



**INSTITUTO DE
TECNOLOGIA**

PROF. JORGE A. SABATO

**UNIVERSIDAD NACIONAL
DE GENERAL SAN MARTIN**

**COMISION NACIONAL
DE ENERGIA ATOMICA**

**MAESTRIA EN
CIENCIA Y
TECNOLOGIA
DE MATERIALES**

**CINÉTICA DE CORROSIÓN DE LA
ALEACIÓN Ni – 22Cr – 13Mo – 3W
COMO MATERIAL ESTRUCTURAL DE
CONTENEDORES DE RESIDUOS
NUCLEARES DE ALTA ACTIVIDAD**

Martín Alejandro Rodríguez

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

**Cinética de corrosión de la aleación Ni-22Cr-13Mo-3W
como material estructural de contenedores de residuos
nucleares de alta actividad (*)**

por Ing. Martín A. Rodríguez

Director

Dr. Ricardo M. Carranza

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

República Argentina

2004

AGRADECIMIENTOS

Al Instituto de Tecnología "Profesor Jorge A. Sabato".

A la Comisión Nacional de Energía Atómica.

Al Doctor Raúl B. Rebak que facilitó gran parte del material de trabajo utilizado en esta tesis.

A la Licenciada María Rosa Eppis que realizó las determinaciones de Fluorescencia de Rayos X (FRX).

A la Doctora Cristina Oviedo que realizó las mediciones de Espectroscopía Fotoelectrónica de Rayos X (XPS).

Al Doctor Ricardo M. Carranza, director de esta tesis, por el apoyo recibido tanto en el desarrollo como en la redacción del presente trabajo.

A mis compañeros del Laboratorio de Corrosión (C.A.C.-C.N.E.A) por la colaboración recibida a lo largo del desarrollo de esta tesis.

El trabajo experimental correspondiente a esta tesis fue realizado en la Unidad de Actividad Materiales del Centro Atómico Constituyentes durante el transcurso del año 2003.

RESUMEN

La aleación Ni-22Cr-13Mo-3W, comercialmente conocida como C-22, es una de las candidatas a ser utilizada en la fabricación de contenedores de residuos nucleares de alta actividad. Para evaluar la factibilidad del uso de este material se debe asegurar que el mismo sea resistente a la corrosión durante un período de al menos 10.000 años. Si los contenedores entraran en contacto con agua, las formas de degradación que podrían sufrir los mismos son: corrosión general, corrosión localizada y corrosión bajo tensión. En esta tesis se estudian los dos primeros mecanismos.

En el presente trabajo se aplicaron técnicas electroquímicas: amperometría, potenciometría, polarización potenciodinámica y espectroscopia de impedancia electroquímica (EIS); y técnicas no electroquímicas: observación microscópica, fluorescencia de rayos X (FRX) y espectroscopia fotoelectrónica de rayos X (XPS) en el estudio del comportamiento frente a la corrosión de la aleación C-22 en soluciones de NaCl 1M, NaF saturado a 25°C (aproximadamente 1M) y NaCl 0,5M + NaF 0,5M. Se analizaron los efectos de la temperatura del sistema, el pH del medio y la microestructura de la aleación.

Las velocidades de corrosión generalizada obtenidas a 90°C en las condiciones estudiadas fueron bajas, entre 0,04 $\mu\text{m/año}$ y 0,48 $\mu\text{m/año}$. Las mismas aumentaron con la temperatura y disminuyeron con el pH de la solución.

La mayor parte de las mediciones de EIS presentaron un comportamiento capacitivo simple. En algunas ocasiones se observó una segunda constante de tiempo de alta frecuencia que se atribuyó a la formación de óxido y/o hidróxido de níquel a potenciales próximos a los potenciales reversibles de esta reacción. La transición activa/pasiva, hallada en ocasiones en las curvas de polarización, también se atribuyó al mismo proceso.

Los potenciales de corrosión exhibieron un aumento significativo a las 24 horas de inmersión, asociado con un mejoramiento de la pasividad, pero siempre se mantuvieron por debajo de los respectivos potenciales de repasivación para cada medio.

El comportamiento transpasivo de la aleación C-22 estuvo influenciado fundamentalmente por la temperatura y el tipo de halógeno. En presencia de iones fluoruro se detectó un claro pico transpasivo atribuido a un cambio en el estado de oxidación del molibdeno y/o del níquel dentro del film de óxido. Las densidades de corriente en el rango transpasivo fueron mayores en presencia de fluoruros, especialmente a pH 6.

Se presentó corrosión rendijas a potenciales mayores que el de corrosión, sólo en presencia de iones cloruro, a 90°C. No se registró picado en ningún caso. Las mezclas de iones cloruro y fluoruro fueron más agresivas frente a la corrosión localizada que las soluciones con iones cloruros solos, a causa del debilitamiento del film pasivo provocado por el ion fluoruro y a la interferencia del ion cloruro en la auto-reparación del mismo.

No se observaron diferencias en el comportamiento de las distintas microestructuras obtenidas por tratamiento térmico en la pasividad, la transpasividad ni frente a la corrosión localizada.

ABSTRACT

Alloy Ni-22Cr-13Mo-3W (also known as C-22) is one of the candidates to fabricate high level nuclear waste containers. These packages are designed to maintain isolation of the waste for a minimum of 10,000 years. In this period, the material must be resistant to corrosion. If the containers were in contact with water, it is assumed that alloy C-22 may undergo three different corrosion mechanisms: general corrosion, localized corrosion and stress corrosion cracking. This thesis discusses only the first two types of degradation.

Electrochemical techniques such as amperometry, potentiometry, potentiodynamic polarization and electrochemical impedance spectroscopy (EIS) and non-electrochemical techniques such as microscopic observation, X-ray fluorescence (XRF) and X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) were applied to study the corrosion behavior of alloy C-22 in 1M NaCl, 25°C saturated NaF (approximately 1M) and 0,5M NaCl + 0,5M NaF solutions. Effects of temperature, pH and alloy thermal aging were analyzed.

The corrosion rates obtained at 90°C were low ranging from 0.04 $\mu\text{m}/\text{year}$ to 0.48 $\mu\text{m}/\text{year}$. They increased with temperature and decreased with solution pH.

Most of the impedance measurements showed a simply capacitive behavior. A second high-frequency time constant was detected in some cases. It was attributed to the formation of a nickel oxide and/or hydroxide at potentials near the reversible potential for this reaction. The active/passive transition detected in some potentiodynamic polarization curves was attributed to the same process.

The corrosion potential showed an important increase after 24 hours of immersion. This increase in the corrosion potential was associated with an improvement of the passive film. The corrosion potential was always lower than the repassivation potential for the corresponding media.

The transpassive behavior of alloy C-22 was mainly influenced by temperature and solution chemistry. A clear transpassive peak was detected in the solutions containing fluoride ions. It was attributed to a change in the oxidation state of molybdenum and/or nickel in the passive film. Current densities in the transpassive range were higher in the solutions containing fluoride ions, especially at pH 6.

Crevice corrosion was detected at potentials higher than the corrosion potential, only in presence of chloride ions at 90°C. Pitting corrosion was not detected in any case. Chloride plus fluoride mixtures were more aggressive to localized corrosion resistance than pure chloride solutions. It was attributed to the weakening of the film caused by fluoride ions and the interference in the self-repairing process caused by chloride ions.

There were no differences in behavior between of mill annealed and thermal aged alloys neither in the passive and transpassive states, nor in the localized corrosion susceptibility.

ÍNDICE

CAPÍTULO 1: INTRODUCCIÓN.....	3
1.1 RESIDUOS NUCLEARES DE ALTA ACTIVIDAD.....	3
1.2 REPOSITORIO GEOLÓGICO DE YUCCA MOUNTAIN.....	6
1.3 MATERIALES PARA LA CONSTRUCCIÓN DE CONTENEDORES DE RESIDUOS NUCLEARES DE ALTA ACTIVIDAD.....	9
1.3.1 Aleaciones de base níquel resistentes a la corrosión.....	9
1.3.2 El sistema Ni-Cr-Mo.....	11
1.3.3 Comportamiento de la aleación C-22 frente a la corrosión.....	14
1.4 DEGRADACIÓN DE LOS CONTENEDORES.....	15
1.4.1 Procesos limitantes de la vida útil del contenedor.....	15
1.4.2 Corrosión general o uniforme.....	18
1.4.2.1 Disolución pasiva a largo plazo.....	20
1.4.3 Corrosión localizada.....	24
1.4.4 Fisuración inducida por el medio.....	32
1.4.5 Transformaciones de fase.....	32
1.5 OBJETIVOS.....	35
CAPÍTULO 2: DESARROLLO EXPERIMENTAL.....	37
2.1 TÉCNICAS ELECTROQUÍMICAS.....	37
2.1.1 Medición del potencial de corrosión en el tiempo.....	40
2.1.2 Espectroscopía de impedancia electroquímica (EIS).....	40
2.1.3 Polarización potenciodinámica.....	42
2.1.4 Amperometría.....	44
2.2 TÉCNICAS NO ELECTROQUÍMICAS.....	45
2.2.1 Observación microscópica.....	45
2.2.2 Fluorescencia de rayos X (FRX).....	45
2.2.3 Espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (XPS).....	46
CAPÍTULO 3: RESULTADOS.....	47
3.1 TÉCNICAS ELECTROQUÍMICAS.....	47
3.1.1 Medición del potencial de corrosión en el tiempo.....	47
3.1.2 Espectroscopía de impedancia electroquímica (EIS).....	50
3.1.2.1 Experiencias a 25°C.....	50
3.1.2.2 Experiencias a 90°C.....	51
3.1.3 Polarización potenciodinámica.....	60
3.1.4 Amperometría.....	71
3.2 TÉCNICAS NO ELECTROQUÍMICAS.....	73
3.2.1 Observación microscópica.....	73
3.2.2 Fluorescencia de rayos X (FRX).....	77
3.2.3 Espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (XPS).....	79
CAPÍTULO 4: DISCUSIÓN DE LOS RESULTADOS.....	83
4.1 PASIVIDAD.....	83
4.2 TRANSPASIVIDAD.....	86
4.3 CORROSIÓN LOCALIZADA.....	89
4.4 RECOMENDACIONES PARA TRABAJOS FUTUROS.....	92
CAPÍTULO 5: CONCLUSIONES.....	95
REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	97

APÉNDICE

A. MEDICIONES A 25°C.....	106
A.1 Medición del potencial de corrosión en el tiempo.....	106
A.2 Espectroscopía de impedancia electroquímica (EIS).....	107
A.2.1 Parámetros obtenidos del ajuste a los datos experimentales.....	114
A.3 Curvas de polarización potenciodinámica.....	115
B. MEDICIONES A 90°C.....	116
B.1 Medición del potencial de corrosión y la resistencia de polarización en el tiempo.....	117
B.1.1 Potenciales de corrosión iniciales y finales para cada ensayo.....	125
B.2 Espectroscopía de impedancia electroquímica (EIS).....	126
B.2.1 Parámetros obtenidos del ajuste a los datos experimentales.....	195
B.2.2 Parámetros de ajuste en función del potencial de corrosión.....	202
B.2.3 Parámetros de ajuste en función del tiempo.....	212
B.3 Curvas de polarización potenciodinámica.....	213
B.3.1 Curvas de polarización catódica.....	213
B.3.2 Curvas de polarización anódica.....	215
B.3.2.1 Parámetros relevantes de las curvas de polarización anódica.....	237
B.4 Amperometría.....	239
B.5 Observación microscópica.....	245
B.6 Fluorescencia de rayos X (FRX).....	257
B.6.1 Concentración de elementos en soluciones y precipitados.....	266
B.7 Espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (XPS).....	266

CAPÍTULO 1: INTRODUCCIÓN

En este capítulo se realizará una introducción del tema en estudio, indicando las motivaciones y los objetivos de esta tesis. Además, se presentará una revisión bibliográfica acerca de los repositorios geológicos para residuos nucleares de alta actividad, las aleaciones de níquel resistentes a la corrosión y particularmente acerca del comportamiento frente a la corrosión de la aleación C-22.

1.1 RESIDUOS NUCLEARES DE ALTA ACTIVIDAD

La actividad nuclear genera residuos radiactivos cuyo control, almacenamiento y disposición final son tareas críticas concernientes a todos los países que utilizan esta tecnología [1,2]. Los residuos nucleares de alta actividad contienen isótopos radiactivos con períodos de semidesintegración superiores a 30 años [1,3]. Generalmente son emisores de calor y pueden permanecer activos por miles o decenas de miles de años, por lo cual requieren sistemas de disposición final que aseguren su aislamiento y confinamiento por períodos de tiempo de hasta centenares de miles de años [1,3].

Los residuos radiactivos de alta actividad se producen dentro del combustible de los reactores nucleares como consecuencia de los procesos de fisión nuclear y de captura neutrónica [4]. El combustible gastado que es descargado de un reactor nuclear, contiene materiales fisionables (uranio y plutonio) aptos para fabricar nuevos combustibles nucleares, y por esta razón es considerado un recurso estratégico de uso potencial [4]. La recuperación de los materiales fisionables se consigue mediante el reprocesamiento del combustible gastado, que consiste en una serie de operaciones químicas. La decisión de recuperar los materiales fisionables depende de consideraciones económicas y estratégicas [4]. Para aquellos países que han decidido no reprocesar los combustibles gastados (Estados Unidos, Canadá, Suecia, Finlandia y España, entre otros [1]), los residuos de alta actividad son los mismos combustibles gastados. En cambio, para los países cuya estrategia consiste en reprocesar los combustibles gastados (Francia, Japón, Gran Bretaña, Corea del Sur e India, entre otros [1]), los residuos de alta actividad se obtienen luego de la separación de los materiales fisionables [4].

Argentina posee combustibles nucleares gastados en almacenamiento interino provenientes de las dos plantas de potencia en operación (Atucha I y Embalse) y de un reactor de investigación y producción de isótopos radiactivos (RA-3) [5]. La planta nuclear de Atucha I (365 MWe de potencia) utiliza como combustible uranio levemente enriquecido (0,85% de U-235); mientras que la central de Embalse (600 MWe de potencia) utiliza uranio natural. El reactor de investigación RA-3 (10 MW de potencia) utiliza como combustible uranio de bajo enriquecimiento (20% de U-235). Según datos del año 2001 [5], la cantidad de elementos combustibles gastados de la central Atucha I asciende a 1300 toneladas de metales pesados que se almacenan en piletas con agua. En la central Embalse se almacenan 1400 toneladas de metales pesados en piletas de decaimiento y en silos de hormigón (secos). Por otra parte, existen 36 elementos combustibles gastados provenientes del reactor RA-3 que

contienen 120 kg de metales pesados. Estos combustibles están almacenados bajo agua en un depósito especial situado en el Centro Atómico Ezeiza.

El almacenamiento geológico profundo, en formaciones geológicas estables a 500 m de profundidad aproximadamente, es la alternativa más firme en el ámbito mundial para la disposición final de residuos nucleares de alta actividad [1-3,6]. Los repositorios geológicos se basan en el principio multibarrera, que consiste en interponer una serie de barreras, naturales e ingenieriles entre el residuo y la biosfera [1,3,6]. Estas barreras deben asegurar que el tiempo de tránsito hasta la biosfera de cualquier radionucleido 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 [3]. El resultado final de este sistema redundante debe ser la ausencia de impacto no deseable sobre el hombre y el medio ambiente. Las barreras naturales deben contribuir al aislamiento de los residuos minimizando la cantidad de agua entrante al emplazamiento, y limitando el transporte de los residuos a través del sistema natural [6]. Las barreras ingenieriles son diseñadas específicamente para prolongar el aislamiento de los residuos dentro del depósito y limitar su potencial liberación [6]. La principal barrera ingenieril es el contenedor dentro del cual se alojan los residuos. Para la construcción del contenedor se seleccionan materiales metálicos que deben cumplir con los requisitos de resistencia a la corrosión, resistencia mecánica, buena disipación del calor y estabilidad frente al calor y la radiación [3,6].

La mayor parte de los países que planifican la disposición final de residuos nucleares de alta actividad, entre ellos Argentina, todavía no ha tomado una decisión sobre los materiales que se utilizarán en la construcción de la barrera ingenieril y se halla en la etapa de estudios geológicos de viabilidad [1]. Aquellos países que ya han predeterminado la formación geológica y el tipo de emplazamiento que alojará a los residuos, se encuentran en mejores condiciones para realizar la elección de materiales en el diseño del contenedor.

En Argentina, la Comisión Nacional de Energía Atómica (CNEA) inició en el año 1980 el programa "Estudio de Factibilidad y Anteproyecto de Ingeniería – Repositorio de Residuos Radiactivos de Alta Actividad" [7] con el objeto de estudiar las formaciones graníticas en el país. Este programa comenzó la búsqueda de un sitio geológicamente apto para la instalación de un repositorio de residuos nucleares de alta actividad. Se estudiaron las características de casi doscientas formaciones graníticas. Luego se seleccionaron ocho formaciones patagónicas y finalmente se estudió detalladamente una de ellas. La elegida fue la formación granítica de Sierra del Medio, en la provincia de Chubut, a 40 km de la localidad de Gastre. Allí, se llevaron a cabo estudios geológicos, geomorfológicos, hidrogeológicos, geofísicos y sismológicos, entre otros. Sin embargo, a finales de la década del 80, los estudios se pararon debido a la falta de aceptación pública y luego el programa fue cancelado en forma oficial [5]. En 1991, CNEA inició un nuevo programa de investigación llamado "Estudio de Formaciones Geológicas Favorables para la Instalación de un Repositorio de Residuos Radiactivos de Alta, Intermedia y Baja Actividad" [5]. En 1996, el Departamento de Geología de CNEA comenzó la búsqueda de formaciones de arcillas, evaporitas y rocas volcanoclásticas. El

territorio argentino fue dividido en provincias geológicas. Siete de ellas fueron consideradas en la evaluación preliminar y actualmente continúan los análisis de formaciones rocosas en busca de sitios favorables para la instalación del repositorio.

Los repositorios geológicos pueden ser clasificados en dos grupos de acuerdo a las características electroquímicas del ambiente en el cual deben prestar servicio los contenedores [3]:

- I. Ambiente reductor (ausencia de O_2) debajo de las napas de agua
- II. Ambiente oxidante (presencia de O_2) sobre las napas de agua

En el grupo I se hallan los repositorios proyectados por los países europeos, asiáticos, Canadá y el modelo original de repositorio argentino [1,3]. Los modelos correspondientes al grupo I requieren impedir el ingreso de oxígeno al emplazamiento. Para ello se planifica el relleno de túneles construidos en la roca con arcillas y/o mezclas de arcillas, arenas y roca molida. La barrera de arcilla debe minimizar el ingreso de agua, estabilizar y homogeneizar la composición química del agua, soportar las tensiones mecánicas de la barrera geológica, retardar el transporte de radionucleidos y disipar adecuadamente el calor de los residuos y los gases generados por la corrosión del contenedor [3].

Los contenedores de este tipo de repositorios se diseñarán de forma tal que la temperatura en su superficie no exceda los 100-150°C para impedir alteraciones térmicas de las arcillas. En ausencia de oxígeno, la reacción catódica que posibilitará la corrosión del contenedor es la reducción del agua que moja la arcilla. Los potenciales medios en contacto con los contenedores se consideran, en general, de baja agresividad.

Los materiales metálicos candidatos para la fabricación de estos contenedores se pueden clasificar de acuerdo a su comportamiento frente a la corrosión como [3]:

- Materiales estables (pasivos): poseen una elevada resistencia a la corrosión, por lo cual requieren poco espesor de pared, pero deben ser soportados estructuralmente por diversas razones. Ejemplos: aceros inoxidables, aleaciones de titanio y aleaciones de níquel.
- Materiales consumibles (no pasivos): su velocidad de corrosión generalizada es lenta y predecible y se requieren grandes espesores. Ejemplos: acero al carbono de fundición, cobre electrolítico y aleaciones de cobre.

El modelo original de repositorio argentino constaba de un contenedor metálico de tres capas rodeado de bentonita [3]. La capa externa de acero al carbono brindaría la resistencia a la corrosión, la capa intermedia de plomo, además de brindar resistencia a la corrosión, funcionaría como blindaje frente a la radiación y la capa interna sería de acero inoxidable. Los inconvenientes de la utilización del plomo, por los cuales fue descartado, son su falta de resistencia mecánica y su capacidad de fluir a muy bajas temperaturas.

En el grupo II se halla el modelo norteamericano de Yucca Mountain que no prevé un material de relleno en contacto con el contenedor, dado que se permitirá la presencia de oxígeno [1,3,6]. El diseño del contenedor de residuos consiste en un recipiente cilíndrico de doble pared. La pared interna es la responsable de proveer la resistencia mecánica y sería construida de acero inoxidable 316NG [6]. La pared externa debe proveer la resistencia a la corrosión [6,8]. Para fabricar esta última se ha preseleccionado como

candidata a la aleación Ni-22Cr-13Mo-3W, comercialmente denominada C-22, muy resistente a la corrosión en medios tanto ácidos como básicos [8-16].

En el contexto descrito anteriormente resulta necesario evaluar la factibilidad del uso de las diferentes aleaciones candidatas para la construcción de los contenedores de residuos, especialmente en lo que respecta a su resistencia a la corrosión en aguas subterráneas. La propuesta del grupo Corrosión de CNEA es estudiar la degradación de los diferentes materiales que son actualmente propuestos para la construcción de los contenedores con el objeto de seleccionar en el futuro los materiales del modelo argentino [3]. Este tipo de estudios requiere la obtención de gran cantidad de datos experimentales para realizar una extrapolación a largo plazo de los resultados. En trabajos previos del grupo se estudió el comportamiento frente a la corrosión del plomo y sus aleaciones y del acero al carbono [3]. En la presente tesis se estudia el comportamiento de la aleación C-22, mediante ensayos electroquímicos de laboratorio junto con el auxilio de otras técnicas específicas. El objetivo es adquirir conocimientos sobre la cinética de corrosión de la aleación Ni-22Cr-13Mo-3W en medios electrolíticos que simulen las condiciones de las aguas subterráneas con las que podrían entrar en contacto los contenedores de residuos nucleares de alta actividad, en lo que respecta a la corrosión general y localizada.

1.2 REPOSITORIO GEOLÓGICO DE YUCCA MOUNTAIN

En el presente trabajo se recogerá la experiencia acumulada por el Departamento de Energía de los Estados Unidos de América (DOE) [6]. Esta institución es la responsable de la elección del sitio, la construcción, la operación y el cierre de un repositorio de residuos nucleares de alta actividad, así como del manejo de todo tipo de residuos nucleares en EEUU [2,6]. Para ello cuenta con un presupuesto anual aproximado de U\$S 7.000 millones [2].

Luego de analizar diferentes opciones, las autoridades resolvieron que los repositorios de tipo geológico son la mejor alternativa a largo plazo, desde el punto de vista ambiental, para la disposición final de residuos nucleares de alta actividad [2,6]. Después de haber estudiado las características del sitio por más de 20 años, el DOE ha recomendado un lugar denominado Yucca Mountain, en el desierto de Nevada, para construir el repositorio. Este depósito será utilizado para inmovilizar 70.000 toneladas de residuos [2,6]. Los materiales radiactivos que van a ser almacenados allí provienen de reactores nucleares de potencia, producción de armas nucleares, reactores navales y actividades de investigación y desarrollo [2,6].

Una gran cantidad de estudios científicos e ingenieriles han sido llevados a cabo por el proyecto Yucca Mountain para evaluar la factibilidad de la construcción del repositorio. Estas investigaciones incluyeron estudios de caracterización geológicos, hidrológicos y geoquímicos, así como también la evolución de estas características en el tiempo [6]. Una de las principales preocupaciones es la de cuantificar y reducir las incertezas de los análisis y modelizaciones inherentes a una proyección de 10.000 años.

Yucca Mountain se halla en un territorio federal ubicado 160 km al noroeste de la ciudad de Las Vegas, en el estado de Nevada. La formación montañosa consiste en una serie de crestas que se extienden a lo largo de

40 km. Las napas de agua se sitúan entre 500 y 800 metros por debajo de la superficie de las montañas [6]. La zona comprendida entre la superficie y las napas de agua se denomina zona insaturada. El potencial depósito de residuos consiste en un sistema de túneles que se localizaría en esta zona insaturada, entre 200 y 500 metros por debajo de la superficie y a un promedio de 300 metros por encima de las napas de agua [6]. La gran profundidad de las napas y el considerable espesor de la zona insaturada son el resultado de una baja tasa anual de lluvias (190 mm/año) y una alta tasa de evaporación y transpiración (el proceso por el cual el vapor de agua pasa desde el suelo hacia las plantas y luego al aire) [6].

El depósito de residuos se construiría sobre una roca de tipo volcánica que fue depositada por erupciones ocurridas entre 11 y 14 millones de años atrás. Además de estudiar las características de esta roca volcánica, resultó importante determinar la presencia de fallas, su localización y sus posibles movimientos [6]. El repositorio debe ser construido a una profundidad suficiente para que se pueda prevenir la exposición de los residuos al ambiente y desalentar la intrusión del hombre. La roca que albergue al potencial repositorio debe ser lo suficientemente estable para soportar excavaciones y debe ser capaz de absorber el calor generado por el decaimiento de los residuos radiactivos. La formación geológica de Yucca Mountain posee estas características [6].

El diseño del repositorio contempla la posibilidad del monitoreo entre 25 a 300 años desde su puesta en funcionamiento [6]. Las futuras generaciones deberán decidir el momento de la clausura definitiva del depósito en ese período de tiempo.

La radiactividad de los residuos nucleares va disminuyendo a través del tiempo. Como parte de este proceso se libera energía en forma de calor. Este calor podría afectar procesos térmicos, hidrológicos, químicos y mecánicos en las instalaciones del emplazamiento y en la formación rocosa que lo alberga [6]. Temperaturas mayores al punto de ebullición del agua limitarían la cantidad de esta sustancia en contacto con los contenedores. Por otro lado, temperaturas menores podrían reducir el impacto sobre las propiedades geoquímicas de las rocas, disminuyendo las complejidades en la modelización de los efectos térmicos. El diseño del repositorio provee flexibilidad para poder manejarse en un rango de modos térmicos de operación [6]. Para esto se continúan estudiando los potenciales beneficios de las diferentes condiciones. La temperatura en la superficie de los contenedores puede variarse, junto con la humedad ambiente, mediante la modificación de parámetros operacionales tales como el espaciado entre los contenedores, la utilización de ventilación forzada o natural, etc. De acuerdo a los modos térmicos de operación contemplados, el calor liberado por los residuos mantendrá la temperatura de las rocas adyacentes por encima del punto de ebullición del agua durante cientos o miles de años luego del cierre del repositorio [6].

Los repositorios de tipo geológico establecen una serie de barreras naturales e ingenieriles entre los residuos y el ambiente [1,3,6]. Las barreras naturales están asociadas con las características geológicas e hidrológicas del lugar de emplazamiento. Las barreras naturales en Yucca Mountain incluyen la superficie del suelo, la topografía, las capas de roca insaturada por encima y por debajo del repositorio y las rocas volcánicas y los depósitos debajo de las napas de agua [6]. Estas barreras deben contribuir al aislamiento de los

residuos, limitando la cantidad de agua entrante al emplazamiento y limitando el transporte del material radiactivo a través del sistema natural. Adicionalmente, deben proveer un ambiente que contribuya a preservar la vida útil de los contenedores. Para el lugar del emplazamiento del repositorio se eligió la zona con menor densidad de fallas o fracturas en la roca, dado que las mismas proveen un camino rápido para el movimiento del agua [6]. Otra ventaja que presentó esta zona fue la presencia de zeolitas, una clase de silicatos con tendencia a adsorber iones, que en este caso podrían adsorber varios tipos de radioisótopos [6].

Las barreras ingenieriles son diseñadas especialmente para complementar al sistema natural en el aislamiento de los residuos [1,3,6]. Deben ser construidas con materiales que soporten los procesos de degradación y permitan una prolongada vida útil de los componentes. El diseño actual incluye las siguientes barreras ingenieriles: el contenedor de residuos, el escudo de protección para el goteo y el soporte inferior (Fig. 1) [6,8].

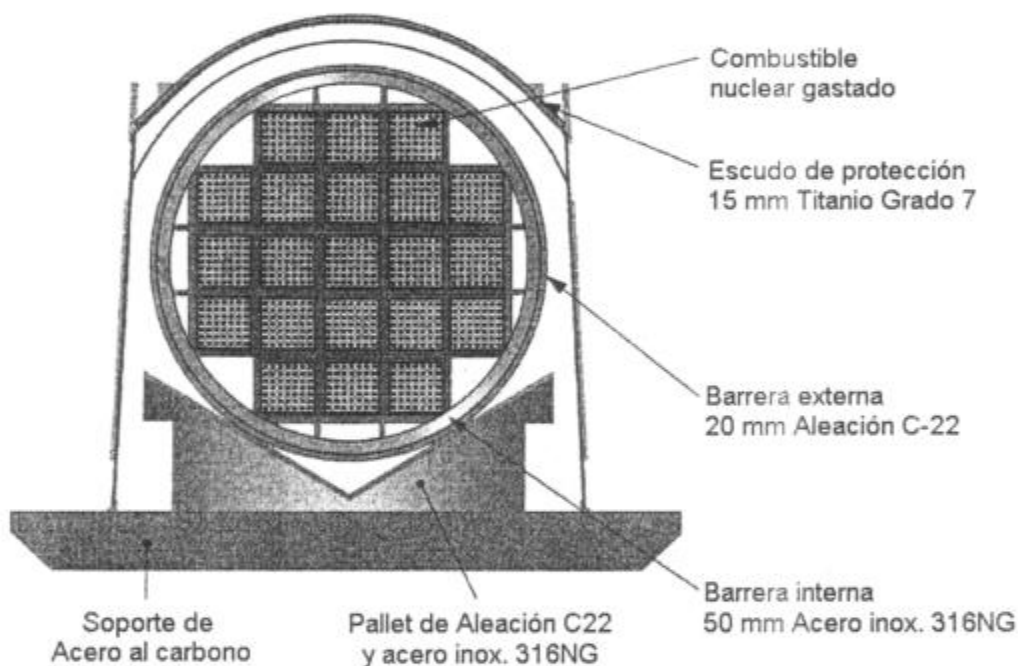


Figura 1: Esquema del contenedor de residuos del repositorio geológico de Yucca Mountain [6].

El soporte inferior está compuesto de una estructura de acero al carbono apoyada sobre un material de relleno granular [6]. Su función es la de brindar un sostén a la estructura montada de rieles, los contenedores y los escudos de goteo.

Los escudos de protección para el goteo tienen como función prevenir el contacto con agua de los contenedores de residuos. El material especificado es titanio grado 7, el cual provee tanto la resistencia mecánica como la resistencia a la corrosión [6]. Estos escudos deben seguir prestando servicio ante eventuales derrumbes en los túneles.

El contenedor de residuos consiste en un recipiente cilíndrico de doble pared [6,8,17]. La pared interna debe proveer la resistencia mecánica y la protección contra la radiación. Para ello se ha especificado 5 cm de espesor de acero inoxidable 316NG [6,8,17]. La pared externa es la responsable de la resistencia a la corrosión. Para fabricar esta última se ha seleccionado una

aleación de base níquel, muy resistente a la corrosión en medios tanto ácidos como básicos, conocida comercialmente como C-22 [6,8,17]. El espesor especificado para la pared externa es de 2 cm. Los cilindros se sellarán con una tapa en cada extremo, cada una de ellas estará compuesta por una pared interior de acero inoxidable 316NG y otra pared exterior de aleación C-22. Las tapas serán soldadas utilizando un sistema operado en forma remota y cada una de las soldaduras será inspeccionada. El diseño básico de los contenedores es el mismo para todo tipo de residuos, variando el tamaño y la configuración interna [6].

En síntesis, el repositorio geológico puede ser descrito en términos de cinco atributos claves que aseguran su buen desempeño a largo plazo [6]:

- Cantidad limitada de agua en el emplazamiento de los residuos.
- Prolongada vida útil de los contenedores y los escudos de goteo.
- Liberación limitada de radioisótopos dada por las barreras ingenieriles.
- Retardo y dilución de los radioisótopos dados por las barreras naturales.
- Baja dosis media anual considerando potenciales eventos perjudiciales.

