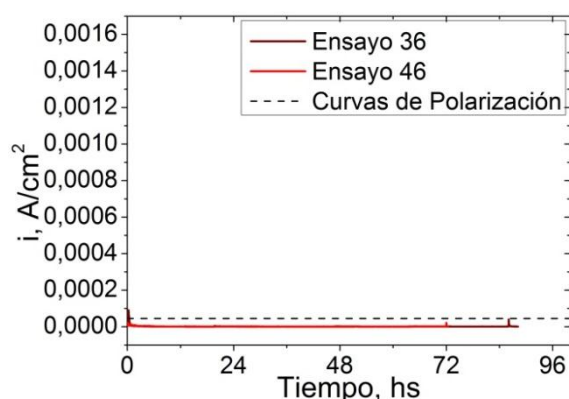


Figura 3.97 - Densidad de corriente en ensayos realizados en la CM18 a $-300 \text{ mV}_{\text{ESS}}$.

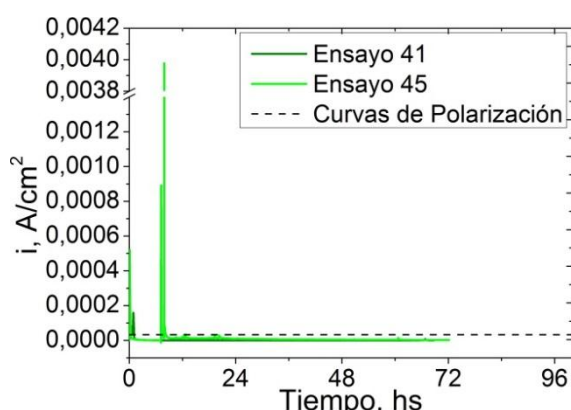


Figura 3.98 - Densidad de corriente en ensayos realizados en la CM24 a $-400 \text{ mV}_{\text{ESS}}$.

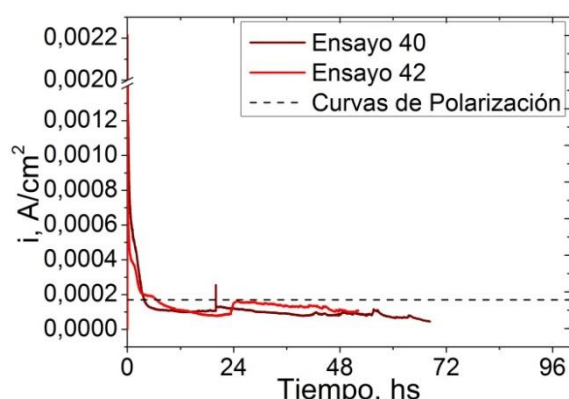


Figura 3.99 - Densidad de corriente en ensayos realizados en la CM24 a $-300 \text{ mV}_{\text{ESS}}$.

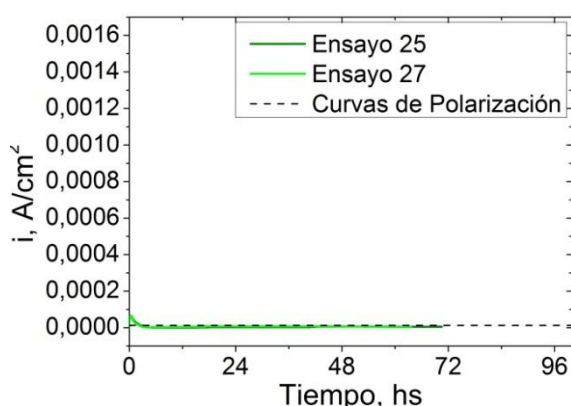


Figura 3.100 - Densidad de corriente en ensayos realizados en la CM27 a $-400 \text{ mV}_{\text{ESS}}$.

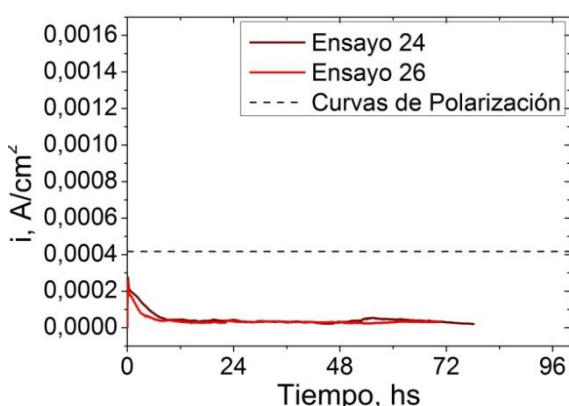


Figura 3.101 - Densidad de corriente en ensayos realizados en la CM27 a $-300 \text{ mV}_{\text{ESS}}$.

En la Tabla 3.24 se pueden observar la densidad de corriente correspondiente a las curvas de polarización en las mismas condiciones de ensayo, la densidad de corriente media a lo largo de los ensayos de CBT y el t_r para cada uno de los ensayos de CBT realizados. Se observó que incluso en el caso de la CM6 a $-300 \text{ mV}_{\text{ESS}}$, donde se esperaría una densidad de corriente muy alta de acuerdo a la correspondiente curva de polarización, la densidad de corriente registrada durante el ensayo de tracción fue muy baja. Las densidades de corriente medias registradas en los ensayos de tracción lenta estuvieron, en su mayoría, en el orden de corrientes de pasividad (entre $7 \cdot 10^{-7}$ y $3 \cdot 10^{-4} \text{ A/cm}^2$). Esto no quiere decir que necesariamente el cobre haya estado pasivo en

las condiciones ensayadas. Se puede observar en la tabla, resaltadas, las 10 experiencias con las mayores densidades de corriente medias observadas. También se resaltan las 10 experiencias con los menores t_r .

Tabla 3.24 - Densidad de corriente media y t_r en los ensayos de CBT y densidad de corriente en las curvas de polarización en las mismas condiciones experimentales.

CM	E, V _{ESS}	i Curvas Polarización, A/cm ²	N°	i Media, A/cm ²	Orden (mayor a menor)	t_r , h	Orden (menor a mayor)
6	-400	$4,91 \cdot 10^{-5}$	3			<u>62,9</u>	<u>8</u>
6	-400	$4,91 \cdot 10^{-5}$	5	$7,53 \cdot 10^{-6}$	20	81,2	31
6	-300	$1,55 \cdot 10^{-3}$	4	<u>$4,85 \cdot 10^{-5}$</u>	<u>7</u>	67,2	12
6	-300	$1,55 \cdot 10^{-3}$	6	<u>$3,44 \cdot 10^{-5}$</u>	<u>10</u>	75,6	24
8	-400	$6,26 \cdot 10^{-5}$	8	$8,14 \cdot 10^{-6}$	18	77,3	26
8	-400	$6,26 \cdot 10^{-5}$	11			85,8	35
8	-300	$4,06 \cdot 10^{-4}$	10			78,3	27
8	-300	$4,06 \cdot 10^{-4}$	7	$1,99 \cdot 10^{-5}$	13	85,3	34
9	-400	$9,80 \cdot 10^{-5}$	15	$2,58 \cdot 10^{-5}$	12	71,2	18
9	-400	$9,80 \cdot 10^{-5}$	18	$7,77 \cdot 10^{-6}$	19	78,7	29
9	-300	$1,09 \cdot 10^{-4}$	17	$1,37 \cdot 10^{-5}$	15	71,2	19
9	-300	$1,09 \cdot 10^{-4}$	16	$1,03 \cdot 10^{-5}$	16	83,4	33
11	-400	$4,69 \cdot 10^{-4}$	31	$1,41 \cdot 10^{-5}$	14	<u>64</u>	<u>9</u>
11	-400	$4,69 \cdot 10^{-4}$	33	$5,86 \cdot 10^{-6}$	22	74,9	23
11	-300	$3,20 \cdot 10^{-4}$	34	<u>$2,56 \cdot 10^{-4}$</u>	<u>2</u>	<u>47,1</u>	<u>2</u>
11	-300	$3,20 \cdot 10^{-4}$	32	<u>$2,76 \cdot 10^{-4}$</u>	<u>1</u>	<u>55,3</u>	<u>4</u>
15	-400	$2,10 \cdot 10^{-5}$	21	$2,81 \cdot 10^{-5}$	11	73,3	21
15	-400	$2,10 \cdot 10^{-5}$	23	$1,54 \cdot 10^{-6}$	25	73,9	22
15	-300	$1,08 \cdot 10^{-4}$	22	<u>$8,60 \cdot 10^{-5}$</u>	<u>5</u>	<u>46,5</u>	<u>1</u>
15	-300	$1,08 \cdot 10^{-4}$	20	<u>$8,12 \cdot 10^{-5}$</u>	<u>6</u>	78,6	28
18	-400	$5,29 \cdot 10^{-5}$	37	$6,95 \cdot 10^{-7}$	29	68,9	14
18	-400	$5,29 \cdot 10^{-5}$	35	$4,28 \cdot 10^{-6}$	24	76,5	25
18	-300	$4,48 \cdot 10^{-5}$	46	$7,91 \cdot 10^{-7}$	28	71,9	20
18	-300	$4,48 \cdot 10^{-5}$	36	$1,22 \cdot 10^{-6}$	27	86	36
24	-400	$3,33 \cdot 10^{-5}$	45	$9,34 \cdot 10^{-6}$	17	<u>60,5</u>	<u>7</u>
24	-400	$3,33 \cdot 10^{-5}$	41	$1,50 \cdot 10^{-6}$	26	66,6	11
24	-300	$1,70 \cdot 10^{-4}$	42	<u>$1,41 \cdot 10^{-4}$</u>	<u>3</u>	<u>51,6</u>	<u>3</u>
24	-300	$1,70 \cdot 10^{-4}$	40	<u>$1,17 \cdot 10^{-4}$</u>	<u>4</u>	<u>55,3</u>	<u>5</u>
27	-400	$1,29 \cdot 10^{-5}$	27	$7,04 \cdot 10^{-6}$	21	<u>56,5</u>	<u>6</u>
27	-400	$1,29 \cdot 10^{-5}$	25	$4,75 \cdot 10^{-6}$	23	69,5	16
27	-300	$4,17 \cdot 10^{-4}$	24	<u>$4,51 \cdot 10^{-5}$</u>	<u>8</u>	67,9	13
27	-300	$4,17 \cdot 10^{-4}$	26	<u>$3,71 \cdot 10^{-5}$</u>	<u>9</u>	69,3	15
Aire			43			70,6	17
Aire			14			79,4	30
Aire			1			82,1	32
Aire c/Celda			47			<u>66,2</u>	<u>10</u>

Cabe destacar que los 10 ensayos de mayor corriente media son, en orden decreciente de corriente media medida, los siguientes: los dos en CM11, dos en CM24, dos en CM15, uno en CM6, dos en CM27 y el otro en CM6. Todos esos ensayos se realizaron al mayor potencial ensayado, $-300 \text{ mV}_{\text{ESS}}$. Los 5 primeros se corresponden, además, con los 5 de menor t_r , aunque no exactamente en el mismo orden.

Entre los 10 ensayos de menor t_r , los primeros 5 que se corresponden con los de mayores corrientes medias, los siguientes 4 se corresponden con ensayos al menor potencial, $-400 \text{ mV}_{\text{ESS}}$. El siguiente ensayo con menor t_r es el ensayo realizado al aire con la celda de tracción colocada.

Lo analizado anteriormente indica que la influencia de la densidad de corriente en el t_r fue muy significativa. Esto sugiere que los bajos tiempos de ruptura no implicaron la existencia de CBT, sino que se debieron probablemente a la disminución de la sección de la probeta por corrosión generalizada. Esto debe confirmarse mediante la observación de la superficie de fractura sea dúctil y la superficies laterales de la probeta.

Para analizar si t_r disminuye directamente con el aumento de la corriente media circulada en cada ensayo, en la Figura 3.102 se representa t_r en función de la corriente media circulada.

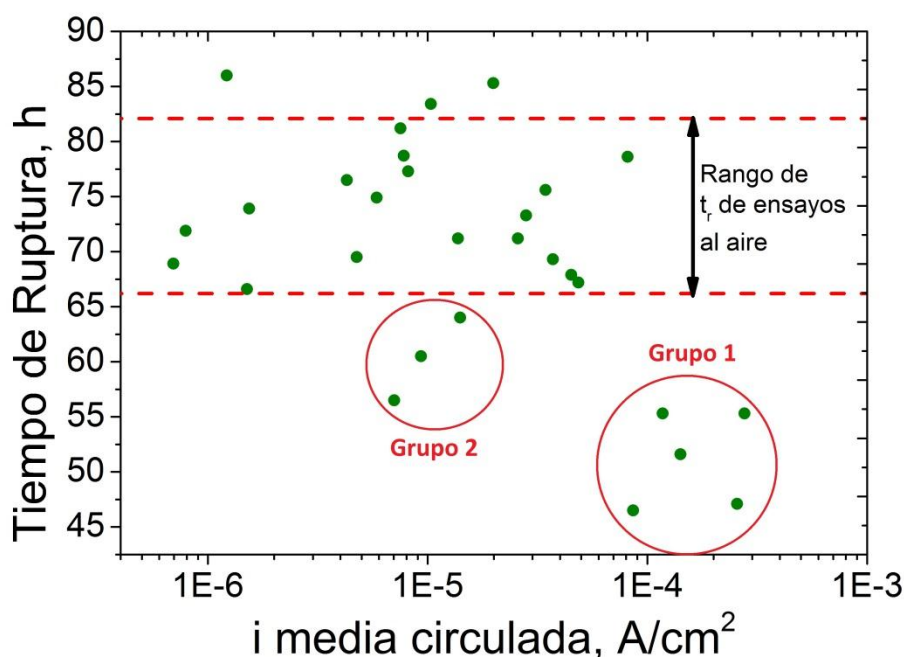


Figura 3.102 - t_r en función de la corriente media circulada en cada ensayo de CBT.

Aunque, en general, se observó una disminución de t_r con el aumento de la densidad de corriente media, hubo una gran dispersión y no fue posible hallar una buena correlación entre ambas variables. En la Figura 3.102 se muestra el rango de valores de t_r obtenidos en ensayos al aire. En la mayoría de los ensayos realizados en solución t_r está incluido en este rango. Sin embargo, en algunos casos t_r fue menor al límite inferior de dicho rango. Podemos diferenciar dos grupos: el grupo 1, que incluye los

resultados obtenidos en 5 ensayos en donde las corrientes fueron muy altas (iguales o mayores a 10^{-4} A/cm²); y el grupo 2, que incluye los resultados obtenidos en 3 ensayos en donde las corrientes fueron del orden de 10^{-5} A/cm².

En la Tabla 3.25 se muestran los ensayos correspondientes a los grupos 1 y 2. El primer grupo se corresponde con los ensayos de menores tiempos de ruptura y mayor carga circulada. El grupo 2 no mostró corrientes circuladas tan altas pero si t_r bajos. El grupo 1 parece corresponder a casos en los que el corte ocurrió antes por disminución de la sección de la probeta debido a las altas corrientes circuladas. El grupo 2 quizás se puede explicar atribuyendo los t_r a la propia dispersión, observando que por encima del máximo t_r obtenido al aire también tengo algunos puntos. Además, la variabilidad encontrada en estos ensayos en muestras equivalentes, podría explicarse a partir de las dificultades de mantener la temperatura durante el ensayo. En cualquier caso, se debe investigar la eventual existencia de fisuras laterales que hayan llevado al corte prematuro por CBT. Es decir que se debe hacer particular hincapié en determinar la naturaleza de las fracturas en estos casos (dúctil o frágil) así como la búsqueda de fisuras laterales en las muestras incluidas para confirmar si hubo o no CBT. Dicho estudio se detallará en la sección 3.3.3. Se destaca que todos los ensayos del grupo 1 se correspondieron con ensayos al mayor potencial mientras que los del 2 fueron al potencial más bajo. Las condiciones del grupo 1 tienen concentraciones de Cl^- media o baja, de SO_4^{2-} media o alta y de HCO_3^- media o baja, mientras que la temperatura es media o alta. En el grupo 2 la única coincidencia es que los tres casos tienen la concentración más baja de Cl^- .

Tabla 3.25 - Ensayos de CBT con los menores t_r .

Grupo	CM	E, V _{ESS}	i Curvas Polarización, A/cm ²	Nº	i Media, A/cm ²	Orden (mayor a menor)	t_r , h	Orden (menor a mayor)
1	15	-300	$1,08 \cdot 10^{-4}$	22	$8,60 \cdot 10^{-5}$	5	46,5	1
	11	-300	$3,20 \cdot 10^{-4}$	34	$2,56 \cdot 10^{-4}$	2	47,1	2
	24	-300	$1,70 \cdot 10^{-4}$	42	$1,41 \cdot 10^{-4}$	3	51,6	3
	11	-300	$3,20 \cdot 10^{-4}$	32	$2,76 \cdot 10^{-4}$	1	55,3	4
	24	-300	$1,70 \cdot 10^{-4}$	40	$1,17 \cdot 10^{-4}$	4	55,3	5
2	27	-400	$1,29 \cdot 10^{-5}$	27	$7,04 \cdot 10^{-6}$	21	56,5	6
	24	-400	$3,33 \cdot 10^{-5}$	45	$9,34 \cdot 10^{-6}$	16	60,5	7
	6	-400	$4,91 \cdot 10^{-5}$	3			62,9	8

Por otra parte, integrando la corriente en el tiempo se calculó la carga total circulada durante cada ensayo (A.s). Utilizando la Ley de Faraday (Ecuación 3.9) se obtuvo la masa perdida (m) en cada caso. Se consideró un $Z = 2$ electrones debido a que en estos casos se trabaja a dos potenciales lejanos de E_{corr} , porque se reportó que el cobre se disuelve como una especie monovalente a bajas densidades de corriente (cerca del E_{corr}) y como especie divalente lejos del E_{corr} [11], [25], [26]. Con la densidad del cobre se obtuvo el volumen perdido y, conociendo el área estimada que se expuso de la probeta de tracción ($16,5 \text{ cm}^2$), fue posible estimar el espesor promedio de adelgazamiento que se muestra en la Tabla 3.26.

$$m = \frac{i \cdot t \cdot PM_{Cu}}{Z \cdot F}$$

Ecuación 3.9 - Ecuación de Faraday

dónde: m = masa perdida (g)
i = carga (A)
t = tiempo (s)
PM_{Cu} = peso molecular del cobre (63,546 g/mol)
Z = número de electrones involucrados
F = constante de Faraday (96500 culombios = 96500 A.s)

Tabla 3.26 - Espesor promedio de adelgazamiento. Se muestran comparativamente los tiempos de ruptura correspondientes.

CM	E, V _{ESS}	Tiempo de Ruptura, h	Espesor promedio de adelgazamiento [mm]
6	-400	81,2	8,4.10 ⁻⁴
6	-300	67,2	4,7.10⁻³
6	-300	75,6	4,1.10 ⁻³
8	-400	77,3	9,6.10 ⁻⁴
8	-300	85,3	2,3.10 ⁻³
9	-400	71,2	2,4.10 ⁻³
9	-400	78,7	7,5.10 ⁻⁴
9	-300	71,2	1,3.10 ⁻³
9	-300	83,4	1,3.10 ⁻³
11	-400	64	1,2.10 ⁻³
11	-400	74,9	5,8.10 ⁻⁴
11	-300	55,3	2,1.10⁻²
11	-300	47,1	1,9.10⁻²
15	-400	73,3	2,7.10 ⁻³
15	-400	73,9	1,8.10 ⁻⁴
15	-300	46,5	5,8.10⁻³
15	-300	78,6	5,3.10⁻³
18	-400	76,5	5,0.10 ⁻⁴
18	-400	68,9	6,8.10 ⁻⁵
18	-300	86	1,4.10 ⁻⁴
18	-300	71,9	7,6.10 ⁻⁵
24	-400	60,5	8,9.10 ⁻⁴
24	-400	66,6	1,4.10 ⁻⁴
24	-300	55,3	1,1.10⁻²
24	-300	51,6	9,7.10⁻³
27	-400	56,5	5,9.10 ⁻⁴
27	-400	69,5	4,4.10 ⁻⁴
27	-300	67,9	4,7.10⁻³
27	-300	69,3	3,5.10 ⁻³

En la Tabla 3.26 se resaltan los 8 espesores promedio de adelgazamiento mayores y los 8 tiempos de ruptura menores. Se observó que coinciden los 5 menores tiempos de ruptura con los 5 mayores espesores promedio de adelgazamiento y estos son los

casos que se denominaron grupo 1 de acuerdo a la dependencia de t_r con la carga media circulada (Figura 3.102). Por lo tanto se llega a la misma conclusión analizando la carga total circulada como la carga media: el grupo 1, con corrientes mayores alcanzó los menores t_r y se profundiza su estudio en la sección 3.3.3.

3.3.2 Modelo de regresión multivariable aplicado a t_r

Se utilizó el modelo de regresión multivariable explicado previamente (Sección 3.2.2.2) para modelar t_r debido a que es una variable respuesta que puede depender de muchos parámetros: $[Cl^-]$, $[SO_4^{2-}]$, $[HCO_3^-]$, temperatura, E aplicado. Se buscó identificar si estas variables realmente tuvieron influencia directa sobre t_r . En la Tabla 3.27 se detallan 5 ejemplos representativos de los conjuntos de datos ingresados como matrices al modelo, aunque se probaron más. Como se muestra en la Tabla 3.28, en las pruebas realizadas se observó que en la prueba 3 no había parámetros que se destacaran por sobre los demás influenciando a t_r y en las pruebas 1 y 4 se destacó la variable independiente únicamente y se calculó el modelo significativo con ella, lo cual tampoco es una respuesta válida. Sin embargo, las pruebas 1, 2 3 y 4 obtuvieron un coeficiente de correlación válido y respuestas positivas con el cálculo de modelo inicial (es decir, usando todas las variables propuestas). El único caso que determinó variables significativas y recalculó el modelo con las mismas obteniendo un resultado válido fue la prueba 2. En esta se halló como significativa a la variable independiente, el logaritmo natural de la $[SO_4^{2-}]$ y el logaritmo natural de $[HCO_3^-]$. De todas maneras, tanto el modelo inicial como el modelo reducido de la prueba 2 son modelos que explican significativamente la variancia de la variable respuesta y son modelos suficientemente correctos cuyo error de ajuste es menor al error experimental. Se muestra la ecuación de ajuste de t_r de la prueba 2, con el modelo reducido, siendo este el único modelo reducido válido que se obtuvo (Ecuación 3.10).

Tabla 3.27 - Matrices de datos a ingresar en el modelo. Cada X_i corresponde a una columna y hay tantas filas como datos experimentales. T = temperatura y E = potencial aplicado.

#	1	2	3	4	5
n	7	7	7	10	12
X_0	1	1	1	1	1
X_1	$[Cl^-]$	$\ln([Cl^-])$	$\ln([Cl^-])$	$\ln([Cl^-])$	$\ln([Cl^-])$
X_2	$[SO_4^{2-}]$	$\ln([SO_4^{2-}])$	$\ln([SO_4^{2-}])$	$\ln([SO_4^{2-}])$	$\ln([SO_4^{2-}])$
X_3	$[HCO_3^-]$	$\ln([HCO_3^-])$	$\ln([HCO_3^-])$	$\ln([HCO_3^-])$	$\ln([HCO_3^-])$
X_4	T/100	T/100	T/10	T/10	T/10
X_5	E/100	E/100	E/10	$\ln([Cl^-])*T/10$	E/10
X_6			$\ln([Cl^-])* \ln([SO_4^{2-}])$	$\ln([SO_4^{2-}])*T/10$	$(\ln([Cl^-]))^2$
X_7			$\ln([Cl^-])* \ln([HCO_3^-])$	$\ln([HCO_3^-])*T/10$	$(\ln([SO_4^{2-}]))^2$
X_8			$\ln([SO_4^{2-}])* \ln([HCO_3^-])$	E/10	$(\ln([HCO_3^-]))^2$
X_9					$(T/10)^2$

Tabla 3.28 - Resultados del modelo inicial y del reducido con respuesta positiva.

Prueba	R ² modelo inicial	Comentarios modelo inicial	Parámetros significativos	R ² modelo reducido	Comentarios modelo reducido
1	0,368	*, ***	X ₀	0	****, ***
2	0,476	*, ***	X ₀ , X ₂ , X ₃	0,445	*, ***
3	0,511	*, ***	-	-	-
4	0,511	*, ***	X ₀	0	****, ***

* El modelo de regresión explica significativamente la variancia de y

** El modelo no es suficientemente correcto, debido a que MSlof/MSpe es significativa

*** El modelo es correcto. El error de ajuste es menor al error experimental.

**** El modelo de regresión no explica la variancia de y

$$t_r = \beta_0 + \beta_1 \cdot \ln[SO_4^{2-}] + \beta_2 \cdot \ln[HCO_3^-]$$

Ecuación 3.10 - Ecuación de t_r (prueba 2 del modelo de regresión multivariable)

Dónde: β_0 [h] = +74,131 ± 11,240

β_1 [h] = -2,670 ± 1,969

β_2 [h] = +2,928 ± 1,824

En la Figura 3.103 se muestra los valores predichos con el ajuste con relación a los experimentales para observar la bondad del mismo.

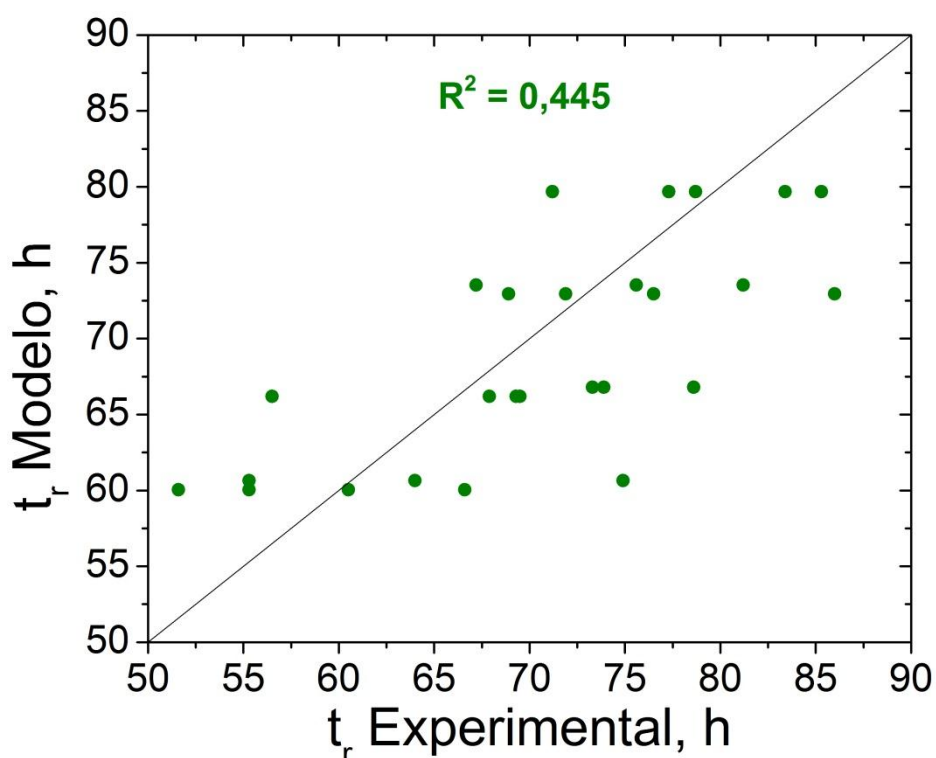


Figura 3.103 - Valores de t_r calculados con la ecuación de ajuste de la prueba 2 en función de los t_r experimentales.

A partir de la ecuación anterior es posible predecir t_r para las 81 condiciones mezcla que combinan las 4 variables estudiadas: 1, 0,1 y 0,01 mol/L de NaCl; 1, 0,1 y 0,01 mol/L de Na_2SO_4 ; 1, 0,1 y 0,01 mol/L de NaHCO_3 y 30, 60 y 90 °C y de esta manera analizar cuáles son las condiciones más agresivas. La Figura 3.104 muestra t_r en función de los datos que se encuentran ordenados de la siguiente manera: $[\text{Cl}^-]$ toma valores de 1, 0,1 y 0,01 mol/L de manera ordenada, uno por vez; $[\text{SO}_4^{2-}]$ toma valores de 1 mol/L tres veces consecutivas, luego 0,1 mol/L tres veces y 0,01 mol/L los siguientes tres datos, de manera ordenada; $[\text{HCO}_3^-]$ cambia cada 9 datos, tomando el valor de 0,1 mol/L para los primeros 9 y luego 0,01 mol/L y 0,001 mol/L; y en cuanto a la temperatura, el primer tercio de los datos toma el valor de 30 °C, el segundo tercio 60 °C y el último tercio toma 90 °C.

De acuerdo con la Figura 3.104, t_r presenta los valores más chicos cuando se combina la más baja $[\text{HCO}_3^-]$ (0,001 mol/L) con la más alta $[\text{SO}_4^{2-}]$ (1 mol/L). Este grupo de casos presenta un t_r de 54 horas. Existen otros dos conjuntos de datos con t_r más chico, fuera del rango de valores de los ensayos al aire. Un conjunto de casos tiene la concentración intermedia de HCO_3^- y la mayor de SO_4^{2-} (0,01 mol/L de HCO_3^- y 1 mol/L de SO_4^{2-}) y presenta un $t_r = 61$ horas. El otro conjunto de datos tiene la concentración menor de HCO_3^- y la intermedia de SO_4^{2-} (0,001 mol/L de HCO_3^- y 0,1 mol/L de SO_4^{2-}), con un $t_r = 60$ horas. Entonces se puede decir que las probetas serán más susceptibles a romper por adelgazamiento de la probeta con alta $[\text{SO}_4^{2-}]$ y/o con baja $[\text{HCO}_3^-]$. La influencia del Cl^- es nula, al igual que la de la temperatura, como también se puede deducir observando la Ecuación 3.10. De esta manera, el parámetro t_r permite predecir si a una dada condición, en el rango de condiciones estudiadas en el presente trabajo, la probeta romperá prematuramente debido a un mayor adelgazamiento de la misma y no debido a CBT, ya que este fenómeno no ocurrió.

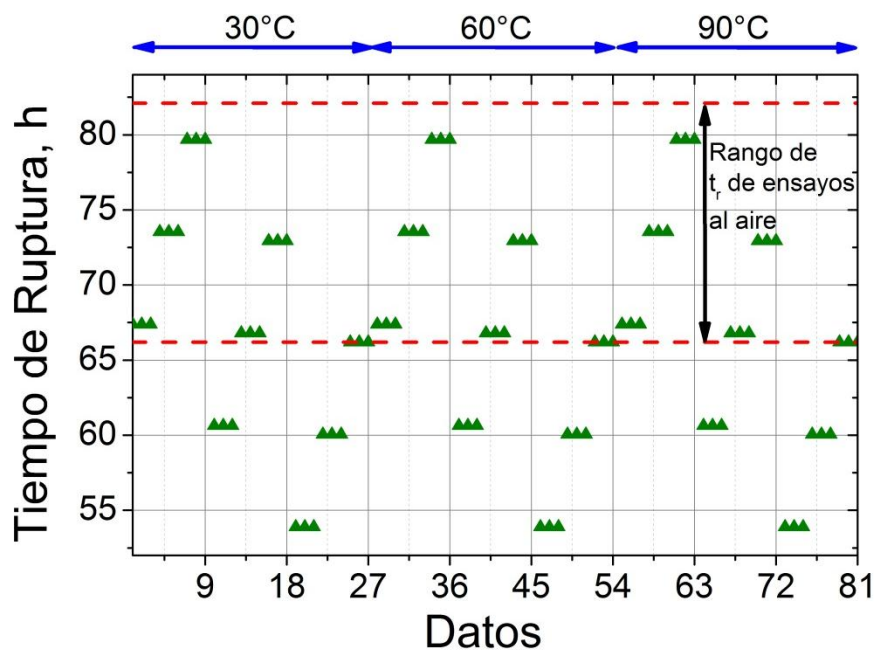


Figura 3.104 - t_r calculado con la Ecuación 3.10, para las 81 condiciones que combinan las 4 variables estudiadas: 1, 0,1 y 0,01 mol/L de NaCl; 1, 0,1 y 0,01 mol/L de Na_2SO_4 ; 1, 0,1 y 0,01 mol/L de NaHCO_3 y 30, 60 y 90 °C.

Para predecir el porcentaje de elongación de la probeta, se debe relacionar el valor de t_r con la velocidad específica de tracción ($2,3 \cdot 10^{-6}$ 1/s). Se obtendrá la Ecuación 3.11.

$$\%Elongación = \beta_0 + \beta_1 \cdot \ln[SO_4^{2-}] + \beta_2 \cdot \ln[HCO_3^-]$$

Ecuación 3.11 - Ecuación de % de deformación del cobre en función de las concentraciones de sulfato y bicarbonato.

Dónde: $\beta_0 [h] = +61,38 \pm 9,31$

$\beta_1 [h] = -2,21 \pm 1,63$

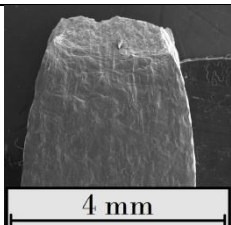
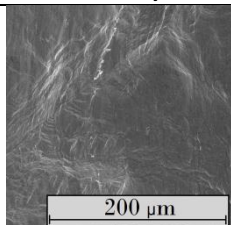
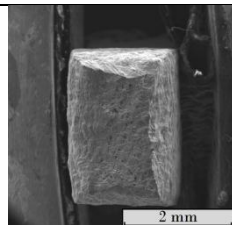
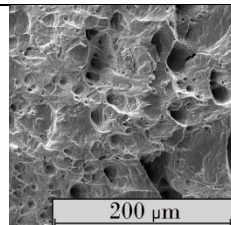
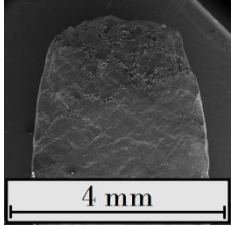
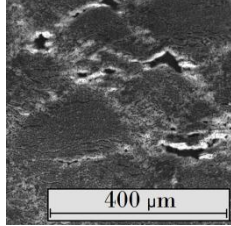
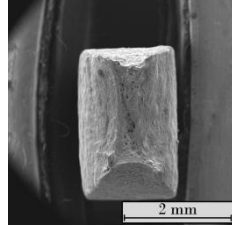
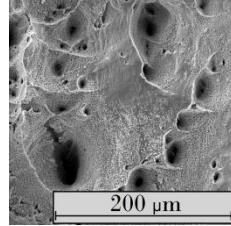
$\beta_2 [h] = +2,42 \pm 1,51$

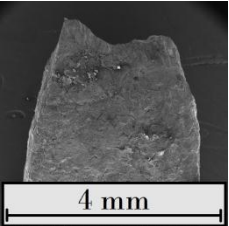
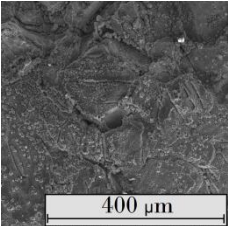
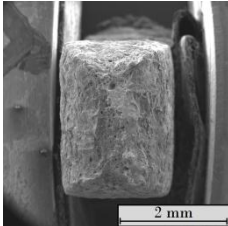
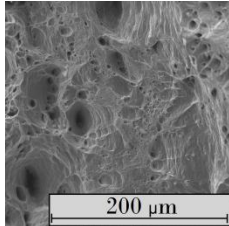
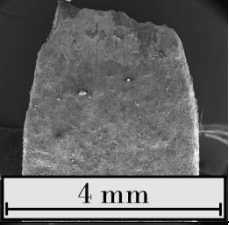
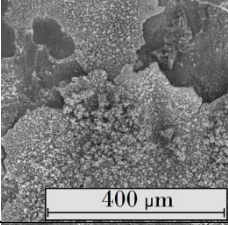
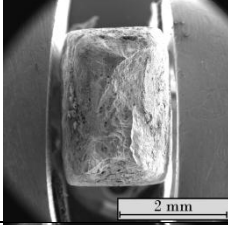
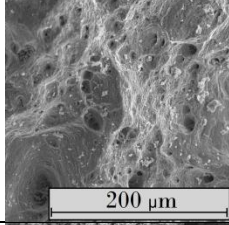
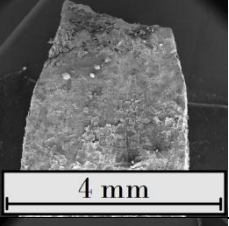
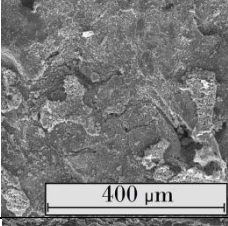
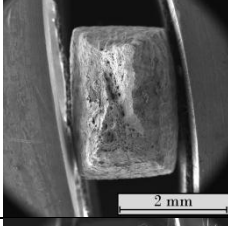
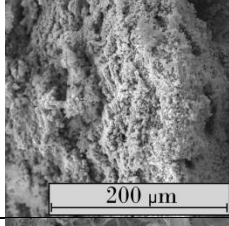
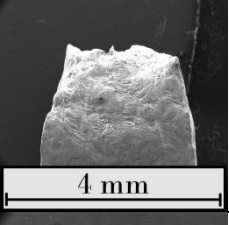
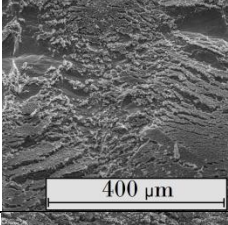
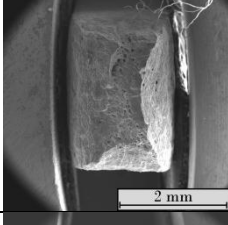
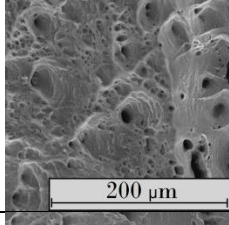
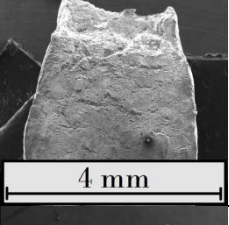
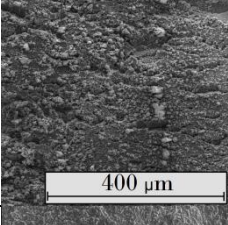
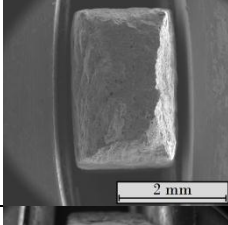
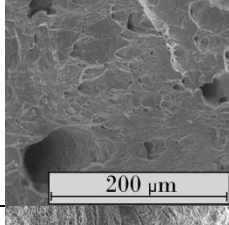
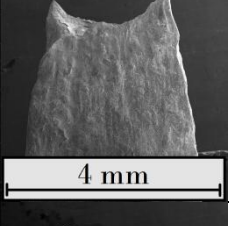
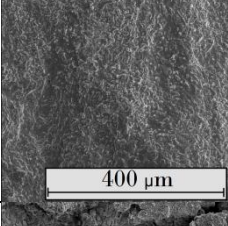
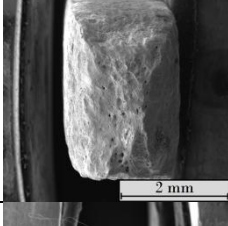
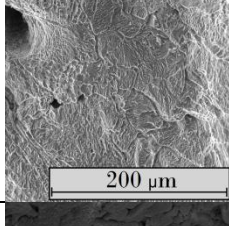
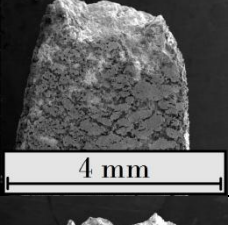
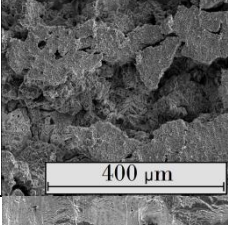
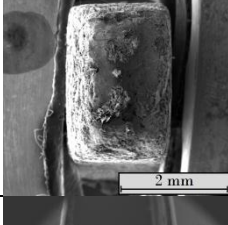
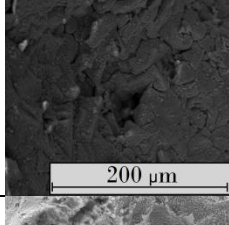
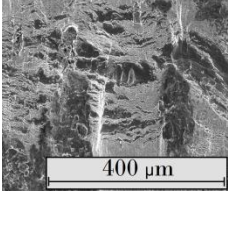
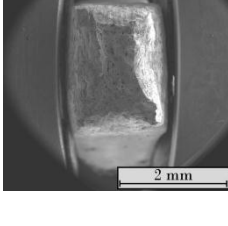
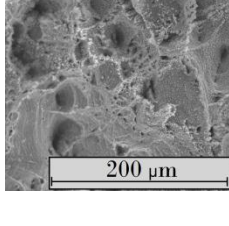
3.3.3 Imágenes MEB de los ensayos de CBT

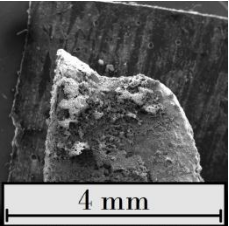
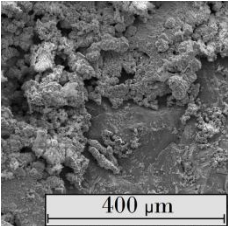
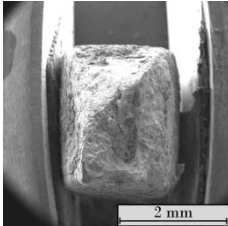
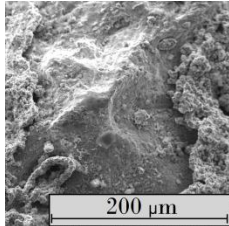
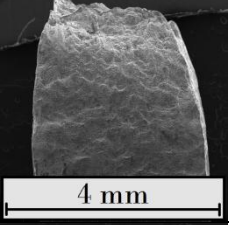
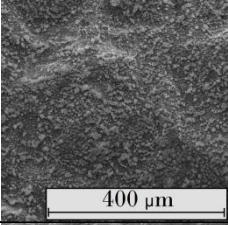
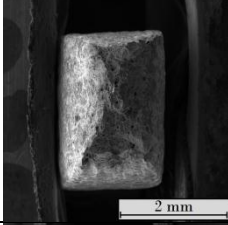
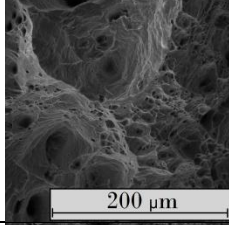
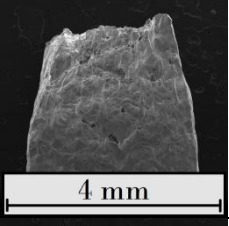
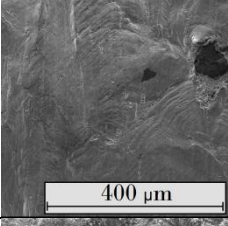
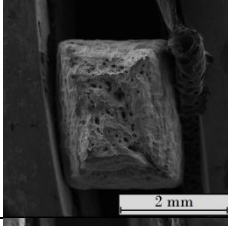
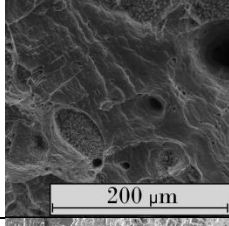
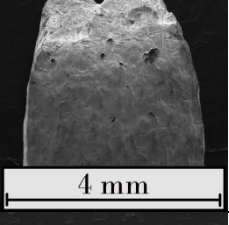
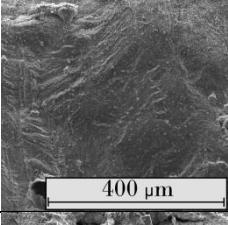
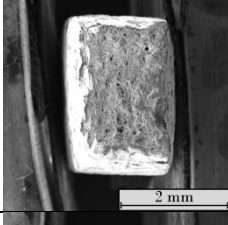
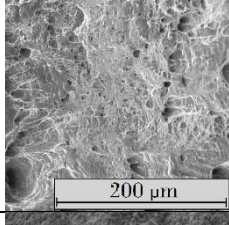
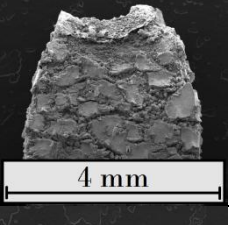
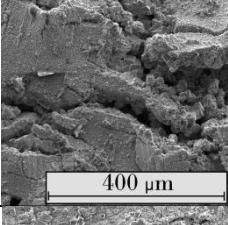
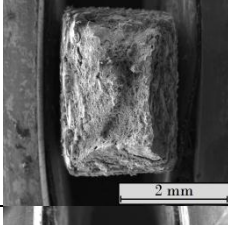
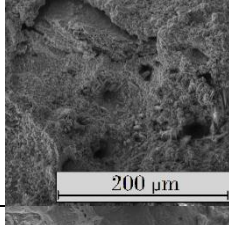
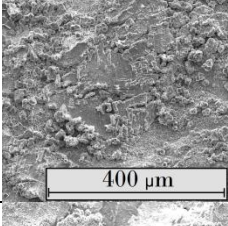
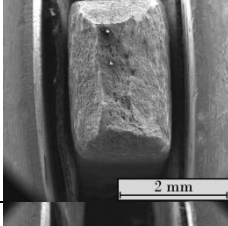
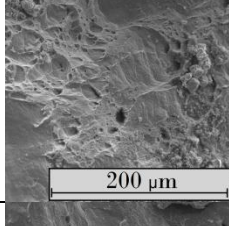
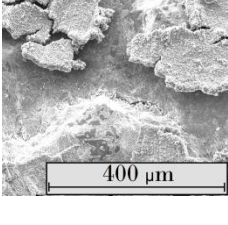
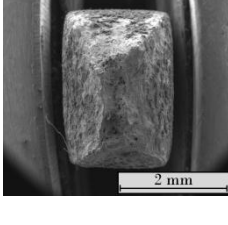
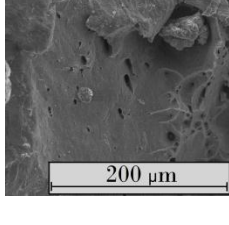
En la Tabla 3.29 se muestran las imágenes del microscopio electrónico de barrido de una probeta de cada condición ensayada. Se observaron tanto las superficies laterales de las probetas (en búsqueda de eventuales fisuras), como las superficies de fractura.