1.3 MATERIALES PARA LA CONSTRUCCIÓN DE CONTENEDORES DE RESIDUOS NUCLEARES DE ALTA ACTIVIDAD

Por las circunstancias descritas previamente, el material de construcción de la pared externa de los contenedores de residuos nucleares de alta actividad debe poseer una elevada resistencia a la corrosión en el medio en el que preste servicio [1,3,6]. A continuación se detallarán brevemente aspectos relacionados con el desarrollo y las propiedades de las aleaciones de base níquel que permitieron fundamentar la elección de la aleación C-22 como candidata para la construcción de estos contenedores. De acuerdo a la clasificación establecida anteriormente (Cap. 1.1), las aleaciones de níquel se hallan dentro de los materiales estables o pasivos y pueden ser utilizadas en repositorios tanto del grupo I (ambiente reductor) como del grupo II (ambiente oxidante).

1.3.1 Aleaciones de base níquel resistentes a la corrosión

Las aleaciones comerciales de níquel se pueden clasificar en dos grandes grupos. Un grupo fue diseñado para resistir las altas temperaturas y soportar la corrosión seca o gaseosa y el otro para prestar servicio en medios corrosivos acuosos a bajas temperaturas [16,18]. Las aleaciones del primer grupo se conocen como aleaciones resistentes al calor o aleaciones para alta temperatura y las del segundo grupo se denominan aleaciones resistentes a la corrosión. El límite práctico en la industria entre alta y baja temperatura para estas aleaciones es del orden de 500°C [18]. Las aleaciones de níquel para altas temperaturas deben cumplir un rol doble; además de soportar la agresividad del medio corrosivo, deben mantener su resistencia mecánica a elevadas temperaturas [16,18]. Las aleaciones de níquel resistentes a la

corrosión superan el desempeño de los aceros inoxidable más avanzados en casi todos los medios [18,19]. El níquel es electroquímicamente más noble que el hierro y además puede ser aleado con mayores proporciones de otros elementos sin la precipitación de segundas fases [18].

Desde el punto de vista de la resistencia a la corrosión, las aleaciones de níquel se ubican entre los aceros inoxidable y materiales exóticos como el tantalio (Fig. 2) [20]. Comúnmente se utilizan en medios agresivos tales como ácidos inorgánicos y en presencia de cloruros, en los cuales muchos aceros inoxidable son susceptibles a la corrosión bajo tensión, el picado y la corrosión en rendijas [20].

Otros grupos de aleaciones que presentan un comportamiento similar frente a la corrosión son las aleaciones de circonio y de titanio [20]. Sin embargo, sus usos son más específicos y no toleran ciertas especies tales como fluoruros [20].



Figura 2: Jerarquía de las aleaciones resistentes a la corrosión [20].

Las aleaciones de níquel se han clasificado en seis grupos principales de acuerdo a su uso [20] (Tabla 1):

Grupo	Utilización
Ni	Medios alcalinos (ejemplo: soluciones cáusticas)
Ni-Cu	Medios ácidos reductores (ejemplo: HF)
Ni-Mo	Medios ácidos reductores
Ni-Fe-Cr	Medios ácidos oxidantes
Ni-Cr-Si	Medios ácidos súper-oxidantes (H ₂ SO ₄ conc.)
Ni-Cr-Mo	Medios alcalinos y todo tipo de ácidos (muy versátiles)

Tabla 1: Clasificación de las aleaciones de níquel de acuerdo al medio en que se utilizan [20]¹.

Cada uno de los aleantes que se adicionan al níquel cumple una función específica [20] (Tabla 2):

¹ Los términos oxidante y reductor se refieren a la naturaleza de la reacción catódica. En medios reductores (HCl, HF, H₂SO₄ diluido) la reacción catódica es la evolución de hidrógeno; en medios oxidantes (HNO₃, H₂SO₄ conc.) la misma es alguna otra que se desarrolla a mayores potenciales.

Aleante	Función
Cr	Mejoramiento de la pasividad por formación de film rico en cromo
Cu	Ennoblecimiento del níquel en condiciones activas
Mo, W	Ennoblecimiento del níquel en condiciones activas y endurecimiento por solución sólida debido a su mayor tamaño atómico
Fe	Influencia en la formación del film pasivo
Si	Formación de film pseudo-pasivo rico en silicio, en medios súper-oxidantes en los cuales los films ricos en cromo no pueden mantener la pasividad
Nb, Ta	Endurecimiento por solución sólida debido a su mayor tamaño atómico

Tabla 2: Efecto de los aleantes que se adicionan al níquel [20].

La mayor parte de las aleaciones de níquel presentan una microestructura de solución sólida con una sola fase cúbica centrada en las caras del tipo de la austenita en los aceros inoxidable [16]. Por encima de 1000°C se pueden mantener en solución sólida grandes cantidades de elementos tales como cromo y molibdeno en la matriz de níquel [15]. Mediante un enfriamiento rápido en agua (*water quenching*) se puede “congelar” (*freeze-in*) esta microestructura y conservarla a temperatura ambiente. Debido a esta inestabilidad termodinámica, la precipitación de segundas fases es posible cuando se someten estas aleaciones a elevadas temperaturas, por ejemplo durante la soldadura [15]. La cinética de formación de segundas fases es dependiente de la sobre-aleación y del contenido de elementos minoritarios como carbono y silicio [15]. Las proporciones de estos elementos se mantienen lo más bajas posibles en aleaciones fabricadas por proceso continuo, pero en fundiciones se requiere cierto contenido de silicio para proveer fluidez en la colada [15].

Para evaluar el desempeño de las aleaciones resistentes a la corrosión es usual realizar ensayos normalizados en soluciones ácidas agresivas a temperatura de ebullición. Las soluciones más utilizadas son² [16]:

- HCl 2,5%: se utiliza para evaluar la resistencia a la corrosión general en un medio ácido reductor.
- ASTM G 28 A (50% H₂SO₄ + 42g/L Fe₂(SO₄)₃): se utiliza para evaluar la resistencia a la corrosión general en un medio ácido oxidante.
- ASTM G 28 B (23% H₂SO₄ + 1,2% HCl + 1% FeCl₃ + 1% CuCl₂): se utiliza para evaluar la resistencia a la corrosión localizada en un medio ácido oxidante con cloruros.

1.3.2 El sistema Ni-Cr-Mo

El desarrollo y la difusión de los aceros inoxidable comenzaron en la primera década del siglo XX. Sin embargo, el estudio de las aleaciones del sistema Ni-Cr-Mo no empezó hasta la década del 30 [10]. Aún hoy en día muchas de las necesidades industriales son satisfechas por los aceros inoxidable de la serie 300. Por otro lado, ha habido una creciente demanda de materiales que puedan satisfacer requerimientos de mayores presiones y temperaturas y ambientes cada vez más corrosivos en las industrias de procesos químicos y petroquímicos. La mayor limitación de la serie 300 de aceros inoxidable es su sensibilidad a la corrosión localizada y a la corrosión

² De aquí en adelante, todas las concentraciones porcentuales se tomarán como porcentajes en peso.

bajo tensión en determinados medios [10]. Esto ha impulsado a numerosos laboratorios de investigación a la búsqueda de nuevos materiales que puedan satisfacer las crecientes demandas. Se han desarrollado aleaciones en base hierro con cantidades crecientes de níquel, cromo y molibdeno; y aleaciones en base níquel con adiciones tales como cromo, molibdeno, tungsteno, hierro y cobre [10].

La versatilidad del sistema Ni-Cr-Mo en cuanto a su resistencia a una gran variedad de medios agresivos se debe al buen desempeño del níquel en soluciones alcalinas calientes, la resistencia en medios oxidantes que aporta el cromo y la excelente respuesta en medios que contienen haluros que aporta el molibdeno [10,20].

Aleación	Cr	Mo	W	Fe	Ti	V	Mn	C	Si	Otros
C ^(*)	15	16	4	5	-	0,35 ^M	1,0 ^M	0,08 ^M	1,0 ^M	-
C-276	16	16	4	5	-	0,35 ^M	1,0 ^M	0,01 ^M	0,08 ^M	2,5 Co ^M
C-4	16	16	-	3 ^M	0,7 ^M	-	1,0 ^M	0,01 ^M	0,08 ^M	2 Co ^M
C-22	22	13	3	3	-	0,35 ^M	0,05 ^M	0,01 ^M	0,08 ^M	2,5 Co ^M
C-2000	23	16	-	-	-	0,35 ^M	0,05 ^M	0,01 ^M	0,08 ^M	1,6 Cu
59	23	16	-	1	-	0,35 ^M	0,05 ^M	0,01 ^M	0,08 ^M	-
686	21	16	4	5	-	0,35 ^M	0,05 ^M	0,01 ^M	0,08 ^M	-
625	21	9	-	5	0,4 ^M	-	0,05 ^M	0,01 ^M	0,08 ^M	3,7 Nb+Ta

Tabla 3: Composición química porcentual en peso de aleaciones del sistema Ni-Cr-Mo [10,16]. El porcentaje de níquel en cada caso es el necesario para completar el 100%. M: porcentaje máximo permitido. ^(*) La aleación C es obsoleta y no se comercializa actualmente.

La aleación C (Tabla 3), actualmente obsoleta, fue la predominante de esta familia desde la década del 40 hasta la del 60. Desde la implementación de esta aleación se desarrollaron avances en los procesos de fabricación. El contenido de carbono se pudo reducir a un valor nominal de 0,05% en peso mediante el burbujeo de oxígeno en la colada, lo cual hizo posible la producción de grandes cantidades de aleación por proceso continuo [10,11]. Sin embargo, la precipitación de carburos en borde de grano durante la soldadura producía la sensibilización de la aleación a la corrosión intergranular [10,11]. Aunque este problema se puede superar mediante un tratamiento térmico de solubilización de carburos pos-soldadura, esto puede resultar impracticable en ciertas ocasiones.

Para solucionar el inconveniente producido por los altos contenidos de carbono y silicio, investigadores de BASF desarrollaron la aleación C-276 [10,11] (Tabla 3) en la cual los porcentajes en peso de estos aleantes se limitaron a 0,01% C y 0,08% Si. La fabricación industrial de esta aleación fue posible gracias al advenimiento del proceso de decarburización argón-oxígeno.

A pesar de su excelente resistencia a la corrosión, la aleación C-276 no estuvo completamente libre de ataque en la zona afectada por el calor durante la soldadura debido a la precipitación de segundas fases ricas en Mo y W [10,11]. El material resultó susceptible a la precipitación de estos compuestos intermetálicos del tipo fase μ cuando era expuesto a temperaturas en el rango de 650°C a 1100°C [10,11].

La formación de fase μ reduce la resistencia a la corrosión de estas aleaciones [10-13,18]. El desarrollo de una aleación térmicamente más estable se produjo debido a los avances en el conocimiento de la relación que existe entre la formación de dichos intermetálicos y la concentración de electrones

(vacancias electrónicas) junto con la aplicación de simulación por computadoras [10,11]. Esa aleación de mayor estabilidad térmica fue la C-4 (Tabla 3), que posee un contenido reducido de hierro y no contiene tungsteno. En esta aleación, la precipitación de fase μ no se produce luego de 100 horas de exposición en el rango de 650°C a 1100°C [10,11]. La precipitación de carburos secundarios también se redujo debido a mejoramientos en el control de la fusión y la estabilización por titanio [10,11].

A pesar de su versatilidad, las aleaciones C-276 y C-4 poseen una limitada resistencia en medios ácidos oxidantes [10,11]. Además, la aleación C-276 presenta una pobre estabilidad térmica. Si bien la aleación C-4 supera este inconveniente, su carencia de tungsteno la hace más susceptible al ataque localizado [10,11]. Para el desarrollo de una nueva generación de aleaciones de esta familia fue necesario un mejor conocimiento de los roles específicos de cada aleante (Cr, Mo y W) [10,11]. Así se desarrolló una aleación novedosa denominada C-22 (Tabla 3) que comenzó a comercializarse en el año 1984 [16].

La adición de molibdeno y tungsteno mejora la resistencia a la corrosión uniforme e intergranular en medios ácidos reductores, pero ambos aleantes son inefectivos en medios ácidos oxidantes [10,11]. El rol del cromo es el opuesto. Es beneficioso en medios ácidos oxidantes y resulta inefectivo en medios ácidos reductores [10,11]. Considerando estos conceptos, se definió un factor atómico porcentual (FAP) como una base lógica para comparar la resistencia a la corrosión de diferentes composiciones de aleaciones de esta familia [10,11]. Este factor refleja los efectos contrapuestos del cromo con respecto al molibdeno y al tungsteno. Teniendo en cuenta que los pesos atómicos de los elementos en cuestión son Cr-52, Mo-96 y W-184, se puede decir aproximadamente que el peso del tungsteno es cuatro veces el del cromo y dos veces el del molibdeno. De allí el factor se define como (Ec. 1) [10,11]:

$$FAP = \frac{4Cr}{2Mo + W} \quad (1)$$

Donde:

Cr, Mo y W son los porcentajes en peso de cada aleante.

En medios oxidantes, cuanto más alto es el contenido de cromo (mayor FAP) menor es la velocidad de corrosión. Por otro lado, en medios reductores, cuanto mayores son los contenidos de molibdeno y tungsteno (menor FAP) menor es la velocidad de corrosión. En la Figura 3 se representa la velocidad de corrosión en unidades arbitrarias en función del FAP para diferentes soluciones. Las soluciones ASTM G 28 y 10% HNO₃ son oxidantes, mientras que las soluciones 10% H₂SO₄ y 1,5% HCl son reductoras [16]. La máxima versatilidad en medios oxidantes y reductores se obtiene mediante el cuidadoso ajuste de los aleantes para alcanzar un valor de FAP en el rango de 2,5 a 3,3. La aleación C-22 está en este rango (FAP = 3,03) que se caracteriza por las bajas velocidades de corrosión en ambos medios.

Por otra parte, es necesario que el material sea fácil de conformar y procesar en caliente, por lo cual se le agregaron pequeñas cantidades de hierro (Tabla 3) [10,11]. La aleación C-22 posee una mayor estabilidad térmica que la aleación C-276, aunque es inferior a la de la aleación C-4 [10,11].

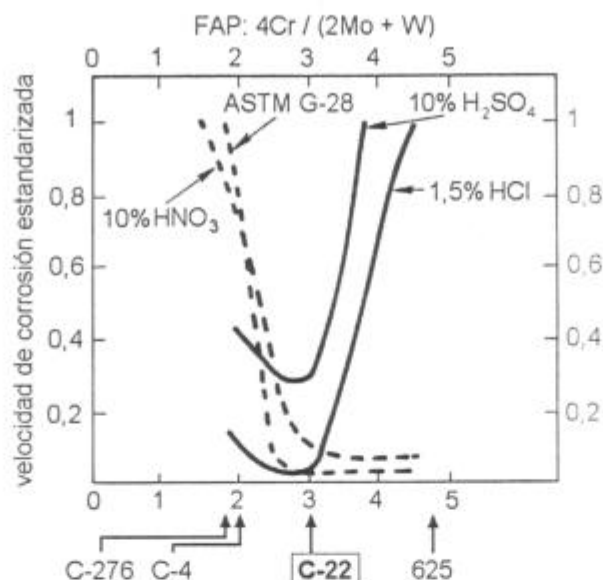


Figura 3: Velocidad de corrosión en diferentes medios en función del Factor Atómico Porcentual (FAP) [10,11].

Otras aleaciones del sistema Ni-Cr-Mo que han aparecido más recientemente en el mercado son las aleaciones C-2000, 59, 686 y 625 [16], cuyas composiciones se hallan en la Tabla 3.

1.3.3 Comportamiento de la aleación C-22 frente a la corrosión

Desde su inserción en el mercado la aleación C-22 ha estado sometida a una gran variedad de ensayos de laboratorio. En experiencias para determinar la resistencia a la corrosión general, esta aleación superó el desempeño de las aleaciones C-276, C-4, y 625 (Tabla 3, Cap. 1.3.2) en una variedad de ácidos mixtos oxidantes (Tabla 4) [10,11]. También presentó las menores velocidades de corrosión general en ácidos reductores diluidos (Tabla 5) comparada con otras aleaciones Ni-Cr-Mo [10,11].

Medio ^(*)	Temp. (°C)	V _{CORR} , mm/año			
		C-22	C-276	C-4	625
5% HNO ₃ + 6% HF	60	1,675	5,175	5,1	1,825
5% HNO ₃ + 1% HF	ebullición	0,0125	0,2	0,275	0,025
5% HNO ₃ + 25% H ₂ SO ₄ + 4% HCl	ebullición	0,3	1,6	2,425	17,825
23% H ₂ SO ₄ + 1,2% HCl + 1% FeCl ₃ + 1% CuCl ₂	ebullición	0,175	1,375	57,35	96,175

Tabla 4: Velocidad de corrosión general de aleaciones del sistema Ni-Cr-Mo en ácidos mixtos oxidantes [10,11]. ^(*) La concentración de las soluciones se indica como porcentaje en peso.

Medio ^(*)	Temp. (°C)	V _{CORR} , mm/año			
		C-22	C-276	C-4	625
1,5% HCl	ebullición	0,275	0,725	1,6	8,825
10% H ₂ SO ₄	ebullición	0,275	0,575	0,775	1,15
10% H ₂ SO ₄	70	0,0125	0,275	0,6	3,025

Tabla 5: Velocidad de corrosión general de aleaciones del sistema Ni-Cr-Mo en ácidos reductores diluidos [10,11]. ^(*) La concentración de las soluciones se indica como porcentaje en peso.

Inicialmente se pensó que estas mejoras en el comportamiento frente a la corrosión general eran obtenidas a expensas de una menor resistencia al picado y a la corrosión en rendijas [10,11]. No obstante, la resistencia a estas formas de ataque localizado fue realmente mejorada. Las temperaturas críticas por encima de las cuales se presentan el picado y la corrosión en rendijas son elevadas si se las compara con otras aleaciones de esta serie [10,11]. Además, el comportamiento de la aleación C-22 frente a la corrosión bajo tensión y a la fragilización por hidrógeno es excelente [10,11].

El ataque preferencial de la zona afectada por el calor en soldaduras cuando éstas se exponen a medios agresivos es causado por la disolución selectiva de intermetálicos ricos en molibdeno y tungsteno y de carburos (o bien de las zonas adyacentes empobrecidas en estos aleantes) [10-13,18]. La reducción en los contenidos de tungsteno y molibdeno en la aleación C-22 con respecto a la C-276 es el factor responsable de la mayor estabilidad térmica y, como consecuencia de ello, de la mejor respuesta a la corrosión de las soldaduras en la aleación C-22 [10,11]. Aunque los contenidos de cobalto, vanadio y titanio no son tan cuidadosamente controlados como en la aleación C-4, la reducción en el porcentaje en peso de molibdeno de 16% a 13% en la aleación C-22 le otorga una estabilidad térmica equivalente a la de aquella para varios tipos de soldadura [10,11].

Finalmente, es oportuno mencionar a modo de ejemplo algunas de las aplicaciones industriales de la aleación C-22. Entre ellas se destacan su utilización para la fabricación de tubos, sellos, boquillas y ejes en la manufactura de productos químicos; la construcción de reactores, mezcladores y tuberías en los procesos de manufactura de herbicidas y fertilizantes; su aplicación en procesos de desulfuración de gases y en la industria del papel [9].

1.4 DEGRADACIÓN DE LOS CONTENEDORES

1.4.1 Procesos limitantes de la vida útil del contenedor

La corrosión es el deterioro que sufre un material debido a la interacción con su medio [21,22]. La mayoría de los metales en contacto con el medio ambiente forman un sistema termodinámicamente inestable. Con la única excepción de los metales nobles, todos los demás metales en contacto con el aire deberían transformarse en óxidos [21,22]. Aunque la termodinámica indica la posibilidad de que una determinada reacción ocurra, no dice nada acerca de la velocidad a la que va a ocurrir. El hecho de que ciertas velocidades de reacción sean muy bajas permite emplear metales en la vida diaria. Desde el punto de vista cinético se puede decir que todos los metales pueden ser

utilizados siempre que su velocidad de deterioro sea aceptablemente baja [21,22].

Para el contenedor de residuos, la resistencia frente a la corrosión debe ser aportada únicamente, según requisitos de diseño, por una pared de 2 cm de espesor de aleación C-22 [6,8,17]. Ésta es una aleación muy resistente a la corrosión que debe su resistencia a un film pasivo de unos pocos nanómetros de espesor [6,8,17]. La experiencia con esta aleación es de apenas dos décadas. La experiencia con aleaciones pasivas ricas en cromo, como la aleación C-22, es de apenas unas décadas más. Más aun, la experiencia con cualquier metal o aleación que deba su resistencia a la corrosión a un film pasivo es de poco más de un siglo. Sin embargo, el desafío que se enfrenta al construir un contenedor de residuos nucleares de alta actividad es el de realizar una extrapolación a varios miles de años del comportamiento pasivo de una aleación [8].

Dado que el pico máximo de temperatura que se espera en la superficie de los contenedores es de aproximadamente 350°C, la oxidación seca no se considera como un factor limitante de su vida útil [8]. Si se halla presente agua en contacto con los contenedores, existen tres formas potenciales de degradación: corrosión general o uniforme, corrosión localizada y fisuración inducida por el medio [6,8,17]. En el presente trabajo se hará referencia sólo a las dos primeras formas de deterioro. En la Figura 4 se muestra un esquema del impacto de estos tipos de degradación en la vida útil de los contenedores, los cuales estarán influenciados por la condición metalúrgica de la aleación y el medio con el cual se hallan en contacto [23]. Ambos factores determinarán el potencial de corrosión (E_{CORR}) del contenedor. La definición del potencial crítico (E_{CRIT}) se explicará en una sección posterior (Cap. 1.4.3).

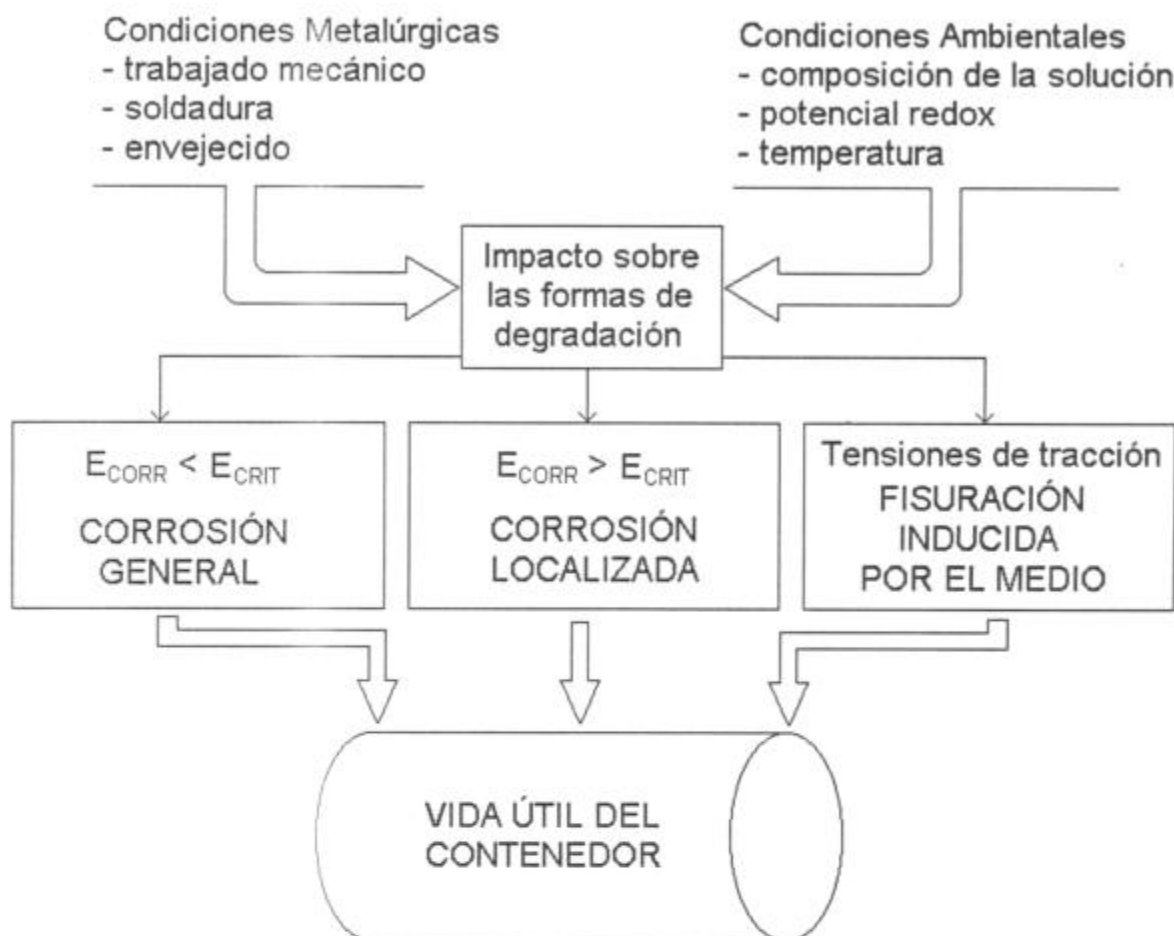


Figura 4: Factores que influyen las formas de degradación de los contenedores de residuos [23].

La mayor parte de la información publicada acerca de la corrosión de la aleación C-22 corresponde a sus aplicaciones industriales [9-16]. Para manipular soluciones multi-iónicas, en la industria, se utilizan aceros inoxidables, por lo cual existían muy pocos datos acerca del comportamiento de esta aleación en medios no agresivos previamente a su designación como candidata a la fabricación de contenedores de residuos nucleares [23].

El medio acuoso en contacto con los contenedores puede ser una delgada película de líquido formada por la condensación del vapor de agua sobre la superficie metálica, que eventualmente pudiera estar cubierta por sales higroscópicas [17]. Esta película también podría formarse como resultado del goteo del agua subterránea, sometida a evaporación y concentración a causa del calor liberado en el decaimiento radiactivo. El líquido podría fluir hacia los túneles del emplazamiento a través de las fracturas en las rocas cuando la temperatura de las mismas descienda por debajo del punto de ebullición [24].

Las aguas que podrían estar en contacto con los contenedores del repositorio de Yucca Mountain han sido bien caracterizadas. La Tabla 6 muestra la composición del agua subterránea de las napas (denominada J-13) y del agua proveniente de los poros en las rocas de la zona insaturada [8,17,23]. Además se indica la composición de diferentes tipos de soluciones concentradas preparadas en laboratorio que se creen

representativas de los medios potencialmente en contacto con los contenedores [8,17,23]. La composición de estos medios podría alterarse debido a la actividad microbiana (hongos y bacterias) y al efecto de la radiación que podría causar la radiólisis del agua (formación de peróxidos) [8,17,23].

Ion	Agua de pozo (J-13) pH 7,4	Agua de la zona insaturada pH 5,6	Agua concentrada simulada (SCW) pH 10,3	Agua concentrada acidificada (SAW) pH 2,8	Agua concentrada de la zona insaturada pH 6,3
K ⁺	5,04	0,01	3400	3400	661
Na ⁺	45,8	9	40900	40900	727
Mg ²⁺	2,01	12	<1	1000	470
Ca ²⁺	13	65	<1	1000	273
F ⁻	2,18	0	1400	0	<251
Cl ⁻	7,14	77	6700	24250	681
NO ₃ ⁻	8,78	12	6400	23000	501
SO ₄ ²⁻	18,4	79	16700	38600	25
HCO ₃ ⁻	128,9	66	70000	0	<2,2
SiO _{2(aq)}	61,1	46	~40	~40	52

Tabla 6: Composición de soluciones relevantes para el contenedor en mg/L [23].

1.4.2 Corrosión general o uniforme

Esta es la forma más benigna en la que se puede presentar la corrosión. El ataque se extiende en forma homogénea sobre toda la superficie metálica de modo tal que se produce un adelgazamiento uniforme de la pared del metal [21,22].

Para medir la velocidad de corrosión uniforme v_{CORR} (en nm/año) de un metal o aleación se recurre a métodos gravimétricos, que brindan un valor integrado en el tiempo, ó a métodos electroquímicos que dan un valor instantáneo. De este modo, se puede calcular la profundidad de penetración x (en nm) al tiempo deseado t (en años), dada una velocidad de corrosión media, mediante la Ecuación 2 [22]:

$$x = v_{CORR} \cdot t \quad (2)$$

Varios laboratorios han realizado mediciones de la velocidad de corrosión uniforme de la aleación C-22 a tiempos de inmersión que cubren el rango de unas pocas horas a 5 años, en los medios y temperaturas relevantes para las condiciones del contenedor [23]. La Tabla 7 muestra valores de velocidad de corrosión determinados en diferentes condiciones y por distintos métodos. Farmer *et al.* [25] informaron un valor medio de 20 nm/año (Tabla 7) en ensayos de pérdida de peso realizados a probetas sumergidas durante dos años en soluciones concentradas, pH entre 2,8 y 10, en un rango de temperaturas entre 60°C y 90°C. Rebak *et al.* [26] realizaron mediciones de espectroscopía de impedancia electroquímica al potencial de corrosión en la solución J-13, a una temperatura de 95°C, en probetas con dos condiciones metalúrgicas diferentes, solución sólida y envejecida (tratamiento térmico). A tiempos de inmersión menores a tres horas, informaron velocidades de corrosión de aproximadamente 200 nm/año (Tabla 7). Dunn y Brossia [27]

realizaron ensayos a potencial constante en soluciones desaireadas NaCl 0,028M y 0,5M, pH 2,7 y 8, a temperaturas de 20°C y 95°C. Luego de mantener el potencial constante durante 48 horas en el rango de 0,000 V_{ECS} a 0,400 V_{ECS} (electrodo de calomel saturado) informaron densidades de corriente de pasividad que transformadas conducen a velocidades de corrosión menores a 500 nm/año. Lloyd *et al.* [28] realizaron mediciones a potencial constante en solución desaireada NaCl 1M + H₂SO₄ 0,1M, a temperaturas entre 25°C y 85°C. A 75°C y un potencial aplicado de 0,200 $V_{Ag/AgCl}$ 0,1MKCl (electrodo de plata/cloruro de plata en solución de KCl 0,1M), luego de 10 horas de ensayo, se obtuvo una densidad de corriente que, transformada, conduce a una velocidad de corrosión de 138 nm/año (Tabla 7). Evans y Rebak [29] realizaron mediciones de resistencia de polarización al potencial de corrosión en agua simulada acidificada (SAW, Tabla 6, Cap. 1.4.1). Después de una hora de inmersión en condiciones desaireadas, informaron velocidades de corrosión de 480 nm/año a 30°C y de 1440 nm/año a 90°C. Sin embargo, después de una semana de inmersión en la solución SAW aireada, las velocidades de corrosión se redujeron en más de un orden de magnitud, 23 nm/año a 30°C y 103 nm/año a 90°C (Tabla 7). Después de analizar los resultados correspondientes a 122 probetas expuestas por más de cinco años a soluciones multi-iónicas, Wong *et al.* informaron un valor medio menor a 10 nm/año para la velocidad de corrosión [30]. Este valor medio incluye los datos para dos temperaturas (60°C y 90°C), dos condiciones metalúrgicas (solución sólida y aleación sometida a soldadura), tres soluciones (pH entre 2,8 y 10) y fases líquida y vapor [30]. Dentro del estrecho margen de temperaturas y composiciones de la solución estudiados, no se detectaron efectos discernibles de la ubicación de las probetas en el tanque (parcial o totalmente sumergidas o en fase vapor), de la temperatura y la composición de la solución. Sin embargo, las técnicas electroquímicas a cortos tiempos de inmersión, sugieren una energía de activación del orden de 30 kJ/mol [8]. Evans y Rebak [29] informaron valores de 23 kJ/mol y 17 kJ/mol en la solución SAW aireada y desaireada respectivamente. Lloyd *et al.* [28] hallaron valores de energía de activación de 32 kJ/mol a 0,350 $V_{Ag/AgCl}$ (electrodo de plata/cloruro de plata), 46 kJ/mol a 0,500 $V_{Ag/AgCl}$ y 35 kJ/mol a 0,700 $V_{Ag/AgCl}$, aunque estos valores no fueron determinados con corrientes de estado estacionario.

Los resultados indican que la velocidad de corrosión a largo plazo de la aleación C-22 sería menor a 100 nm/año, lo cual corresponde a una penetración de 1 mm en un período de 10.000 años.

Referencia	Medio	Método de medición, condiciones	V_{CORR} , nm/año
Farmer et al. [25]	Soluciones multi-iónicas concentradas y aireadas, pH 2,8 a 10, temp. 60°C y 90°C	Método gravimétrico, dos años de inmersión al potencial de corrosión	20
Rebak et al. [26]	Solución J-13 aireada, pH 7,4 y temp. 95°C	Espectroscopía de impedancia electroquímica (EIS), tres horas de inmersión al potencial de corrosión	200
Lloyd et al. [28]	Solución desaireada NaCl 1M + H ₂ SO ₄ 0,1M, temp. 75°C	10 horas a un potencial constante de 0,200 V _{Ag/AgCl}	138
Evans y Rebak [29]	Solución SAW aireada, pH 2,8, temp. entre 30°C y 90°C	Resistencia de polarización lineal, una semana de inmersión al potencial de corrosión	23 a 103
Wong et al. [30]	Soluciones multi-iónicas concentradas y aireadas, pH 2,8 a 10, temp. 60°C y 90°C	Método gravimétrico, más de cinco años de inmersión en fases líquida y vapor al potencial de corrosión	<10

Tabla 7: Velocidades de corrosión (V_{CORR}) de la aleación C-22 en diferentes medios y condiciones experimentales, determinadas por distintas técnicas.