Al observar las imágenes de las probetas ensayadas con bajo aumento se puede apreciar una marcada reducción de área en todos los casos. Esta reducción es muy similar a la observada en la probeta ensayada al aire (N° 1). En la mayoría de las probetas se observó gran cantidad de productos de corrosión. Las únicas excepciones son las probetas N° 31, 36 y 41. Se presume que el producto formado pudo haberse disuelto en la solución o, debido a su característica frágil, pudo haberse desprendido durante el enjuague y secado posterior. En algunos casos, el producto de corrosión se fue formando y resquebrajando superficialmente a medida que la probeta era traccionada, mostrando fisuras sobre el óxido perpendiculares a la dirección de tracción en las imágenes finales. Este es el caso de las probetas N° 11, 17, 18, 23, 26, 32 y 40. En ningún caso se observaron fisuras que pudieran indicar la existencia de CBT.

Tabla 3.29 - Imágenes del microscopio electrónico de barrido de una probeta de cada condición ensayada. Las imágenes sin escala tienen la misma escala que la imagen superior.

Ensayo	Superficie lateral 60x	Superficie lateral 500x (excepto 01, 1000x)	Superficie de fractura 60x	Superficie de fractura 1000x
01 Aire				
03 CM6 30 °C -0,4 V _{ESS}				

04 CM6 30 °C -0,3 V _{ESS}				
10 CM8 30 °C -0,4 V _{ESS}				
11 CM8 30 °C -0,3 V _{ESS}				
18 CM9 60 °C -0,4 V _{ESS}				
17 CM9 60 °C -0,3 V _{ESS}				
31 CM11 90 °C -0,4 V _{ESS}				
32 CM11 90 °C -0,3 V _{ESS}				
23 CM15 60 °C -0,4 V _{ESS}				

20 CM15 60 °C -0,3 V _{ESS}				
35 CM18 90 °C -0,4 V _{ESS}				
36 CM18 90 °C -0,3 V _{ESS}				
41 CM24 90 °C -0,4 V _{ESS}				
40 CM24 90 °C -0,3 V _{ESS}				
27 CM27 30 °C -0,4 V _{ESS}				
26 CM27 30 °C -0,3 V _{ESS}				

De acuerdo a la Tabla 3.29, en los ensayos 20, 32 y 40 la probeta se observó mucho más atacada que en los otros ensayos. Este ataque generalizado es consistente con un menor t_r con respecto al ensayo al aire. Esto se atribuyó a las altas corrientes circuladas que generaron que la sección de la probeta disminuya considerablemente y rompa antes. Este hecho no estuvo asociado a un fenómeno de CBT. Sobre las

superficies de fractura también se observó que la ruptura fue dúctil en todos los casos y, en algunos casos, se observaron productos de corrosión debido a que continuó circulando corriente por algunos minutos después de romper la probeta.

Cuando se observó la probeta durante las primeras horas de ensayo pudo apreciarse la formación de una película uniforme de productos de corrosión, posiblemente protectora, que comenzaba a formarse al mismo tiempo que se incrementaba la corriente. La formación de la película, entre rojiza y negra, comenzaba en la zona central de la probeta, posiblemente donde comenzaba la disminución de la sección de la probeta, entendiéndose hacia los extremos. A medida que esta película de productos de corrosión se extendió por la superficie de la probeta la corriente registrada alcanzó el máximo y fue disminuyendo hasta los valores relativamente bajos observados en las figuras de corriente en el tiempo (de las Figuras 3.86 a 3.101). Por lo tanto, los picos de corriente observados en muchos casos se correspondieron con la formación de la película. La única diferencia entre algunos ensayos y otros fue que a veces la corriente comenzaba baja y en otras comenzaba alta, pero siempre terminó disminuyendo hasta los valores pasivos observados. En todos los casos se formó una capa posiblemente protectora, debido a las bajas corrientes observadas luego de las primeras horas de ensayo.

En algunos casos se observó que la película protectora oscura formada en unas pocas horas, se resquebrajó presentando grietas perpendiculares al sentido de la tracción y, sobre esas grietas de la película, se generó un producto de corrosión diferente, de color verdoso o rosado. Este comportamiento fue observado en los ensayos al mayor potencial ($-300 \text{ mV}_{\text{ESS}}$) que se llevaron a cabo en las CM6, CM11, CM15, CM24 y CM27. Por otra parte, en todos los ensayos en las CM8, CM9 y CM18, así como en los demás ensayos al menor potencial aplicado, $-400 \text{ mV}_{\text{ESS}}$, la corrosión fue siempre uniforme y los productos formados fueron de color negro, grisáceo o rojizo según el caso. En la Figura 3.105 se presentan imágenes correspondientes a los ensayos 20 y 22, ambos en la CM15 y $-300 \text{ mV}_{\text{ESS}}$, donde este fenómeno se observó de forma marcada. Sin embargo, la presencia de estas grietas en los productos de corrosión no indicó la formación de fisuras por CBT sobre el cobre.

Las probetas correspondientes a los ensayos de menores t_r y mayores cargas circuladas (totales y medias) que se identifican como grupo 1 en la sección 3.3.1 fueron estudiadas con mayor minuciosidad para investigar la eventual existencia de fisuras laterales que hayan llevado al corte prematuro por CBT. Uno de los casos de este grupo se muestra en la Figura 3.105 (ensayo 22) a modo de ejemplo.

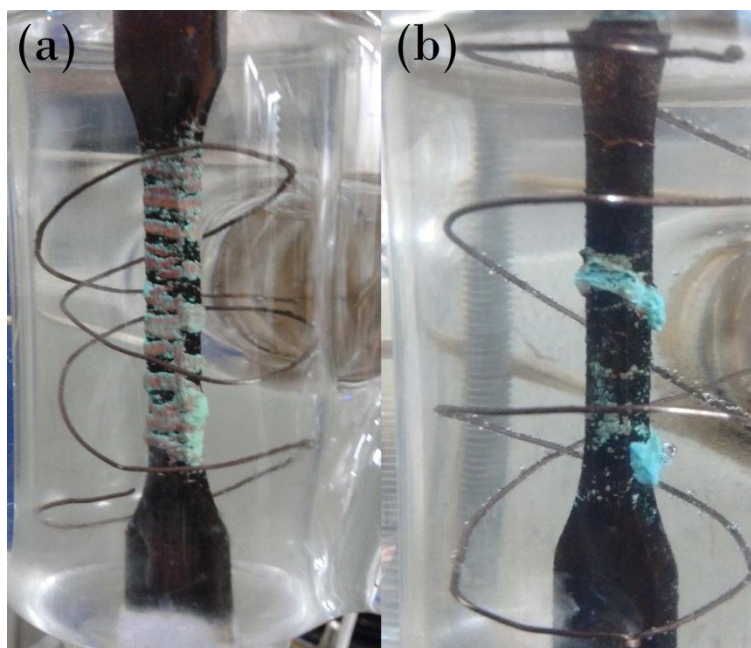


Figura 3.105 - Ensayo 20 (a) y 22 (b) correspondientes a la CM15 y -300 mV_{ESS} que presentaron dos tipos de producto de corrosión generados en diferentes etapas del ensayo: uno oscuro uniforme y otro verdoso formado sobre las fisuras superficiales.

Para determinar si se formaron fisuras laterales sobre las probetas, éstas fueron incluidas en resina, pulidas mecánicamente hasta una granulometría 600 y pulidas químicamente durante 20 segundos. Luego fueron observadas en el microscopio óptico y en el microscopio electrónico de barrido. En ningún caso se observaron fisuras. Se hizo particular hincapié en determinar la naturaleza de las fracturas (dúctil o frágil) en los casos del grupo 1 (señalados en la sección 3.3.1), así como en la búsqueda de fisuras laterales. A modo de ejemplo, en la Figura 3.106 se observa una de las probetas que tuvo el menor t_r , correspondiente al ensayo 22.

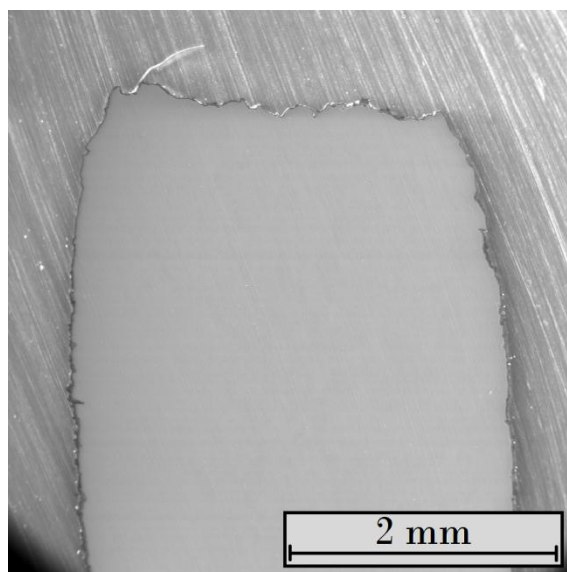


Figura 3.106 - Probeta con pulido hasta malla 600 y posterior pulido químico, del ensayo 22, (CM15 y -300 mV_{ESS}). No se observaron fisuras características de CBT.

Hubo un único caso, el de la probeta 36 (CM18 a $-300 \text{ mV}_{\text{ESS}}$) donde se observó ataque localizado (Tabla 3.29). En este caso el t_r fue de 86 horas, uno de los valores más altos registrados. En este caso tampoco se observaron fisuras, lo que permite concluir que aún en el caso de existencia de ataque localizado en forma de picado, no existen evidencias de CBT. Se muestra otra imagen de la probeta 36 en la Figura 3.107.

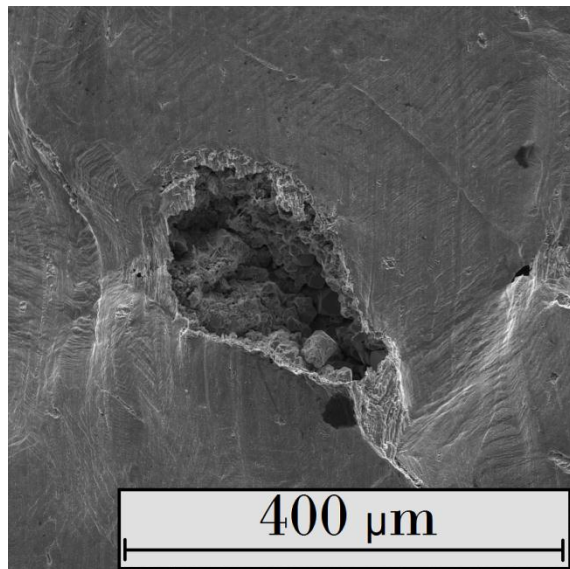


Figura 3.107 – Ataque localizado observado en la probeta 36, correspondiente a la CM18 a $-300 \text{ mV}_{\text{ESS}}$.

En las mediciones con EDS se pudieron identificar, Cu entre 33 y 82 % at. y O entre 17 y 58 % at. Además, se detectó Cl entre 0,38 y 26 % at. en la mayoría de los casos, excluyendo a las CM9, CM18 y CM24. En unos pocos casos de cada tipo de ensayo se detectó también S, en hasta un 7,27 % at. Teniendo en cuenta la gran variedad de colores y aspectos de los productos que se formaron sobre las diferentes probetas: rojo que podría ser Cu_2O , negro de CuO y azul característico de CuSO_4 , debe esperarse la formación de diversos compuestos en estas soluciones multi-iónicas representativas de aguas subterráneas.

En general, los ensayos con menores t_r coincidieron con aquellos con una corriente media más alta a lo largo de todo el ensayo. A pesar de que se observaron disminuciones de t_r en los ensayos realizados en 3 de las 5 soluciones ensayadas, al potencial más alto, esas variaciones no fueron debidas a CBT sino a corrosión generalizada, que produjo una disminución de la sección de la probeta. Particularmente se identificaron 5 ensayos que tuvieron los menores t_r y coincidieron con los ensayos de mayores cargas circuladas. Como estos no mostraron características de CBT, quedó determinado que la ruptura prematura de las probetas se debió a la disminución de la sección de las probetas por altas cargas circuladas.

Las corrientes medias alcanzadas fueron en general más bajas que las registradas al mismo potencial en las curvas de polarización, lo que se debió probablemente a los productos de corrosión de características protectoras que se formaron, y también al hecho de que en las curvas de polarización potenciodinámicas no se alcanzó un estado estacionario.

No se detectaron, en ningún caso, fisuras en el cobre que puedan asociarse a CBT en las condiciones ensayadas. Las condiciones experimentales seleccionadas se corresponden con el periodo aeróbico de un repositorio de tipo saturado. Por eso, la especie de azufre predominante es el sulfato y el potencial de corrosión del cobre podría ser lo suficientemente alto como para posibilitar la formación de Cu^{2+} . La presencia de Cu^{2+} se ha indicado como condición necesaria para la ocurrencia de CBT. Los resultados obtenidos en la presente tesis indican claramente que no se espera CBT en las condiciones estudiadas. Debe tenerse en cuenta que el periodo aeróbico es el más corto en la vida del repositorio y, por lo tanto, las extrapolaciones realizadas no son tan prolongadas en el tiempo. La literatura informa que el cobre puede sufrir CBT en presencia de agentes agresivos tales como nitrito, amoníaco o acetato. Incluso en estos casos la presencia de iones como el Cl^- inhibe la ocurrencia de CBT. El HCO_3^- podría ser otro agente inhibidor de la CBT en cobre [27]–[30]. El trabajo realizado en la presente tesis indicó que en condiciones de igual o mayor severidad a las esperadas en el periodo aeróbico de un repositorio geológico de tipo saturado no se espera que la barrera ingenieril de cobre falle por CBT.

3.4 Corrosión en rendijas

3.4.1 Ensayos al potencial de corrosión

3.4.1.1 Ensayos de 48 horas

En las Figuras 3.108 a 3.110 se muestra la evolución del potencial de corrosión durante 48 horas para cada una de las condiciones estudiadas agrupadas por temperatura: 30 °C, 60 °C y 90 °C. En la mayoría de los casos, la evolución del potencial de corrosión fue suave. Los valores de potencial de corrosión fueron mayores a los medidos previamente en soluciones mezclas porque, en este caso, no se desairearon las soluciones. Sólo en las CM11 y CM24 se observaron inestabilidades significativas del potencial (picos). Se debe resaltar que la CM11 es la única con alta $[\text{SO}_4^{2-}]$ y, según se observó anteriormente, esto aumenta la probabilidad de ocurrencia de corrosión localizada.

Para identificar la ocurrencia de la corrosión en rendijas, después de cada ensayo se tomaron imágenes de alta calidad en ambas caras principales de cada una de las probetas ensayadas. Una imagen de cada condición se observa en la Tabla 3.30.

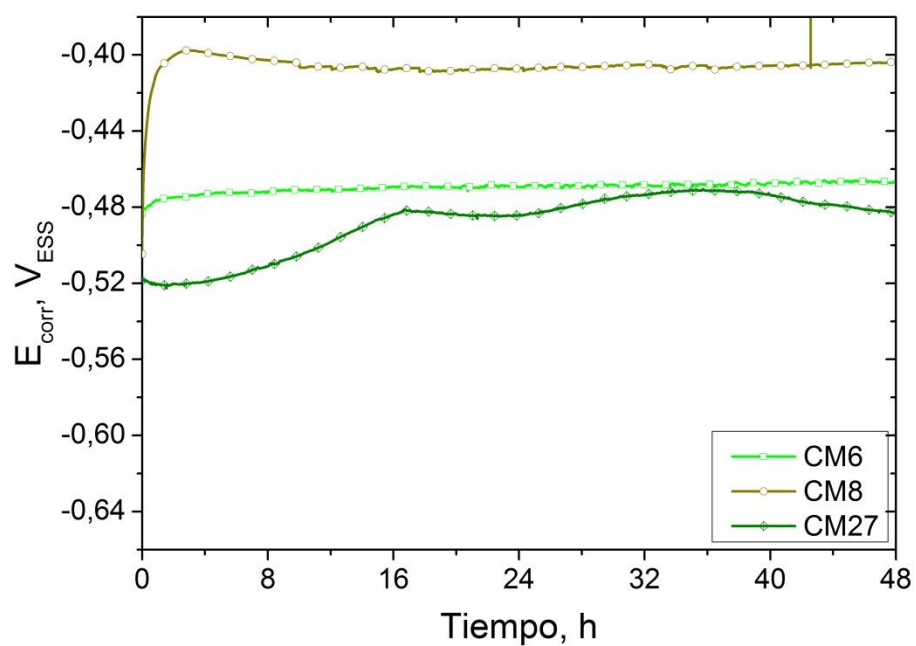


Figura 3.108 - Potencial de corrosión en función del tiempo para probetas con formadores de rendijas a 30 °C.

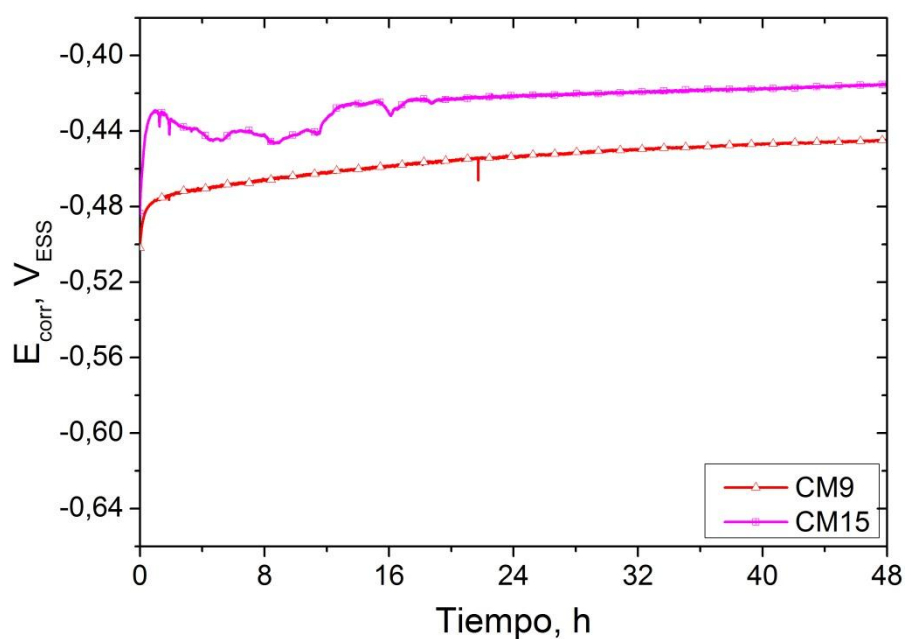


Figura 3.109 - Potencial de corrosión en función del tiempo para probetas con formadores de rendijas a 60 °C.