1.4.2.1 Disolución pasiva a largo plazo

El film pasivo de la aleación C-22 consta de unos pocos nanómetros de espesor [28]. Es una red dinámica formada de cationes metálicos y aniones O^{2-} y OH^- , que alcanza un estado estacionario (no equilibrio) en contacto con un electrolito acuoso. Este estado estacionario se caracteriza por un valor constante de densidad de corriente de corrosión (i_{CORR}). Esta densidad de corriente es el resultado de la velocidad de disolución del film pasivo en el electrolito (presumiblemente constante) y del transporte de cationes y vacancias de oxígeno a través del film que contribuyen a la conductividad del mismo [24].

La densidad de corriente de pasividad, medida en diferentes condiciones, se mostró poco dependiente del potencial y de las variables ambientales [24]. Sin embargo, en los ensayos potenciostáticos de corta duración, la densidad de corriente que se determina no corresponde al estado estacionario. Dunn et al. [31] demostraron que el estado estacionario sólo se alcanza luego de aproximadamente 150 horas. Esto se atribuye al enriquecimiento de cromo del film pasivo [17,28]. En este caso se obtuvo una densidad de corriente cercana a $1,0 \times 10^{-8} \text{ A/cm}^2$ en Cl^- 0,028M a 95°C y un potencial de 0,100 V_{ECS}. Aplicando la ley de Faraday y suponiendo que la disolución es estequiométrica se arriba a un valor de velocidad de corrosión de 0,1 $\mu\text{m/año}$. Si se considera que esta velocidad es constante, la vida estimada de un contenedor de 2 cm de espesor de pared sería mayor a 100.000 años. Esta extrapolación supera cualquier aplicación previa de una aleación Ni-Cr-Mo o cualquier otro material metálico. Sin embargo, existen otros procesos que pueden conducir a velocidades de corrosión elevadas o incluso a un disparo en el valor de la velocidad de corrosión [24].

La disolución pasiva de las aleaciones Ni-Cr-Mo está controlada por la formación de un film de óxido con una estructura de dos capas sobre la superficie del metal [32]. La literatura sugiere que la capa interna del film (denominada barrera) está formada por un óxido enriquecido en cromo [28,33-38], mientras que la capa externa está constituida por un hidróxido rico en níquel y molibdeno [28,33,34]. Se supone que es la capa interna del film la que controla la disolución de la aleación en estado pasivo [8,17].

Lloyd *et al.* [28] hallaron que la estructura del film pasivo de la aleación C-22 se asemeja a la de los óxidos pasivos bipolares de los aceros inoxidable que contienen molibdeno [39,40]. El Mo^{6+} estaría estabilizado como MoO_4^{2-} en la capa exterior del óxido debido al elevado campo eléctrico, lo cual conduciría a la desprotonación del film [28]. Esto suministraría O^{2-} a la barrera interna de Cr_2O_3 mejorando sus cualidades protectoras. Se ha propuesto que la presencia de MoO_4^{2-} (carga fija negativa) en la capa externa del film le da a éste un carácter selectivo catiónico [28]. Como consecuencia de lo anterior, mejora la resistencia a la corrosión localizada dado que la carga fija negativa impide el ingreso de aniones provenientes de la solución que pudieran desestabilizar localmente el film pasivo. Por otra parte, la bipolaridad del film se completa con una capa selectiva aniónica (carga fija positiva) en la parte interior del film rica en Cr^{3+} que impediría el pasaje de cationes hacia la solución [28]. Un esquema del modelo bipolar propuesto por Sakashita y Sato [41] se muestra en la Figura 5.

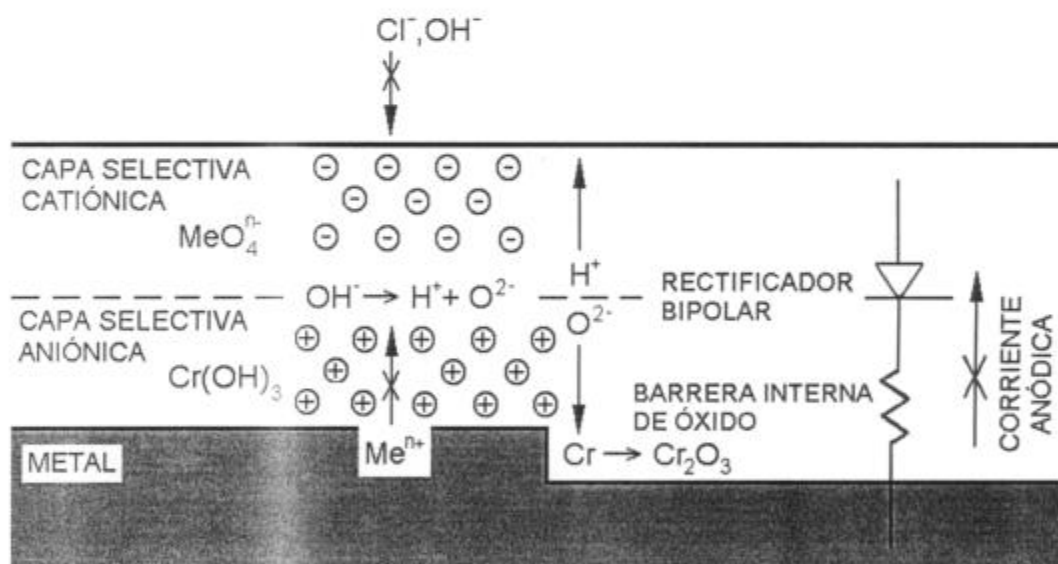
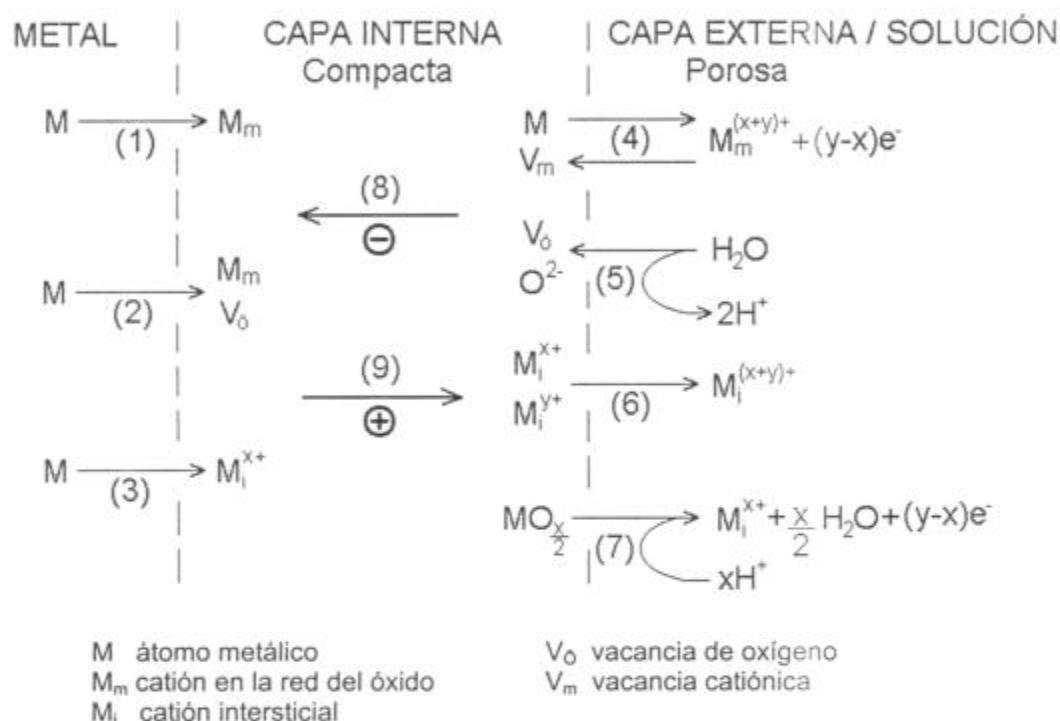


Figura 5: Modelo bipolar aplicado a óxidos pasivos de aceros inoxidables con molibdeno [39,40].

El problema de la extrapolación del comportamiento pasivo de la aleación C-22 ha sido tratado por medio de la modelización a través del modelo de defectos puntuales de Macdonald [31,32,42]. Este modelo describe los procesos involucrados en el crecimiento y la disolución de óxidos pasivos con una estructura bicapa consistente en una barrera interna compacta cubierta por una capa superior porosa [43-46]. La Figura 6 muestra una descripción esquemática de los procesos fisicoquímicos que ocurren de acuerdo a este

modelo. Durante el crecimiento del film, las vacancias catiónicas (V_m) se generan en la interfase capa interna/capa externa (4) y se eliminan en la interfase metal/capa interna (1). Del mismo modo, las vacancias aniónicas (V_o) se forman en la interfase metal/capa interna (2) y se consumen en la interfase capa interna/capa externa (5). Los cationes metálicos pueden ingresar a la red del óxido (3) ocupando sitios intersticiales (M_i). Los flujos de aniones y cationes ocurren en las direcciones indicadas (8, 9). Aunque la transferencia de cationes desde el óxido a la solución se presenta como un proceso electroquímico (4, 6) también podría ser una disolución química sin cambio en el estado de oxidación del catión (7).



- (1) Inyección un catión en la red con la eliminación de una vacancia catiónica.
- (2) Inyección un catión en la red acompañada por la creación de una vacancia de oxígeno.
- (3) Creación de un catión intersticial.
- (4) Disolución oxidativa y creación de una vacancia catiónica.
- (5) Eliminación de una vacancia de oxígeno.
- (6) Disolución oxidativa de un catión intersticial.
- (7) Disolución química del óxido.
- (8) Transporte de vacancias catiónicas.
- (9) Transporte de vacancias aniónicas.

Figura 6: Esquema de los procesos involucrados en el modelo de defectos puntuales [28,43,45,46]

Las suposiciones principales en la formulación del modelo se indican a continuación [43]:

1. La disolución pasiva de la aleación C-22 está controlada por un film protector rico en Cr_2O_3 .
2. La conducción a través de este film se debe principalmente a cationes intersticiales, o vacancias de oxígeno, o ambos tipos de portadores.
3. El film contiene Cr, Ni y Mo como defectos intersticiales, Ni como defecto sustitucional, y vacancias de Cr y oxígeno.

4. Como consecuencia de las restricciones en los valores estimados de las constantes de velocidad de las reacciones elementales asociadas con la creación de defectos intersticiales (Cr, Ni y Mo) y sustitucionales (Cr y Ni) en la interfase metal/film, se concluye que el transporte de carga a través del film se debe principalmente a especies intersticiales y a la inyección de vacancias en la interfase metal/film.

Suponiendo que no existe un sumidero eficiente de vacancias en la interfase metal/film, se puede postular el desprendimiento del óxido pasivo a causa de la acumulación de vacancias en esta interfase, cuando se alcance una determinada concentración crítica de vacancias [24,31,32]. Cuando este film de óxido se desprende, el metal queda en estado activo y el film pasivo debe volver a formarse, lo que requiere un transitorio con corrientes de disolución elevadas. Si la concentración de vacancias crítica es baja, este proceso se repetirá con mayor frecuencia, disminuyendo la vida útil del contenedor. Sin embargo existen sumideros de vacancias que no han sido incorporados al modelo tales como dislocaciones, bordes de grano de alto ángulo, cavidades preexistentes, etc. La incorporación de estos parámetros en la predicción de la vida útil del contenedor conduciría a un aumento de la misma [24]. El fenómeno de desprendimiento del óxido pasivo como consecuencia de la acumulación de vacancias en la interfase metal/film pasivo necesita ser confirmado para dar validez al modelo. El mismo se ha observado en aleaciones de níquel a altas temperaturas [24].

Una de las consecuencias de la aplicación de este modelo es que si el coeficiente de difusión de vacancias es muy pequeño (menor que 10^{-30} cm²/s), la disolución de la aleación a largo plazo debe ser estequiométrica [24]. Una disolución de tipo no estequiométrica puede observarse en el corto plazo, pero el modelo sugiere que este proceso no puede ser mantenido porque requeriría un transporte rápido en fase sólida de los componentes que se disuelven preferentemente (por ejemplo, Ni). Cragnolino [24] ha destacado la importancia de realizar experiencias a tiempos lo suficientemente prolongados en los que sea posible medir la concentración de los aleantes en la solución mediante técnicas analíticas de gran sensibilidad (por ejemplo, electroforesis capilar) en conjunto con la medición de la densidad de corriente de pasividad. La detección de una disolución no estequiométrica podría ser una indicación de que existen caminos de disolución preferenciales tales como bordes de grano o cambios morfológicos en la superficie que pudieran conducir a aumentos en la densidad de corriente pasiva por sobre la de estado estacionario.

Marcus [47] ha propuesto un mecanismo por el cual las impurezas segregadas en los bordes de grano pueden estar involucradas en la formación de caminos preferenciales de disolución anódica y consecuente formación del film pasivo. Estas impurezas podrían ser segregadas como resultado de tratamientos térmicos o de la disolución anódica del metal. Este es el caso del azufre en el níquel y las aleaciones de base níquel. Existe evidencia experimental de que el azufre se acumula en la interfase metal/film pasivo. Si la concentración de esta impureza en la interfase alcanza un valor crítico, se podría producir el desprendimiento del film. Estimaciones realizadas por Marcus [47] indican que la formación de una monocapa de azufre en la interfase metal/film pasivo tardaría 900 años en producirse.

Scully *et al.* [24] han propuesto la ocurrencia de eventos de ruptura metaestable de la pasividad seguida de repasivación, que podrían producirse con frecuencia a elevados potenciales en el rango de pasividad. Estos procesos podrían ocasionar un incremento pequeño pero sostenido de la densidad de corriente de pasividad en el tiempo. Este tipo de mecanismos podría estar favorecido por la presencia de iones fluoruro [48,49].

Una característica de los halogenuros (cloruro y fluoruro) es que pueden actuar como complejantes, acelerando la disolución de los iones metálicos [49]. Además, pueden afectar el valor de los potenciales reversibles de electrodo a los cuales se desarrollan las reacciones [48].

Sagüés y Di Bella [8], editores de *Proceedings from an International Workshop on Long-Term Extrapolation of Passive Behavior*, han propuesto algunos otros mecanismos por los cuales se podría degradar la pasividad de la aleación en el tiempo. Uno de ellos es el barrido de defectos en el óxido. A medida que la corrosión avanza, las capas del film pasivo del lado del electrolito se van disolviendo, mientras que se forman nuevas capas del lado de la aleación. En este proceso de barrido hacia dentro del metal van apareciendo una cantidad creciente de precipitados y otros defectos. Si éstos tienen un efecto acumulativo adverso, luego de un tiempo suficiente, se podría producir un aumento en la velocidad de corrosión por un mejoramiento del transporte iónico a través del film pasivo.

Otra forma de degradación posible es la disolución transpasiva de aleantes tales como níquel, cromo o molibdeno [8,17]. La transpasividad del molibdeno podría presentarse a potenciales relativamente bajos, a una velocidad que no sería aceptable en el caso de un contenedor de residuos de este tipo. Valores de pH elevados pueden promover este tipo de degradación [8]. Por otra parte, el níquel y el cromo pueden pasar a estados de oxidación mayores, dando productos solubles (Ni^{3+} , CrO_4^{2-} , $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$) [49]. La ocurrencia de la transpasividad está sujeta a la presencia de especies oxidantes que puedan llevar el potencial de corrosión a valores elevados. La formación de peróxidos (H_2O_2) por radiólisis del agua sería improbable debido a que la radiación sería absorbida principalmente por las paredes de los contenedores [49].

Algunos investigadores [24,48] han señalado que sería necesaria una mejor comprensión de la cinética de las reacciones catódicas sobre superficies pasivas para las especies reducibles (O_2 , H_2O_2 , Fe^{3+}) en contacto potencial con el contenedor.

De acuerdo a la información disponible actualmente, sería esperable una densidad de corriente pasiva baja y estable por varios miles de años para la aleación C-22 en el ambiente de Yucca Mountain.

1.4.3 Corrosión localizada

Este tipo de ataque es una de las formas más peligrosas bajo las cuales se puede presentar la corrosión. La cantidad de material corroído no guarda relación con la magnitud de los daños que puede causar. El ataque se localiza en puntos aislados de las superficies metálicas pasivas, propagándose hacia el interior del metal [21,22]. La corrosión localizada se puede presentar como picado, sobre una superficie libre, o como corrosión en rendijas, en una zona

ocluida donde la renovación del medio corrosivo se encuentra restringida (Fig. 7). Ambas formas de corrosión localizada son el mismo fenómeno desde el punto de vista electroquímico y solo difieren en el aspecto geométrico [21].



Figura 7: Esquema de los procesos de picado y corrosión en rendijas [22].

La corrosión localizada se produce sobre metales pasivos a partir de un cierto potencial y es el resultado de un proceso de acidificación localizada en la interfase metal/solución [21]. Para que ésta ocurra deben estar presentes en el medio ciertos aniones (en general, aniones de ácidos fuertes) calificados como agresivos [21,22,50,51]. El anión que aparece con más frecuencia es el cloruro.

El criterio utilizado en el diseño del contenedor se basa en la suposición fundamental de que el ataque localizado únicamente ocurre cuando el potencial de corrosión (E_{CORR}) de la aleación, también llamado potencial libre o de circuito abierto, excede un potencial crítico (E_{CRIT}) que es característico para cada medio [8,17,51].

La condición de ocurrencia de la corrosión localizada en un medio determinado, para una condición metalúrgica dada de la aleación, se puede expresar del siguiente modo:

$E_{CORR} < E_{CRIT}$	<u>No</u> se produce corrosión localizada
$E_{CORR} > E_{CRIT}$	<u>Sí</u> se produce corrosión localizada

Tomando como válido este criterio, la principal dificultad estriba en determinar los valores de E_{CORR} y E_{CRIT} para las diferentes condiciones ambientales y metalúrgicas que podrían presentarse. Ambos parámetros pueden considerarse distribuidos estadísticamente en torno a un valor medio, con su correspondiente dispersión [24].

Los valores de E_{CORR} con los que se cuenta actualmente provienen de experiencias de duración relativamente corta comparada con la escala de tiempo de diseño (horas, meses y unos pocos años) [17]. Además, se está trabajando en algún tipo de modelización que permita predecir la evolución de E_{CORR} en el tiempo [43].

Como se ha indicado previamente, la corrosión localizada se presenta a partir de un cierto potencial, que denominaremos potencial de ruptura de la pasividad (E_{RUPT}). El mismo puede estar asociado al picado (*pitting corrosion*), o bien a la corrosión en rendijas (*crevice corrosion*) [21,22]. Otro potencial característico es el potencial de repasivación (E_{REPAS}), que es aquel por debajo del cual la corrosión localizada se detiene y la aleación recupera su pasividad. El potencial de repasivación (E_{REPAS}), es típicamente menor que el potencial de ruptura de la pasividad (E_{RUPT}) para un sistema dado. Esto se debe a que una vez iniciada la corrosión localizada, la misma puede sostenerse a menores potenciales [21]. La diferencia ($E_{RUPT} - E_{REPAS}$) brinda una cuantificación de la

susceptibilidad a la corrosión localizada de una aleación en un medio dado [13]. Considerando lo anterior, se eligió como potencial crítico (E_{CRIT}) al potencial de repasivación (E_{REPAS}), por brindar un valor más conservador que el potencial de ruptura de la pasividad (E_{RUPT}) [17].

El diseño del contenedor no puede evitar la formación de rendijas a lo largo de tiempo [8,17]. La evidencia experimental indica que, en general, los potenciales de ruptura de la pasividad (E_{RUPT}) asociados a la corrosión en rendijas son menores que los correspondientes al picado [52]. La misma conclusión se desprende del análisis del modelo unidimensional de corrosión localizada de Galvele [21,53].

Para evaluar si se produce la acidificación localizada necesaria para sostener el ataque localizado, el parámetro fundamental a analizar es el producto xi (siendo x el camino medio de difusión e i la densidad de corriente de corrosión). Cuanto mayor sea xi , mayor será la concentración de protones en la cavidad (Fig. 8).

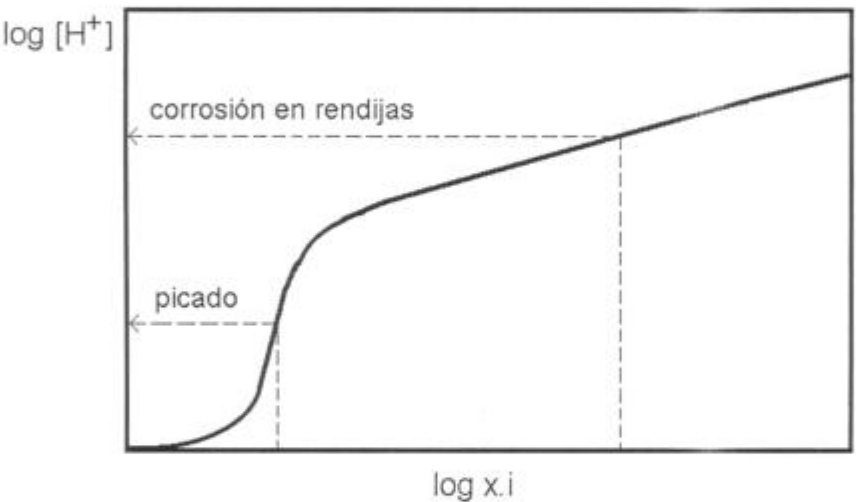


Figura 8: Concentración de protones en función de xi para una picadura unidireccional [21].

El valor de x para una superficie libre de rendijas estará dado por las irregularidades superficiales, mientras que para una superficie cubierta será mucho mayor debido a que el camino de difusión producido por la rendija es más largo (Fig. 9).

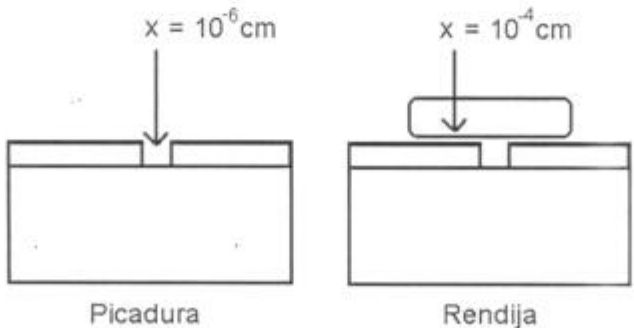


Figura 9: Diferencia geométrica entre el picado y la corrosión en rendijas [21].

Considerando que la densidad de corriente de corrosión (i) es la misma en ambos casos, el producto xi será mayor para la rendija que para la superficie libre, y consecuentemente será mayor la concentración de protones (Fig. 8). Por lo tanto la acidificación localizada necesaria para que se produzca el ataque localizado se alcanzará a menores valores de i para el metal cubierto por la rendija. Dado que i es una función, en general creciente, del potencial (E), se concluye que la corrosión localizada se producirá a menores potenciales en la superficie ocluida que en la superficie libre.

De acuerdo a lo expresado en los párrafos anteriores la definición más conservadora del potencial crítico (E_{CRIT}) es el potencial de repasivación (E_{REPAS}) de una probeta que ha sufrido corrosión en rendijas. Cuanto mayor sea la diferencia $E_{REPAS} - E_{CORR}$, mayor será el margen de seguridad frente a la corrosión localizada [8,17,23]. Además, la corrosión en rendijas es la forma de corrosión localizada que sufre predominantemente la aleación C-22 [24].

Es importante destacar que el valor de E_{REPAS} puede variar de acuerdo al método de medición utilizado [23,24,54]. La dispersión estadística de E_{REPAS} se incrementa para concentraciones decrecientes de cloruro y en general para medios de agresividad decreciente [24]. Para aceros inoxidable y otras aleaciones resistentes a la corrosión, se ha demostrado experimentalmente que el valor de E_{REPAS} no depende del crecimiento previo de las cavidades formadas durante el picado (*pits*) cuando la densidad de carga circulada excede cierto valor crítico [52]. Los métodos más usuales para determinar el potencial crítico son la polarización potenciodinámica cíclica [55] y el método de Tsujikawa-Hisamatsu [56,57] que consiste en una serie de saltos de potencial.

Tanto el potencial de corrosión (E_{CORR}) como el potencial crítico (E_{CRIT}) poseen una funcionalidad fuerte con respecto a variables ambientales y metalúrgicas [17,23,24]. En la Tabla 8 se halla un listado de las variables ambientales y metalúrgicas que pueden alterar los potenciales de corrosión y de repasivación de la aleación C-22 en los medios esperados en el repositorio [24]. Se indica el efecto que podrían producir sobre ambos potenciales.

Factores ambientales o metalúrgicos	E_{CORR}	E_{REPAS}
Aumento de T (temperatura)	Disminuye	Disminuye
Aumento del pH	Disminuye	No hay variación significativa
Aumento de $[\text{Cl}^-]$	Disminuye	Disminuye
Aumento de $[\text{NO}_3^-]$ u otro inhibidor	No hay variación significativa	Aumenta
Aumento de $[\text{HCO}_3^-]$	Disminuye	No hay variación significativa
Aumento de $[\text{F}^-]$	Disminuye (?)	Disminuye (?)
Aumento de $[\text{S}_2\text{O}_3^{2-}]$ u otra especie reducida de S por efecto de bacterias sulfato reductoras	Disminuye	Disminuye
Impurezas menores (p.ej. Pb, Hg y As)	No hay variación significativa (?)	Disminuye (?)
Aumento del potencial redox	Aumenta	No hay variación significativa
Envejecido del film pasivo	Aumenta	No hay variación significativa
Formación de un depósito de oxi-hidróxidos con acumulación de polvo, impurezas y sales	Aumenta (?)	Disminuye
Precipitación de fases intermetálicas en bordes de grano	No hay variación significativa	Disminuye
Empobrecimiento de aleantes en soldaduras	No hay variación significativa	Disminuye
Segregación de impurezas en bordes de grano	No hay variación significativa	Disminuye

Tabla 8: Descripción cualitativa del efecto de las variables ambientales y metalúrgicas sobre los potenciales de corrosión y de repasivación para la aleación C-22 en los medios esperados en el repositorio. (?) Indica que no hay evidencia experimental del efecto de la variable [24].

La mayoría de las variables ambientales presentarán una evolución a lo largo del tiempo [6,8]. El envejecido del film pasivo y la formación de una capa de depósitos de oxi-hidróxidos también son procesos dependientes del tiempo y afectados por el medio acuoso en contacto con los contenedores. La acumulación de productos de corrosión a lo largo del tiempo podría ser perjudicial. Estos productos se depositarán sobre la superficie del contenedor formando una capa microscópicamente gruesa constituida probablemente de iones metálicos hidratados. Si esta capa actúa como una membrana selectiva aniónica, podría promover la corrosión localizada [8].

Para evitar que el potencial de corrosión aumente a lo largo del tiempo pudiendo alcanzar el potencial crítico al cual se inicia la corrosión localizada, Sato [58] ha propuesto que se cubra la superficie del contenedor con un óxido semiconductor de tipo n (TiO_2). Según Sato, si se formara un óxido pasivo semiconductor de tipo p en la aleación C-22, el potencial de corrosión aumentaría, debido a los efectos de la radiación sobre las propiedades del óxido. Esta recomendación se basa en consideraciones termodinámicas y no tiene ninguna evidencia experimental directa que la apoye [58].

Existen componentes minoritarios en el ambiente de Yucca Mountain que podrían causar corrosión localizada en la aleación C-22. Se hallan presentes muy bajas concentraciones de arsénico (As), mercurio (Hg) y plomo (Pb) en el agua de los poros de las rocas. El efecto de la concentración

evaporativa de estas soluciones está siendo evaluado para determinar si alcanzarán un enriquecimiento suficiente en estos componentes para causar algún efecto adverso sobre los contenedores [8].

Los efectos de la precipitación de intermetálicos en bordes de grano y el empobrecimiento de aleantes en la soldadura serán tratados en una sección aparte (Cap. 1.4.5).

MacDougall [48] ha señalado, basado en su experiencia con las aleaciones de hierro y de níquel [59-61], que la disolución en la pasividad no es uniforme, sino que se desarrolla preferentemente en sitios del óxido donde hay defectos. Estos defectos no son estáticos sino que se mueven aleatoriamente en el tiempo a través de la superficie de modo tal que la ruptura de la película pasiva seguida de su reparación se produce en casi todo el film. Un hecho importante es que para tiempos crecientes de polarización anódica (envejecido), la densidad de defectos en el film pasivo disminuye [48]. Consecuentemente, también disminuye la densidad de corriente de pasividad, dado que existen cada vez menos puntos en los cuales se produce la ruptura de la película. Sin embargo, siempre se halla presente una pequeña cantidad de sitios en los cuales se puede iniciar la corrosión localizada inducida por cloruros. A menor concentración de defectos, la "actividad" de cada defecto sería mayor [48].

Son de particular interés para la corrosión localizada de la aleación C-22 las mezclas de cloruros y fluoruros [24,48,49,62]. La experiencia con aleaciones de hierro y de níquel indica que la presencia simultánea de ambos iones puede ser extremadamente perjudicial, debido a que favorecen la ruptura localizada del film pasivo [48]. El anión cloruro actuaría mediante un mecanismo de adsorción competitiva, interfiriendo con la formación del film de óxido en aquellos sitios en los que el film pasivo se ha roto localmente [48]. El anión fluoruro, en cambio, es capaz de incorporarse a la red del óxido en sitios previamente ocupados por el oxígeno, disminuyendo en gran magnitud la estabilidad del film [48]. El radio iónico del fluoruro (F^-) es de $1,3 \text{ \AA}^3$, similar al del óxido (O^{2-}). En cambio, el cloruro posee un radio iónico 50% mayor. Análisis de espectroscopía Auger realizados a óxidos de níquel indican que se pueden incorporar grandes cantidades de fluoruro (15% atómico) en la red del óxido, mientras que sólo pequeñas cantidades de cloruro pueden ser incorporadas [48].

Lo descrito anteriormente indicaría que el fluoruro es capaz de debilitar el film pasivo produciendo gran cantidad de rupturas localizadas, lo cual lo haría peligroso para la corrosión general. Por otra parte, el cloruro estaría interfiriendo con la reparación local del film, dando lugar a la corrosión localizada. La presencia simultánea de ambos iones es potencialmente más peligrosa que la de cada uno de ellos por separado [48].

En los estudios de corrosión localizada llevados a cabo en la aleación C-22 que se hallan en la bibliografía [23] se utilizaron diferentes definiciones de potencial crítico (E_{CRIT}). Algunos autores llamaron E_{CRIT} al potencial a partir del cual la densidad de corriente aumenta de forma significativa e irreversible por sobre el valor de la corriente de pasividad. Es decir, al potencial de ruptura de la pasividad (E_{RUPT}). En medios que promueven la corrosión localizada, E_{RUPT} es el potencial más bajo al cual se inicia la corrosión localizada. En cambio, en

³ Å: Ångstrom. $1 \text{ \AA} = 1 \times 10^{-10} \text{ m} = 0,1 \text{ nm}$.

aquellos medios que no promueven la corrosión localizada, E_{RUPT} puede corresponder a la transpasividad, a la evolución de oxígeno, etc. En cada caso, el margen de seguridad estará dado por la diferencia $E_{CRIT} - E_{CORR}$. Actualmente, los investigadores coinciden en que la mejor alternativa es tomar como potencial crítico (E_{CRIT}) al potencial de repasivación de la corrosión en rendijas [8,17].

La aleación C-22 es extremadamente resistente a la corrosión localizada. Un parámetro indicativo de esta resistencia es la temperatura crítica por encima de la cual se produce la corrosión localizada en un determinado medio. Las temperaturas críticas para el picado y la corrosión en rendijas de la aleación C-22 determinadas a través de ensayos de inmersión en soluciones agresivas, indican que se halla entre las aleaciones de níquel más resistentes [15,16]. Ensayos electroquímicos también ratificaron que esta aleación es muy resistente a la corrosión en rendijas. Dunn *et al.* [63,64,66] hallaron que el potencial de repasivación para la corrosión en rendijas es de aproximadamente $0,300 V_{ECS}$ en NaCl 1M a $95^{\circ}C$. Rebak *et al.* [16] realizaron mediciones de polarización potenciodinámica cíclica utilizando siete aleaciones Ni-Cr-Mo, hallando que el potencial de repasivación para la aleación C-22 en NaCl 1M a $50^{\circ}C$ es mayor a $0,400 V_{ECS}$. Evans y Rebak [29] realizaron mediciones de polarización potenciodinámica cíclica en soluciones de $CaCl_2$ 5M, pH 6,4. Informaron que el potencial de ruptura de la pasividad es mayor a $0,800 V_{Ag/AgCl}$ a $75^{\circ}C$ y disminuye a $0,195 V_{Ag/AgCl}$ a $90^{\circ}C$.

El potencial de repasivación de la corrosión en rendijas ha sido correlacionado en función de la temperatura y la concentración de cloruros [27,65] (Ec. 3).

$$E_{REPAS}(V_{ECS}) = 1,300 - 0,0131 \cdot T + (2,3 \cdot T - 362,7) \cdot \log[Cl^-] \quad (3)$$

La fórmula es válida para concentraciones de cloruros mayores a 1M y temperaturas entre $80^{\circ}C$ y $105^{\circ}C$. Las unidades de la temperatura son grados centígrados ($^{\circ}C$) y la concentración de cloruros es molar (M). Analizando la expresión, se deduce que E_{REPAS} disminuye al aumentar la temperatura y la concentración de cloruros.

El conjunto de ensayos electroquímicos mencionados en párrafo precedente [16,29,63,64,66] indica que la aleación C-22 sólo es susceptible a la corrosión localizada (en rendijas) a elevados potenciales anódicos en soluciones concentradas de cloruros. Sin embargo, cuando se adicionan nitratos (NO_3^-) a estas soluciones, la susceptibilidad a la corrosión en rendijas disminuye o desaparece [27,29,67]. Dunn y Brossia informaron que el potencial de repasivación de la corrosión en rendijas de una probeta sometida a soldadura en NaCl 0,5M a $95^{\circ}C$ es de $0,000 V_{ECS}$ [27]. Cuando se adiciona NO_3^- 0,05M ($Cl^-/NO_3^- = 10$) el potencial de repasivación no se modifica. Pero si se adiciona una concentración de NO_3^- 0,1M ó mayor ($Cl^-/NO_3^- < 5$), el potencial de repasivación resulta cercano a $0,350 V_{ECS}$ y la aleación se presenta libre de corrosión en rendijas [27]. Kehler *et al.* [67] evaluaron la susceptibilidad de la aleación C-22 a la corrosión en rendijas en función de la temperatura y el pH en LiCl 5M conteniendo diferentes concentraciones de oxianiones (sulfatos y nitratos). Estos ensayos indicaron que a medida que la relación $Cl^-/(NO_3^- + SO_4^{2-})$ decrece de 100 a 10 y luego a 1, la susceptibilidad a la corrosión en rendijas también decrece [67]. Evans y Rebak [29] informaron

que el potencial de ruptura de la pasividad de la aleación C-22 en CaCl_2 5M, a 90°C es de $0,195 V_{\text{Ag/AgCl}}$. No obstante, cuando se adiciona $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ 0,5M de modo tal que la relación sea $\text{Cl}^-/\text{NO}_3^- = 10$, el potencial de ruptura de la pasividad se incrementa a $0,760 V_{\text{Ag/AgCl}}$ y la aleación se presenta libre de corrosión en rendijas. Evans *et al.* [68] realizaron mediciones de polarización potenciodinámica cíclica, informando que la aleación C-22 sufrió corrosión en rendijas en CaCl_2 5M a temperaturas mayores a 75°C . Al adicionarse $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ 0,5M a la solución ($\text{Cl}^-/\text{NO}_3^- = 10$), la corrosión en rendijas se presentó a temperaturas mayores que 105°C .

Por el método de análisis de regresiones múltiples aplicado a un conjunto de datos experimentales se ha desarrollado otra ecuación para predecir el potencial de repasivación de la corrosión localizada que tiene en cuenta la concentración de oxianiones inhibidores [67] (Ec. 4).

$$E_{\text{REPAS}}(V_{\text{ECS}}) = 2,410 - 0,358 \cdot \log\left(\frac{[\text{Cl}^-]}{\sum [\text{Inhibidores}]}\right) - 0,02041 \cdot T \quad (4)$$

Las unidades de la temperatura son grados centígrados ($^\circ\text{C}$) y la concentración de cloruros e inhibidores es molar (M).

La evidencia experimental indica que si bien es posible que se inicie un ataque localizado en la aleación C-22, las condiciones necesarias para que éste se produzca son extremas. Resulta de particular interés la solución que se forma por la concentración evaporativa del agua en los poros de las rocas (Tabla 6, Cap. 1.4.1), debido a que este medio sería rico en cloruro de calcio (CaCl_2). Sin embargo, es improbable que un medio puro rico en cloruros se halle en contacto con los contenedores en las condiciones del repositorio de Yucca Mountain [17]. Debido a la naturaleza del polvo presente en ese lugar, se espera que estén presentes en el medio oxianiones de efecto inhibidor como el nitrato (NO_3^-) [17].

Teniendo en cuenta el efecto inhibidor de los oxianiones nitrato (NO_3^-) y sulfato (SO_4^{2-}) sobre la corrosión localizada inducida por el ion cloruro (Cl^-) [67], se puede establecer una relación de concentraciones crítica (R_{CRIT}) por debajo de la cual la corrosión localizada no se produce. Esta condición se puede expresar como (Ec. 5):

$$\frac{\text{Cl}^-}{\text{NO}_3^- + \text{SO}_4^{2-}} < R_{\text{CRIT}} \quad (5)$$

Sin embargo, una reciente publicación [69] alerta sobre el efecto de las bacterias y hongos presentes en las rocas de Yucca Mountain. Estos microorganismos pueden reducir o asimilar a los oxianiones alterando la composición química del medio. Se ha detectado la presencia de bacterias capaces de reducir o consumir nitratos y posiblemente sulfatos y fosfatos [69]. La relación de concentraciones aniónicas disminuiría entonces por efecto de la actividad de los microorganismos. Esto introduce una nueva complicación en la predicción de la inhibición de la corrosión localizada.

En la Tabla 9 se halla un listado de parámetros determinados mediante ensayos de polarización potenciodinámica cíclica. Se indican las condiciones experimentales, el potencial de corrosión (E_{CORR}), el potencial crítico (E_{20}), que

en este caso es un potencial de ruptura de la pasividad y por último el margen de seguridad frente a la corrosión localizada (ΔE). E_{20} se define como el potencial al cual la corriente anódica alcanza un valor de $20 \mu A/cm^2$. Como se indicó previamente, la ruptura de la pasividad no siempre está asociada a la corrosión localizada, sino que puede deberse a la transpasividad o la presencia de un pico anódico (Tabla 9). En todos los casos, el margen de seguridad es unos cientos de milivoltios positivo.

Referencia	Condiciones del ensayo. Tipo de E_{CRIT}	E_{CORR} , V	E_{20} , V	$\Delta E =$ $E_{20} - E_{CORR}$, V
Rebak <i>et al.</i> [26]	Solución J-13 aireada, 95°C. Pico anódico.	-0,300 [ECS]	0,250 [ECS]	0,550
Evans y Rebak [29], Lian <i>et al.</i> [70]	Solución SAW aireada, pH 2,8, 90°C. Transpasividad.	0,350 [Ag/AgCl]	0,700 [Ag/AgCl]	0,350
Lian <i>et al.</i> [70]	Solución SCW aireada, pH 7,8, 90°C. Pico anódico.	-0,300 [Ag/AgCl]	0,200 [Ag/AgCl]	0,500
Evans y Rebak [29]	Solución $CaCl_2$ 5M desaireada, pH 6,4, 90°C. Corrosión localizada.	-0,410 [Ag/AgCl]	0,195 [Ag/AgCl]	0,605
Evans y Rebak [29]	Solución $CaCl_2$ 5M + $Ca(NO_3)_2$ desaireada, pH 5,8, 90°C. Transpasividad	-0,420 [Ag/AgCl]	0,760 [Ag/AgCl]	1,180

Tabla 9: Parámetros de la susceptibilidad a la corrosión localizada de la aleación C-22 determinados mediante polarización potenciodinámica cíclica.

1.4.4 Fisuración inducida por el medio

Este es un fenómeno por el cual ciertos materiales metálicos dúctiles pierden su ductilidad cuando son sometidos a tensiones de tracción en presencia de un ambiente corrosivo específico. Para que ocurra se requiere la presencia simultánea de tres factores: una microestructura susceptible, tensiones de tracción y un ambiente agresivo [21]. No se hará referencia a este tipo de degradación en este trabajo.

1.4.5 Transformaciones de fase

De acuerdo al modo térmico de operación elegido, durante los primeros 1.000 años del emplazamiento, el contenedor estará sometido a temperaturas que no superarán los 180°C por el efecto del decaimiento radiactivo de los residuos [6,8,17]. No obstante, en el diseño se consideran picos de temperatura de hasta 350°C. Estas temperaturas, sostenidas a lo largo del tiempo, podrían ser lo suficientemente altas como para producir transformaciones de fases que modifiquen el comportamiento de la aleación frente a la corrosión. De allí surge la importancia de realizar tratamientos térmicos a mayores temperaturas para acelerar estas transformaciones y poder evaluar el comportamiento de las diferentes microestructuras. Por otra parte, los procesos de fabricación y cierre de los contenedores tales como la

soldadura y los tratamientos pos-soldadura también pueden tener un efecto significativo sobre la resistencia a la corrosión del material [6,8,17].

En la Figura 10 se presenta un diagrama temperatura-tiempo-transformación (TTT) para la aleación C-22.

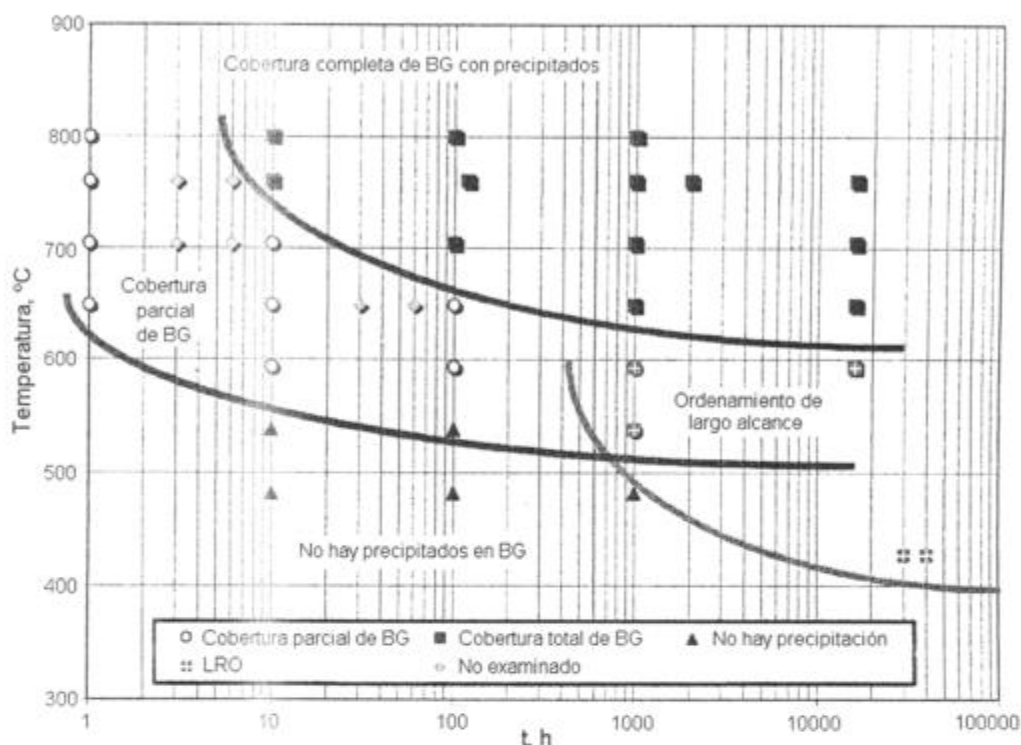


Figura 10: Diagrama temperatura- tiempo-transformación (TTT) para la aleación C-22 [6].

Estudios previos han demostrado que las propiedades mecánicas y la resistencia a la corrosión de la aleación C-22 no cambian cuando ésta es envejecida por períodos de hasta 40.000 horas a 427°C [71,72]. Los cambios microestructurales que se producen en el material han sido evaluados entre 427°C y 760°C [73-79].

Una transformación de ordenamiento de largo alcance LRO (*Long Range Ordering*) se detecta en un rango de temperaturas intermedio (Fig. 10), produciendo una fase ordenada $\text{Ni}_2(\text{Cr},\text{Mo})$ [73,74]. Esta transformación produciría una pequeña pérdida de la ductilidad y no se espera que modifique sensiblemente las propiedades frente a la corrosión [17].

Fases del tipo TCP (*Topologically Close Packed*), tales como μ y P, precipitan a temperaturas mayores a 593°C [75-79]. Estos precipitados intermetálicos tienen efectos adversos en el comportamiento de la aleación a la corrosión en soluciones ácidas agresivas, además de disminuir su ductilidad [12,74,75,80-82]. La precipitación comienza en bordes de grano y para períodos más largos de envejecido continúa en bordes de macula y dentro de los granos (Fig. 11) [6]. Ambas fases poseen la misma estructura cristalina y similar composición química (son ricas en cromo y molibdeno) [74,77,83,84]. Las zonas de la matriz adyacentes a los precipitados se empobrecen en estos aleantes que son los que le confieren a la aleación sus excelentes propiedades frente a la corrosión. Como resultado de estas alteraciones metalúrgicas, la aleación C-22 podría sufrir corrosión intergranular a potenciales dentro del rango pasivo en determinados medios. Esto se denomina sensibilización a la

corrosión intergranular [21,22]. La corrosión intergranular es una forma de corrosión localizada que ocurre debido a la disolución preferencial de las zonas correspondientes a los límites de grano [21,22]. Por otra parte, esta zona de la matriz empobrecida en aleantes puede servir como una heterogeneidad sobre la cual se inicie la corrosión en rendijas. Cabe destacar que el contenido de carbono de la aleación C-22 es lo suficientemente bajo como para evitar la sensibilización por precipitación de carburos secundarios, aunque no se descarta la precipitación de los mismos en bajas proporciones [76].

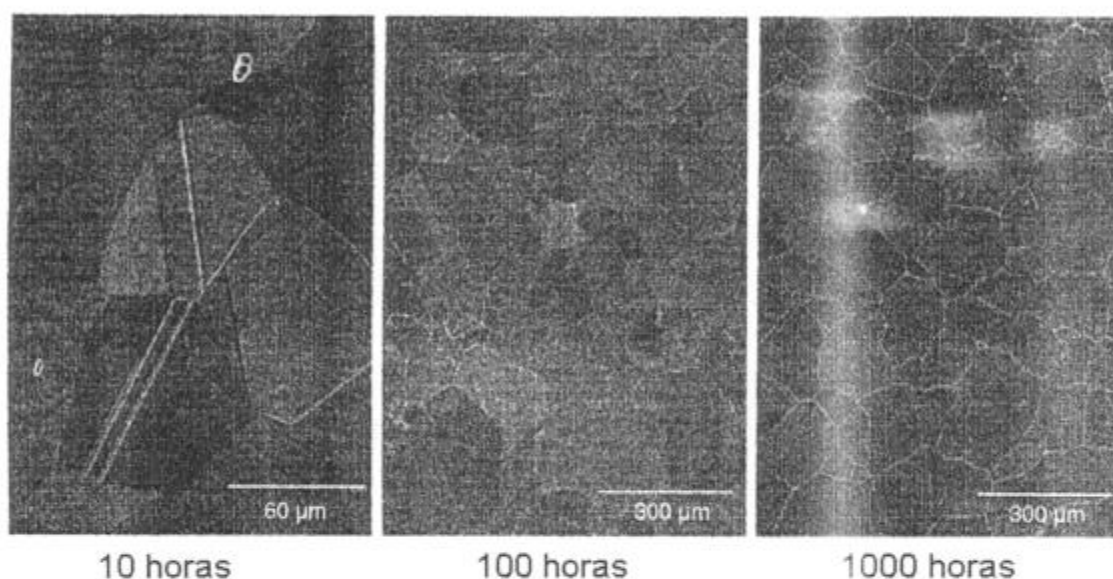


Figura 11: Micrografías de probetas sometidas a tratamientos térmicos a 649°C por 10, 100 y 1000 horas. Los precipitados blancos en bordes de grano son fases tipo TCP [6].

Rebak *et al.* [12] realizaron ensayos electroquímicos con probetas de aleación C-22 envejecidas entre 1 y 1000 horas a 649°C, 704°C y 760°C en soluciones ácidas agresivas a ebullición (HCl 2,5%, ASTM G 28 A y B). Hallaron que se produce sensibilización a la corrosión localizada cuando la concentración de cromo y molibdeno (probablemente también tungsteno) se reduce por debajo de ciertos valores críticos de protección en regiones adyacentes a los precipitados. Informaron que el empobrecimiento de molibdeno en la matriz se produce más rápidamente que el empobrecimiento en cromo. No obstante, estas soluciones agresivas no son representativas de los medios en los cuales prestará servicio el contenedor (Tabla 6). El comportamiento de probetas envejecidas de aleación C-22 en soluciones multi-iónicas (J-13, Tabla 6) fue evaluado por Rebak *et al.* [82]. Los resultados indican que la velocidad de corrosión es similar en probetas con y sin tratamiento térmico. Tampoco se detectaron diferencias entre ambas condiciones metalúrgicas en solución de NaOH 10% a ebullición [80].

Los contenedores de residuos serán sellados con tapas mediante un procedimiento de soldadura con electrodo de tungsteno protegido por gas inerte (GTAW) [6,17]. Probablemente se realice un tratamiento térmico localizado pos-soldadura para relevar las tensiones de tracción en la zona afectada por el calor. Por ello es importante evaluar el efecto de tratamientos térmicos cortos a temperaturas elevadas. Brossia *et al.* [27] establecieron que tratamientos térmicos de unos pocos minutos a una temperatura de

aproximadamente 870°C producen una disminución significativa del potencial de repasivación (E_{REPAS}) para la aleación C-22, aun en soluciones de cloruros relativamente diluidas a 95°C. Como consecuencia de esto se produce corrosión intergranular en el área ocluida por la rendija. En experiencias realizadas en NaCl 4M a 95°C se detectó que los potenciales de repasivación para una muestra envejecida por 5 minutos a 870°C y para una muestra sometida a soldadura disminuyen 0,150 V y 0,060 V respectivamente con relación a la aleación sin tratamiento térmico [27]. En general, los potenciales de repasivación de probetas envejecidas y sometidas a soldadura en soluciones de cloruros son menores que los correspondientes a probetas sin tratamiento térmico. Rebak *et al.* [82] realizaron envejecidos a 538°C y 760°C de probetas en solución sólida y probetas sometidas a soldadura GTAW. Los ensayos electroquímicos en soluciones ácidas agresivas a ebullición (HCl 2,5% y ASTM G 28 A) realizados a esas muestras demostraron que para todos los tiempos de envejecido considerados, la velocidad de corrosión de las probetas sometidas a soldadura GTAW es mayor.

Los estudios realizados hasta el momento indican que la precipitación de fases tipo TCP no modificaría la densidad de corriente de pasividad en los medios relevantes para el contenedor, pero podría reducir el rango de potenciales de pasividad de la aleación.

1.5 OBJETIVOS

Entre los iones hallados frecuentemente en las aguas subterráneas los fluoruros y cloruros son considerados los más agresivos para la corrosión general y localizada, respectivamente.

El objetivo de este trabajo es adquirir información acerca del efecto los iones cloruro, fluoruro y mezclas cloruro-fluoruro sobre la cinética de corrosión de la aleación Ni-22Cr-13Mo-3W (C-22), en lo que respecta a la corrosión general y localizada. Las variables analizadas en los medios citados son la temperatura del sistema, el pH de la solución y la microestructura de la aleación.

CAPÍTULO 2: DESARROLLO EXPERIMENTAL

En este capítulo se presentarán los detalles experimentales de las técnicas utilizadas, agrupadas en técnicas electroquímicas y no electroquímicas.

2.1 TÉCNICAS ELECTROQUÍMICAS

Se utilizaron probetas de aleación C-22 cuya composición nominal en peso es la siguiente: 56% Ni, 22% Cr, 13% Mo, 3% W, 3% Fe, 2,5% Co, 0,35% V, 0,08% Si, 0,05% Mn, 0,01% C. Las muestras fueron pulidas con papel abrasivo de carburo de silicio finalizándose el acabado superficial con papel 600. Esta operación se realizó dentro de la hora previa al comienzo de cada ensayo. Las probetas utilizadas fueron paralelepípedos de dimensiones aproximadas 12 mm x 12 mm x 15 mm. Cada una se roscó a una varilla metálica que se utilizó como contacto eléctrico, la cual se introdujo en un portaprobeta de vidrio y fue aislada de la solución con una junta de PTFE (Fig. 12). Esta junta determinó una rendija de $0,75\text{ cm}^2$ de superficie. Se aplicó un torque adecuado a la rosca 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 fue de 10 cm^2 aproximadamente.

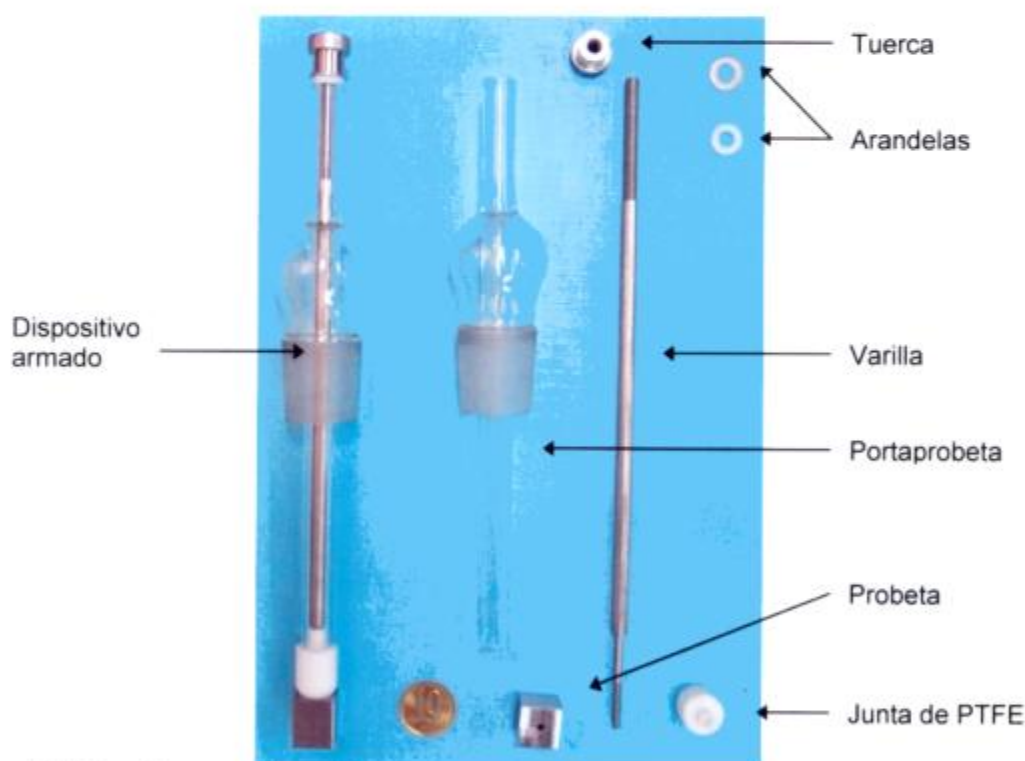
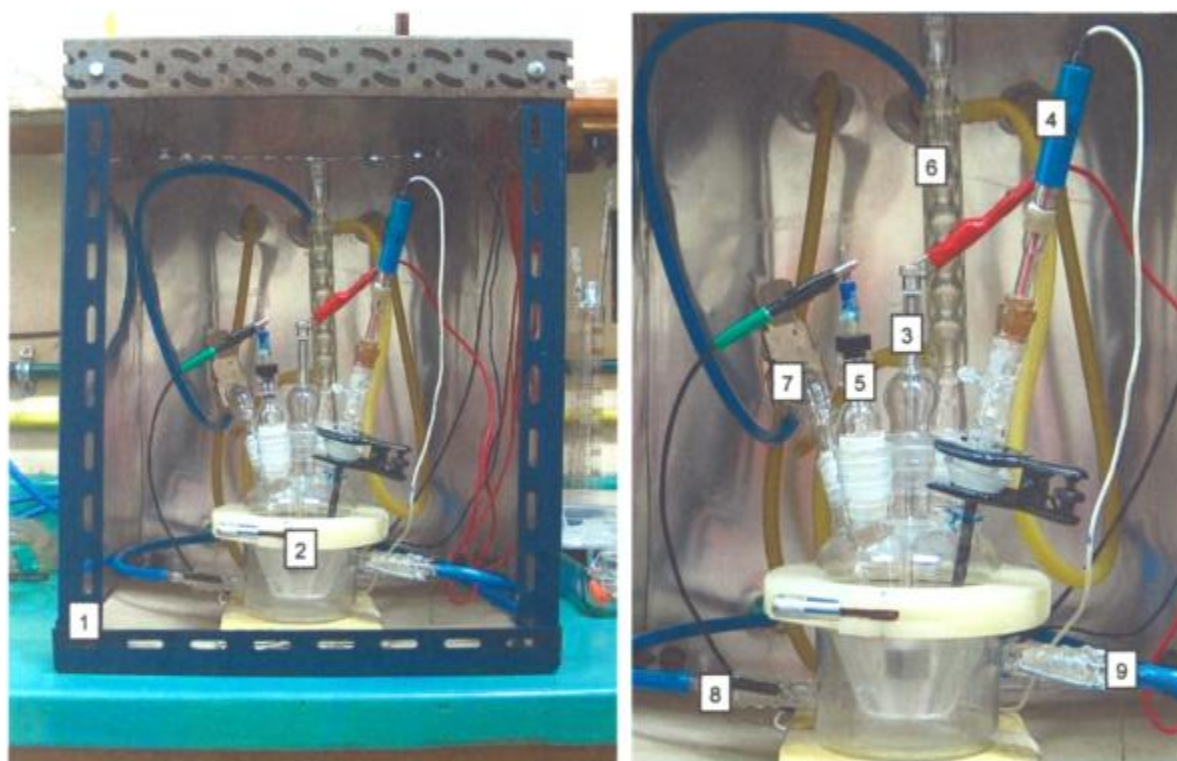


Figura 12: Dispositivo experimental con portaprobeta y probeta, armado y desarmado.

Se utilizó una celda electroquímica de vidrio Pyrex[®], la cual se llenó con 125 cm^3 de solución aproximadamente. Un alambre de platino de gran área se usó como contraelectrodo y como electrodo de referencia se utilizó uno de calomel saturado (ECS). Todos los valores de potencial mencionados en adelante se darán con respecto a éste (V_{ECS}). El electrodo de referencia,

montado en un compartimiento exterior, se conectó con la solución mediante un capilar de Luggin. La celda se mantuvo a una temperatura constante de $90 \pm 1^\circ\text{C}$ mediante un baño de agua suministrado por un termostato. Además, se evitó la concentración de la solución por evaporación utilizando un condensador refrigerado por agua. Algunas mediciones se realizaron a temperatura ambiente (25°C) sin control de temperatura. En los casos en que fue requerido, se desplazó el oxígeno disuelto en la solución mediante burbujeo de nitrógeno durante 30 minutos previos a la experiencia y a lo largo de toda la misma. Todas las mediciones electroquímicas se realizaron introduciendo la celda de vidrio en una jaula de Faraday para minimizar los ruidos en las señales de corriente. En la Figura 13 se observan fotografías de la celda electroquímica ubicada dentro de la jaula de Faraday. El equipo utilizado para realizar los ensayos fue un AUTOLAB® PGSTAT30.



1. Jaula de Faraday
2. Celda electroquímica
3. Dispositivo Figura 12
4. Electrodo de referencia
5. Contraelectrodo

6. Condensador
7. Burbujeador
8. Entrada fluido termostático
9. Salida fluido termostático

Figura 13: Celda electroquímica ubicada dentro de la jaula de Faraday.

Como electrolitos se utilizaron las siguientes soluciones:

- NaCl 1M, pH 2, 6 y 9
- NaF saturado a 25°C (aproximadamente 1M), pH 6, 7,3 y 9
- NaCl 0,5M + NaF 0,5M, pH 6 y 9

Para ajustar los valores de pH se adicionaron, en los casos en que fue necesario, pequeños volúmenes HCl, HF y NaOH, evitando una variación sensible en la concentración de la sal.

Se utilizaron probetas con tres microestructuras diferentes. Para ello las probetas se sometieron a tratamientos térmicos en la atmósfera del horno, seguidos de un enfriamiento en agua. En la Tabla 10 se indican la denominación, el tratamiento térmico realizado y la microestructura resultante correspondientes a los diferentes tipos de probeta utilizados.

Tipo de probeta	Tratamiento térmico	Microestructura
MA (<i>Mill Annealed</i>)	Ninguno	Solución sólida
TCP (<i>Topologically Close Packed Phases</i>)	10 horas a 760°C	Precipitados de segundas fases (intermetálicos) en bordes de grano
LRO (<i>Long Range Ordering</i>)	1000 horas a 538°C	Solución sólida. Fase ordenada

Tabla 10: Denominación, tratamiento térmico y microestructura de los diferentes tipos de probeta utilizados.

En el diagrama temperatura-tiempo-transformación (TTT) de la Figura 14 se indican los puntos a los cuales corresponden los tratamientos térmicos realizados.

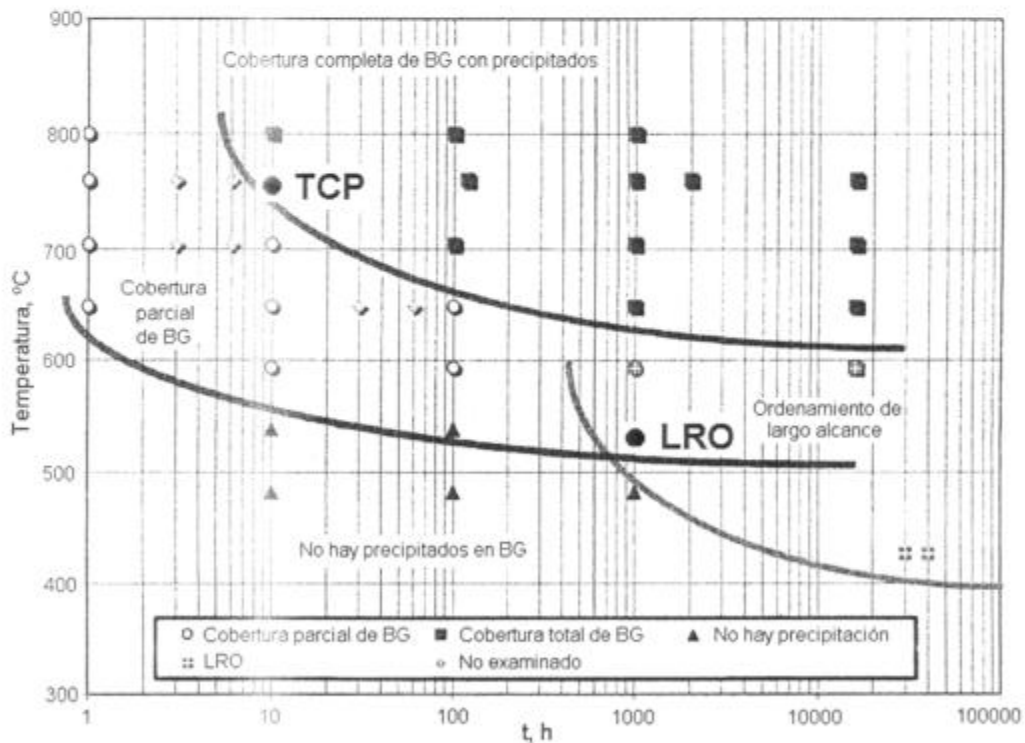


Figura 14: Diagrama temperatura-tiempo-transformación (TTT) de la aleación C-22. Se indican en negrita los tratamientos térmicos de las probetas TCP y LRO. BG: bordes de grano [6].

2.1.1 Medición del potencial de corrosión en el tiempo

Se registró la variación del potencial de corrosión en el tiempo durante las 24 horas posteriores a la inmersión de las probetas. En ese período se realizaron algunas mediciones de espectroscopía de impedancia electroquímica (EIS) al potencial de corrosión. A lo largo de cada una de las mediciones de EIS el potencial se fijó externamente durante una hora aproximadamente.