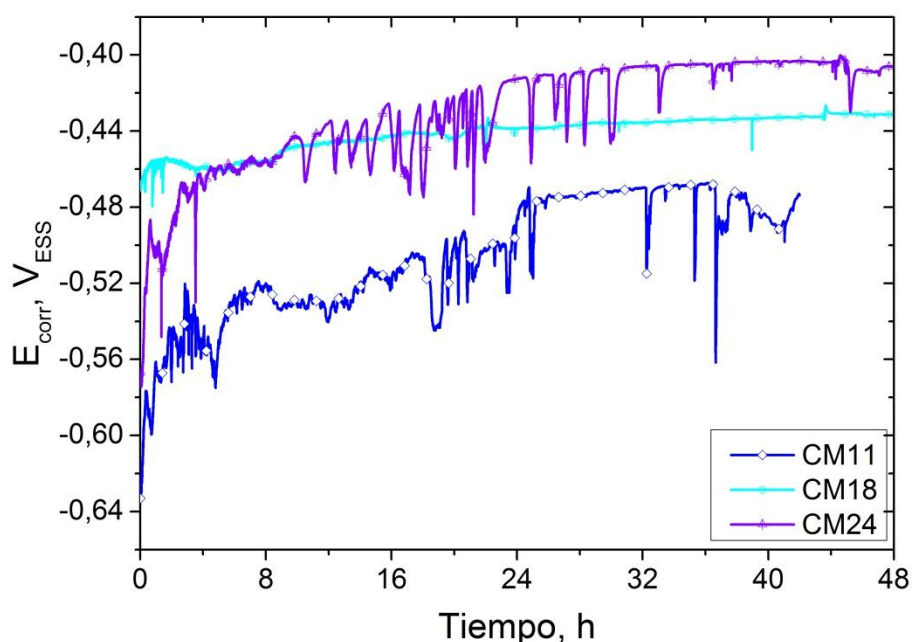
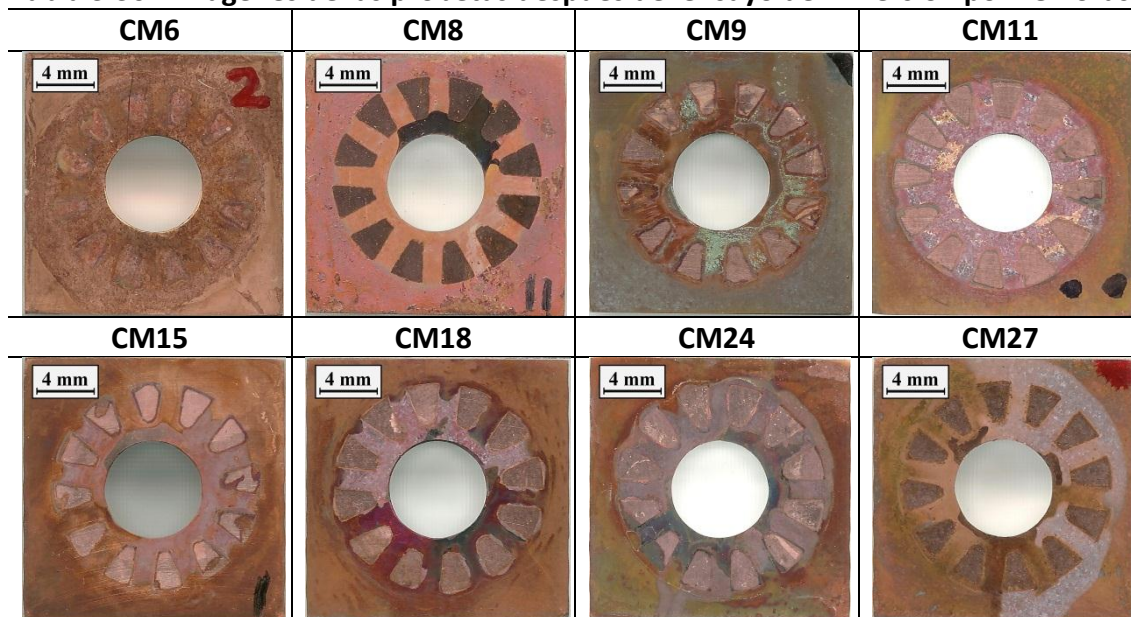


Figura 3.110 - Potencial de corrosión en función del tiempo para probetas con formadores de rendijas durante a 90 °C.

Tabla 3.30 - Imágenes de las probetas después del ensayo de inmersión por 48 horas.



En las imágenes de la Tabla 3.30, no se observó un ataque corrosivo significativo, ni una cantidad significativa de productos de corrosión. En el microscopio óptico, tampoco fue posible identificar corrosión en rendijas. En las probetas ensayadas en las condiciones CM6, CM11, CM18, CM24 y CM27, se observó ataque de tipo cristalino, particularmente en las áreas alrededor de los formadores de rendija. La Figura 3.111 muestra la otra cara de la probeta ensayada en la CM27, donde se muestra el ataque de tipo cristalino muy extendido.

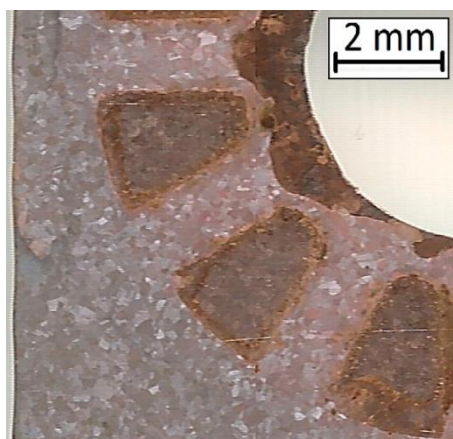


Figura 3.111 - Ataque de tipo cristalino en una probeta inmersa a la CM27 con formadores de rendijas, después de 48 horas de ensayo.

3.4.1.2 Ensayos de 40 días

Las Figuras 3.112 a 3.114 muestran la evolución del potencial de corrosión de probetas de cobre con y sin formadores de rendijas durante 40 días de inmersión a 30, 60 y 90 °C, respectivamente.

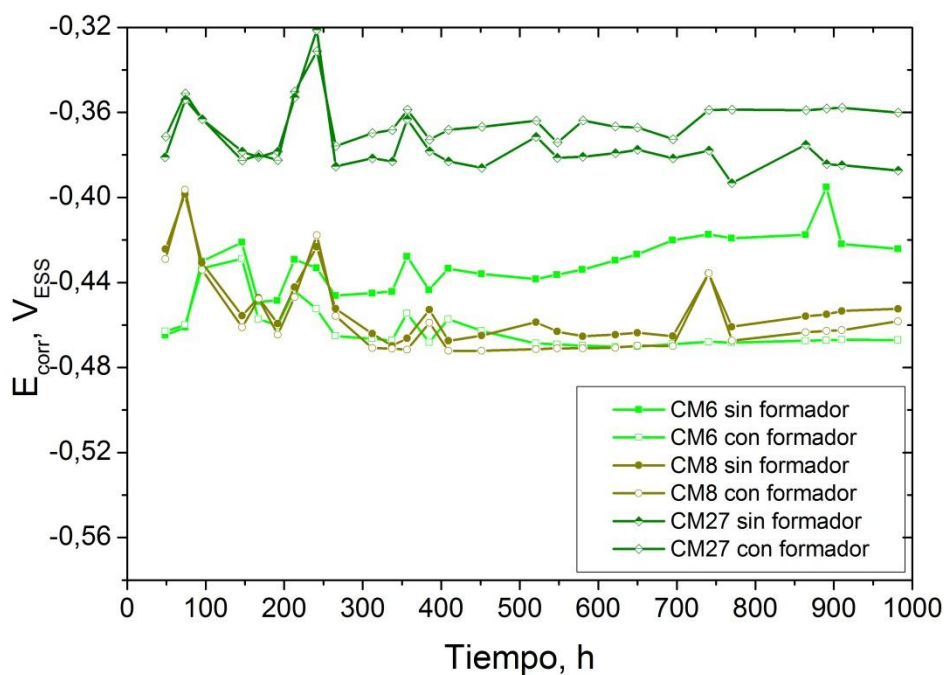


Figura 3.112 - Potencial de corrosión en función del tiempo para probetas con y sin formadores de rendija, a 30 °C.

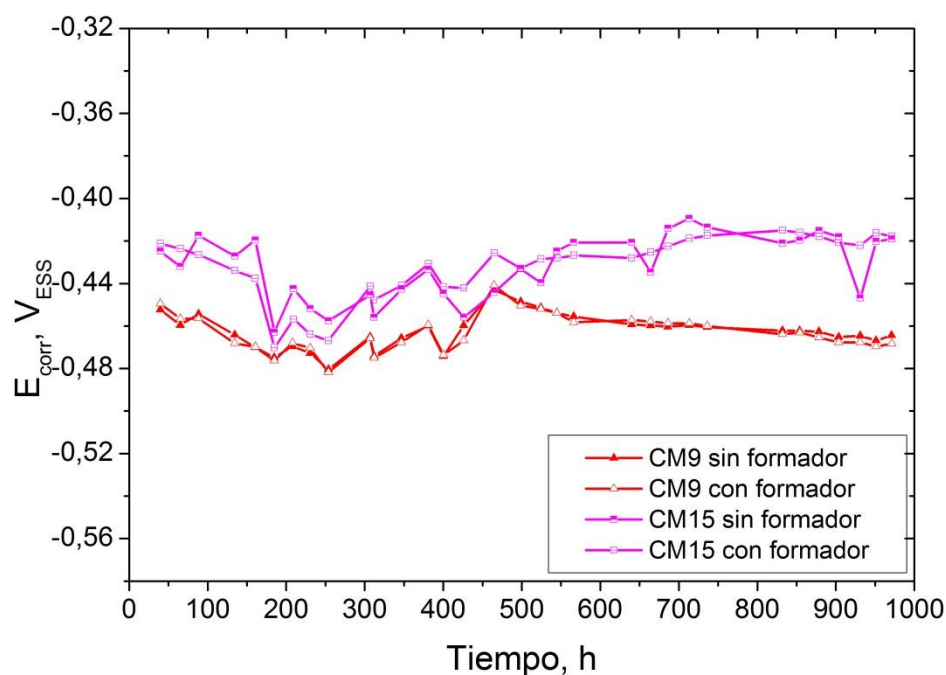


Figura 3.113 - Potencial de corrosión en función del tiempo para probetas con y sin formadores de rendija, a 60 °C.

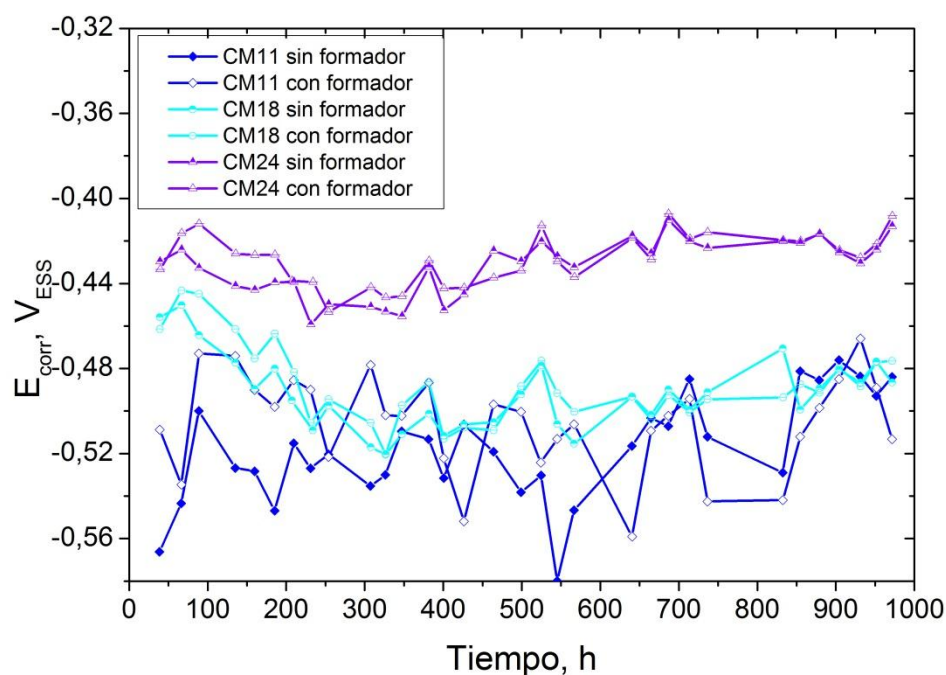


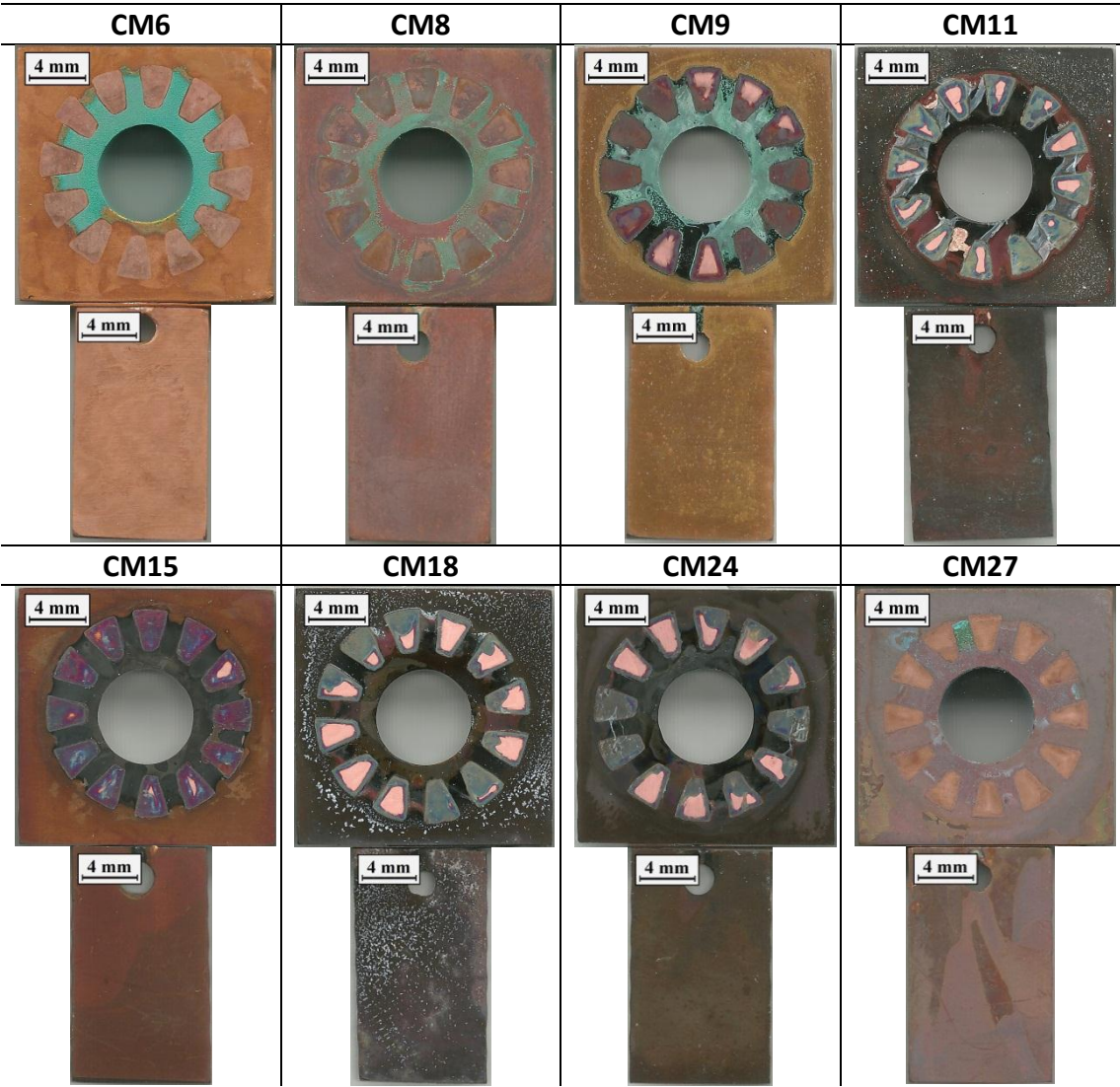
Figura 3.114 - Potencial de corrosión en función del tiempo para probetas con y sin formadores de rendija, a 90 °C.

La Figura 3.112 mostró que, durante la mayor parte del tiempo, los potenciales de corrosión de ambos tipos de probeta (con y sin formadores de rendijas) evolucionan juntos. Sin embargo, en los días finales de los ensayos, los potenciales a la CM6 y CM27 mostraron una diferencia que alcanzó 43 mV_{ESS} para la CM6 (superior sin formadores de rendijas) y 27 mV_{ESS} para la CM27 (mayor con formadores de rendijas). Ninguno de los otros ensayos a 30 °C, 60 °C (Figura 3.113) y 90 °C (Figura 3.114) mostró diferencias significativas entre los potenciales de corrosión de las probetas con y sin formadores

de rendijas. En el periodo de tiempo estudiado no se hallaron diferencias significativas entre los potenciales de corrosión de probetas con y sin formadores de rendijas, para cada condición de ensayo.

Las imágenes de la Tabla 3.31 muestran las probetas ensayadas después de los 40 días de inmersión a cada una de las condiciones, con y sin formadores de rendijas. En las probetas sin formadores de rendijas se observó una pequeña cantidad de productos de corrosión y no se produjo ataque de tipo cristalino. En el caso de las probetas con formadores de rendijas, hubo abundantes productos de corrosión, principalmente en las zonas entre los dientes de los formadores de rendijas, y el ataque cristalino que se observó en los ensayos de 48 horas también fue visible en la CM11.

Tabla 3.31 - Imágenes después de 40 días de inmersión con y sin formadores de rendija.



Los perfiles de rugosidad se realizaron después de los 40 días de inmersión y el ataque más profundo del perfil de rugosidad de cada probeta se muestra en la Tabla 3.32.

Tabla 3.32 - Mayor profundidad de ataque [μm] en las probetas con formadores de rendija después de los 40 días de inmersión.

CM6	CM8	CM9	CM11	CM15	CM18	CM24	CM27
-21,8	-10,0	-14,1	-6,5	-2,9	-16,8	-1,5	-5,8

Teniendo en cuenta que el ataque más profundo en una probeta control es de $-0,9 \mu\text{m}$, los ataques más profundos mostrados después de los ensayos de inmersión son relativamente importantes. Sin embargo, luego de las observaciones en el microscopio óptico no se identificó ningún ataque localizado significativo. Sólo a la CM6 se observó ataque localizado, aunque no fue demasiado profundo (Figura 3.115).

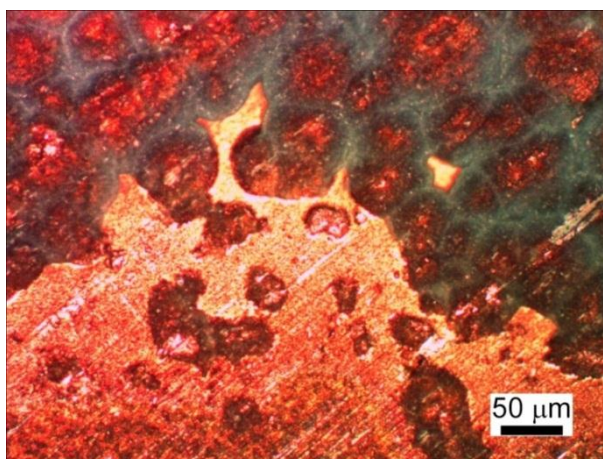


Figura 3.115 - Ataque localizado en una probeta con formadores de rendijas después del ensayo de inmersión en la CM6.

La Tabla 3.33 muestra imágenes MEB de las probetas con formadores de rendija después de los ensayos de inmersión de 40 días. Se observan, en algunos casos, abundantes productos de corrosión pero no se registró un ataque localizado claro. Los resultados presentados en la Figura 3.112, la Figura 3.113 y la Figura 3.114 y las correspondientes imágenes de las probetas (Tabla 3.30 y Tabla 3.31) indican que no se produjo, en los ensayos de inmersión a largo plazo, corrosión en rendijas con las características típicas que se observan en otros metales (ataque localizado profundo en los bordes de los formadores de rendijas y material sin atacar en los alrededores) [31].

Los ensayos realizados sirvieron para caracterizar el tipo de corrosión que ocurre en el cobre en presencia de rendijas. Es decir, cuando la superficie del cobre se halla parcialmente cubierta por un material inerte. En los ensayos realizados a potencial de circuito abierto, no se observó ataque localizado pero se detectó ataque general en la zona alejada de los formadores y también en la zona de la rendija, caracterizado por abundantes productos de corrosión y/o ataque de tipo cristalino sobre la superficie de cobre. La Figura 3.116 muestra una imagen MEB del ataque cristalino junto a una capa gruesa, aparentemente frágil, de producto de corrosión. Se puede observar un ataque cristalino que, al compararse con las imágenes de una metalografía del material en la Tabla 3.1, demuestra que se reveló la estructura de granos del cobre. Se concluyó que hubo un tipo de ataque diferente sobre el cobre en la presencia de los formadores de

rendija que se caracterizó por abundantes productos de corrosión y, en ocasiones, por ataque cristalino.

Tabla 3.33 - Imágenes de MEB de probetas con formadores de rendija después de los ensayos de 40 días de inmersión.

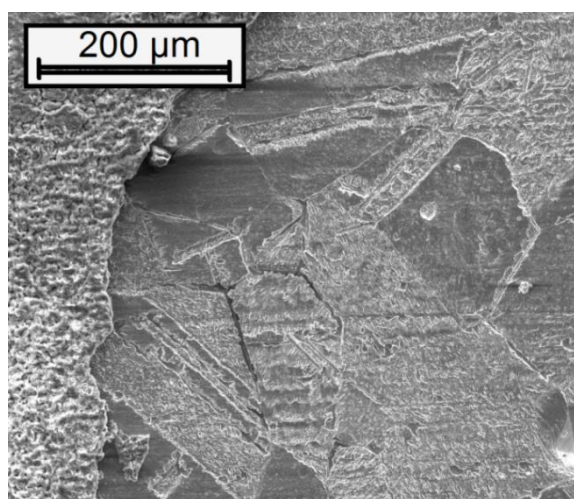
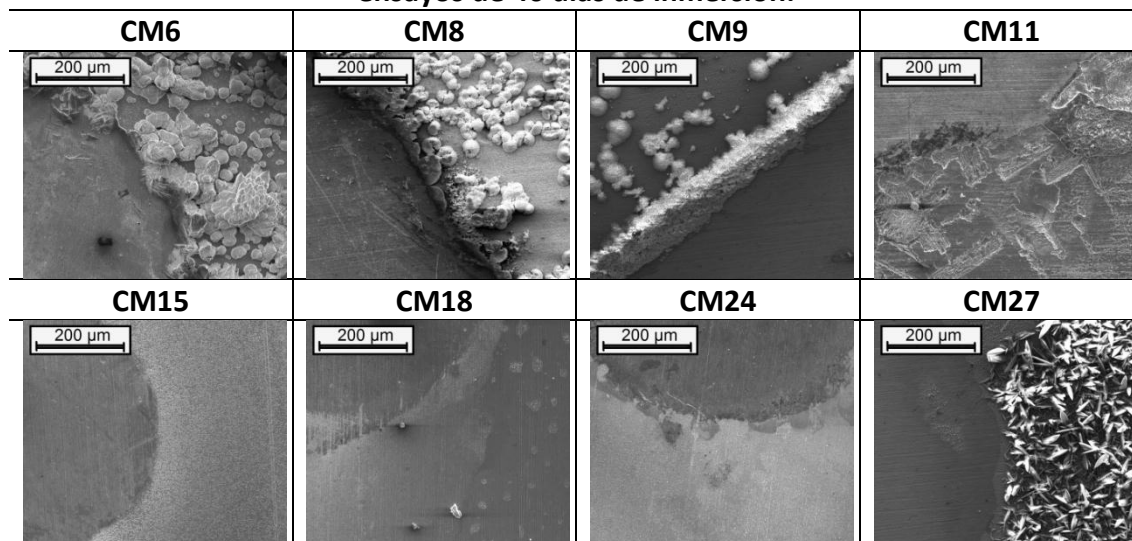


Figura 3.116 - Granos de metal discernibles en una probeta con formadores de rendijas después de 40 días de inmersión en CM11.