2.1.2 Espectroscopía de impedancia electroquímica (EIS)

Esta técnica se basa en la comparación de las señales de entrada y salida de un sistema electroquímico [85]. Esto se logra mediante la aplicación de un estímulo eléctrico controlado (una señal conocida de potencial o corriente) a un sistema, estudiando la señal de salida (corriente o potencial). Es necesario que la perturbación aplicada sea pequeña para que el sistema presente un comportamiento lineal y puedan obtenerse soluciones analíticas de la función de transferencia [85]. La función de transferencia es la transformada de Fourier del transitorio-respuesta de un impulso unidad. Si se aplica como perturbación una onda de potencial sinusoidal, la señal de salida será una onda de corriente cuya amplitud y defasaje son funciones de la frecuencia de la perturbación impuesta. En este caso la función de transferencia se denomina impedancia y se define como (Ec. 6) [85]:

$$Z(\omega) = \frac{E(\omega)}{I(\omega)} \quad (6)$$

Donde⁴

ω es la frecuencia

$E(\omega)$ es el potencial

$I(\omega)$ es la corriente

$Z(\omega)$ es la impedancia

En este trabajo se aplicó una onda de potencial sinusoidal cuya amplitud varió de acuerdo a la frecuencia como se indica a continuación:

Amplitud	Rango de frecuencias
5 mV	10 kHz - 158,4893 Hz
10 mV	100 Hz - 1,584893 Hz
15 mV	1 Hz - 0,1584893 Hz
20 mV	0,1 Hz - 0,1 mHz

A medida que se utilizan frecuencias cada vez menores es necesario aumentar la amplitud de la onda de entrada de potencial para obtener una onda de salida de corriente con mayor definición. El barrido se realizó tomando cinco frecuencias por década equiespaciadas logarítmicamente, comenzando en 10 kHz y finalizando en 1 mHz o frecuencias menores, según cada caso.

⁴ $E(\omega)$, $I(\omega)$ y $Z(\omega)$ son números complejos.

Se realizaron mediciones al potencial de corrosión y a potenciales de pasividad. Para ello se aplicó un potencial constante durante el tiempo necesario (generalmente 15 minutos) para lograr una señal de corriente de salida estable. A partir de allí se le superpuso a esa señal una onda de potencial sinusoidal, variándose la frecuencia de la misma del modo previamente descrito.

Se utilizaron modelos matemáticos de circuitos equivalentes [85] que se ajustaron a los datos experimentales de EIS con el objeto de calcular la velocidad de corrosión (v_{CORR}) de las probetas. Los ajustes se realizaron mediante el método Simplex con un software desarrollado en el laboratorio [86]. Los circuitos equivalentes utilizados en los ajustes junto con su función de transferencia se muestran en la Tabla 11.

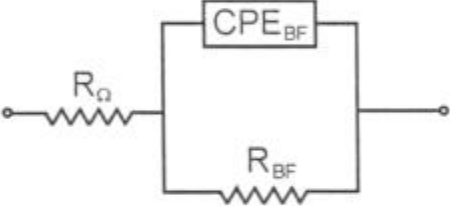
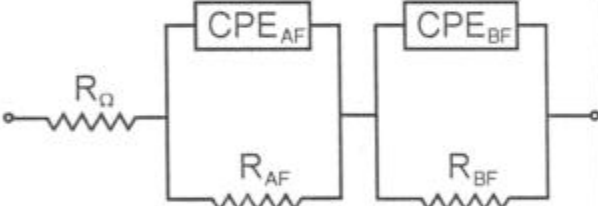
Circuito equivalente	Función de transferencia
(a) Una constante de tiempo 	(a) $Z(\omega) = R_{\Omega} + \frac{R_{BF}}{1 + (j\omega R_{BF} C_{BF})^{n_{BF}}}$
(b) Dos constantes de tiempo 	(b) $Z(\omega) = R_{\Omega} + \frac{R_{AF}}{1 + (j\omega R_{AF} C_{AF})^{n_{AF}}} + \frac{R_{BF}}{1 + (j\omega R_{BF} C_{BF})^{n_{BF}}}$

Tabla 11: Circuitos equivalentes con una (a) y dos (b) constantes de tiempo con sus respectivas funciones de transferencia.

Los elementos que constituyen los circuitos son resistencias puras (R) y distribuciones de capacidades denominadas elementos de fase constante (CPE). Los subíndices AF y BF designan alta y baja frecuencia respectivamente.

$Z(\omega)$ es la impedancia en función de la frecuencia (ω)

j es la unidad imaginaria ($\sqrt{-1}$)

R_{Ω} es la resistencia del electrolito

R_{AF} y R_{BF} son las resistencias de alta y baja frecuencia

C_{AF} y C_{BF} son las capacidades de alta y baja frecuencia

n_{AF} y n_{BF} son parámetros de los CPE de alta y baja frecuencia que indican la dispersión con respecto a un circuito RC puro ($n = 1$)

La resistencia de baja frecuencia (R_{BF}) también es llamada resistencia de polarización (R_P). Ambas denominaciones se utilizarán en forma indistinta en este trabajo.

Para calcular la densidad de corriente de corrosión (i_{CORR}) se utilizaron los valores de resistencias de polarización (R_P) obtenidos en los ajustes de los datos de EIS. Los mismos se introdujeron en la Ecuación 7 [87]:

$$i_{CORR} = \frac{B}{R_P} \quad (7)$$

Donde:

B se define de acuerdo a la Ecuación 8.

$$B = \frac{\beta_A \beta_C}{2.303(\beta_A + \beta_C)} \quad (8)$$

Se supuso un valor de $B = 0,026 \text{ V}$ ($\beta_A = \beta_C = \pm 0,12 \text{ V/década}$) para poder comparar los resultados obtenidos con los hallados en la bibliografía [29]. Estos valores suponen un control por transferencia de carga, tanto para la reacción anódica como para la catódica. Si se considera pasividad para la reacción anódica ($\beta_A \rightarrow \infty$) se arriba a un valor de $B = 0,052 \text{ V}$. Esto no afectaría el orden de magnitud de la velocidad de corrosión obtenida.

La velocidad de corrosión (v_{CORR} en $\mu\text{m/año}$) se obtuvo utilizando la Ecuación 9:

$$v_{CORR} = k \frac{i_{CORR}}{\rho} PE \quad (9)$$

Donde:

ρ es la densidad de la aleación ($8,69 \text{ g/cm}^3$)

PE es el peso equivalente suponiendo disolución estequiométrica (23,28)

k es el factor de conversión faradaico ($3,27 \mu\text{m g año}^{-1} \text{ cm}^{-1} \mu\text{A}^{-1}$)

2.1.3 Polarización potenciodinámica

Esta técnica consiste en la aplicación de un potencial, que varía con velocidad constante a lo largo del tiempo, a un sistema electroquímico y el registro de la corriente circulante. El barrido de potenciales se realiza desde potenciales catódicos hacia potenciales anódicos, hasta alcanzar un valor de corriente límite a partir del cual se invierte el sentido. Las curvas de polarización potenciodinámica permiten obtener información sobre el comportamiento pasivo, transpasivo y la susceptibilidad a la corrosión localizada de la aleación en los diferentes medios.

La polarización se inició partiendo de un potencial 0,150 V más catódico que el potencial de corrosión. Se realizó un tratamiento catódico durante 5 minutos, manteniéndose el potencial constante al valor inicial. A partir de allí se incrementó el potencial en la dirección anódica a una velocidad de 0,167 mV/s, hasta alcanzar una densidad de corriente anódica de 1, 5 ó 10 mA/cm², según el caso. Al llegar a este punto se invirtió el sentido del barrido, finalizándose la experiencia cuando la densidad de corriente anódica fue menor a 1 µA/cm².

De estas experiencias se obtuvieron dos parámetros característicos de la corrosión localizada, siguiendo los criterios definidos previamente en la bibliografía para la aleación C-22 [23,29]. Estos son el potencial de ruptura de la pasividad y el potencial de repasivación. Ambos se definen a continuación.

E₂₀ Potencial de ruptura de la pasividad	Potencial al cual la densidad de corriente anódica alcanza 20 µA/cm ² en el barrido directo de potenciales
E_{R1} Potencial de repasivación	Potencial a partir del cual la densidad de corriente anódica se mantiene por debajo de 1 µA/cm ² en el barrido inverso de potenciales

Los parámetros E₂₀ y E_{R1} obtenidos de las curvas de polarización y el parámetro E_{CORR} obtenido de las mediciones del potencial de corrosión a las 24 horas de inmersión, se utilizan para cuantificar la susceptibilidad y el margen de seguridad frente a la corrosión localizada [17] según se indica a continuación.

ΔE_{SUSC.} = E₂₀ - E_{R1}	Susceptibilidad a la corrosión localizada
ΔE_{SEG.} = E_{R1} - E_{CORR}	Margen de seguridad frente a la corrosión localizada

En la Figura 15 se observa una curva de polarización potenciodinámica típica en la que se indican los parámetros que se obtienen de la misma.

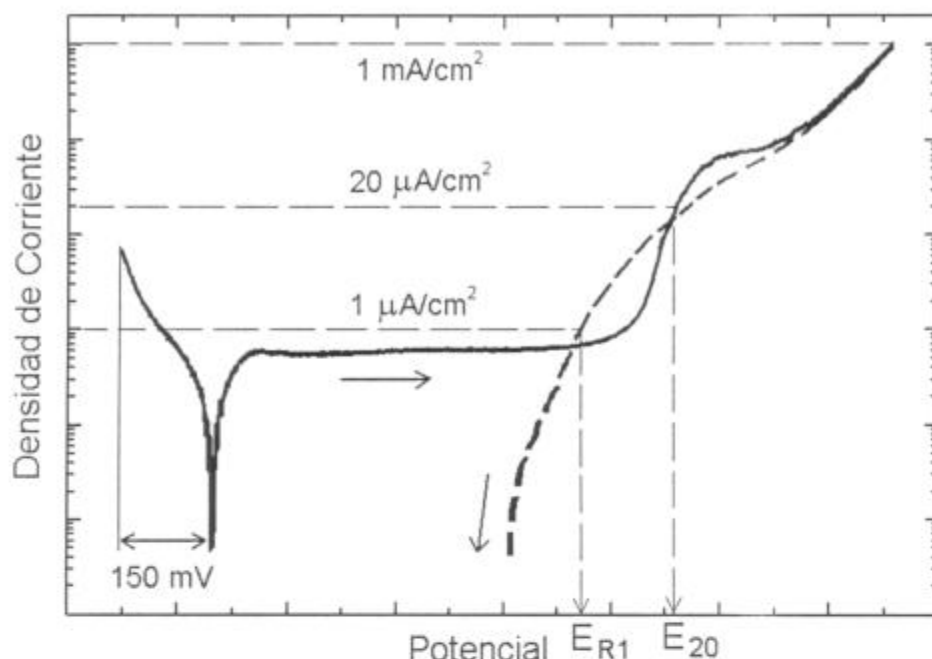


Figura 15: Esquema de una curva de polarización potenciodinámica en el que se indican los parámetros que se extraen de las experiencias. La curva de trazo continuo corresponde al barrido directo de potenciales (sentido anódico) y la curva de trazo discontinuo al barrido inverso (sentido catódico).

2.1.4 Amperometría

Esta técnica potencioestática consiste en la aplicación de un potencial fijo a lo largo del tiempo a un sistema electroquímico y el registro de la corriente circulante.

Se realizaron amperometrías a probetas tipo MA en solución de NaCl 1M, pH 6, 90°C de temperatura, con burbujeo de N₂. Previamente a cada experiencia se realizó un tratamiento catódico de 120 segundos a un potencial de -0,800 V_{ECS}. Inmediatamente después se fijó un potencial constante, que fue en cada caso de 0,100 V_{ECS}, 0,400 V_{ECS}, 0,600 V_{ECS} y 0,800 V_{ECS} respectivamente.

También se realizaron amperometrías en probetas especialmente diseñadas para la aplicación posterior de una técnica de análisis de superficie. Las características de esta clase de probetas serán descriptas más adelante (Cap. 2.2.3). Se utilizaron probetas de tipo MA en soluciones de NaCl 1M y NaF_{SAT}, pH 9, 90°C de temperatura, con burbujeo de N₂. Se realizó un tratamiento catódico previo a cada experiencia de 300 segundos a un potencial de -1,000 V_{ECS}. Luego del mismo se fijó un potencial de 0,000 V_{ECS} ó de 0,370 V_{ECS}, según el caso. La duración de cada experiencia fue de 7200 segundos.

2.2 TÉCNICAS NO ELECTROQUÍMICAS

2.2.1 Observación microscópica

Al finalizarse las técnicas electroquímicas, las probetas fueron examinadas en el microscopio óptico en busca de signos de corrosión localizada. Además, se observaron los distintos tipos de óxidos pasivos y transpasivos formados y los precipitados que aparecieron en las diferentes soluciones. Algunas de las muestras fueron observadas en el microscopio electrónico de barrido.

2.2.2 Fluorescencia de rayos X (FRX)

La fluorescencia de rayos X es una técnica de análisis químico elemental que permite detectar concentraciones muy bajas.

Al irradiar una muestra con un flujo monocromático de rayos X, los átomos presentes emitirán un fotoelectrón y quedarán ionizados. La relajación posterior se puede producir por medio de dos procesos competitivos: la emisión de radiación X característica (fluorescencia) o la emisión de un electrón Auger. La fluorescencia de rayos X es el proceso preferencial a medida que aumenta el número atómico del átomo emisor. Analizando la energía característica de la radiación fluorescente se pueden identificar los diferentes elementos presentes en la muestra. En esto se basa la técnica analítica de fluorescencia de rayos X, que permite la determinación cualitativa y cuantitativa de elementos a partir del sodio (Na). La técnica que se aplicó en este caso se denomina fluorescencia de rayos X por reflexión total. La misma es dispersiva en energía y utiliza un patrón interno. La radiación utilizada como fuente de excitación fue la correspondiente a la línea K_{α} del molibdeno ($h\nu = 17,38 \text{ keV}$).

Algunas de las soluciones y precipitados obtenidos luego de finalizar las curvas de polarización potenciodinámica fueron analizados utilizando esta técnica con el objeto de cuantificar los cationes metálicos presentes. También se analizaron las soluciones utilizadas como electrolitos, tomándose como *blancos* las concentraciones halladas. Los resultados se expresaron como moles de cationes totales (en precipitado y solución) por volumen de solución inicial en la celda. Para ello se tomó una base de 125 cm^3 de solución inicial. Se calculó la carga circulada durante la experiencia electroquímica mediante la integración de la densidad de corriente de la curva de polarización, y se comparó con la carga calculada a partir de la cantidad de iones disueltos que se detectaron por FRX. Para ello se supuso un estado de oxidación con el cual los iones pasan a la solución (Apéndice B.6).

Dado que la lámpara de rayos X utilizada en el análisis constaba de un ánodo de molibdeno, no se pudo realizar la determinación cuantitativa de este elemento.

2.2.3 Espectroscopia fotoelectrónica de rayos X (XPS)

La espectroscopia fotoelectrónica de rayos X es una técnica de estudio de superficies que se basa en el análisis de las energías de los electrones emitidos por una sustancia al ser irradiada por rayos X [88].

Al irradiar un átomo de una muestra con un flujo de fotones cuasi-monoenergéticos de rayos X de energía conocida ($h\nu$), el átomo emite un fotoelectrón de energía característica y queda ionizado. La relajación posterior se produce por emisión de radiación X (fluorescencia) o por emisión de un segundo electrón (proceso Auger). Los fotoelectrones emitidos pueden ser detectados y su energía es característica del átomo emisor. Dado que los fotoelectrones sufren pérdidas de energía e intensidad en su camino a través de la muestra, solo aquellos provenientes de la superficie podrán salir con su energía intacta y darán lugar a señales netas. Estas señales pueden ser utilizadas para identificar los átomos presentes en la superficie de la muestra. Este es el fundamento de la técnica de espectroscopia fotoelectrónica de rayos X.

Se utilizaron probetas de dimensiones aproximadas de 15 mm x 9 mm x 2 mm. Las mismas fueron cortadas con disco de diamante a partir de una chapa laminada de aleación C-22. Las muestras fueron pulidas con papel abrasivo de carburo de silicio finalizándose el acabado superficial con papel 600. Esta operación se realizó dentro de la hora previa al comienzo de cada ensayo. Un alambre de platino unido a la muestra mediante soldadura de punto se utilizó como contacto eléctrico, introduciéndose en un portaprobeta de vidrio. El área de la muestra expuesta a la solución fue de 2 cm² aproximadamente. El procedimiento del ensayo electroquímico posterior fue explicado en una sección previa (Cap. 2.1.4). Al finalizar el mismo, las probetas se lavaron con agua destilada, se secaron y se colocaron en una caja dentro de un desecador. Una vez concluida la serie completa de ensayos las probetas se introdujeron en la cámara de ultra alto vacío del espectrómetro para realizarse las mediciones. La radiación utilizada como fuente de excitación fue la correspondiente a la línea K _{α} del magnesio ($h\nu = 1254$ eV).

A todas las muestras se les realizaron espectros tipo *wide* (barrido de un espectro amplio de energías) con la muestra formando un ángulo (θ) de 60° con la horizontal, enfrentando la entrada del analizador. Además se realizaron espectros tipo *narrow* (barrido de un espectro estrecho de energías) para determinar la concentración atómica de Ni, Cr, Mo, W, Fe, O, C y Mn. Variando el ángulo de la muestra con la horizontal es posible conocer la ubicación en profundidad de los elementos dentro de la zona analizada. En esta técnica conocida como *Angle Resolved XPS*, se utilizaron valores de ángulo (θ) de 30° y 60°. Para $\theta = 60^\circ$ se colectan fotoelectrones que provienen de una mayor profundidad que para $\theta = 30^\circ$. Luego de estas mediciones las muestras se limpiaron mediante barrido (*sputtering*) con iones Ar⁺ y se volvieron a medir los espectros *narrow*. El espesor de óxido removido de las muestras, utilizando una corriente de iones de 10 μ A, se estimó en 1 Å por cada segundo de barrido.

CAPÍTULO 3: RESULTADOS

En este capítulo se presentarán y analizarán los resultados más representativos obtenidos en este trabajo de tesis. Los mismos se han agrupado de acuerdo a las técnicas experimentales utilizadas. La totalidad de los resultados se puede consultar en el Apéndice ubicado al final de esta tesis.

3.1 TÉCNICAS ELECTROQUÍMICAS

3.1.1 Medición del potencial de corrosión en el tiempo

Las mediciones realizadas, tanto a 25°C como a 90°C en los diferentes medios, indicaron que el potencial de corrosión (E_{CORR}) aumentó, en general, monótonamente con el tiempo. En las primeras horas de inmersión se registró la mayor variación, pudiéndose detectar en ocasiones pequeños descensos momentáneos del potencial (Fig. 16).

A las 24 horas de inmersión, en los ensayos realizados a 90°C, se registraron aumentos del potencial de corrosión en el rango de 0,170 V a 0,470 V con respecto a su valor inicial. El valor medio de ΔE_{CORR} fue de 0,310 V. Transcurridas las 24 horas, la pendiente de la curva potencial de corrosión en función del tiempo fue generalmente pequeña y positiva, lo que indicaría un lento incremento para mayores tiempos de inmersión (Fig. 16).

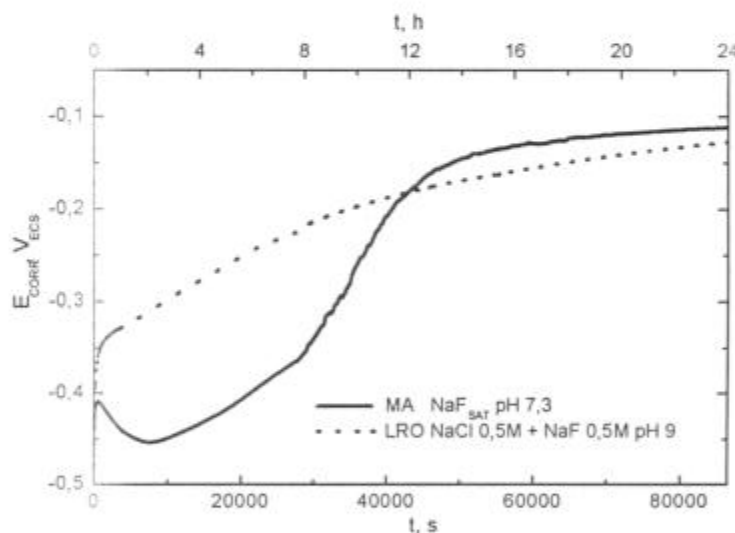


Figura 16: Potencial de corrosión en función del tiempo para una probeta MA en NaF_{SAT} , pH 7,3 y para una probeta LRO en $NaCl$ 0,5M + NaF 0,5M, pH 9, ambas a 90°C.

El seguimiento del potencial de corrosión de una probeta MA en $NaCl$ 1M, pH 6 a 25°C por más de 63 horas indicó que el mismo se estabilizó en un valor cercano al final luego de las primeras 15 horas de inmersión (Fig. 17). A las 24 horas de inmersión el valor de E_{CORR} fue de -0,008 V y a las 72 horas de 0,010 V. En estas mismas condiciones, pero a 90°C, el valor máximo alcanzado por E_{CORR} fue de -0,131 V (24 horas de inmersión). Esto indicaría que el potencial de corrosión en el estado estacionario disminuye con la temperatura. En este caso se halló una diferencia de más de 100 mV entre 25°C y 90°C.

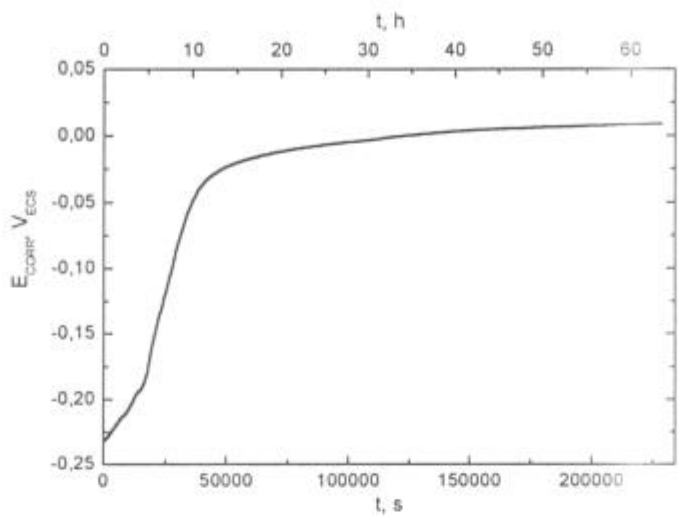


Figura 17: Potencial de corrosión en función del tiempo para una probeta MA en NaCl 1M, pH 6, 25°C.

El potencial de corrosión a las 24 horas de inmersión disminuyó generalmente con el pH en las soluciones estudiadas. Esto se cumplió, en todos los casos, para probetas MA (Tabla 12). Se observó el mismo comportamiento para probetas TCP y LRO, pero con algunas alteraciones entre pH 6 y 9.

Solución	pH	E_{CORR} (24 h)
NaCl 1M	2	0,230
	6	-0,131
	9	-0,137
NaF _{SAT}	6	-0,024
	7,3	-0,112
	9	-0,134
NaCl 0,5M + NaF 0,5M	6	-0,186
	9	-0,251

Tabla 12: Potenciales de corrosión a las 24 horas de inmersión de probetas MA en diferentes medios a 90°C.

En la Figura 18 se representan los potenciales de corrosión a las 24 horas de inmersión para las tres soluciones y las tres condiciones metalúrgicas utilizadas en función del pH. Además se indican los potenciales reversibles de las reacciones catódicas que se producen en agua a 90°C. Se puede verificar que, en general, la tendencia es decreciente al aumentar el pH.

El potencial de corrosión no manifestó ninguna variación significativa con respecto a las diferentes soluciones y condiciones metalúrgicas utilizadas.

La resistencia de polarización R_p , (que es inversamente proporcional a la velocidad de corrosión) medida por EIS, aumentó en el tiempo conforme lo hizo el potencial de corrosión (Fig. 19). Esta tendencia se manifestó en la mayoría de los casos estudiados, en los diferentes medios, pH y condiciones metalúrgicas (Apéndice B.1). Pequeñas disminuciones transitorias del potencial de corrosión no produjeron disminuciones en la resistencia de

polarización (Fig. 20). Los detalles sobre la variación de R_p se tratarán en la sección posterior (Cap. 3.1.2).

En ningún caso se detectó corrosión localizada (picado y corrosión en rendijas) al potencial de corrosión.

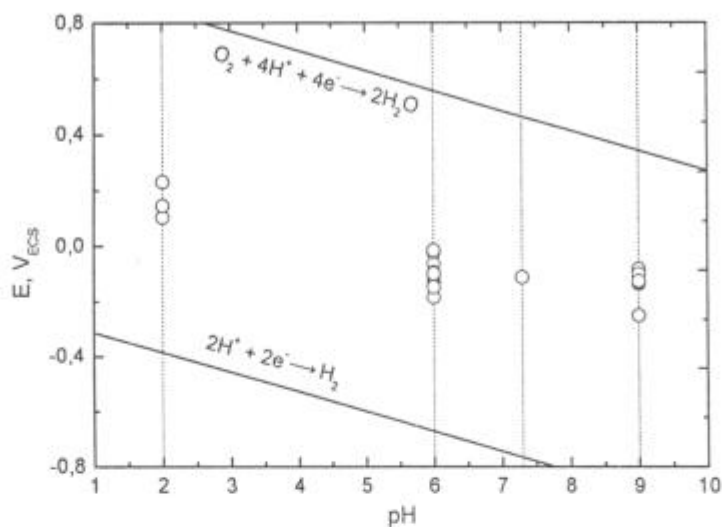


Figura 18: Potenciales de corrosión a las 24 horas de inmersión para las tres soluciones y las tres condiciones metalúrgicas utilizadas en función del pH, a 90°C.

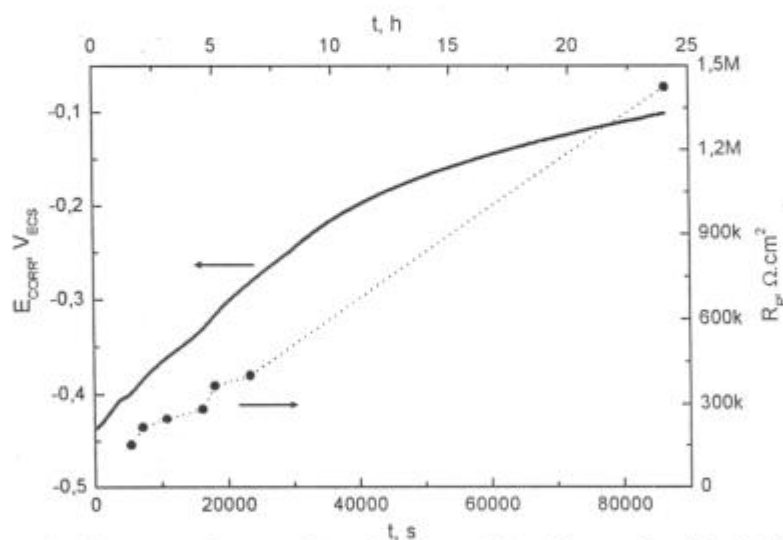


Figura 19: Potencial de corrosión y resistencia de polarización en función del tiempo para una probeta TCP en NaCl 0,5M + NaF 0,5M, pH 6, 90°C.

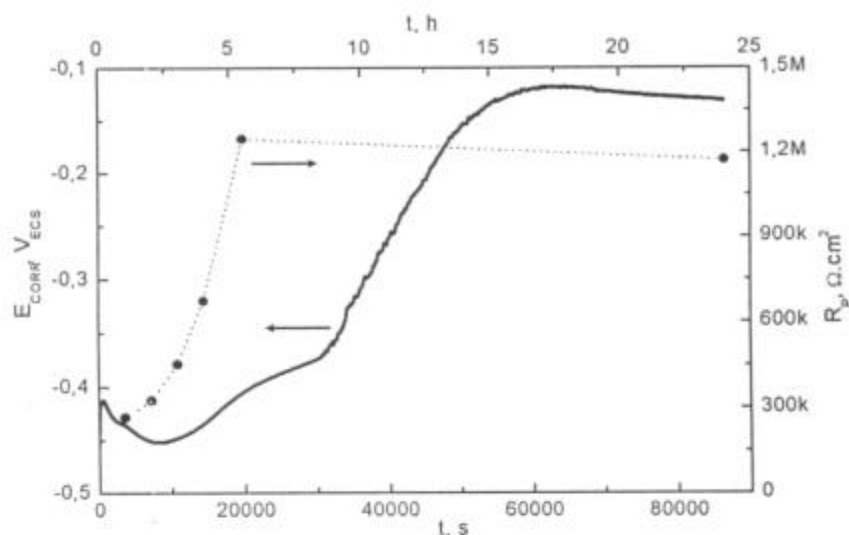


Figura 20: Potencial de corrosión y resistencia de polarización en función del tiempo para una probeta MA en NaF_{SAT} , pH 9, 90°C .

3.1.2 Espectroscopía de impedancia electroquímica (EIS)

En las mediciones de EIS, los diagramas de Bode presentaron un valor máximo de fase (θ) menor que 90° , mientras que el valor absoluto de la pendiente del módulo de la impedancia ($|Z|$) en función de la frecuencia (f) fue menor a la unidad (Fig. 21-23 y Apéndices A.2 y B.2). Los diagramas de Nyquist mostraron una semicircunferencia deprimida (Fig. 21-23 y Apéndices A.2 y B.2). Este comportamiento difiere levemente del que presentaría un sistema con un capacitor ideal. En la literatura se han propuesto muchas explicaciones para este fenómeno [85], tales como rugosidad superficial de la muestra, dispersión de las constantes de tiempo debido a inhomogeneidades dieléctricas en el material, efectos del transporte de masa en medios porosos y efectos de relajación. De acuerdo a la teoría presentada por Jonscher [89], deben introducirse capacitores no ideales (CPE) en los circuitos equivalentes para tener en cuenta este efecto. Los circuitos equivalentes utilizados en los ajustes son los más simples que pudieron simular adecuadamente los resultados experimentales (Tabla 11, Cap. 2.1.2). Estos modelos no tienen en cuenta todas las complejidades del sistema, tales como las propiedades semiconductoras de los óxidos, que implicarían adicionar elementos más complejos al circuito [89]. Los mismos se utilizaron al solo efecto de obtener valores de resistencia de polarización para calcular la velocidad de corrosión de la aleación.

3.1.2.1 Experiencias a 25°C

Se realizaron experiencias en probetas MA en NaCl 1M, pH 6. Las mediciones fueron realizadas al potencial de corrosión y a potenciales de pasividad. Todas exhibieron un comportamiento capacitivo simple (Fig. 21). Se utilizó un circuito equivalente con una constante de tiempo para ajustar a los datos experimentales (Tabla 11a, Cap. 2.1.2). Se obtuvieron ajustes de buena calidad en la mayoría de los casos.

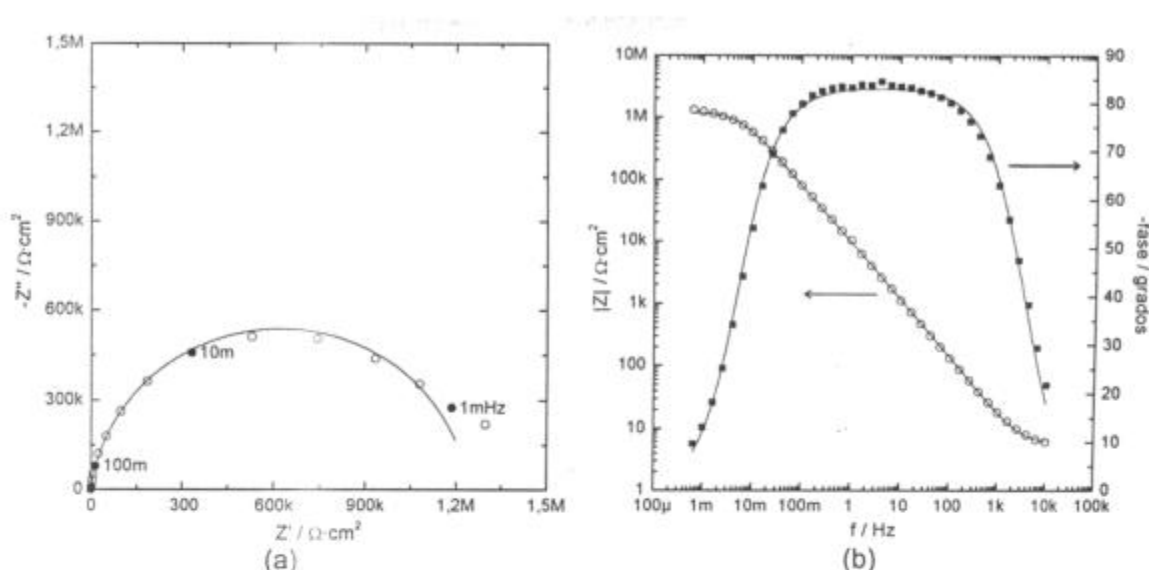


Figura 21: Diagramas de Nyquist (a) y Bode (b) correspondientes a una probeta MA en NaCl 1M, pH 6 y 25°C. $E_{\text{CORR}} = -0,010 V_{\text{ECS}}$. Inmersión: 72 horas. (○) (■) datos experimentales – (—) ajuste.