3.4.2 Ensayos por el método PD-GS-PD

El primer conjunto de ensayos PD-GS-PD se realizó con un valor de corriente de $300 \mu\text{A}$ ($i_{\text{GS}} \approx 26 \mu\text{A}/\text{cm}^2$) para la etapa galvanostática. Se muestran los resultados agrupados por temperatura: 30°C (Figura 3.117), 60°C (Figura 3.118) y 90°C (Figura 3.119). Las curvas describieron comportamientos muy diferentes entre sí. En un caso se observó un barrido catódico que interseca al barrido anódico, identificándose el potencial de *cross-over* (E_{CO}) (CM18 con $E_{\text{CO}} = 0,49 \text{ V}_{\text{ESS}}$). Otras curvas mostraron un barrido catódico casi superpuesto con el barrido anódico (CM9 y CM6). La curva correspondiente a CM8 mostró un barrido catódico que no interseca nunca al barrido anódico, recorriendo potenciales menores y alcanzando un nuevo E'_{corr} a mayor potencial. Las curvas correspondientes a CM27, CM15, CM11 y CM24 presentaron un barrido catódico que

alcanzó un nuevo E'_{corr} a menor potencial que E_{corr} inicial sin cruzar la curva de ida o cruzándola en el sentido contrario al esperado típicamente. Estas variaciones se atribuyeron a una densidad de corriente demasiado baja en la etapa 2 (galvanostática) del ensayo PD-GS-PD. En consecuencia, la densidad de corriente de la etapa 2 se incrementó un orden de magnitud para verificar si de ese modo se obtenían curvas con características similares a las de aleaciones pasivas que sufren corrosión en rendijas. Se muestran los resultados con una corriente de 3 mA ($i_{GS} \approx 260 \mu A/cm^2$) para la etapa galvanostática agrupados por temperatura: 30 °C (Figura 3.120), 60 °C (Figura 3.121) y 90 °C (Figura 3.122).

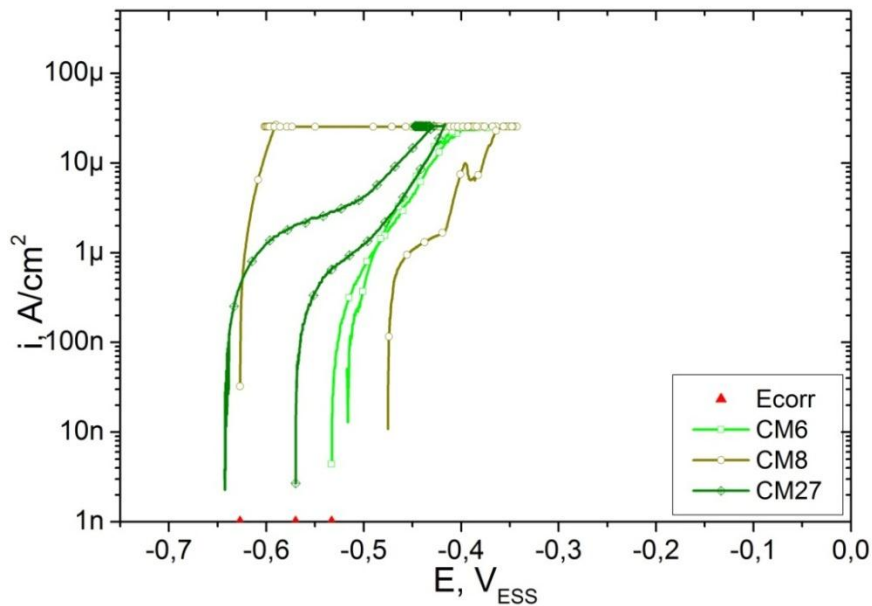


Figura 3.117 – Ensayos PD-GS-PD con $I_{GS} = 300 \mu A$ a 30 °C.

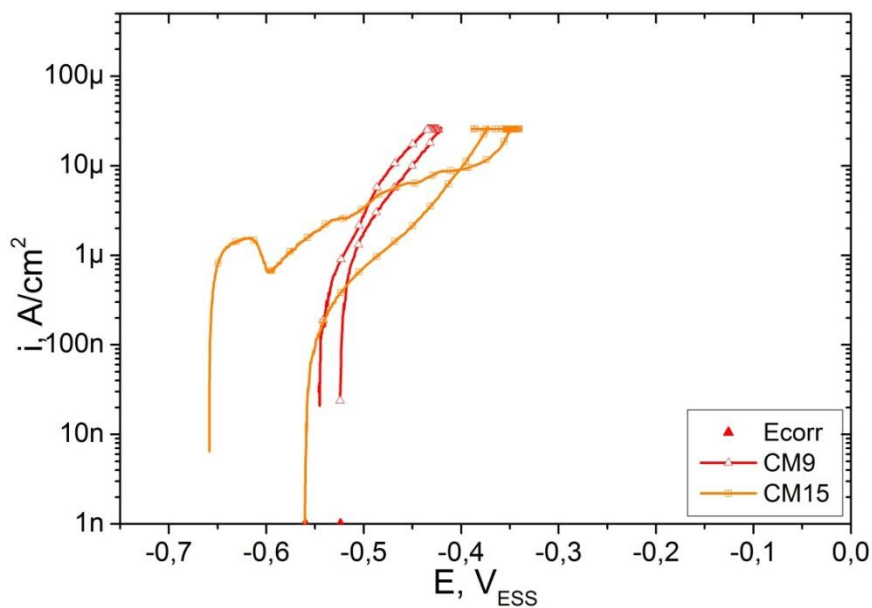


Figura 3.118 – Ensayos PD-GS-PD con $I_{GS} = 300 \mu A$ a 60 °C.

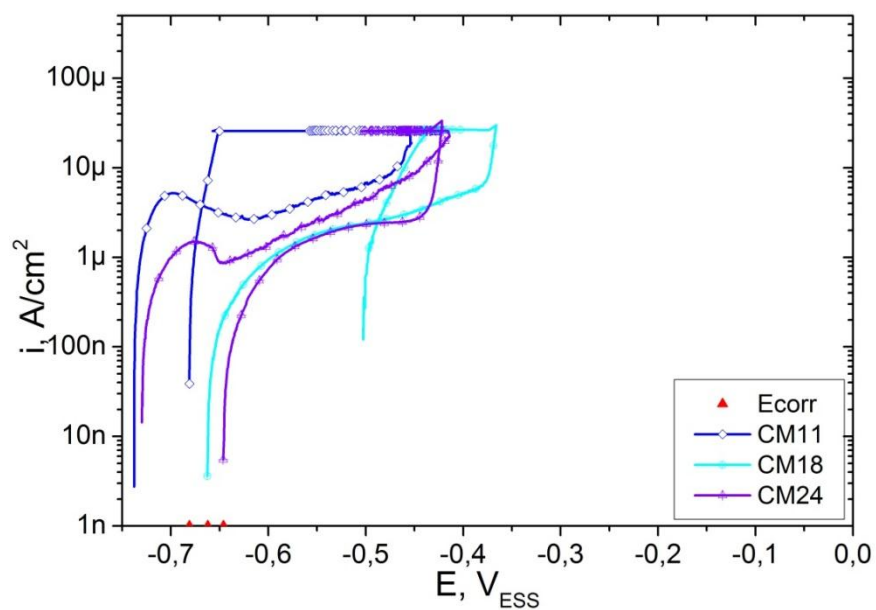


Figura 3.119 – Ensayos PD-GS-PD con $I_{GS} = 300 \mu A$ a $90 ^\circ C$.

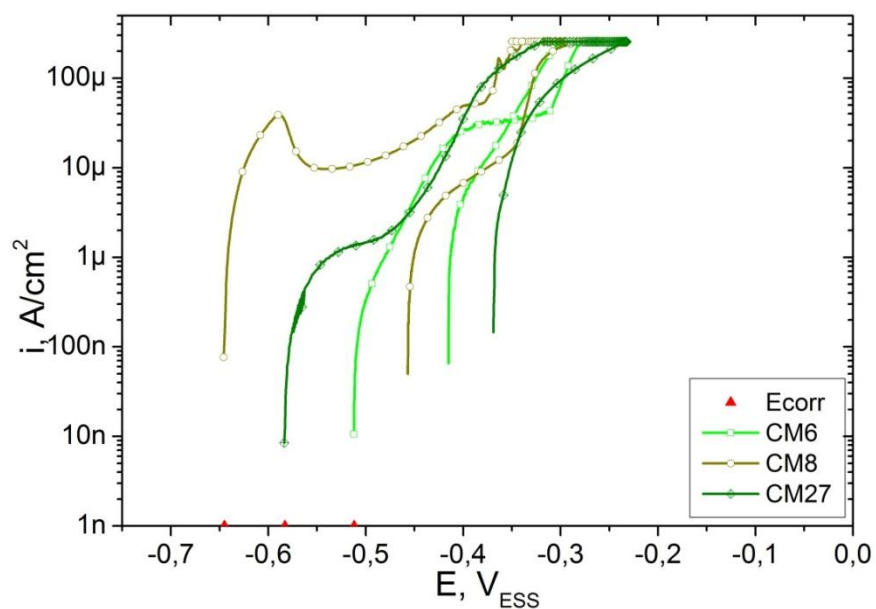


Figura 3.120 - Ensayos PD-GS-PD con $I_{GS} = 3 mA$ a $30 ^\circ C$.

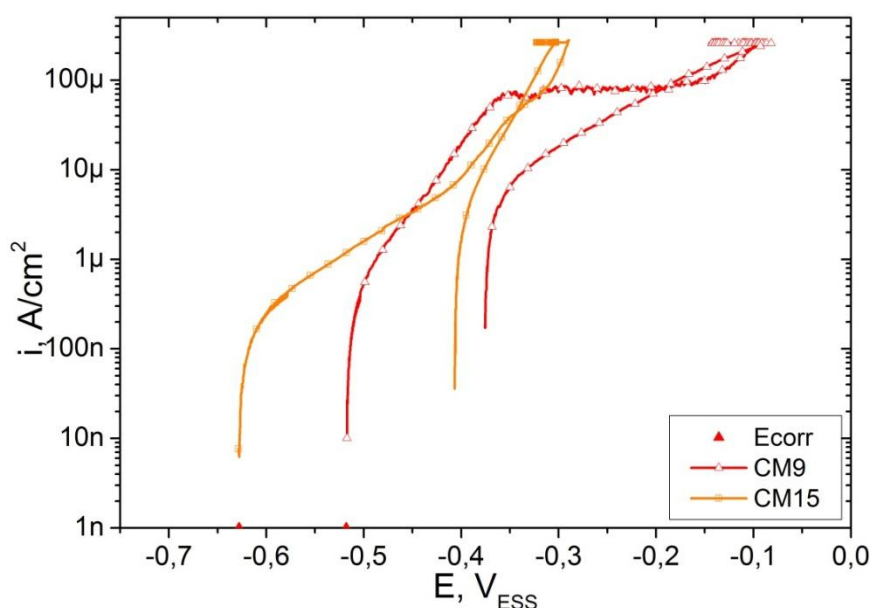


Figura 3.121 - Ensayos PD-GS-PD con $I_{GS} = 3 \text{ mA}$ a $60 \text{ }^{\circ}\text{C}$.

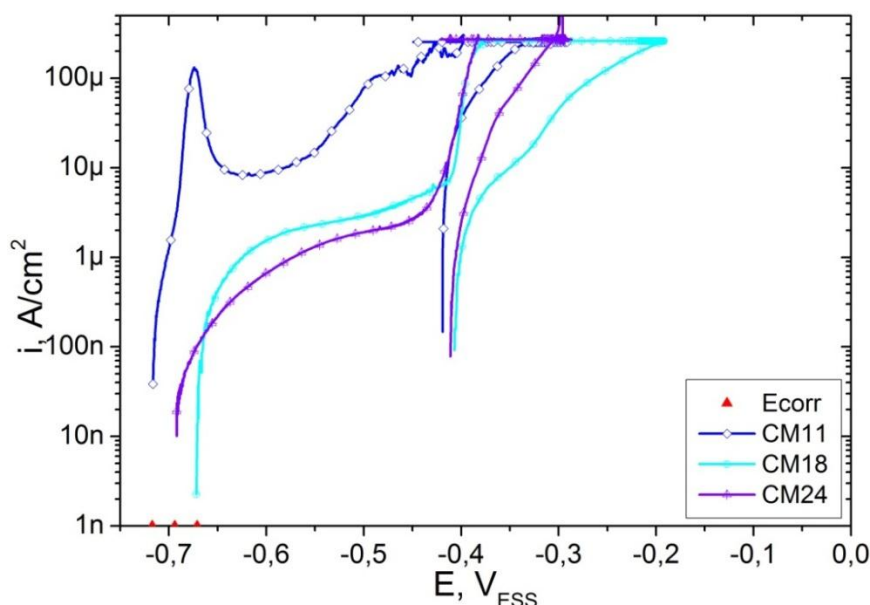
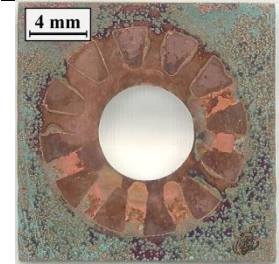
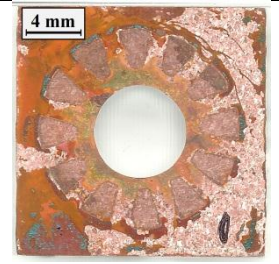
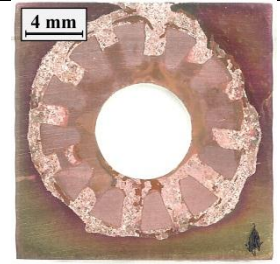
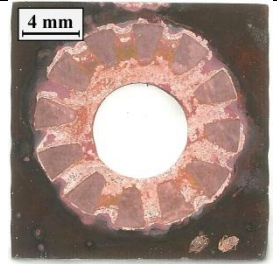
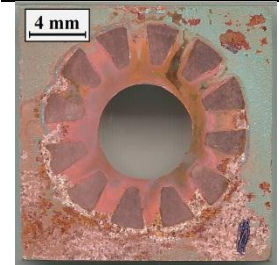
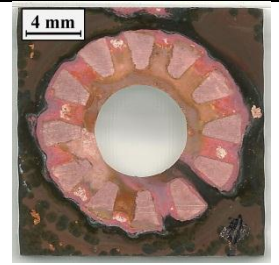
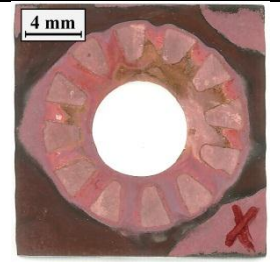
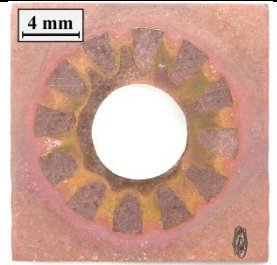


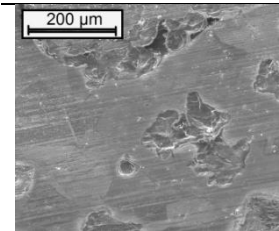
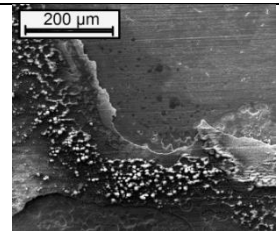
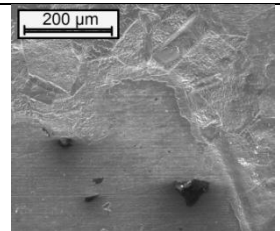
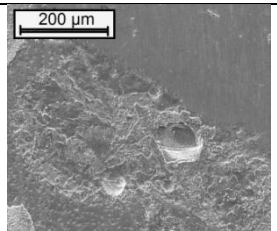
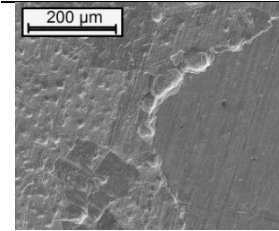
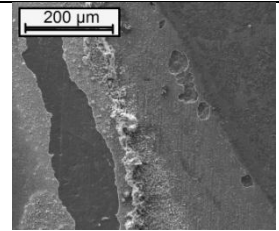
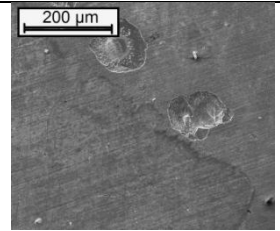
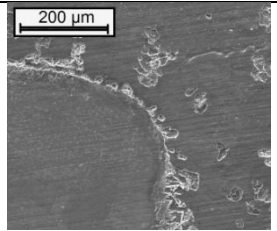
Figura 3.122 - Ensaos PD-GS-PD con $I_{GS} = 3 \text{ mA}$ a $90 \text{ }^{\circ}\text{C}$.

En los ensayos realizados con $I_{GS} = 3 \text{ mA}$ se observaron nuevamente curvas con diferentes comportamientos: en algunos casos el barrido catódico intersectó al anódico y en otros no lo hizo. Se observaron valores de E'_{corr} tanto mayores como menores que E_{corr} . Los ensayos correspondientes a las condiciones CM6, CM9 y CM15 presentaron una intersección entre las curvas de los barridos anódico y catódico a potenciales muy cercanos al de la etapa galvanostática. El potencial durante la etapa galvanostática aumentó o permaneció constante. En general, no fue posible identificar un E_{CO} , con las siguientes excepciones: en la CM6 un $E_{CO} = -0,35 V_{ESS}$, en la CM9 un $E_{CO} = -0,19 V_{ESS}$ y en la CM15 un $E_{CO} = -0,34 V_{ESS}$. La ausencia de un E_{CO} , a diferencia de lo que ocurre con otros metales y aleaciones, puede atribuirse a que el mecanismo de corrosión en rendijas en el cobre sea diferente o a que no ocurrió corrosión en rendijas en las condiciones ensayadas.

La Tabla 3.34 muestra las superficies de las probetas después de los ensayos. Los productos de corrosión cubrieron las probetas en las áreas no ocluidas por los formadores de rendijas. En algunas probetas (CM8, CM9, CM11 y CM15) se observaron zonas de ataque cristalino (granos metálicos discernibles).

Tabla 3.34 - Imágenes de cada probeta después del ensayo PD-GS-PD con $I_{GS} = 3\text{ mA}$			
CM6	CM8	CM9	CM11
			
CM15	CM18	CM24	CM27
			

Las imágenes MEB en la Tabla 3.35 indican que las probetas ensayadas en las condiciones CM6, CM15, CM18, CM24 y CM27 mostraron cierto ataque localizado en la zona de la rendija, además del ataque general en la zona adyacente. En las probetas ensayadas en las soluciones CM8, CM9, CM11 y CM15 se observó un ataque de tipo cristalino que se presenta en las imágenes de la Tabla 3.34.

Tabla 3.35 - Imágenes MEB de cada probeta después de los ensayos PD-GS-PD con $I_{GS} = 3\text{ mA}$.			
CM6	CM8	CM9	CM11
			
CM15	CM18	CM24	CM27
			

Se midieron los perfiles de rugosidad y ondulación para cada muestra ensayada. Un ejemplo se muestra en la Figura 3.123, donde se observan los dos perfiles que, sumados, dan el perfil original medido por el perfilómetro. El perfil de ondulación describe las características de ataque general, mientras que el perfil de rugosidad describe la distribución de ataque localizado. De este modo, fue posible identificar el ataque más profundo del perfil de rugosidad de cada muestra como indicador de ataque localizado.

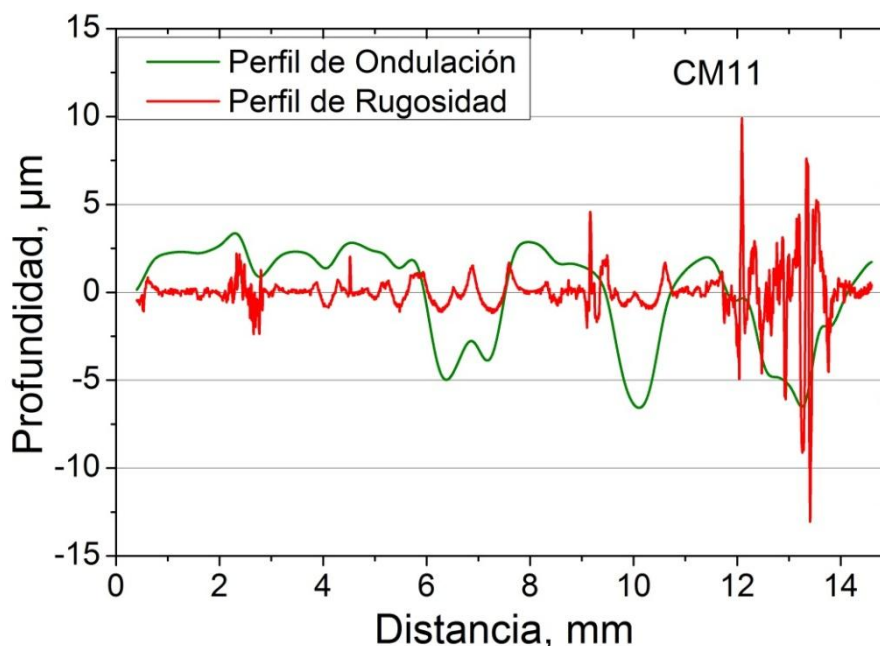


Figura 3.123 – Uno de los perfiles de ondulación y rugosidad de la probeta ensayada con el método PD-GS-PD con $I_{GS} = 3 \text{ mA}$ en la CM11.

Considerando que el ataque más profundo del perfil de rugosidad de la muestra control fue de $-0,9 \mu\text{m}$, la Tabla 3.36 muestra el ataque más profundo del perfil de rugosidad de cada probeta después de los dos conjuntos de ensayos PD-GS-PD.

Tabla 3.36 - Mayor profundidad de ataque [μm] en las probetas después de los ensayos PD-GS-PD (*dato extraído de la Figura 3.123).