En las mediciones realizadas al potencial de corrosión a tiempos de inmersión de al menos 24 horas, se obtuvo un valor medio de R_p de $7,9 \text{ M}\Omega \cdot \text{cm}^2$, lo que indica una velocidad de corrosión media muy baja de $0,03 \mu\text{m/año}$. Los valores de capacidad estuvieron en el rango de $24,4 \mu\text{F/cm}^2$ a $42,1 \mu\text{F/cm}^2$ y concuerdan con los de la doble capa eléctrica [90-92]. Los diagramas de impedancia y los ajustes realizados se pueden consultar en el Apéndice A.2.

3.1.2.2 Experiencias a 90°C

Se realizaron mediciones al potencial de corrosión y a potenciales de pasividad. Se hallaron dos tipos de respuesta: el primer grupo presentó un comportamiento capacitivo simple (Fig. 22), y el segundo grupo presentó una segunda constante de tiempo a altas frecuencias (Fig. 23). La mayor parte de las mediciones correspondieron al primer grupo. En este caso, un circuito equivalente con una constante de tiempo se ajustó a los datos experimentales (Tabla 11a, Cap. 2.1.2). Para las mediciones correspondientes al segundo grupo, un circuito equivalente con dos constantes de tiempo se ajustó a los datos experimentales (Tabla 11b, Cap. 2.1.2). Los diagramas de impedancia y los ajustes realizados se pueden consultar en el Apéndice B.2.

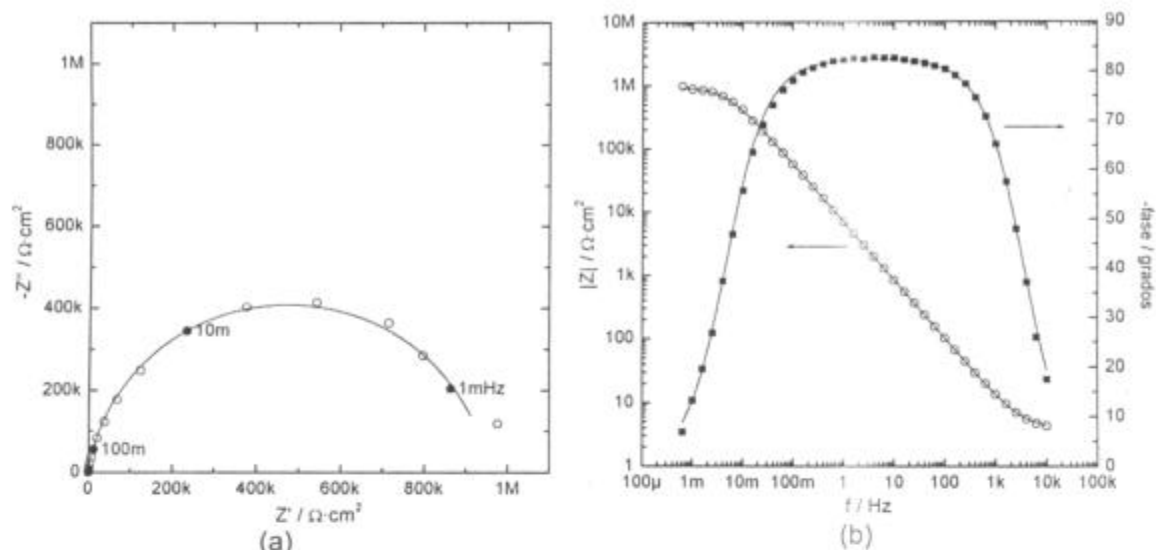


Figura 22: Ajuste típico con un circuito de una constante de tiempo. Diagramas de Nyquist (a) y Bode (b) correspondientes a una probeta MA en NaCl 0,5M + NaF 0,5M, pH 9 y 90°C. $E_{CORR} = -0,251 V_{ECS}$. Inmersión: 24 horas. (○) (■) datos experimentales – (—) ajuste.

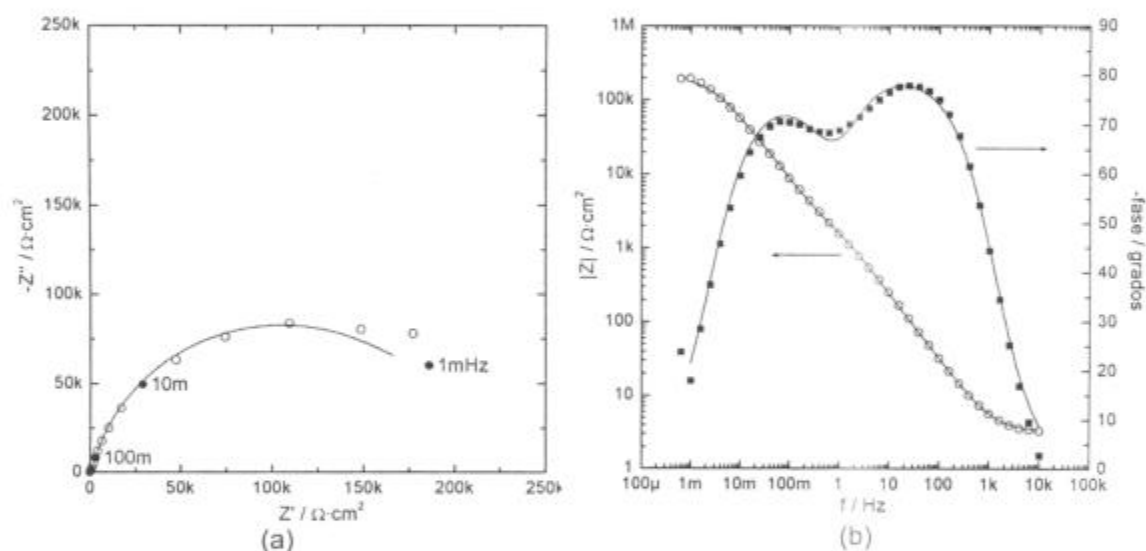


Figura 23: Ajuste típico con un circuito de dos constantes de tiempo. Diagramas de Nyquist (a) y Bode (b) correspondientes a una probeta TCP en NaCl 1M, pH 2 y 90°C. $E_{CORR} = -0,160 V_{ECS}$. Inmersión: 2 horas. (○) (■) datos experimentales – (—) ajuste.

La aparición de la segunda constante de tiempo de alta frecuencia estuvo asociada con bajos valores de pH, bajos potenciales de corrosión y cortos tiempos de inmersión. Se detectó en mediciones al potencial de corrosión, a pH 2, en NaCl 1M, para los tres tipos de probetas (MA, TCP y LRO), a potenciales menores que $-0,030 V_{ECS}$, y para tiempos de inmersión menores a 6 horas. También se detectó a pH 6 y 9 en NaCl 1M, para probetas MA, en mediciones al potencial de corrosión con desaireado de la solución por medio de N_2 . A pH 6, la segunda constante de tiempo apareció a potenciales menores que $-0,370 V_{ECS}$; a pH 9, se presentó a potenciales menores que $-0,593 V_{ECS}$. En solución de NaF_{SAT} , pH 7,3, apareció una segunda constante de tiempo para potenciales menores que $-0,513 V_{ECS}$ y tiempos de inmersión menores a 5 horas. En la Figura 24 se observan los potenciales a los cuales se detectó la segunda constante de tiempo de alta frecuencia en función del pH. La línea de trazos oblicua se obtuvo mediante una regresión lineal

considerando los mayores valores de potencial para cada pH. La misma tiene una pendiente de $-0,083$ V/unidad de pH y separa las regiones en las que se hallan una y dos constantes de tiempo respectivamente. Además, se indican los potenciales reversibles de las reacciones catódicas que se producen en agua a 90°C . La pendiente de estas líneas es de $-0,072$ V/unidad de pH.

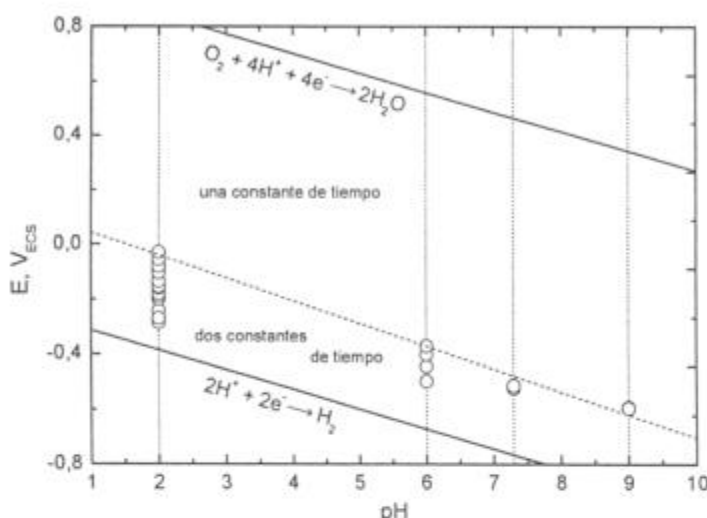


Figura 24: Potenciales a los cuales se detectó la constante de tiempo de alta frecuencia en función del pH. Mediciones realizadas en probetas MA, TCP y LRO en NaCl 1M y NaF_{SAT} a 90°C .

Los diagramas de impedancia se modificaron conforme lo hizo el potencial de corrosión a través del tiempo. Esto se puso de manifiesto en los parámetros de los modelos matemáticos utilizados en el ajuste (resistencias y capacidades). Por lo general, se presentó un aumento de la resistencia de baja frecuencia (R_{BF}) al aumentar el potencial de corrosión (Fig. 25-27 y Apéndice B.2.2). Esto fue acompañado de una disminución del valor de la capacidad de baja frecuencia (Fig. 25-27 y Apéndice B.2.2). Las capacidades de baja frecuencia (C_{BF}) obtenidas de experiencias realizadas a bajos potenciales son demasiado grandes (Fig. 25 y 27) para poder atribuirse a la doble capa eléctrica [90-92]. En cambio, los valores de C_{BF} correspondientes a las mediciones a 24 horas de inmersión presentaron una media aritmética de $32,8 \mu\text{F}/\text{cm}^2$, con una desviación estándar de $8,7 \mu\text{F}/\text{cm}^2$. Estos últimos valores concuerdan con los de la doble capa eléctrica a temperatura ambiente [90-92].

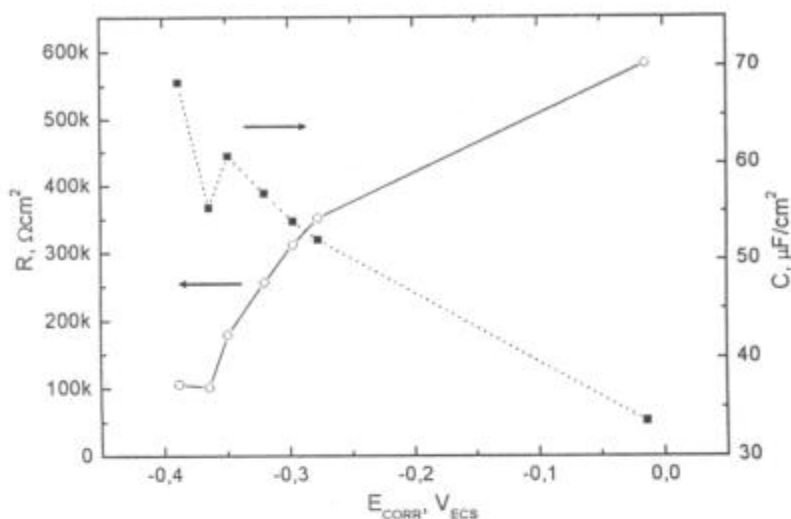


Figura 25: Resistencias y capacidades de baja frecuencia en función del potencial de corrosión para una probeta TCP en NaF_{SAT} , pH 6, 90°C .

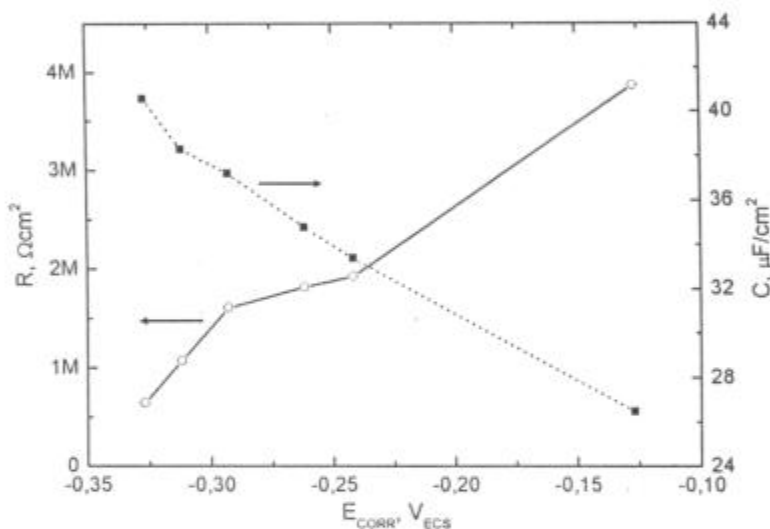


Figura 26: Resistencias y capacidades de baja frecuencia en función del potencial de corrosión para una probeta LRO en NaCl 0,5M + NaF 0,5M, pH 9, 90°C .

La forma en la que aumenta la resistencia de baja frecuencia (R_{BF} ó R_P) con el tiempo de inmersión fue diferente en cada caso. En algunas ocasiones el mayor aumento se produjo durante las primeras horas (Fig. 19, Cap. 3.1.1), mientras que en otros la variación en el tiempo fue casi constante (Fig. 20, Cap. 3.1.1).

En algunos casos, a medida que aumentó el potencial de corrosión, el sistema pasó de exhibir dos constantes de tiempo a presentar un comportamiento capacitivo simple (Fig. 27). En la Figura 27 se representan las resistencias y capacidades de alta y baja frecuencia en función del potencial de corrosión para una probeta MA en NaCl 1M, pH 2, 90°C . Las resistencias de alta frecuencia tuvieron valores de 0,8%, 3% y 14% con respecto a las de baja frecuencia, conforme aumentó el potencial. Cuando el potencial de corrosión superó $-0,050 V_{ECS}$ aproximadamente, el comportamiento del sistema cambió de presentar dos constantes de tiempo a sólo una. Al descenso abrupto de la capacidad de baja frecuencia, le sucedió un aumento considerable en la resistencia de polarización (Fig. 27).

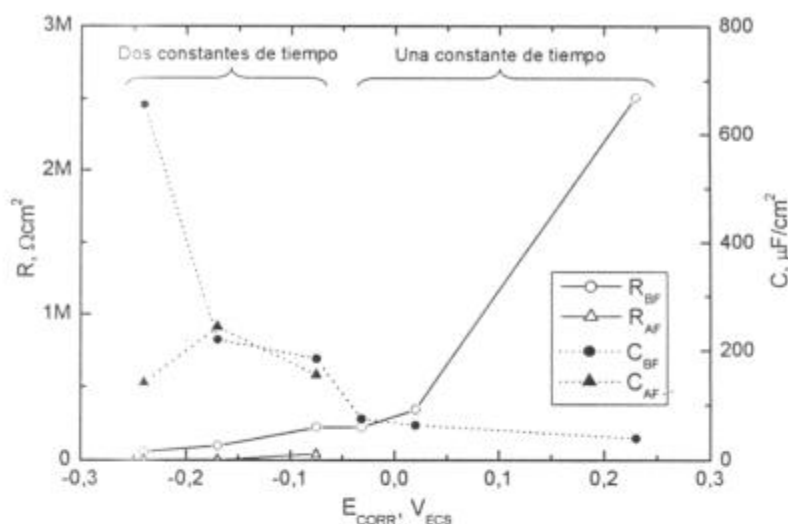


Figura 27: Resistencias y capacidades de alta y baja frecuencia en función del potencial de corrosión para una probeta MA en NaCl 1M, pH 2, 90°C.

La dispersión estadística que presentaron las velocidades de corrosión (v_{CORR}) a las 24 horas de inmersión se analizó para probetas MA y TCP en NaCl 1M, pH 6, 90°C. Los valores de v_{CORR} obtenidos utilizando la Ecuación 9 (Cap. 2.1.2), junto con su media aritmética y su desviación estándar, se presentan en la Tabla 13.

Probeta	v_{CORR1} , $\mu\text{m/año}$	v_{CORR2} , $\mu\text{m/año}$	v_{CORR3} , $\mu\text{m/año}$	$\langle v_{CORR} \rangle$, $\mu\text{m/año}$	$\sigma_{v_{CORR}}$, $\mu\text{m/año}$
MA	0,13	0,17	0,20	0,17	0,04
TCP	0,09	0,04	0,06	0,06	0,03

Tabla 13: Velocidades de corrosión a 24 horas de inmersión, velocidad media y desviación estándar, correspondientes a experiencias realizadas en probetas MA y TCP en NaCl 1M, pH 6, 90°C.

En las Figuras 28-30 se representa la velocidad de corrosión (v_{CORR}) a las 24 horas de inmersión en función del pH para las tres condiciones metalúrgicas estudiadas. En NaCl 1M, las probetas LRO y TCP presentaron velocidades de corrosión más bajas o comparables a las de probetas MA (Fig. 28). No hubo una tendencia clara de v_{CORR} con el pH. Resultó notorio el aumento de v_{CORR} con el pH para probetas MA (Fig. 28). En cambio, en la solución NaCl 0,5M + NaF 0,5M, v_{CORR} disminuyó con el pH para los tres tipos de probetas (Fig. 29). Las probetas MA presentaron valores de v_{CORR} mayores a los de las probetas TCP y LRO. En la solución NaF_{SAT} volvió a manifestarse la misma tendencia decreciente de v_{CORR} con el pH (Fig. 30).

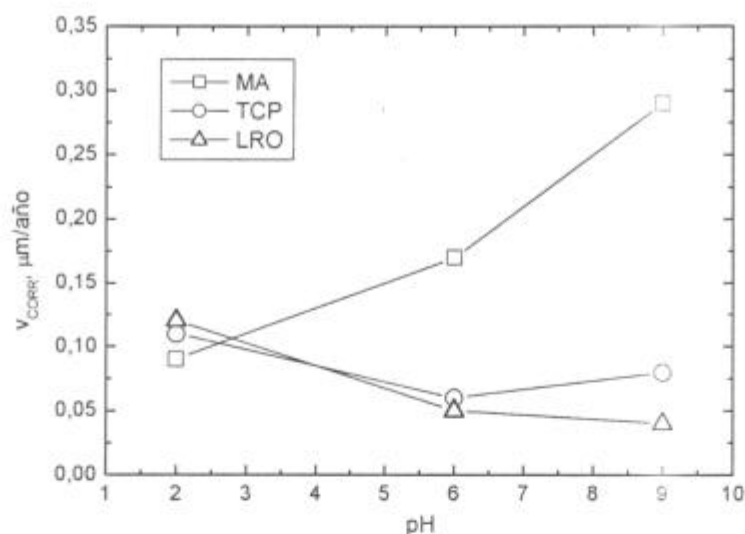


Figura 28: Velocidad de corrosión a las 24 horas de inmersión en función del pH para probetas MA, TCP y LRO en NaCl 1M, 90°C.

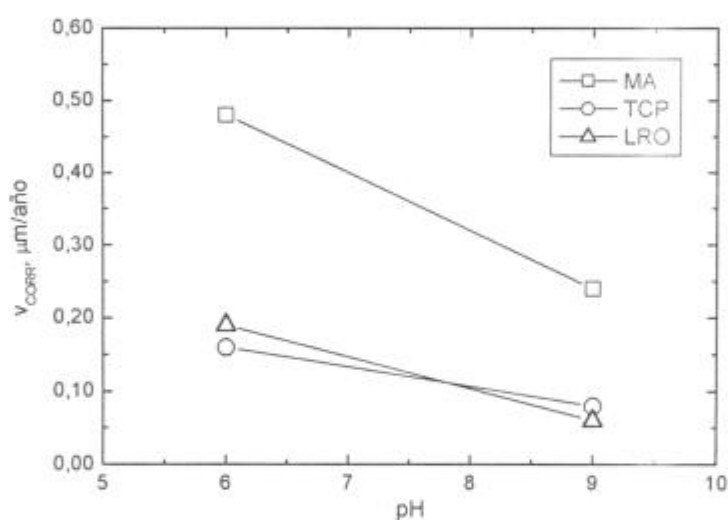


Figura 29: Velocidad de corrosión a las 24 horas de inmersión en función del pH para probetas MA, TCP y LRO en NaCl 0,5M + NaF 0,5M, 90°C.

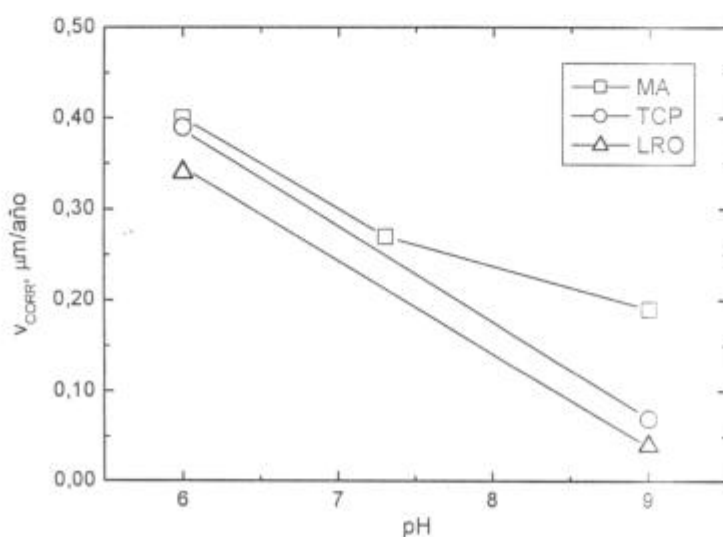


Figura 30: Velocidad de corrosión a las 24 horas de inmersión en función del pH para probetas MA, TCP y LRO en NaF_{SAT}, 90°C.

En las Figuras 31 y 32 se representa la velocidad de corrosión a las 24 horas de inmersión en función de la concentración de cloruros y fluoruros de la solución para pH 6 y 9, respectivamente. Para pH 6, a medida que aumentó el contenido de fluoruros, también lo hizo la velocidad de corrosión (Fig. 31). Para pH 9, la concentración de halógenos no influyó sensiblemente el valor de v_{CORR} (Fig. 32).

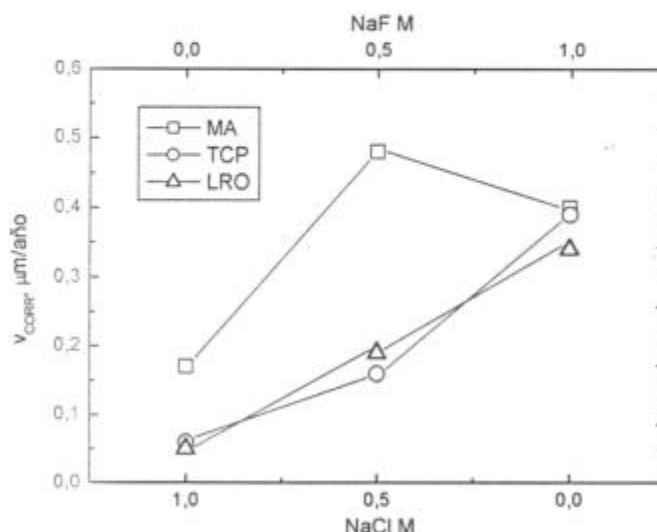


Figura 31: Velocidad de corrosión a las 24 horas de inmersión en función de la concentración de cloruros y fluoruros para probetas MA, TCP y LRO, pH 6 y 90°C.

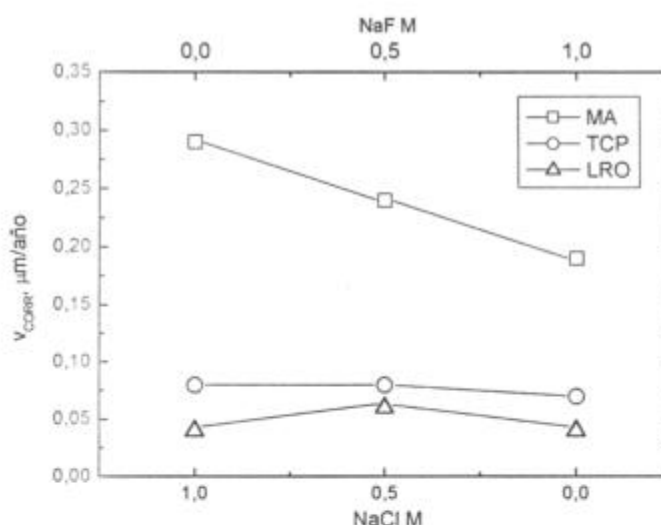


Figura 32: Velocidad de corrosión a las 24 horas de inmersión en función de la concentración de cloruros y fluoruros para probetas MA, TCP y LRO, pH 9 y 90°C.

Considerando la totalidad de las mediciones realizadas a 24 horas de inmersión, las velocidades de corrosión observadas estuvieron en el rango de $0,04 \mu\text{m/año}$ a $0,48 \mu\text{m/año}$, con una media aritmética de $0,16 \mu\text{m/año}$. En general, las probetas MA presentaron velocidades de corrosión más elevadas que las probetas TCP y LRO, que exhibieron velocidades de corrosión similares entre sí.

Se llevaron a cabo mediciones de EIS para $E = 0,100 V_{ECS}$ (zona de pasividad) luego de que las probetas permanecieran por 24 horas al potencial

de corrosión. Antes de cada experiencia se realizó una polarización previa de 15 minutos a $E = 0,100 V_{ECS}$. Los valores de R_p que se obtuvieron de las mismas se hallan en la Tabla 14. El potencial de corrosión de cada probeta a las 24 horas de inmersión fue mayor que $0,100 V_{ECS}$ para pH 2, y fue menor que $0,100 V_{ECS}$ para pH 6, 7,3 y 9.

Para evaluar la variación con el tiempo de polarización del diagrama de impedancia a un potencial constante, se realizaron mediciones de EIS a $E = 0,100 V_{ECS}$, a diferentes tiempos de polarización en probetas MA, en NaCl 1M, pH 6. Un circuito equivalente con una constante de tiempo se utilizó para ajustar a los datos experimentales, en todos los casos. En la Figura 33 se representan los parámetros de ajuste (R_p y C_{BF}) en función del tiempo de polarización. La capacidad de baja frecuencia se estabilizó en un valor cercano a $34 \mu F/cm^2$, a partir de las 3 horas de polarización. Este valor concuerda con el de la doble capa eléctrica [90-92]. En cambio, la resistencia de polarización presentó un incremento continuo en el tiempo, estabilizándose en $10 M\Omega \cdot cm^2$, a partir de las 24 horas de polarización. Pasadas las 26 horas de polarización, la probeta se dejó libre a su potencial de corrosión. Cuatro horas más tarde, la resistencia de polarización al potencial de corrosión fue de $2 M\Omega \cdot cm^2$. Los resultados precedentes indican que las resistencias de polarización que aparecen en la Tabla 14 (medidas a $E = 0,100 V_{ECS}$) pueden ser sensiblemente menores que las correspondientes al estado estacionario, y por lo tanto estos valores no pueden ser utilizados para realizar comparaciones de R_p entre los diferentes medios, valores de pH y microestructuras.

Solución	Probeta	pH	$R_p, k\Omega \cdot cm^2$
NaCl 1M	MA	2	2080
		6	910
		9	910
	TCP	2	2080
		6	1520
		9	1900
	LRO	2	2850
		6	2280
		9	1900
NaF _{SAT}	MA	6	420
		7,3	950
		9	1270
	TCP	6	620
		9	1270
	LRO	6	230
NaCl 0,5M + NaF 0,5M	MA	6	240
		9	340
	TCP	6	540
		9	880
	LRO	6	410
		9	910

Tabla 14: Resistencias de polarización obtenidas para probetas MA, TCP y LRO en diferentes soluciones y valores de pH a un potencial de $0,100 V_{ECS}$. Mediciones realizadas luego de 15 minutos de aplicado el potencial.

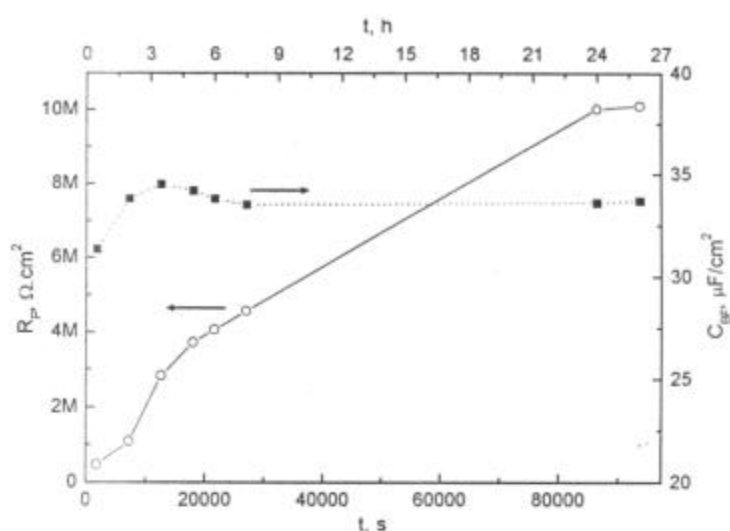


Figura 33: Resistencia de polarización y capacidad de baja frecuencia en función del tiempo de polarización a $E = 0,100 V_{ECS}$ para una probeta MA en NaCl 1M, pH 6, 90°C.

En las Figuras 34- 36 se presenta la evolución de los diagramas de Nyquist a tiempos de polarización de 3,5 horas, 7,5 horas y 26 horas. En la Figura 37 se presenta el diagrama correspondiente a la medición realizada al potencial de corrosión, cuatro horas después de finalizada la polarización. El diagrama de Nyquist a 26 horas de polarización (Fig. 36) muestra que la parte imaginaria ($-Z''$) crece a bajas frecuencias. Esto podría indicar que, a medida que el sistema se acerca al estado estacionario, el movimiento de defectos dentro del film pasivo es el proceso controlante de la velocidad de corrosión [43-46]. Al quitar el potencial aplicado, la resistencia de polarización bajó y el diagrama de Nyquist presentó una semicircunferencia típica de los procesos controlados por transferencia de carga (Fig. 37) con la dispersión lógica de las medidas a bajas frecuencias [85].

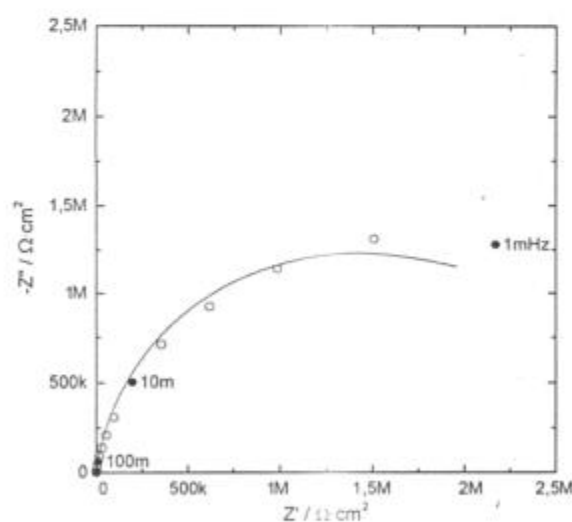


Figura 34: Diagrama de Nyquist de una probeta MA en NaCl 1M, pH 6, 90°C, $E = 0,100 V_{ECS}$, 3,5 horas de polarización.