I_{GS}	CM6	CM8	CM9	CM11	CM15	CM18	CM24	CM27
300 μA	-1,6	-3,1	-1,5	-4,0	-2,5	-1,3	-6,8	-1,5
3 mA	-6,4	-4,3	-6,5	-13,1*	-7,9	-4,4	-6,4	-3,5

Según los datos de la Tabla 3.36, las probetas mostraron una profundidad de ataque similar y no demasiado significativa con ambas densidades de corriente en la etapa galvanostática. Con la única excepción de la condición 24, el ataque fue más profundo para el segundo conjunto de ensayos, donde la densidad de corriente en la etapa 2 (galvanostática) fue un orden de magnitud mayor. A pesar de que en estos ensayos se alcanzaron corrientes mayores, se midió una mayor profundidad de ataque localizado en las probetas ensayadas a E_{corr} por 40 días.

Durante la observación de las imágenes MEB de probetas ensayadas con el método PD-GS-PD y probetas con 40 días de inmersión, se realizaron determinaciones con EDS en las zonas con más productos de corrosión. Las mediciones semicuantitativas mostraron la presencia de cobre entre 30 y 95 % at., oxígeno entre 5 y 60 % at., carbono entre 0 y 15 % at., cloro entre 0 y 30 % at. (solo en ensayos PD-GS-PD) y azufre entre 0 y 7 % at. (en 5 de los 16 ensayos). Teniendo en cuenta la presencia de estos elementos y la variación en el aspecto de los productos de corrosión, se puede decir que se forma una gran variedad de compuestos en las condiciones ensayadas.

En la literatura de corrosión en rendijas en cobre en aguas subterráneas simuladas no se reporta la ocurrencia de corrosión en rendijas [32]. En otros trabajos, donde utilizan soluciones mezclas de Cl^- , SO_4^{2-} y CO_3^{2-} , se halla que la presencia de Cl^- y SO_4^{2-} promueve la corrosión en rendijas del cobre y el CO_3^{2-} la inhibe. En soluciones con $[\text{Cl}^-]$ bajo, el SO_4^{2-} promueve la corrosión en rendijas. Sin embargo, con $[\text{Cl}^-]$ alto, la mayor parte de la corrosión del cobre ocurre por disolución de la zona activa en zonas adyacentes a la rendija. El CO_3^{2-} está asociado con la pasividad del cobre y tiene un efecto inhibitor de la corrosión en rendijas que promueven el Cl^- y el SO_4^{2-} [33]. Considerando estas observaciones, en el presente trabajo se ha encontrado gran cantidad de productos de corrosión pero solo unos pocos casos puntuales mostraron corrosión localizada y no fue muy profunda. La condición de ensayo CM11 presentó abundante ataque cristalino. Esta condición, además de la mayor $[\text{Cl}^-]$ (los ensayos seleccionados para estudiar CBT y corrosión en rendijas tienen un máximo de 0,1 mol/L de Cl^-), tiene la mayor de $[\text{SO}_4^{2-}]$, única condición con 1 mol/L. Este caso condice la afirmación de que la presencia de Cl^- y SO_4^{2-} promueve la corrosión en rendijas del cobre. En los demás ensayos se ve disolución activa de áreas adyacentes a la rendija, como ocurrió en el caso de la literatura con alto $[\text{Cl}^-]$ [33].

La corrosión en rendijas en metales pasivos se presenta como un ataque preferencial en las regiones ocluidas, en tanto que la superficie metálica alcanzada libremente por el fluido permanece pasiva. En la literatura se postula un nuevo mecanismo que explicaría la corrosión en rendijas del cobre, diferente del mecanismo de corrosión en rendijas para metales pasivos. En el caso del cobre, el sitio de la rendija acumularía una alta concentración de iones Cu^{2+} causando que el potencial de esa zona se vuelva catódico con respecto a los alrededores, y la corrosión ocurriría preferiblemente fuera de la rendija. A este mecanismo, que no ha sido explicado en profundidad, se lo denomina corrosión en rendijas inversa (CRI) [34]–[36]. En el presente trabajo se pudo apreciar el ataque en zonas alejadas a las rendijas. Sin embargo, no se observó que la zona de la rendija estuviera completamente protegida sino que más bien el ataque ocurrió en ambas zonas.

Observando los tres tipos de ensayos realizados para estudiar corrosión en rendijas, se puede decir que la corrosión localizada en la zona de los formadores de rendija se produjo cuando el cobre se polarizó a altos potenciales y se aplicaron densidades de corriente relativamente altas. En general se observó gran cantidad de productos de corrosión pero no un ataque localizado agresivo profundo. A pesar de que se produjo un ataque más profundo en ensayos de inmersión a 40 días, dicho ataque no se observó localizado en la rendija. Se pudo identificar ataque cristalino en muchos casos,

en particular los que estuvieron 40 días expuestos a la solución, a pesar de que no hubo polarización en esos casos.

Los ensayos PD-GS-PD fueron desarrollados para determinar el potencial de *cross-over* (E_{CO}) de la corrosión en rendijas en aleaciones Ni-Cr-Mo y aceros inoxidable. Para el caso del cobre, no se pudo determinar un E_{CO} en las condiciones estudiadas. Esto puede deberse tanto a la no ocurrencia de corrosión en rendijas como a la ocurrencia por otro mecanismo. Se observó ataque localizado aunque los barridos inversos alcanzaron el potencial de corrosión nuevamente, sin cruzar la curva de ida. Este ataque localizado se produjo tanto en la zona ocluida por los formadores de rendijas como en la superficie expuesta a la solución. Luego de ensayos de inmersión, se observaron resultados muy diferentes en cuanto al aspecto de las probetas con y sin formadores de rendijas. Esto apoya la hipótesis de un mecanismo particular de corrosión en rendijas en el cobre.

Es importante evaluar qué sucedería sobre la superficie de los contenedores de residuos si se forma algún tipo de rendija. Esto resulta de gran importancia no sólo durante el periodo aeróbico de la vida del repositorio sino también desde el momento en que los residuos se colocan en el contenedor, éste se sella y queda en almacenamiento provisorio hasta que se lo transporta al repositorio, se lo coloca en su sitio y se lo cubre con el material de relleno. Los ensayos realizados en la presente tesis indicaron que no hubo un potencial crítico como el que presentan los metales pasivos a partir del cual ocurre corrosión localizada en las zonas ocluidas por las rendijas. La corrosión localizada, en presencia de rendijas, podría producirse tanto en la zona ocluida como en la zona con libre acceso a la solución. En ningún caso se halló un ataque muy profundo, por lo cual este tipo de corrosión podría tenerse en cuenta adicionando un factor de seguridad sobre la penetración por corrosión generalizada. La corrosión generalizada del cobre incrementa la rugosidad de la superficie ya que los ánodos y cátodos locales tienden a quedar en sitios fijos [37], [38]. La formación de rendijas sobre el cobre podría incrementar aún más este proceso.

3.5 Trabajos Futuros

- En cuanto a la corrosión del cobre de alta pureza, sería de gran importancia estudiar en profundidad la corrosión en rendijas del cobre y su mecanismo, con la posibilidad de desarrollar nuevas técnicas de estudio debido a que su comportamiento es diferente al de otros metales que se pasivan.
- En lo referente al repositorio geológico profundo, se propone:
 - Ampliar el estudio de la susceptibilidad a la corrosión del cobre a otras sustancias potencialmente agresivas como por ejemplo las soluciones conteniendo sulfuros.
 - Estudiar la corrosión microbiológica del cobre, y especialmente la presencia y el efecto de bacterias sulfato-reductoras.
 - A largo plazo se deben realizar estudios más específicos referentes al diseño de los repositorios: estudios en medios específicos, estudios con arcillas compactas como la bentonita que podrían utilizarse para rodear el contenedor, etc.

3.6 Referencias

- [1] ASM Handbook Committee, *ASM Handbook Vol. 9: Metallography And Microstructures*, vol. 9. 1998.
- [2] G. A. Cragolino, D. S. Dunn, Y. M. Pan, and O. Pensado, "Corrosion processes affecting the performance of alloy 22 as a high-level radioactive waste container material," *MRS Proc.*, vol. 663, pp. 507–514, 2001.
- [3] M. Pourbaix, "Some Applications of Potential-Ph Diagrams To Study of Localized Corrosion," *J. Electrochem. Soc.*, vol. 123, no. 2, p. 25C–36C, 1976.
- [4] B. Beverskog and I. Puigdomenech, "Pourbaix diagrams for the system copper-chlorine at 5-100 °C," 1998.
- [5] J. Galvele and G. Duffó, *Degradación de materiales y corrosión*. Instituto Sabato UNSAM-CNEA, 2007.
- [6] A. Fateh, M. Aliofkhaezai, and A. R. Rezvanian, "Review of corrosive environments for copper and its corrosion inhibitors," *Arab. J. Chem.*, 2017.
- [7] J. Y. Xiang, J. P. Tu, Y. F. Yuan, X. L. Wang, X. H. Huang, and Z. Y. Zeng, "Electrochemical investigation on nanoflower-like CuO / Ni composite film as anode for lithium ion batteries," *Electrochim. Acta*, vol. 54, pp. 1160–1165, 2009.
- [8] M. R. Reda and J. N. Alhajji, "Role of solution chemistry on corrosion of copper in tap water: effect of sulfate ion concentration on uniform and localized attack," *Corrosion*, vol. 52, no. 3, pp. 232–239, 1996.
- [9] a. M. Alfantazi, T. M. Ahmed, and D. Tromans, "Corrosion behavior of copper alloys in chloride media," *Mater. Des.*, vol. 30, no. 7, pp. 2425–2430, Aug. 2009.
- [10] M. Drogowska, L. Brossard, and H. Menard, "Anodic copper dissolution in the presence of Cl⁻ ions at pH 12," *Corrosion*, vol. 43, no. 9, pp. 549–552, 1987.
- [11] G. Kear, B. D. Barker, and F. C. Walsh, "Electrochemical corrosion of unalloyed copper in chloride media - a critical review," *Corros. Sci.*, vol. 46, no. 1, pp. 109–135, Jan. 2004.
- [12] M. Bojinov, T. Laitinen, K. Mäkelä, M. Snellman, and L. O. Werme, "Corrosion of Copper in 1 M NaCl under Strictly Anoxic Conditions," *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.*, vol. 807, pp. 1–6, 2004.
- [13] J. P. Simpson and R. Schenk, "Hydrogen evolution from corrosion of pure copper," *Corros. Sci.*, vol. 27, no. 12, pp. 1365–1370, 1987.
- [14] M. Bojinov, I. Betova, and C. Lilja, "A mechanism of interaction of copper with a deoxygenated neutral aqueous solution," *Corros. Sci.*, vol. 52, no. 9, pp. 2917–2927, Sep. 2010.
- [15] M. Pourbaix, *Atlas of electrochemical equilibria in aqueous solutions*. Brussels: Pergamon Press CEBELCORR, 1966.
- [16] J. R. Galvele, "Transport processes and the mechanism of pitting of metals," *Electrochem. Sci. Technol.*, no. April, pp. 464–474, 1976.
- [17] C. Taxen, "Pitting corrosion of copper: Equilibrium - mass transport limitations," *Mater. Res. Soc.*, vol. 608, pp. 103–108, 2000.
- [18] F. King, L. Ahonen, C. Taxén, U. Vuorinen, and L. Werme, "SKB TR-01-23 - Copper corrosion under expected conditions in a deep geologic repository," Stockholm, Sweden, 2001.
- [19] D. L. Massart, B. G. . Vandeginste, L. M. . Buydens, S. De Jong, P. J. Lewi, and J.

- Smeyers-Verbeke, *Handbook of Chemometrics and Qualimetrics: Part A*. 1997.
- [20] N. Sridhar and G. a. Cragolino, "Effects of environment on localized corrosion of copper-based, high-level waste container materials," *Corrosion*, vol. 49, no. 12, pp. 967–976, Dec. 1993.
 - [21] H. Ha, C. Taxen, K. Williams, and J. Scully, "Effects of selected water chemistry variables on copper pitting propagation in potable water," *Electrochim. Acta*, vol. 56, no. 17, pp. 6165–6183, 2011.
 - [22] M. Drogowska, L. Brossard, and H. Ménard, "Influence of anions on the passivity behavior of copper in alkaline solutions," *Surf. Coatings Technol.*, vol. 34, no. 4, pp. 383–400, 1988.
 - [23] H. M. Ha and J. R. Scully, "Artificial pit study on effects of bulk solution composition changes on copper pitting propagation in synthetic potable waters," *J. Electrochem. Soc.*, vol. 159, no. 12, pp. C571–C582, 2012.
 - [24] H. Ha, C. Taxen, H. B. Cong, and J. R. Scully, "Effect of applied potential on pit propagation in copper as function of water chemistry," *J. Electrochem. Soc.*, vol. 159, no. 2, pp. C59–C73, 2012.
 - [25] M. Braun and K. Nobe, "Electrodissolution kinetics of nickel in concentrated acidic chloride solutions," *J. Electrochem. Soc.*, vol. 126, no. 7, pp. 1666–1671, 1979.
 - [26] A. Jardy, A. Legal Lasalle-Molin, M. Keddou, and H. Takenouti, "Copper dissolution in acidic sulphate media studied by QCM and RRDE under AC signal," *Electrochim. Acta*, vol. 37, no. 12, pp. 2195–2201, 1992.
 - [27] B. M. Ikeda and C. D. Litke, "NWMO TR-2007-04 - Stress corrosion cracking of copper in nitrite/chloride mixtures at elevated temperatures," Toronto, Canada, 2007.
 - [28] F. King and R. Newman, "SKB TR-10-04 - Stress corrosion cracking of copper canisters," Stockholm, Sweden, 2010.
 - [29] F. King, "AECL-11550, COG-96-94 - The potential for stress corrosion cracking of copper containers in a canadian nuclear fuel waste disposal vault," Pinawa, Canada, 1996.
 - [30] B. M. Ikeda and C. D. Litke, "NWMO TR-2008-12 - The Effect Of High Chloride Concentration On Stress Corrosion Cracking Behaviour Of Copper," Toronto, Canada, 2008.
 - [31] M. Rincón Ortiz, M. A. Rodríguez, R. M. Carranza, and R. B. Rebak, "Determination of the crevice corrosion stabilization and repassivation potentials of a corrosion-resistant alloy," *Corrosion*, vol. 66, no. 10, pp. 1050021–10500212, 2010.
 - [32] M. Lee and H. Choi, "Crevice corrosion evaluation of cold sprayed copper," *J. Korean Radioact. Waste Soc.*, vol. 8, no. 3, pp. 247–260, 2010.
 - [33] Q. Xu, X. Pang, and K. Gao, "Effects of anions on the crevice corrosion behavior of copper in groundwater," *Corrosion*, no. 5610, pp. 1–14, 2015.
 - [34] L. Lu and X. Li, "Corrosion products of reverse crevice corrosion of copper," *International J. Miner. Metall. Mater.*, vol. 18, no. 3, pp. 320–324, 2011.
 - [35] L. Lu, "Experimental Study of Reverse Crevice Corrosion of Copper," University of Saskatchewan, 2005.
 - [36] R. E. Melchers, "Bi-modal trends in the long-term corrosion of copper and high copper alloys," *Corros. Sci.*, vol. 95, pp. 51–61, 2015.

- [37] J. Zhang, J. Wang, and Y. Wang, "Micro-droplets formation during the deliquescence of salt particles in atmosphere," *Corrosion*, vol. 61, no. 12, pp. 1167–1172, 2005.
- [38] A. M. Brennenstuhl, A. McBride, S. Ramamurthy, and R. Davidson, "NWMO Report No: 06819-REP- 01200–10079–R00 The effects of microstructural and environmental factors on underdeposit corrosion of oxygen-free phosphorous-doped copper," 2002.

CONCLUSIONES

Tabla de Contenido

4	Conclusiones	167
4.1	<i>Comportamiento electroquímico del cobre en soluciones de cloruro, sulfato y bicarbonato.....</i>	<i>167</i>
4.2	<i>Corrosión bajo tensión del cobre en soluciones mezcla de cloruro, sulfato y bicarbonato</i>	<i>169</i>
4.3	<i>Corrosión en rendijas del cobre en soluciones mezcla de cloruro, sulfato y bicarbonato</i>	<i>170</i>
4.4	<i>Conclusiones finales</i>	<i>170</i>

4 Conclusiones

4.1 Comportamiento electroquímico del cobre en soluciones de cloruro, sulfato y bicarbonato

Soluciones Simples

- A través de medidas del potencial de corrosión, el trazado de curvas de polarización y la observación por medio de microscopía electrónica de barrido se evaluó el comportamiento frente a la corrosión del cobre en soluciones acuosas de cloruro, sulfato y bicarbonato entre 30 y 90 °C.
- Se encontró que la especie más agresiva es el cloruro (en concentraciones entre 0,01 y 1 mol/L), y que esta agresividad aumenta con la concentración del ion y la temperatura. Los modos de ataque observados fueron corrosión por picado y corrosión generalizada.
- En soluciones de sulfato (en concentraciones entre 0,01 y 1 mol/L) la susceptibilidad a la corrosión del cobre fue moderada y no muy influenciada por la concentración de dicha especie. El efecto de la temperatura fue variable según el parámetro medido: se incrementaron las densidades de corriente pero a su vez se extendió la zona de pasividad. Los modos de ataque observados fueron corrosión por picado y corrosión generalizada.
- En soluciones de bicarbonato (en concentraciones entre 0,001 y 0,1 mol/L) el modo de ataque observado fue corrosión generalizada. La susceptibilidad a dicho ataque corrosivo aumentó con la temperatura y, en menor medida, con la concentración del ion.
- Estas conclusiones generales se fundamentan en las siguientes evidencias experimentales:
 - En soluciones de cloruro, el potencial de corrosión y la extensión de la zona pasiva disminuyeron con el aumento de la concentración de cloruro y la temperatura. A su vez, las densidades de corriente anódicas aumentaron con la concentración del ion y la temperatura. Se identificó un potencial de ruptura de la pasividad, que en algunos casos se asoció con la corrosión por picado debido a que se observaron picaduras superficiales (no profundas) y extendidas, mientras que en otros casos se lo asoció con un incremento de la velocidad de corrosión generalizada, observándose ataque del tipo uniforme. El potencial de ruptura de la pasividad disminuyó al aumentar la concentración de cloruro y, en menor medida, al aumentar la temperatura. El potencial de repasivación no presentó una dependencia con la concentración de cloruro ni con la temperatura.
 - En soluciones de sulfato, el potencial de corrosión disminuyó con el aumento de la temperatura y varió levemente con la concentración de sulfato. La densidad de corriente anódica aumentó con la temperatura y no varió con la concentración de sulfato. La extensión de la zona pasiva aumentó con la temperatura (tanto por la disminución del potencial de corrosión como por el aumento del potencial de ruptura de la pasividad), mientras que la extensión de la zona pasiva disminuyó levemente al aumentar la concentración de sulfato (debido a la

disminución del potencial de ruptura de la pasividad). Se asoció el potencial de ruptura de la pasividad a picaduras superficiales (no profundas) y extendidas en ciertos casos, mientras que en otros casos solo se observó ataque uniforme. También se identificó un potencial de repasivación, el cuál disminuyó con la concentración de sulfato para las dos temperaturas más altas, y aumentó con la temperatura para las dos concentraciones menores de sulfato.

- En soluciones de bicarbonato, el potencial de corrosión disminuyó con el aumento de la temperatura y mostró leves incrementos para las temperaturas media y baja, mientras que disminuyó para la mayor temperatura. La densidad de corriente anódica se incrementó significativamente con el aumento de la temperatura y mostró una leve variación con la concentración. Se identificaron picos anódicos, asociados a la formación de CuO , que fueron más pronunciados a mayor temperatura. No se identificó un valor claro de potencial de ruptura de la pasividad, ni de potencial de repasivación.

Soluciones Mezcla:

- A través de medidas del potencial de corrosión, el trazado de curvas de polarización y la observación por medio de microscopía electrónica de barrido se evaluó el comportamiento frente a la corrosión del cobre en soluciones acuosas mezcla de cloruro, sulfato y bicarbonato a temperaturas comprendidas entre 30 y 90 °C.
- Utilizando un modelo *full factorial* se seleccionaron 27 condiciones de ensayo (de las 81 condiciones totales posibles que se obtienen cuando las concentraciones de cloruro y sulfato son 0,01, 0,1 y 1 mol/L; la concentración de bicarbonato es 0,001, 0,01 y 0,1 mol/L; y la temperatura es 30, 60 y 90 °C). Ensayando estas condiciones se trazaron 27 curvas de polarización por duplicado y se identificó potencial de corrosión, potencial máximo alcanzado, se caracterizó el tipo de curva e identificaron picos y, en ciertos casos, se identificó un potencial de ruptura de la pasividad.
- Se modelaron y obtuvieron ecuaciones para predecir el potencial de corrosión, el potencial máximo alcanzado y el potencial de ruptura de la pasividad (en los rangos de concentraciones y temperaturas estudiados), utilizando cálculos de regresión multivariable.
- Las principales observaciones fueron las siguientes:
 - El potencial de corrosión mostró dependencia únicamente con la concentración de cloruro y la temperatura, disminuyendo con el aumento de ambos parámetros.
 - En la mayoría de los casos no se identificó una zona pasiva clara; sin embargo, se observaron menores corrientes al disminuir la concentración de cloruro o la de sulfato. La mayoría de las curvas con la mayor concentración de cloruro mostraron un aumento abrupto de corriente desde el potencial de corrosión, y las únicas excepciones fueron unos pocos casos que tenían alta concentración de bicarbonato, demostrando su efecto inhibidor. En varios casos se identificaron picos asociados a la formación de Cu_2O .

- El potencial máximo alcanzado en las curvas de polarización se utilizó como indicador de la agresividad de cada condición. Este potencial disminuyó con el aumento de la concentración de cloruro y aumentó con el aumento de la concentración de bicarbonato, mientras que no mostró una importante dependencia con la concentración de sulfato ni con la temperatura.
- El potencial de ruptura de la pasividad se identificó en 17 de las 27 condiciones estudiadas. Este potencial aumentó con el aumento de la temperatura y con el aumento de la concentración de cloruro y disminuyó con el aumento de la concentración de bicarbonato. En cuanto a la concentración de sulfato, la misma tiene peso en términos positivos y negativos de la ecuación que modela el potencial de ruptura de la pasividad; sin embargo, sin variar las concentraciones de los otros iones, el potencial de ruptura aumenta con la concentración de sulfato.
- La extensión de la zona determinada por la diferencia entre el potencial máximo alcanzado y el potencial de corrosión se definió como un parámetro crítico tal que, cuando dicha extensión fue menor a 0,35 V, no se observó zona pasiva ni potencial de ruptura, sino que fue una condición agresiva caracterizada por un aumento abrupto de corriente desde el potencial de corrosión. Cuando dicha extensión fue igual o mayor a 0,35 V, se observó una zona pasiva y un potencial de ruptura de la pasividad y, en el rango entre el potencial de corrosión y el potencial de ruptura de la pasividad, dicha condición fue de baja agresividad para el cobre.

4.2 Corrosión bajo tensión del cobre en soluciones mezcla de cloruro, sulfato y bicarbonato

- Mediante ensayos de tracción a ruptura, microscopía óptica y microscopía electrónica de barrido, se evaluó la susceptibilidad a la corrosión bajo tensión del cobre en soluciones acuosas conteniendo cloruro, sulfato y bicarbonato a temperaturas entre 30 y 90 °C.
- El cobre no sufrió corrosión bajo tensión en ninguno de los casos analizados (concentraciones de cloruro y sulfato entre 0,01 y 1 mol/L, concentraciones de bicarbonato entre 0,001 y 0,1 mol/L, y sobrepotenciales entre 200 y 600 mV respecto al potencial de corrosión).
- Las superficies de fractura mostraron un modo de fractura dúctil igual a la observada en muestras traccionadas al aire.
- No se encontraron fisuras laterales en las muestras observadas al microscopio electrónico de barrido ni en los cortes metalográficos de las mismas.
- Si bien se halló bastante dispersión en los tiempos de fractura de las probetas ensayadas en las distintas soluciones, en la gran mayoría de los casos éstos no difieren significativamente de los obtenidos al aire.
- En los casos en los que los tiempos de fractura fueron menores a los obtenidos al aire, la corriente circulada a lo largo del ensayo fue elevada, dando origen a un modo de ataque generalizado que ocasionó la disminución de la sección de la probeta

y su consecuente ruptura. En su mayoría, estos casos se identificaron como aquellos en los que el sobrepotencial aplicado fue mayor.

- A partir de los resultados obtenidos bajo ciertas condiciones particulares de concentración de iones (cloruro, sulfato y bicarbonato), temperatura y sobrepotencial aplicado, y mediante un modelo de regresión multivariable, fue posible estimar los tiempos de ruptura en nuevas condiciones, siempre que las concentraciones de iones y la temperatura se encuentren en el rango estudiado.
- A partir de los resultados de dicho modelo se determinó que los tiempos de ruptura disminuyeron cuando la concentración de bicarbonato fue baja y la de sulfato fue alta. La concentración de cloruro y la temperatura no tuvieron influencia sobre el tiempo de ruptura.
- Este tiempo de ruptura es una medida de la susceptibilidad a la corrosión generalizada, posiblemente incrementada por la presencia de tensiones, pero no se debe asociar a un fenómeno de corrosión bajo tensión.

4.3 Corrosión en rendijas del cobre en soluciones mezcla de cloruro, sulfato y bicarbonato

- Se observó corrosión en rendijas solo en ciertos casos puntuales y la corrosión que ocurrió debajo de los formadores de rendija fue poco profunda.
- Se observó corrosión generalizada, con gran cantidad de productos de corrosión, pero solo unos pocos casos puntuales mostraron corrosión localizada tanto en la zona ocluida como en la zona con libre acceso a la solución.
- En ciertos casos se observó abundante ataque cristalino, especialmente a mayores concentraciones de cloruro y de sulfato. En los demás ensayos se observó disolución activa de áreas adyacentes a la rendija.
- Se evaluó la ocurrencia del mecanismo de corrosión en rendijas inversa propuesto en la literatura, el cual se caracteriza porque la corrosión ocurre preferiblemente fuera de la rendija, encontrándose protegida la zona ocluida. Sin embargo, en el presente trabajo se encontró tanto ataque generalizado como localizado, en las rendijas y fuera de ellas, no hallándose coincidencia con los resultados de la literatura.
- En las condiciones estudiadas no se pudo determinar un potencial de repasivación crítico, como el que presentan los metales pasivos, a partir del cual ocurre corrosión localizada en las zonas ocluidas por las rendijas. Esto puede deberse tanto a la no ocurrencia de corrosión en rendijas como a la ocurrencia por otro mecanismo. Sin embargo, luego de ensayos de inmersión se observaron resultados muy diferentes en cuanto al aspecto de las probetas con y sin formadores de rendijas. Esto apoya la hipótesis de un mecanismo particular de corrosión en rendijas en el cobre.

4.4 Conclusiones finales

El comportamiento anódico del cobre se evaluó en soluciones puras y mezclas de los iones más relevantes presentes en las aguas subterráneas (cloruro, sulfato y bicarbonato), a temperaturas en el rango esperado en la superficie de un contenedor de residuos radioactivos del tipo saturado. Se determinó la influencia de estas variables en la corrosión generalizada y localizada del cobre y se modeló el potencial

de corrosión, el potencial máximo alcanzado y el potencial de ruptura de la pasividad, y se determinaron parámetros críticos que permiten predecir si el cobre se encontrará protegido o sufrirá un ataque más agresivo. De este modo, si se conoce la composición química de las aguas subterráneas de potenciales sitios para el emplazamiento del repositorio nuclear argentino, los resultados descriptos ayudarán a describir el comportamiento anódico del cobre en esas condiciones, estableciendo la posibilidad de procesos de corrosión generalizada y/o localizada. En condiciones de igual o mayor severidad a las esperadas en el periodo aeróbico de un repositorio geológico de tipo saturado no se espera que la barrera ingenieril de cobre falle por corrosión bajo tensión. Se observó corrosión en presencia de rendijas con un comportamiento diferente al conocido para metales del tipo que se pasivan: el ataque se produjo tanto en la zona ocluida como en la zona con libre acceso a la solución y, aunque no fue muy severo, su posible ocurrencia en el periodo aeróbico de un repositorio geológico de tipo saturado debe ser tenida en cuenta.

Se concluye que el cobre podría sufrir corrosión generalizada y localizada que debe ser tenida en consideración. Sin embargo, bajo las condiciones seleccionadas, que fueron de mayor agresividad a las esperadas en el sitio de emplazamiento, no se observaron ataques localizados (en rendija o por picado) severos y no se detectó corrosión bajo tensión. Por lo tanto, desde el punto de vista de los procesos de corrosión estudiados en esta tesis, el cobre libre de oxígeno dopado con fósforo es un buen candidato para ser utilizado como barrera ingenieril de un repositorio del tipo saturado para residuos radioactivos de nivel alto.

ANEXO

Tabla de Contenido

5	Anexo	174
5.1	<i>Curvas de polarización para cada condición y sus repeticiones.....</i>	<i>174</i>
5.1.1	Curvas de polarización en soluciones de cloruro	174
5.1.2	Curvas de polarización en soluciones de sulfato.....	177
5.1.3	Curvas de polarización en soluciones de bicarbonato	180

5 Anexo

5.1 Curvas de polarización para cada condición y sus repeticiones

5.1.1 Curvas de polarización en soluciones de cloruro

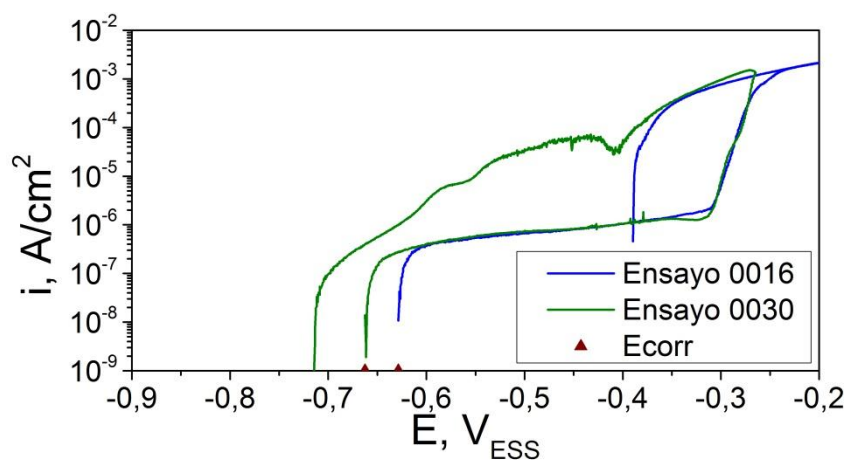


Figura 5.1 - Curvas de polarización de cobre en 0,01 mol/L de NaCl a 30°C (CS1).

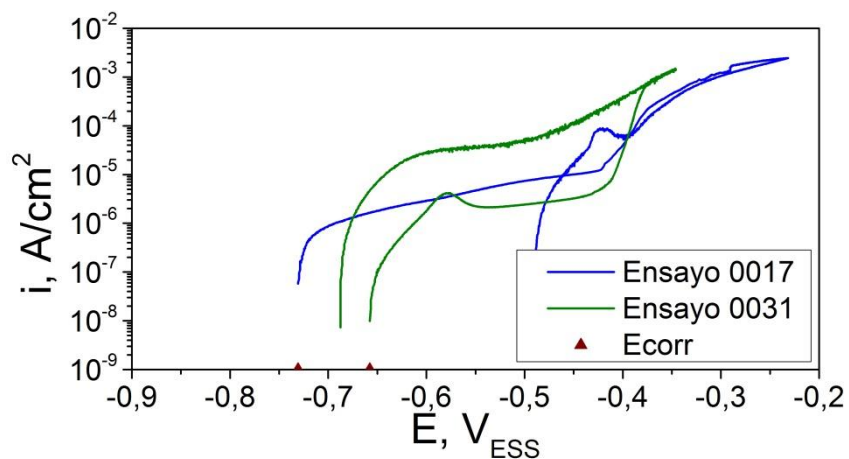


Figura 5.2 - Curvas de polarización de cobre en 0,01 mol/L de NaCl a 60°C (CS2).

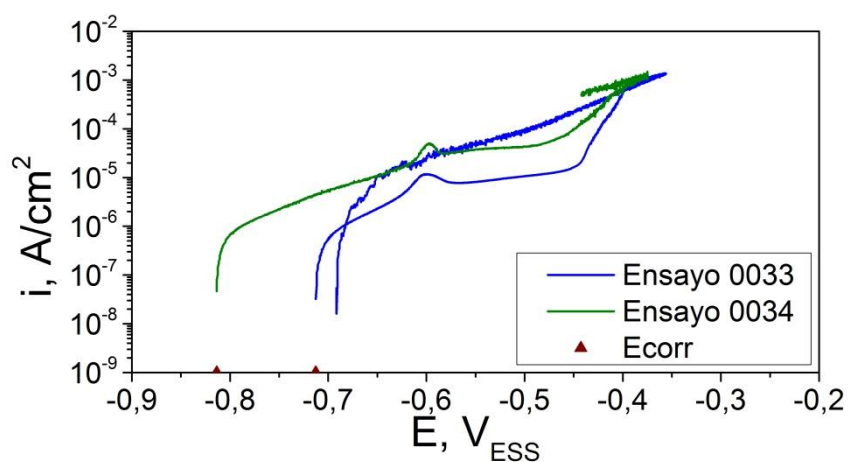


Figura 5.3 - Curvas de polarización de cobre en 0,01 mol/L de NaCl a 90°C (CS3).

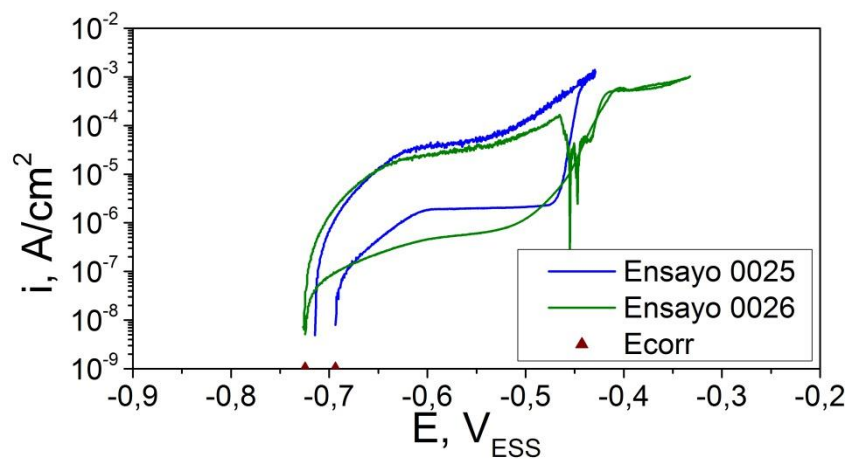


Figura 5.4 - Curvas de polarización de cobre en 0,1 mol/L de NaCl a 30°C (CS4).

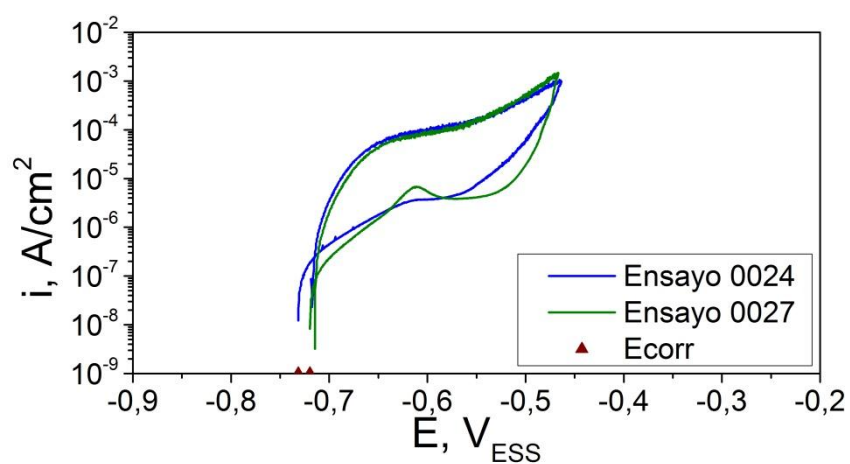


Figura 5.5 - Curvas de polarización de cobre en 0,1 mol/L de NaCl a 60°C (CS5).

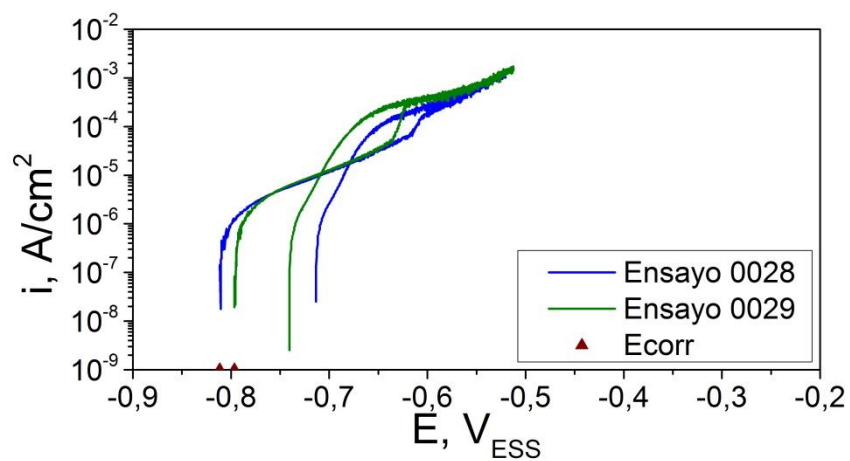


Figura 5.6 - Curvas de polarización de cobre en 0,1 mol/L de NaCl a 90°C (CS6).

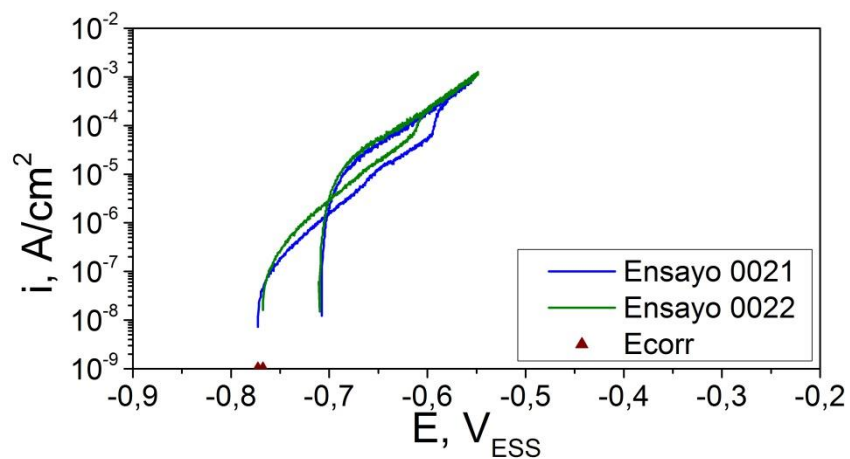


Figura 5.7 - Curvas de polarización de cobre en 1 mol/L de NaCl a 30°C (CS7).

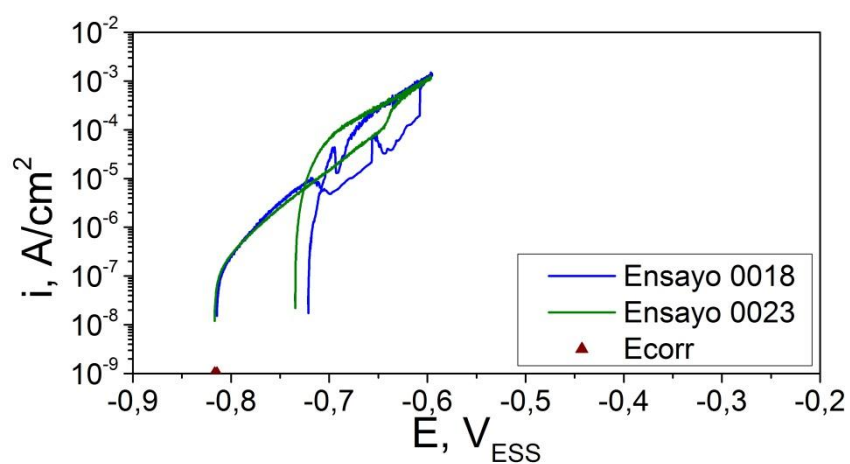


Figura 5.8 - Curvas de polarización de cobre en 1 mol/L de NaCl a 60°C (CS8).

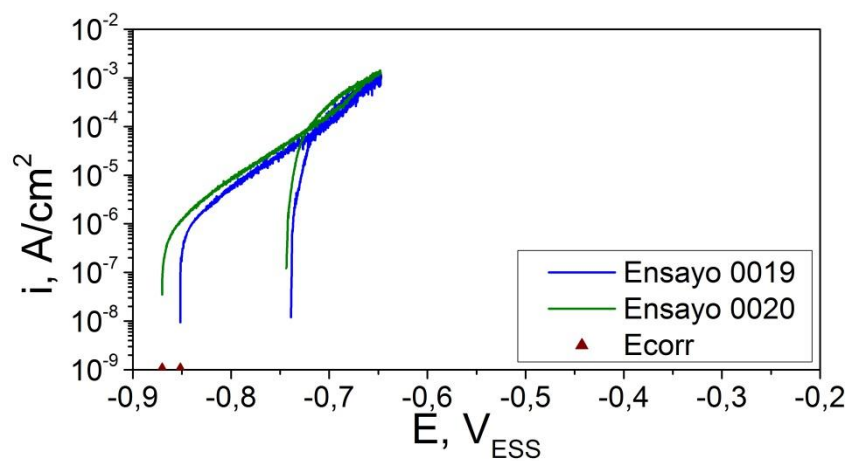


Figura 5.9 - Curvas de polarización de cobre en 1 mol/L de NaCl a 90°C (CS9).

5.1.2 Curvas de polarización en soluciones de sulfato

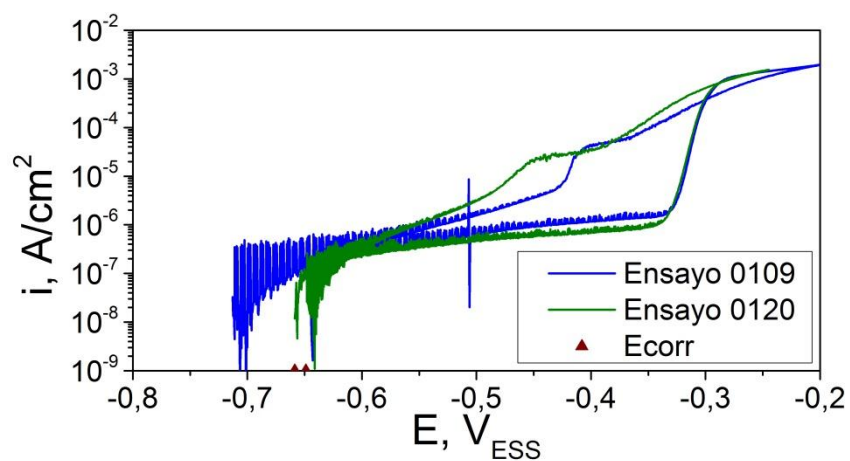


Figura 5.10 - Curvas de polarización de cobre en 0,01 mol/L de Na₂SO₄ a 30°C (CS10).

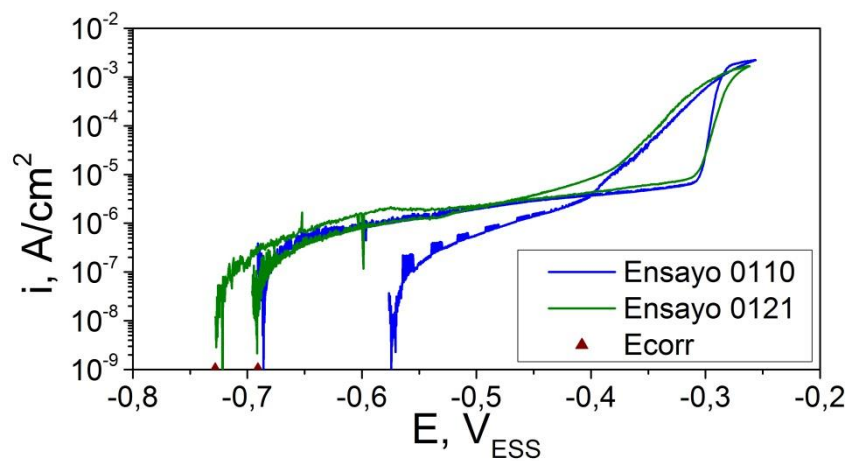


Figura 5.11 - Curvas de polarización de cobre en 0,01 mol/L de Na₂SO₄ a 60°C (CS11).