(○) datos experimentales – (—) ajuste

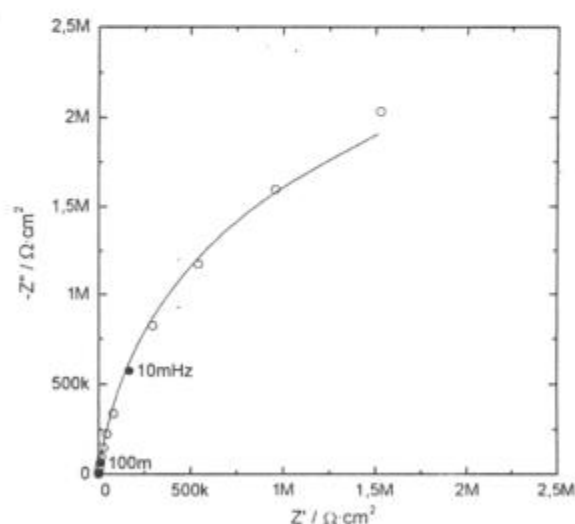


Figura 35: Diagrama de Nyquist de una probeta MA en NaCl 1M, pH 6, 90°C, $E = 0,100 V_{ECS}$, 7,5 horas de polarización.

(○) datos experimentales – (—) ajuste

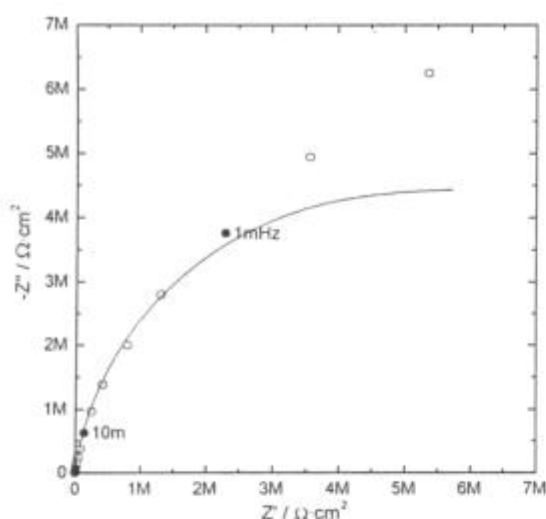


Figura 36: Diagrama de Nyquist de una probeta MA en NaCl 1M, pH 6, 90°C, $E = 0,100 V_{ECS}$, 26 horas de polarización. (○) datos experimentales – (—) ajuste

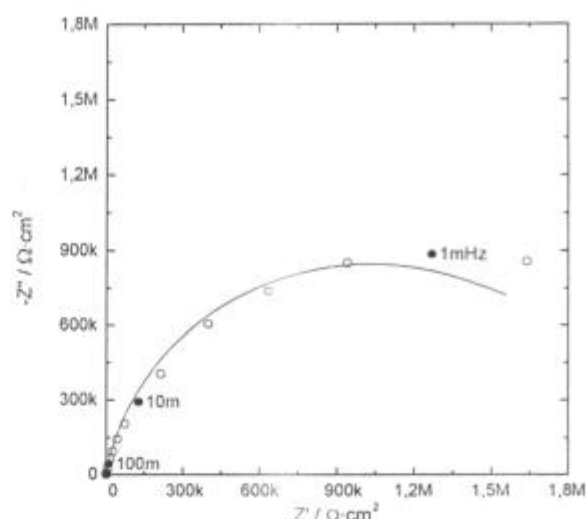


Figura 37: Diagrama de Nyquist de una probeta MA en NaCl 1M, pH 6, 90°C, $E_{CORR} = -0,280 V_{ECS}$, 4 horas luego de finalizada la polarización. (○) datos experimentales – (—) ajuste

3.1.3 Polarización potenciodinámica

Se realizaron mediciones con el objeto de evaluar el efecto de las diferentes variables sobre el comportamiento de la aleación en la pasividad, la transpasividad y frente a la corrosión localizada. La totalidad de las curvas de polarización realizadas y los parámetros extraídos de las mismas (E_{20} y E_{R1}) se pueden consultar en los Apéndices A.3 (25°C) y B.3 (90°C).

En la Figura 38 se presentan dos curvas de polarización correspondientes a probetas MA en NaCl 1M, pH 6 a 25°C y 90°C. El potencial E_{20} , asociado con el inicio de la transpasividad, disminuyó de 0,763 V_{ECS} a 0,404 V_{ECS} al aumentar la temperatura de 25°C a 90°C. La densidad de corriente de pasividad tuvo un aumento moderado con la temperatura. En ningún caso se observó corrosión en rendijas a 25°C.

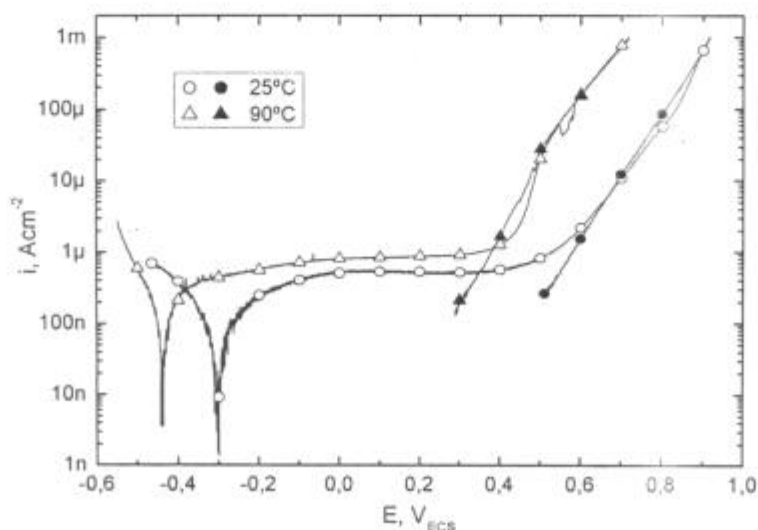


Figura 38: Curvas de polarización potenciodinámica de probetas MA, en NaCl 1M, pH 6. Desplazamiento de O_2 por burbujeo de N_2 . (○)(△) barrido directo – (●)(▲) barrido inverso.

Al finalizar las curvas de polarización se observó, en todos los casos, la formación de un óxido transpasivo con colores de interferencia.

En las Figuras 39 y 40 se muestran curvas de polarización de probetas LRO en distintos electrolitos a pH 6 y 9, respectivamente. Las curvas correspondientes a medios que contienen fluoruros presentaron un pico de transpasividad definido. Las densidades de corriente de pasividad para pH 9 son similares en los distintos electrolitos. Para pH 6, los ensayos en medios conteniendo fluoruros presentaron mayores densidades de corriente anódica, tanto en la pasividad como en la transpasividad, y un pico de transición activa/pasiva definido. La probeta correspondiente al ensayo realizado en la solución NaCl 0,5M + NaF 0,5M, pH 6 sufrió corrosión en rendijas. En esta experiencia, el descenso de la densidad de corriente en el barrido inverso de potenciales fue más lento y presentó irregularidades para densidades de corriente menores a $1 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ (Fig. 39).

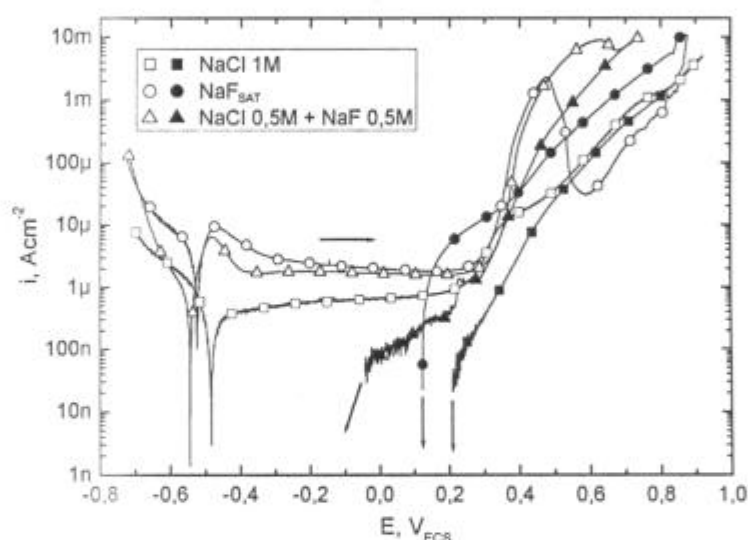


Figura 39: Curvas de polarización potenciodinámica de probetas LRO a pH 6, 90°C. Desplazamiento de O_2 por burbujeo de N_2 . (□)(○)(△) barrido directo – (■)(●)(▲) barrido inverso.

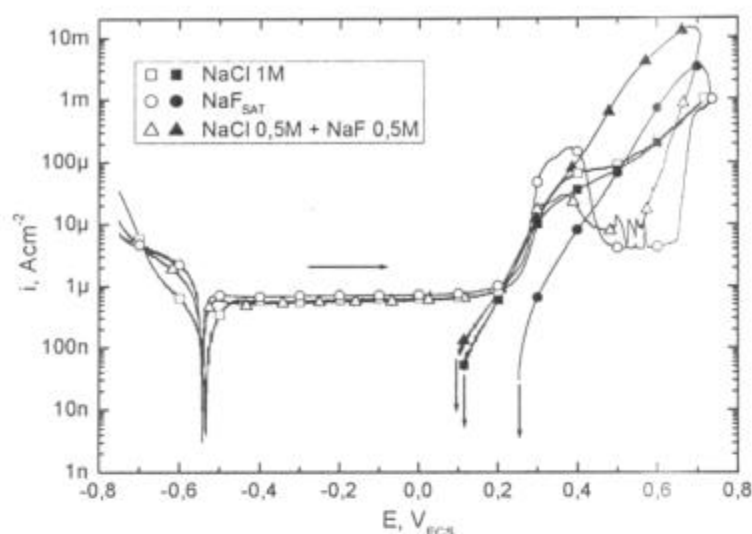


Figura 40: Curvas de polarización potenciodinámica de probetas LRO a pH 9, 90°C. Desplazamiento de O_2 por burbujeo de N_2 . ($\square$)($\circ$)($\triangle$) barrido directo – ($\blacksquare$)($\bullet$)($\blacktriangle$) barrido inverso.

Al finalizar las experiencias en las soluciones de NaF_{SAT} y $NaCl$ 0,5M + NaF 0,5M se detectó la presencia de un precipitado gelatinoso sobre la probeta y en la celda. Además, las soluciones presentaron una coloración amarilla. Este fenómeno se estudió detalladamente en NaF_{SAT} , pH 9. En la Figura 41 se muestran dos curvas de polarización en este medio para probetas MA. La curva A se realizó invirtiendo el sentido del barrido al superar el pico de transpasividad. La curva B se realizó normalmente, invirtiendo el barrido al llegar a 1 mA/cm^2 . La presencia del precipitado se detectó sólo en la experiencia correspondiente a la curva B, indicando que el fenómeno está asociado al ascenso en la densidad de corriente que se produce al superar el pico de transpasividad. Algunos precipitados y soluciones fueron analizados químicamente. Los resultados de estos análisis se abordarán en una sección posterior (Cap. 3.2.2).

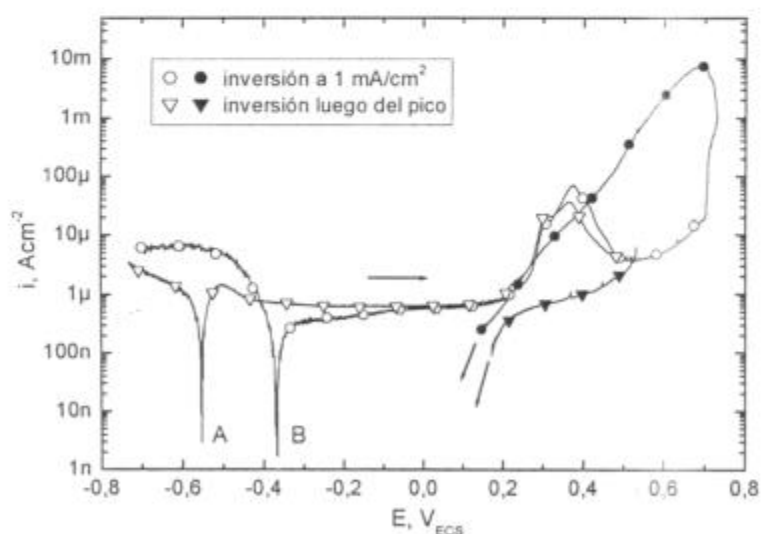


Figura 41: Curvas de polarización potenciodinámica de probetas MA en NaF_{SAT} , pH 9, 90°C. Desplazamiento de O_2 por burbujeo de N_2 . Curva A: inversión del barrido al superar el pico de transpasividad ($0,531 \text{ V}_{ECS}$) – Curva B: inversión del barrido a una corriente de 1 mA/cm^2 ($0,730 \text{ V}_{ECS}$). ($\circ$)(∇) barrido directo – ($\bullet$)($\blacktriangledown$) barrido inverso.

La Figura 42 muestra el efecto del pH sobre las curvas de polarización en NaCl 1M. La densidad de corriente de pasividad no presentó una variación significativa entre pH 6 y 9 pero fue sensiblemente mayor para pH 2. El inicio de la transpasividad (E_{20}) se presentó a potenciales mayores al disminuir el pH. La probeta correspondiente al ensayo a pH 9 sufrió corrosión en rendijas. Además del bajo potencial de repasivación, se observó una señal ruidosa en el barrido inverso de potenciales en dicha experiencia.

Las Figuras 43 y 44 presentan curvas de polarización de probetas TCP y MA, respectivamente, en NaF_{SAT} a distintos valores de pH. Para mayor claridad, se omitieron los barridos inversos de potenciales de las curvas en la Figura 44. La influencia del pH sobre las densidades de corriente de pasividad y transpasividad resultó importante en este medio. Las mismas aumentaron para pH decrecientes, especialmente al pasar de pH 7,3 a pH 6. Al disminuir el pH, el pico de transpasividad se desplazó a mayores potenciales y en ocasiones se presentó un pico de transición activa/pasiva. La histéresis en el barrido inverso de potenciales no estuvo asociada a la corrosión localizada en este medio.

La Figura 45 presenta curvas de polarización de probetas MA en NaCl 0,5M + NaF 0,5M. Se observó un aumento de las corrientes de pasividad y transpasividad al disminuir el pH de 9 a 6. Para valores de pH decrecientes, el pico de transpasividad se desplazó a mayores potenciales. Un pico de transición activa/pasiva se detectó a pH 6. En este caso, ambas probetas sufrieron corrosión localizada, lo que se evidenció en los bajos potenciales de repasivación.

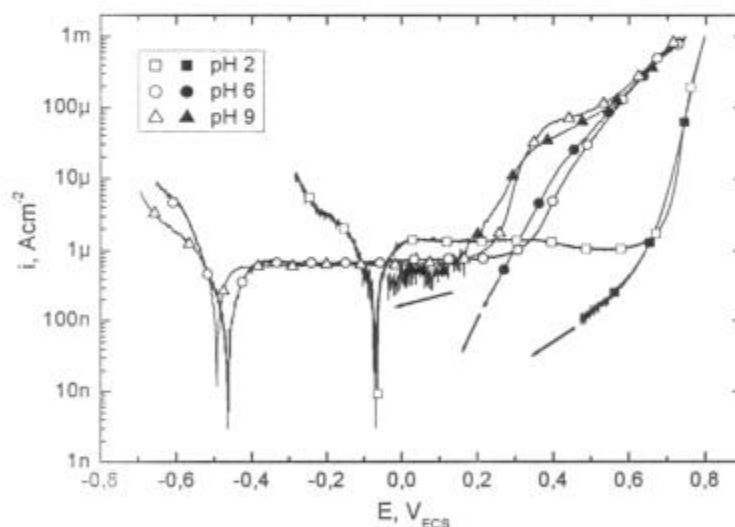


Figura 42: Curvas de polarización potenciodinámica de probetas TCP en NaCl 1M, 90°C. Desplazamiento de O_2 por burbujeo de N_2 . ($\square$)($\circ$)($\triangle$) barrido directo – ($\blacksquare$)($\bullet$)($\blacktriangle$) barrido inverso.

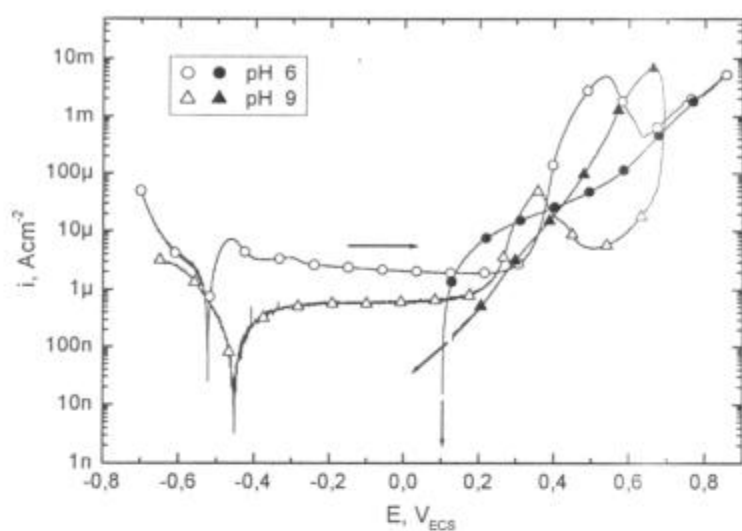


Figura 43: Curvas de polarización potenciodinámica de probetas TCP en NaF_{SAT} , 90°C . Desplazamiento de O_2 por burbujeo de N_2 . (○)(Δ) barrido directo – (●)(▲) barrido inverso.

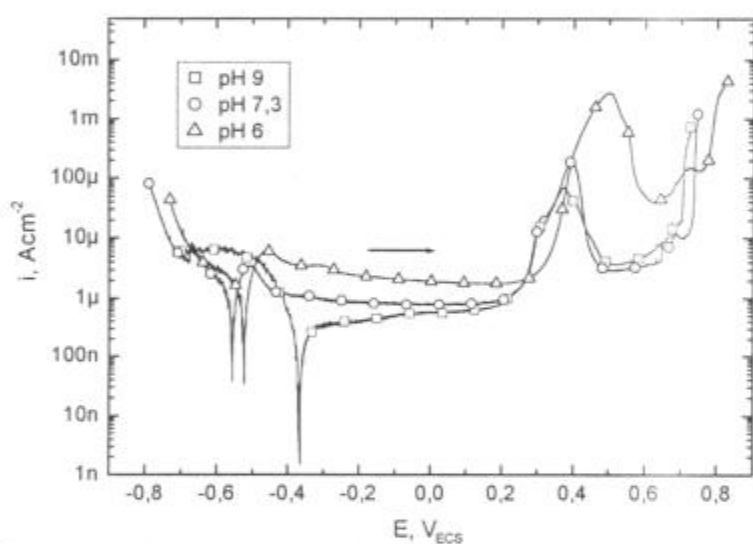


Figura 44: Curvas de polarización potenciodinámica de probetas MA en NaF_{SAT} , 90°C . Desplazamiento de O_2 por burbujeo de N_2 . Sólo barrido directo.

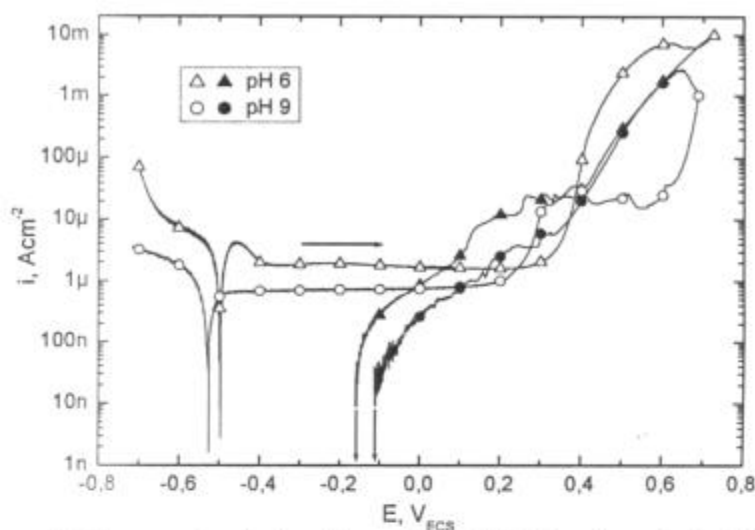


Figura 45: Curvas de polarización potenciodinámica de probetas MA en NaCl 0,5M + NaF 0,5M, 90°C. Desplazamiento de O_2 por burbujeo de N_2 . (○)(△) barrido directo – (●)(▲) barrido inverso.

En las Figuras 46 y 47 se muestran curvas de polarización correspondientes a probetas MA, TCP y LRO, en NaF_{SAT} pH 6 y NaCl 0,5M + NaF 0,5M pH 9, respectivamente. No se hallaron diferencias significativas entre los distintos tipos de probetas en cuanto a su comportamiento en la pasividad y transpasividad. La probeta MA sufrió corrosión en rendijas en la solución de cloruros con fluoruros. Su potencial de repasivación (E_{R1}) resultó menor que los correspondientes a las probetas TCP y LRO. La ocurrencia de este fenómeno no puede atribuirse a una mayor susceptibilidad a la corrosión localizada de la microestructura MA, dado que la corrosión en rendijas se presentó estadísticamente para las tres microestructuras sólo en los medios que contienen cloruros, a 90°C.

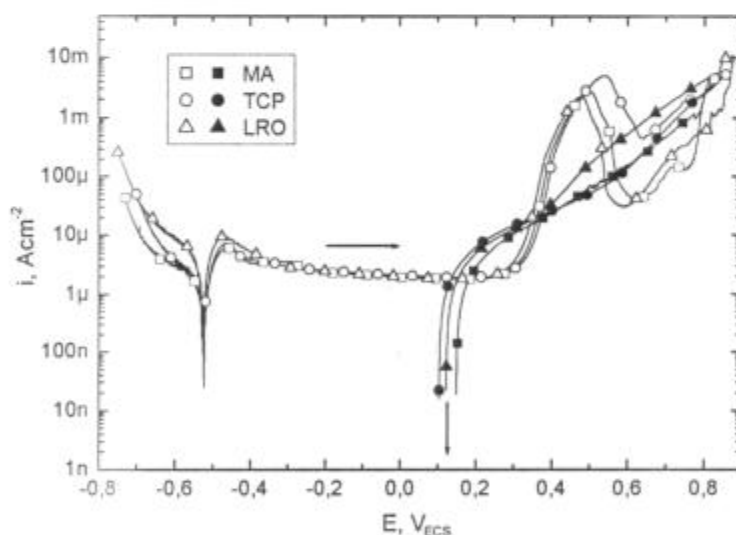


Figura 46: Curvas de polarización potenciodinámica de probetas MA, TCP y LRO en NaF_{SAT} , pH 6, 90°C. Desplazamiento de O_2 por burbujeo de N_2 . (□)(○)(△) barrido directo – (■)(●)(▲) barrido inverso.

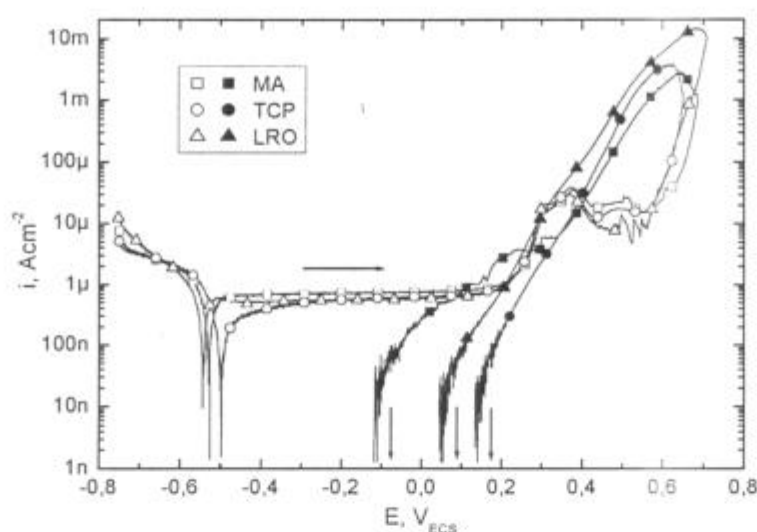


Figura 47: Curvas de polarización potenciodinámica de probetas MA, TCP y LRO en NaCl 0,5M + NaF 0,5M, pH 9, 90°C. Desplazamiento de O_2 por burbujeo de N_2 . (□)(○)(△) barrido directo – (■)(●)(▲) barrido inverso.

Se realizaron experiencias con diferente limitación de corriente (1, 5 y 10 mA/cm²) en los medios conteniendo fluoruros. Esto fue necesario para superar el pico de transpasividad, que para pH 6, presentó corrientes elevadas (mayores que 1 mA/cm²). También se realizaron curvas de polarización con distinta limitación de corriente en NaCl 1M para evaluar si existen cambios en la respuesta del sistema. En las Figuras 48 y 49 se presentan curvas correspondientes a probetas MA en NaCl 1M, para pH 9 y 2, respectivamente. Para pH 9, la probeta correspondiente a la experiencia con inversión de barrido a 1 mA/cm² sufrió corrosión en rendijas y presentó un menor valor de E_{R1} ; mientras que en la experiencia con inversión del barrido a 5 mA/cm² la probeta permaneció pasiva. Para alcanzar mayores densidades de corriente la polarización debió llegar a mayores potenciales (Fig. 48). Sin embargo, sólo la probeta que fue sometida a menores potenciales sufrió corrosión localizada. Los aspectos de las probetas al finalizar las experiencias también fueron diferentes. En un caso ($i_{LIMITE} = 1$ mA/cm²) la probeta mostró el típico óxido transpasivo con colores de interferencia; mientras que en el otro ($i_{LIMITE} = 5$ mA/cm²) el óxido transpasivo estuvo cubierto por otro óxido pulverulento, color marrón, poco adherente, que además precipitó en la celda. Para pH 2, no se detectaron cambios significativos en los barridos inversos de potenciales (Fig. 49). Los aspectos de las probetas al finalizar la polarización fueron similares, presentando el óxido transpasivo previamente descrito.

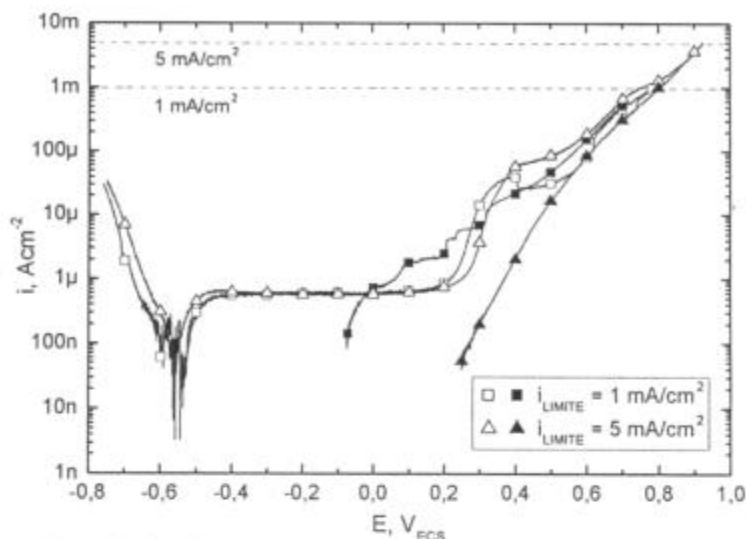


Figura 48: Curvas de polarización potenciodinámica de probetas MA en NaCl 1M, pH 9, 90°C. Desplazamiento de O_2 por burbujeo de N_2 . ($\square$)($\triangle$) barrido directo – ($\blacksquare$)($\blacktriangle$) barrido inverso.

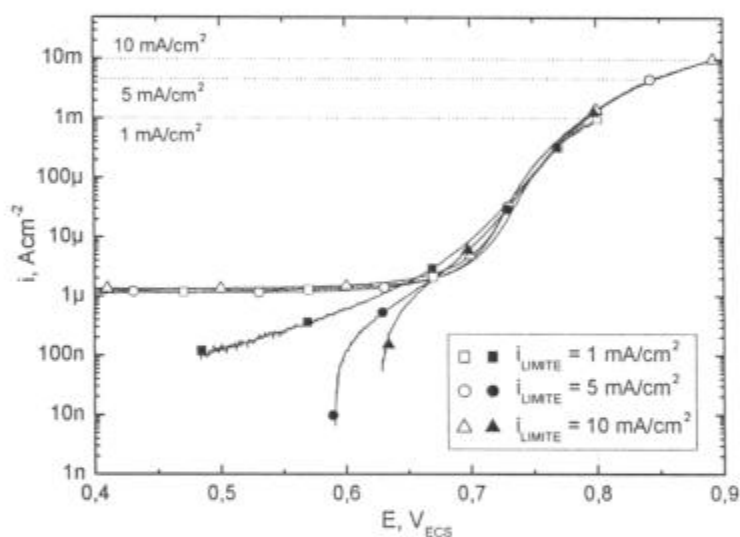


Figura 49: Curvas de polarización potenciodinámica de probetas MA en NaCl 1M, pH 2, 90°C. Desplazamiento de O_2 por burbujeo de N_2 . Se muestra solo el rango de potenciales más anódicos. ($\square$)($\circ$)($\triangle$) barrido directo – ($\blacksquare$)($\bullet$)($\blacktriangle$) barrido inverso.

Los potenciales de pico de transición activa/pasiva (detectados sólo en algunos casos) presentaron una funcionalidad decreciente con el pH (Fig. 50). En la Figura 50 se muestra en línea de puntos la correlación obtenida con los datos de EIS que separa las mediciones con una y dos constantes de tiempo. Los potenciales de pico se hallaron generalmente en la zona de dos constantes de tiempo, lo que podría indicar que estos dos eventos están vinculados al mismo proceso electroquímico.

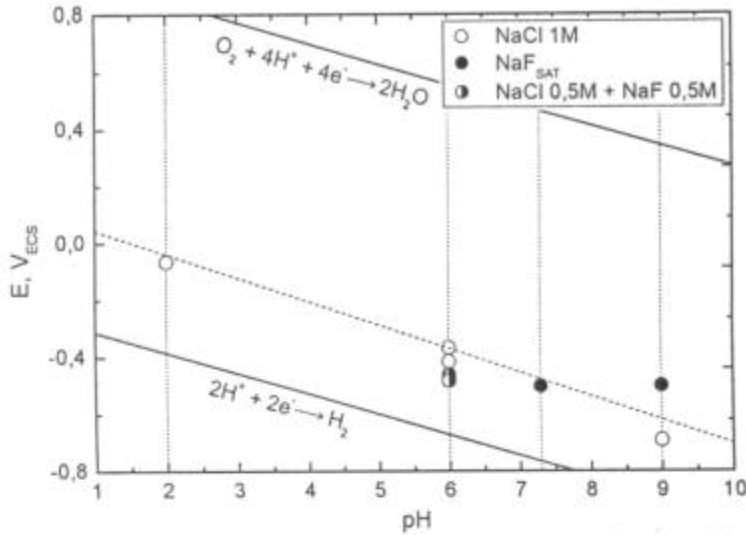


Figura 50: Potenciales de los picos de transición activa/pasiva en función del pH para probetas MA, TCP y LRO en NaCl 1M, NaF_{SAT} y NaCl 0,5M + NaF 0,5M, 90°C.

La densidad de corriente de pasividad (i_{PAS}), obtenida como el valor medio de la densidad de corriente en la zona de pasividad de las curvas de polarización, se representa en función del pH en la Figura 51. Este parámetro disminuyó con el pH en todos los medios estudiados (Fig. 51). Los valores de i_{PAS} obtenidos estuvieron en el rango de 0,5 $\mu A/cm^2$ a 2,5 $\mu A/cm^2$. El efecto del pH sobre esta variable fue más notorio en lo medios conteniendo fluoruros.

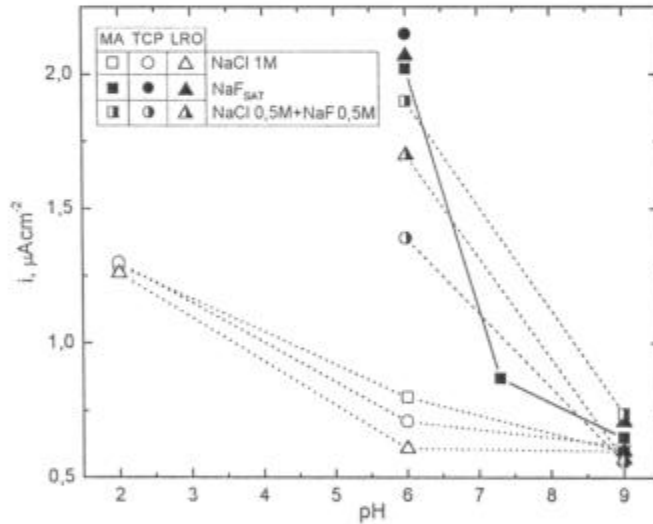


Figura 51: Densidad de corriente de pasividad en función del pH para probetas MA, TCP y LRO en NaCl 1M, NaF_{SAT} y NaCl 0,5M + NaF 0,5M, 90°C.