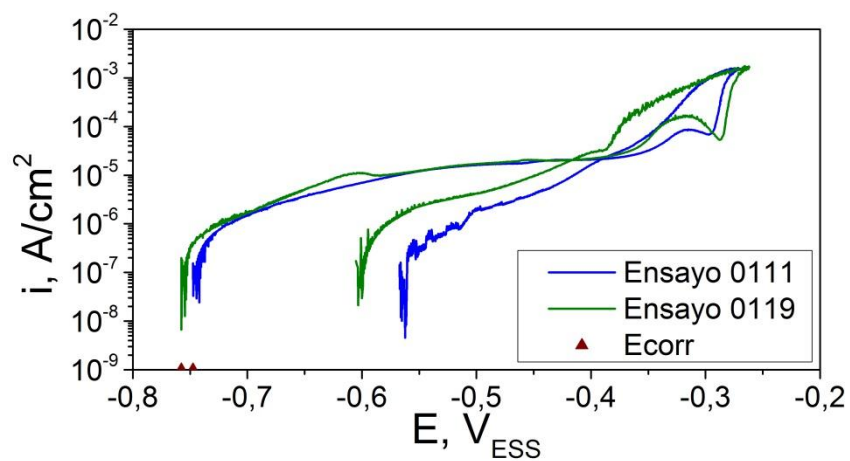


Figura 5.12 - Curvas de polarización de cobre en 0,01 mol/L de Na₂SO₄ a 90°C (CS12).

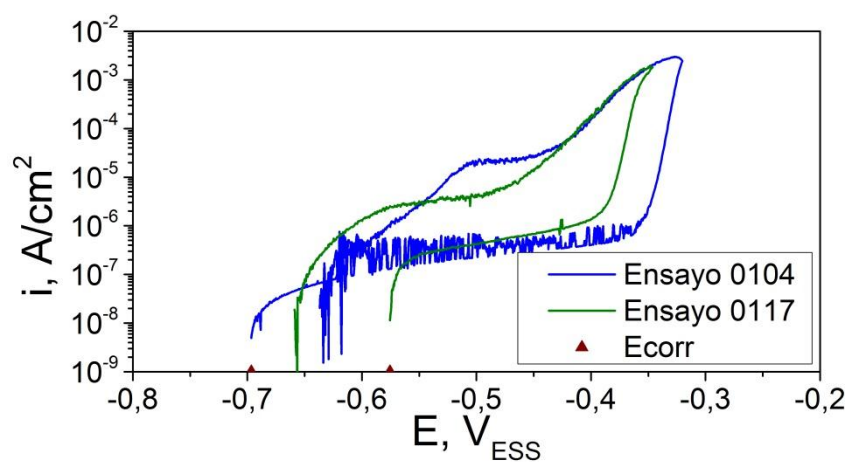


Figura 5.13 - Curvas de polarización de cobre en 0,1 mol/L de Na_2SO_4 a 30°C (CS13).

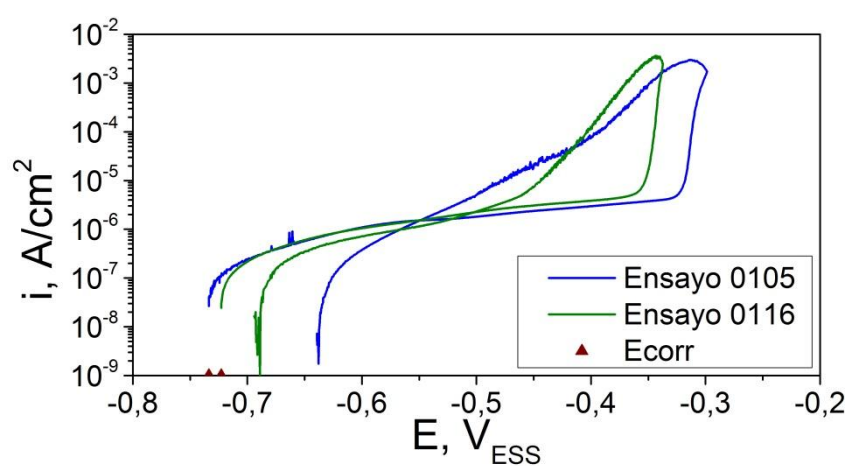


Figura 5.14 - Curvas de polarización de cobre en 0,1 mol/L de Na_2SO_4 a 60°C (CS14).

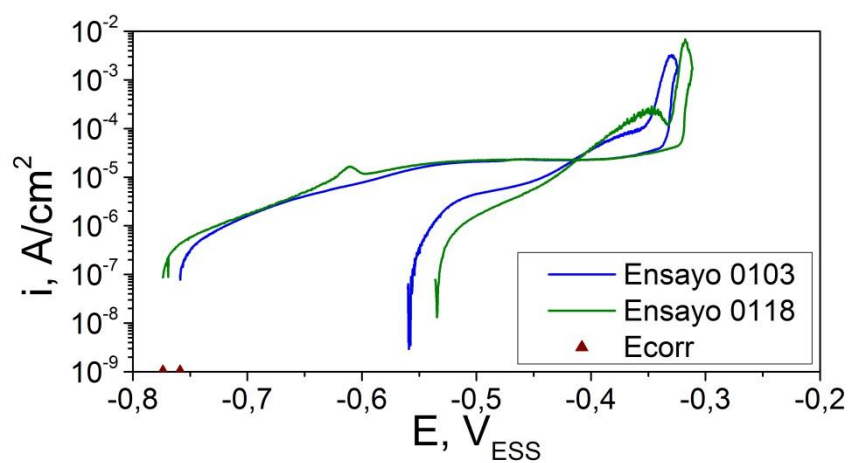


Figura 5.15 - Curvas de polarización de cobre en 0,1 mol/L de Na_2SO_4 a 90°C (CS15).

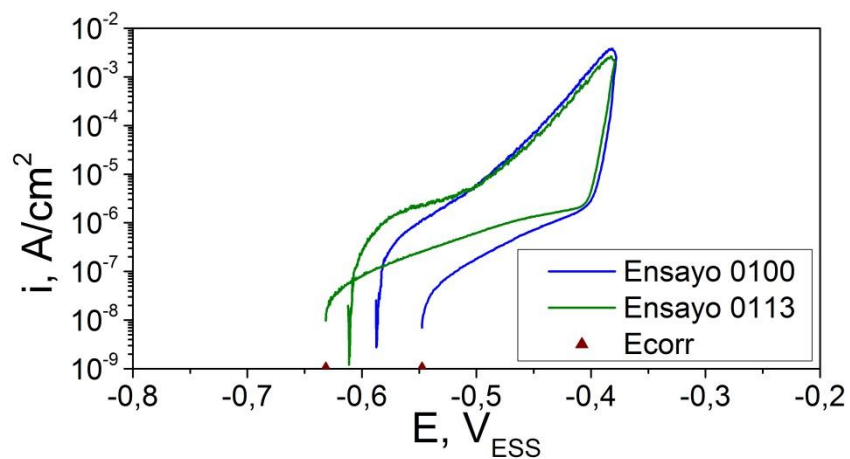


Figura 5.16 - Curvas de polarización de cobre en 1 mol/L de Na_2SO_4 a 30°C (CS16).

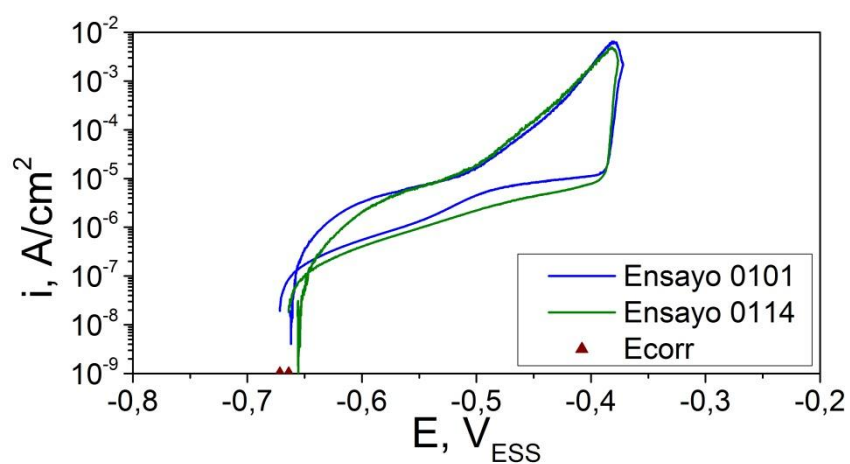


Figura 5.17 - Curvas de polarización de cobre en 1 mol/L de Na_2SO_4 a 60°C (CS17).

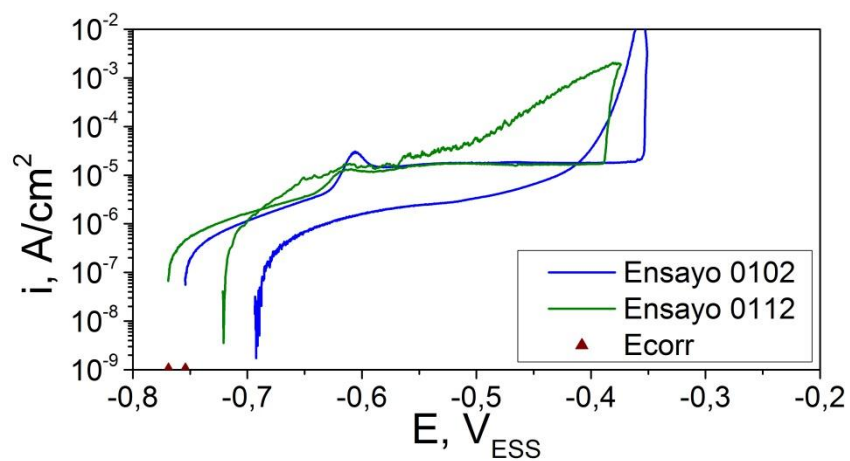


Figura 5.18 - Curvas de polarización de cobre en 1 mol/L de Na_2SO_4 a 90°C (CS18).

5.1.3 Curvas de polarización en soluciones de bicarbonato

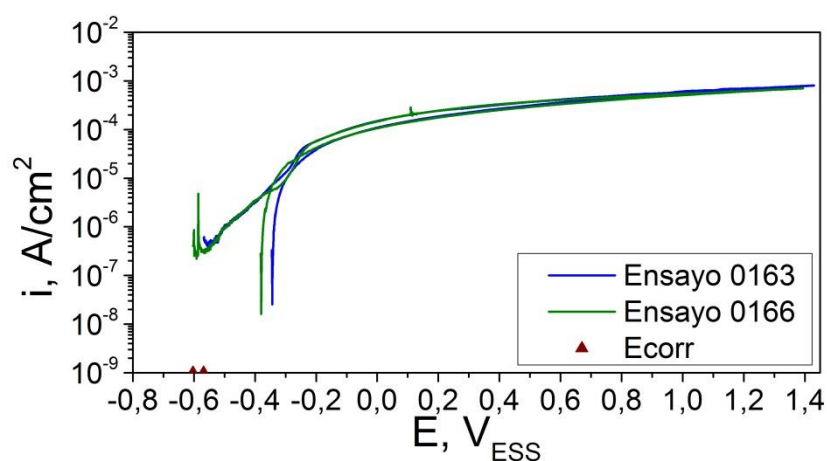


Figura 5.19 - Curvas de polarización de cobre en 0,001 mol/L de NaHCO₃ a 30°C (CS19).

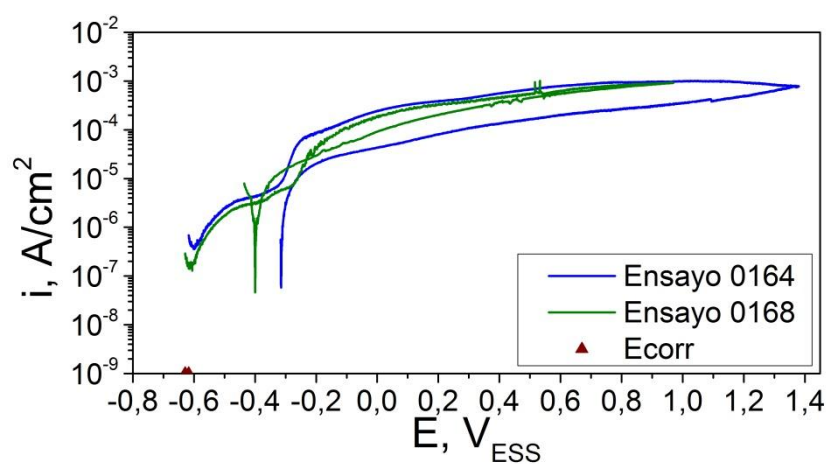


Figura 5.20 - Curvas de polarización de cobre en 0,001 mol/L de NaHCO₃ a 60°C (CS20).

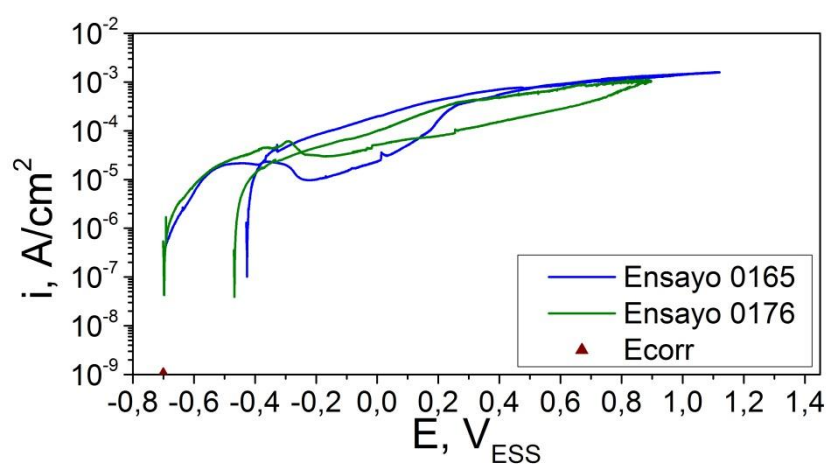


Figura 5.21 - Curvas de polarización de cobre en 0,001 mol/L de NaHCO₃ a 90°C (CS21).

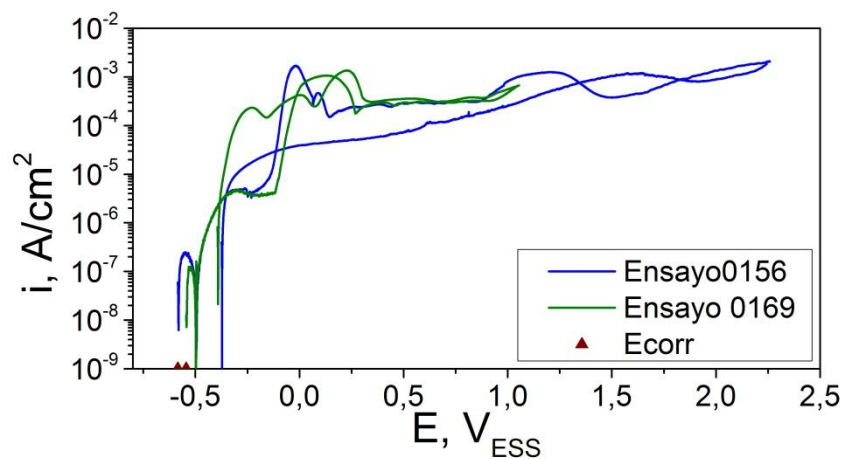


Figura 5.22 - Curvas de polarización de cobre en 0,01 mol/L de NaHCO_3 a 30°C (CS22).

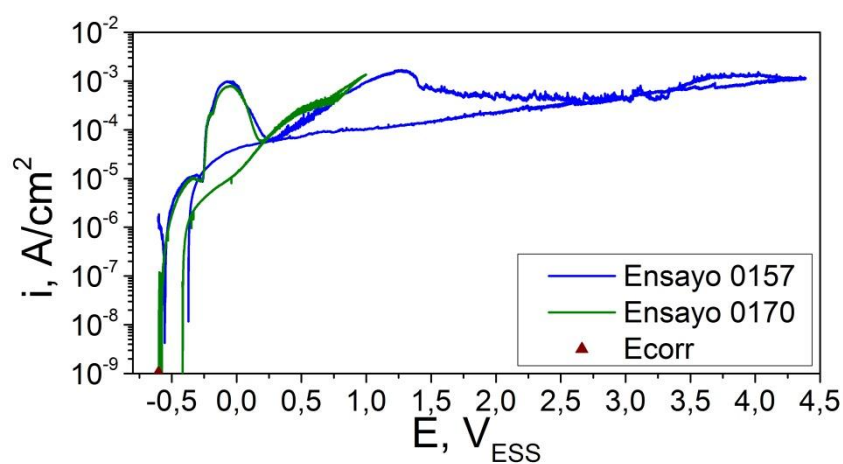


Figura 5.23 - Curvas de polarización de cobre en 0,01 mol/L de NaHCO_3 a 60°C (CS23).

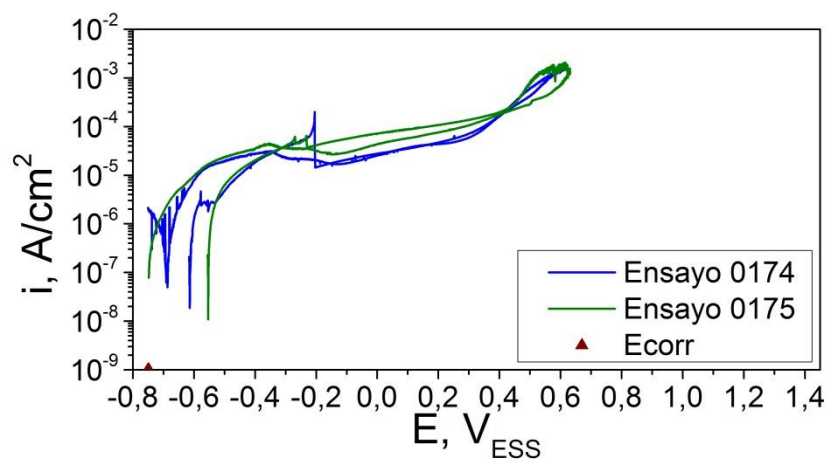


Figura 5.24 - Curvas de polarización de cobre en 0,01 mol/L de NaHCO_3 a 90°C (CS24).

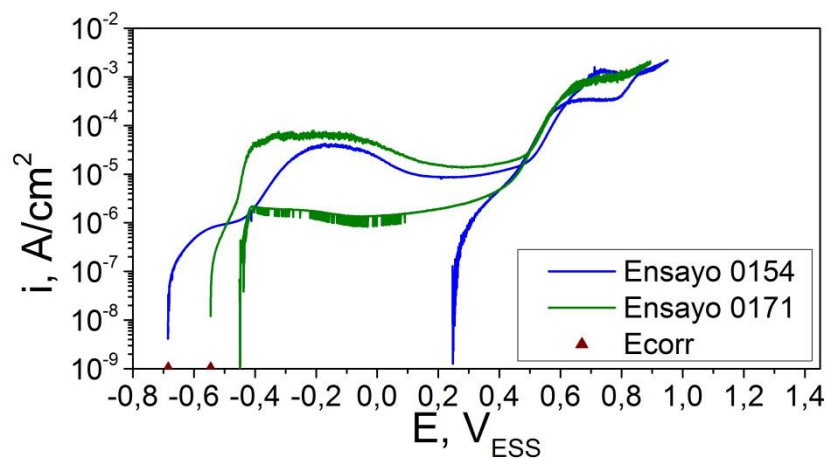


Figura 5.25 - Curvas de polarización de cobre en 0,1 mol/L de NaHCO_3 a 30°C (CS25).

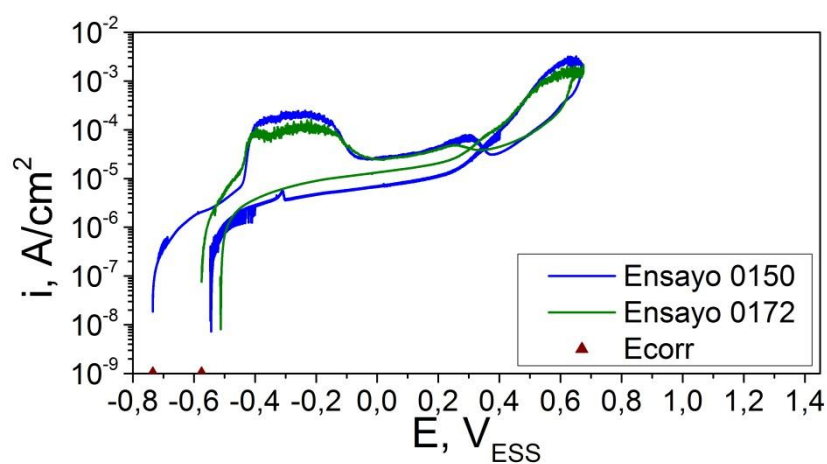


Figura 5.26 - Curvas de polarización de cobre en 0,1 mol/L de NaHCO_3 a 60°C (CS26).

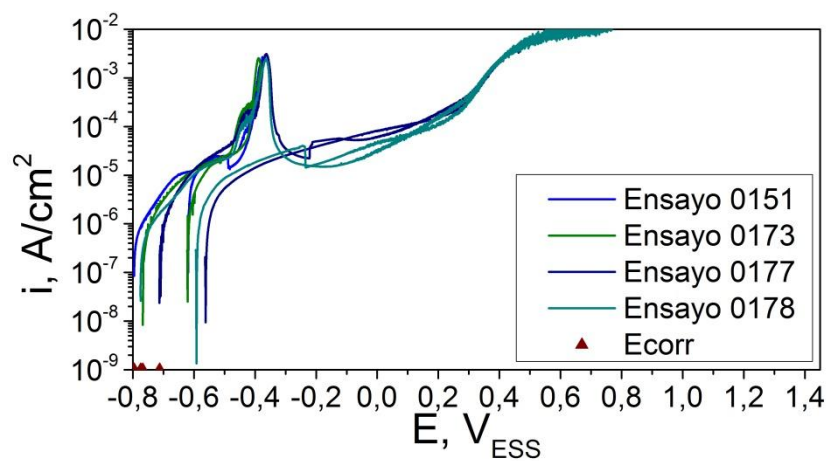


Figura 5.27 - Curvas de polarización de cobre en 0,1 mol/L de NaHCO_3 a 90°C (CS27).