La corrosión localizada se presentó en forma de corrosión en rendijas. En ningún caso se detectó picado. Sólo se produjo corrosión en rendijas en algunas de las mediciones realizadas a 90°C, en los medios en que estuvo presente el ion cloruro (NaCl 1M y NaF 0,5M + NaCl 0,5M). No se observaron diferencias en el comportamiento de las diferentes microestructuras (MA, TCP y LRO) frente a este fenómeno. El potencial E_{R1} sólo se asoció con la repasivación en aquellos casos en los que efectivamente se produjo corrosión localizada en la probeta. En la Figura 52 se observan los potenciales de repasivación de probetas que sufrieron corrosión en rendijas y los potenciales

de corrosión a las 24 horas de inmersión en distintos medios, en función del pH. La diferencia entre ambos potenciales es de al menos unos cientos de milivoltios. Los valores de E_{R1} presentaron una gran dispersión y las mediciones no resultaron reproducibles. Repitiendo las mismas condiciones experimentales, el ataque localizado no se presentó en todos los casos.

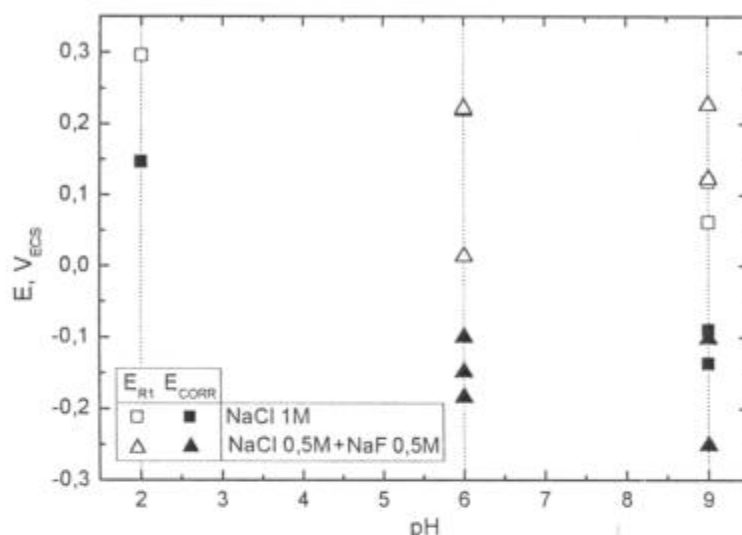


Figura 52: Potenciales de repasivación (E_{R1}) de probetas que sufrieron corrosión en rendijas y potenciales de corrosión a las 24 horas (E_{CORR}) en función del pH para probetas MA, TCP y LRO en NaCl 1M y NaCl 0,5M + NaF 0,5M, 90°C.

El potencial de ruptura de la pasividad (E_{20}) estuvo asociado con el inicio de la transpasividad. Presentó valores decrecientes al aumentar el pH y resultó menor en los medios que contienen fluoruros (Fig. 53). E_{20} tuvo una gran dispersión en NaCl 1M, para pH 6 y 9. Por su definición, no es un buen indicador del comienzo de la transpasividad en este medio. Si el potencial de ruptura se definiera para densidades de corriente anódicas menores, la dispersión de este parámetro se reduciría drásticamente. La diferencia $E_{20} - E_{R1}$ no resultó adecuada para cuantificar la susceptibilidad a la corrosión localizada en las condiciones estudiadas porque E_{20} no estuvo asociado con el comienzo de la corrosión en rendijas.

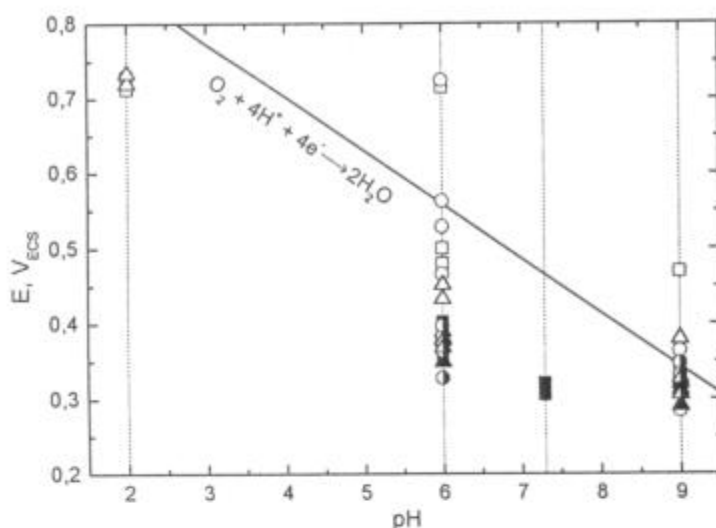


Figura 53: Potencial de ruptura de la pasividad (E_{20}) en función del pH para probetas MA, TCP y LRO en NaCl 1M, NaF_{SAT} y NaCl 0,5M + NaF 0,5M, 90°C.

En los medios conteniendo fluoruros se definió claramente un pico de transpasividad. El potencial correspondiente al máximo de este pico disminuyó al aumentar el pH de la solución (Fig. 54). Para un valor de pH constante, los picos de transpasividad en la solución de NaCl 0,5M + NaF 0,5M se presentaron, en general, a mayores potenciales que en la solución de NaF_{SAT} (Fig. 54).

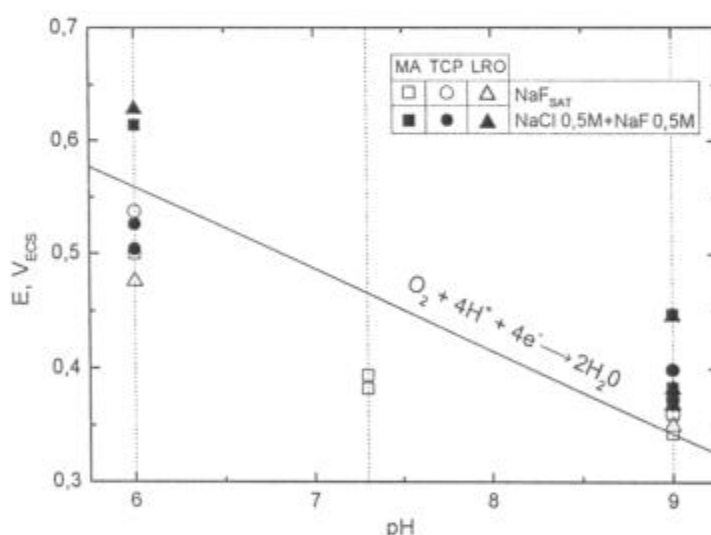


Figura 54: Potenciales de pico de transpasividad en función del pH para probetas MA, TCP y LRO en NaF_{SAT} y NaCl 0,5M + NaF 0,5M, 90°C.

En la solución de NaF_{SAT}, el pico de transpasividad se definió más claramente que en NaCl 0,5M + NaF 0,5M, por presentarse a potenciales menores. Esto permitió deconvolucionarlo en tres componentes utilizando funciones de distribución gaussiana (Fig. 55). Los potenciales de los picos deconvolucionados para pH 6 y 9 se representan en la Figura 56. La dependencia con el potencial de los picos de transpasividad, obtenida por regresión lineal fue de aproximadamente -0,046 V/unidad de pH.

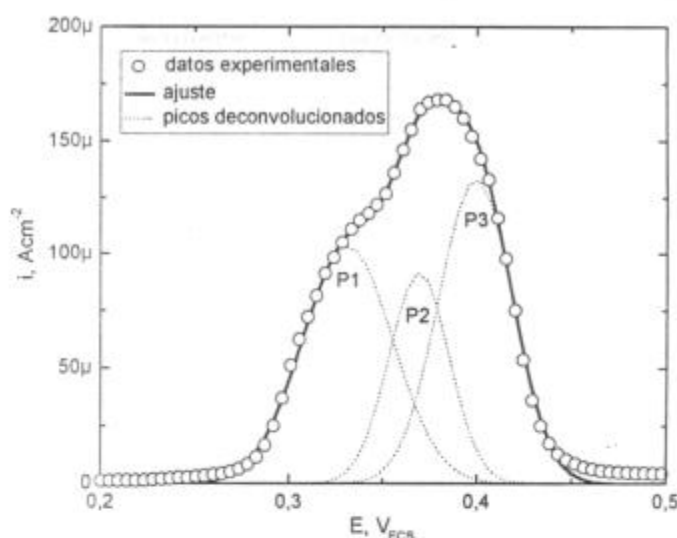


Figura 55: Picos de transpasividad deconvolucionados correspondientes a una probeta LRO en NaF_{SAT} pH 9, 90°C . La deconvolución se realizó utilizando tres funciones de distribución gaussiana.

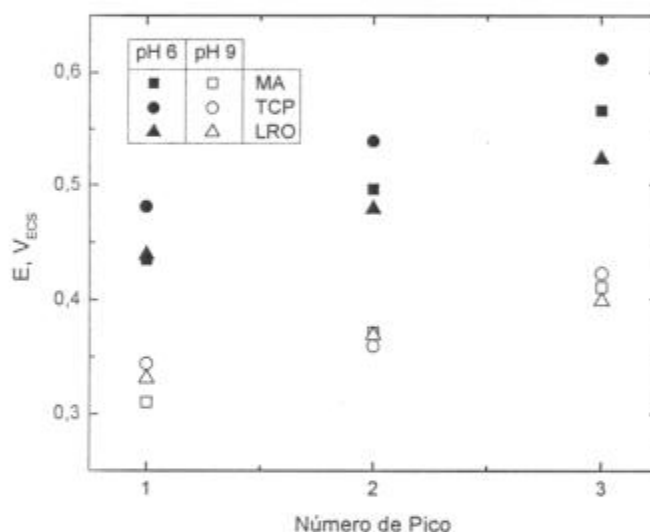


Figura 56: Potenciales de los picos de transpasividad deconvolucionados para probetas MA, TCP y LRO en NaF_{SAT} pH 6 y 9, 90°C .

Al finalizar cada curva de polarización se midió el pH de la solución. Se detectaron variaciones de entre 1 y 2 unidades de pH en soluciones de NaCl 1M con valores iniciales de pH 6 y 9. Para la solución de NaCl 1M pH 2, el valor de este parámetro se mantuvo casi constante. En las demás soluciones (NaF_{SAT} pH 6, 7,3 y 9 y NaCl 0,5M + NaF 0,5M pH 6 y 9) el pH final se modificó hasta en una unidad.

3.1.4 Amperometría

Se realizaron experiencias potencioestáticas en probetas MA en NaCl 1M, pH 6 y 90°C . Se eligieron cuatro valores de potencial: uno en el rango de pasividad ($0,100 \text{ V}_{\text{ECS}}$) y el resto en el rango de transpasividad ($0,400 \text{ V}_{\text{ECS}}$, $0,600 \text{ V}_{\text{ECS}}$ y $0,800 \text{ V}_{\text{ECS}}$). En la Figura 57 se representa la densidad de corriente anódica en función del tiempo. La experiencia realizada a

$E = 0,100 V_{ECS}$ se finalizó a los 110.000 segundos con un valor final de densidad de corriente de $0,05 \mu A/cm^2$ aproximadamente. El logaritmo de la densidad de corriente disminuyó linealmente con el logaritmo del tiempo. Este comportamiento es típico de la formación de una película pasiva. La probeta presentó el característico color metálico al finalizar la polarización. Para los demás potenciales, las densidades de corriente mantuvieron valores elevados y constantes en el tiempo. Para $E = 0,400 V_{ECS}$, la probeta presentó una coloración indicativa de la formación de un óxido más grueso. La misma coloración del óxido, pero más intensa, se presentó para $E = 0,600 V_{ECS}$. A este potencial la probeta sufrió corrosión en rendijas y la solución tuvo una coloración amarilla al finalizar la experiencia. Para $E = 0,800 V_{ECS}$ se formó sobre la probeta un óxido pulverulento no adherente, color marrón oscuro, que también precipitó en la celda. Debajo de éste óxido, que se desprendió fácilmente, se observó la coloración metálica típica. La probeta no sufrió corrosión en rendijas y la solución presentó una coloración amarilla al finalizar la experiencia.

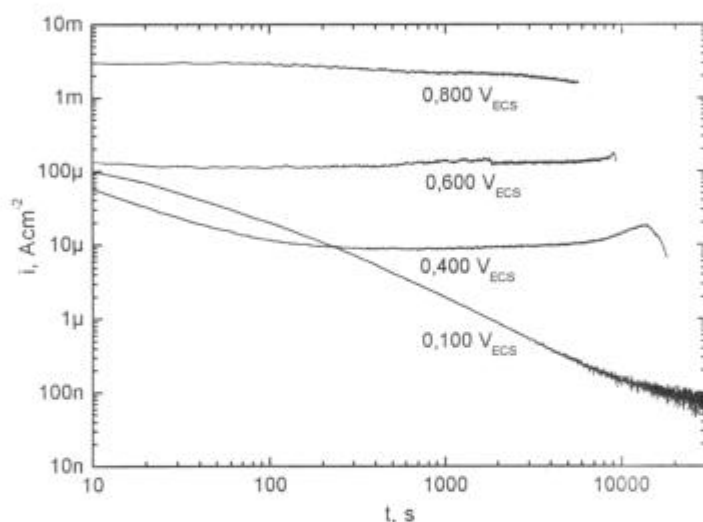


Figura 57: Experiencias potencioestáticas realizadas en probetas MA en NaCl 1M, pH 6, 90°C. Desplazamiento de O_2 por burbujeo de N_2 .

Los resultados anteriores indican que los procesos que dan origen a las altas corrientes de transpasividad no son los mismos para $E = 0,400 V_{ECS}$ y $E = 0,600 V_{ECS}$ que para $E = 0,800 V_{ECS}$. Por otra parte, existe un rango de potenciales entre $0,400 V_{ECS}$ y $0,800 V_{ECS}$ en el cual se produce la corrosión en rendijas. Este proceso transpasivo que se produce a elevados potenciales ($E \sim 0,800 V_{ECS}$) estaría inhibiendo la corrosión en rendijas.

Se realizaron experiencias potencioestáticas en probetas MA en soluciones de NaCl 1M y NaF_{SAT} , pH 9, 90°C con el objeto de formar sobre su superficie óxidos pasivos y transpasivos, los cuales fueron posteriormente analizados mediante la técnica de espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (Cap. 2.2.3). En las Figuras 58 y 59 se representa la densidad de corriente anódica en función del tiempo para cada experiencia. Para $E = 0,000 V_{ECS}$ (potencial de pasividad), las respuestas obtenidas en ambas soluciones fueron similares (Fig. 58 y 59). Las densidades de corriente de pasividad al cabo de 2 horas de polarización fueron aproximadamente de $0,4 \mu A/cm^2$ en NaF_{SAT} y de $0,6 \mu A/cm^2$ en NaCl 1M. Para $E = 0,370 V_{ECS}$

(potencial de transpasividad) las respuestas obtenidas en las dos soluciones fueron muy distintas. En NaCl 1M, la densidad de corriente se mantuvo casi constante en un valor cercano a $80 \mu\text{A}/\text{cm}^2$; mientras que en NaF_{SAT} , la densidad de corriente disminuyó rápidamente hasta alcanzar un valor aproximado de $2 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ a las 2 horas de polarización. La diferencia entre las corrientes de pasividad y de transpasividad en NaCl 1M fue de dos órdenes de magnitud. En cambio, en NaF_{SAT} la diferencia fue de un orden de magnitud. El potencial de transpasividad elegido es el que corresponde aproximadamente al pico definido que presentó la curva de polarización potenciodinámica en NaF_{SAT} , pH 9. La disminución de la densidad de corriente en el tiempo en NaF_{SAT} para $E = 0,370 \text{ V}_{\text{ECS}}$, podría indicar que se trata de un proceso transitorio. Puede atribuirse al cambio de estado de oxidación de alguno de los elementos que constituyen la película pasiva.

Los óxidos pasivos presentaron el aspecto característico metálico, mientras que los óxidos transpasivos mostraron colores de interferencia indicativos de un espesor mayor.

La totalidad de las amperometrías realizadas se puede consultar en el Apéndice B.4.

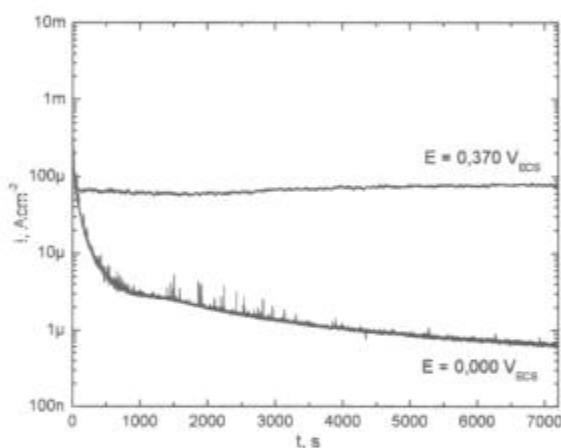


Figura 58: Densidad de corriente anódica en función del tiempo para probetas MA en NaCl 1M, pH 9, 90°C a potenciales de pasividad ($0,000 \text{ V}_{\text{ECS}}$) y transpasividad ($0,370 \text{ V}_{\text{ECS}}$). Desplazamiento de O_2 por burbujeo de N_2 .

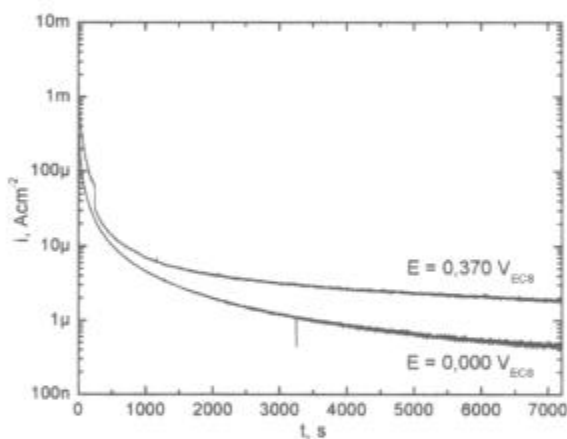


Figura 59: Densidad de corriente anódica en función del tiempo para probetas MA en NaF_{SAT} , pH 9, 90°C a potenciales de pasividad ($0,000 \text{ V}_{\text{ECS}}$) y transpasividad ($0,370 \text{ V}_{\text{ECS}}$). Desplazamiento de O_2 por burbujeo de N_2 .

3.2 TÉCNICAS NO ELECTROQUÍMICAS

3.2.1 Observación microscópica

Las técnicas electroquímicas se complementaron con la observación de las muestras en los microscopios óptico y electrónico de barrido con el objeto de detectar la corrosión localizada y caracterizar los óxidos y precipitados formados. La totalidad de las observaciones microscópicas realizadas se puede consultar en el Apéndice B.5.

En las Figuras 60-69 y 71 se observa el aspecto de las probetas luego de ser sometidas a ensayos de polarización potenciodinámica. La ubicación de la zona ocluida debajo de la junta de PTFE se indica en cada leyenda. Las Figuras 60-62 corresponden a la misma experiencia, en la cual una probeta MA

sufrió corrosión en rendijas en NaCl 1M, pH 9. Se observan la cavidad formada (Fig. 60 y 62) y el fondo de la misma (Fig. 61). En la Figura 63 se observa la cavidad formada en una probeta LRO que sufrió corrosión en rendijas en NaCl 1M, pH 2.

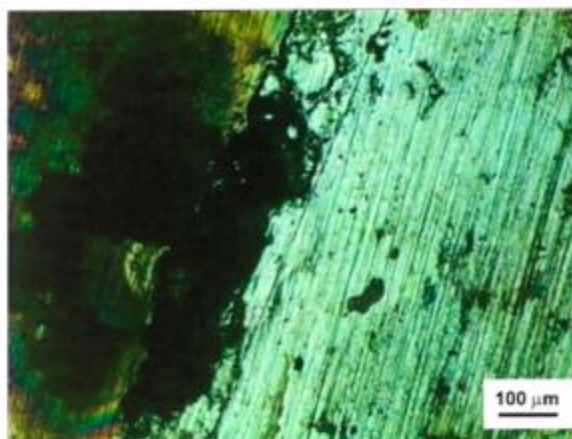


Figura 60: Probeta MA que sufrió corrosión en rendijas en NaCl 1M, pH 9, 90°C (zona ocluida del lado derecho) – Foto microscopio óptico – Aumento 5x.

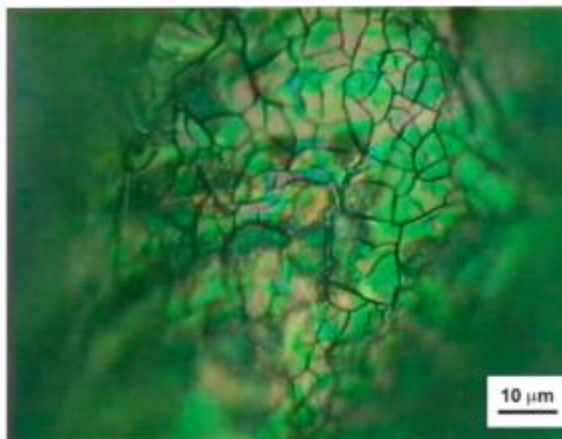


Figura 61: Fondo de la rendija de una probeta MA que sufrió corrosión localizada en NaCl 1M, pH 9, 90°C – Foto microscopio óptico – Aumento 50x.

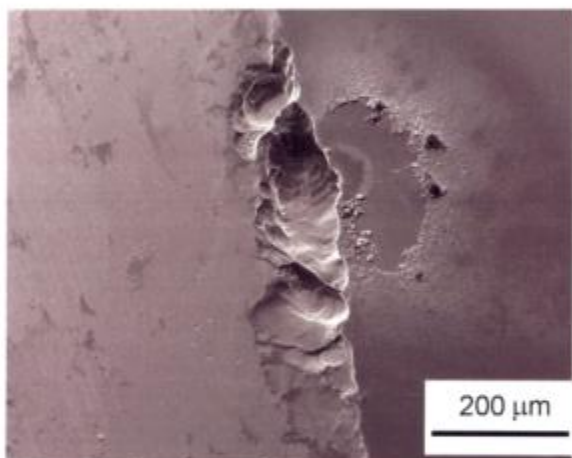


Figura 62: Probeta MA que sufrió corrosión en rendijas en NaCl 1M, pH 9, 90°C (zona ocluida del lado izquierdo) – Foto microscopio electrónico de barrido – Aumento 98x.

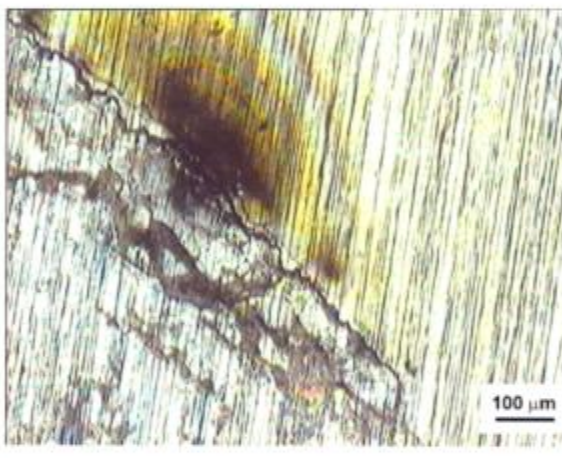


Figura 63: Probeta LRO que sufrió corrosión en rendijas en NaCl 1M, pH 2, 90°C (zona ocluida del lado inferior izquierdo) – Foto microscopio óptico – Aumento 5x.

Las Figuras 64 y 65 muestran una probeta MA que sufrió corrosión localizada en NaCl 0,5M + NaF 0,5M, pH 6. Las Figuras 66 y 67 muestran una probeta TCP que sufrió corrosión localizada en la misma solución. Se aprecian las cavidades formadas y el precipitado que se depositó en la zona de probeta expuesta a la solución. Lo mismo se observa en las Figuras 68 y 69 para una probeta MA que sufrió corrosión en rendijas en NaCl 0,5M + NaF 0,5M, pH 9.

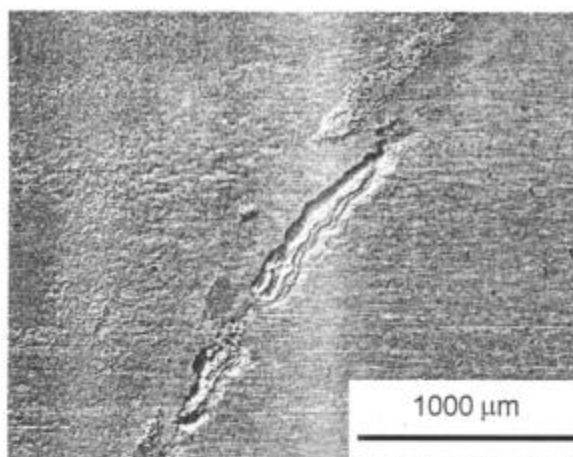


Figura 64: Probeta MA que sufrió corrosión en rendijas en NaCl 0,5M + NaF 0,5M, pH 6, 90°C (zona ocluida del lado derecho) – Foto microscopio electrónico de barrido – Aumento 45x

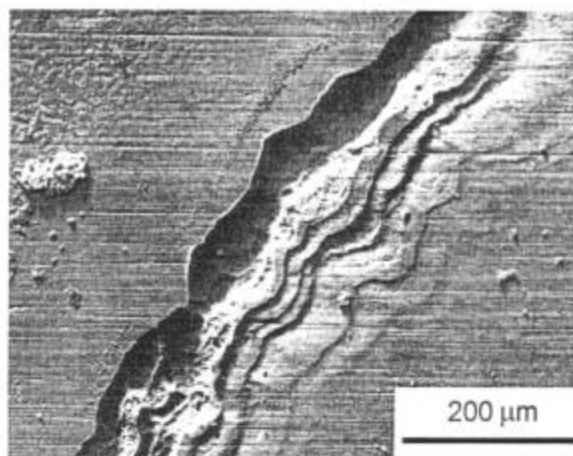


Figura 65: Probeta MA que sufrió corrosión en rendijas en NaCl 0,5M + NaF 0,5M, pH 6, 90°C (zona ocluida del lado derecho) – Foto microscopio electrónico de barrido – Aumento 180x

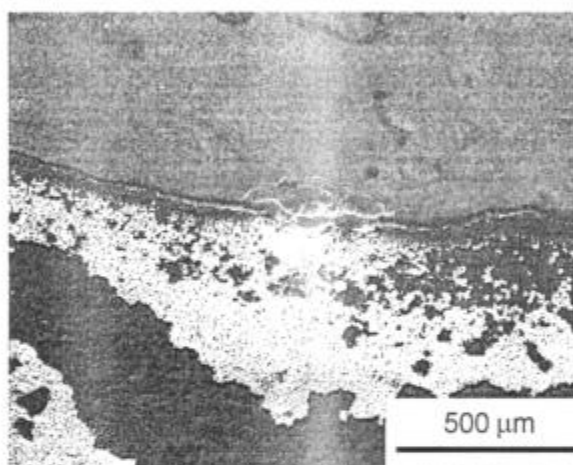


Figura 66: Probeta TCP que sufrió corrosión en rendijas en NaCl 0,5M + NaF 0,5M, pH 6, 90°C (zona ocluida del lado superior) – Precipitado en la zona expuesta a la solución – Foto microscopio electrónico de barrido – Aumento 75x

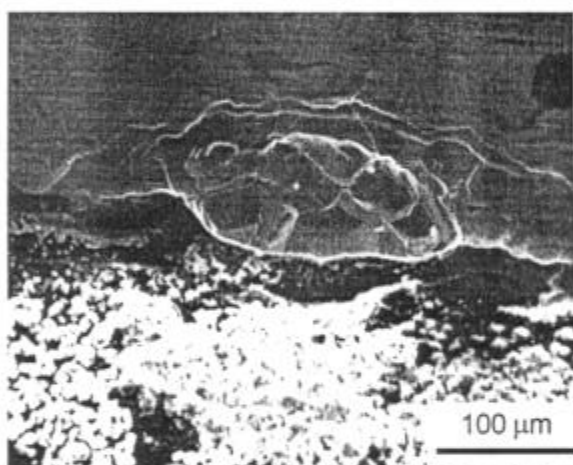


Figura 67: Probeta TCP que sufrió corrosión en rendijas en NaCl 0,5M + NaF 0,5M, pH 6, 90°C (zona ocluida del lado superior) – Precipitado en la zona expuesta a la solución – Foto microscopio electrónico de barrido – Aumento 300x

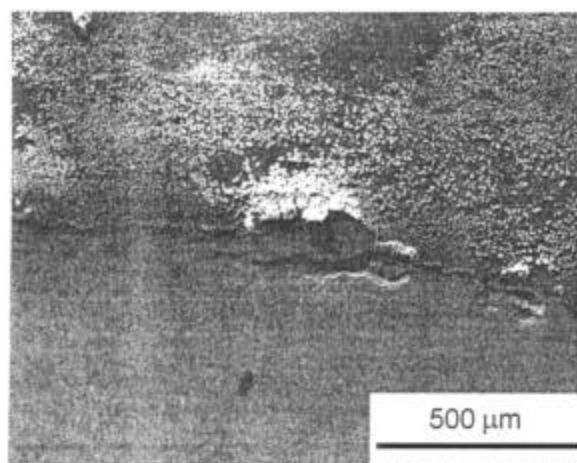


Figura 68: Probeta MA que sufrió corrosión en rendijas en $\text{NaCl } 0,5\text{M} + \text{NaF } 0,5\text{M}$, pH 9, 90°C (zona ocluida del lado inferior) – Precipitado en la zona expuesta a la solución – Foto microscopio electrónico de barrido – Aumento 85x

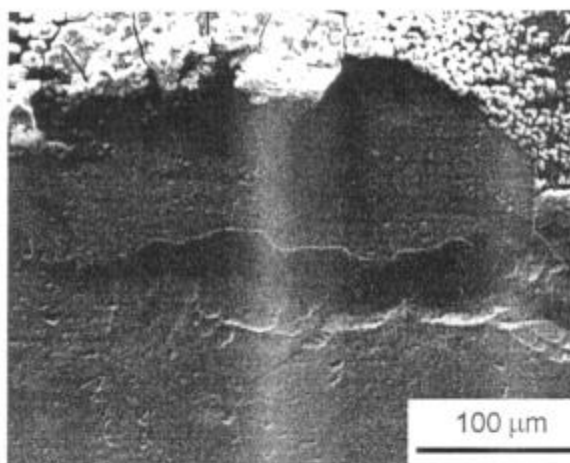


Figura 69: Probeta MA que sufrió corrosión en rendijas en $\text{NaCl } 0,5\text{M} + \text{NaF } 0,5\text{M}$, pH 9, 90°C (zona ocluida del lado inferior) – Precipitado en la zona expuesta a la solución – Foto microscopio electrónico de barrido – Aumento 340x

La corrosión localizada se produjo en la zona ocluida en torno al borde de la junta de PTFE (Fig. 66 y 68). En la Figura 70 se presenta un esquema de la cara superior de la probeta, que está en contacto con la junta de PTFE. En todos los casos, las cavidades formadas tuvieron una gran extensión superficial con respecto a su profundidad (Fig. 62, 65 y 69). Adyacente a las mismas, del lado de la solución, se formó un óxido coloreado con una estructura de bandas multicolores (Fig. 60 y 63), evidenciando una densidad de corriente elevada. La zona cubierta por la junta de PTFE presentó la coloración metálica típica (Fig. 60 y 63). El fondo de las cavidades presentó un aspecto de tipo "barro seco" con productos de corrosión (Fig. 61).

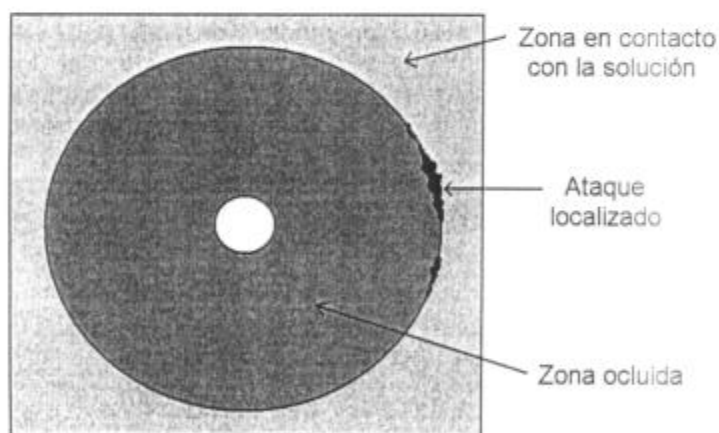


Figura 70: Esquema de la cara superior de la probeta, que está en contacto con la junta de PTFE. La corrosión localizada se produjo en el límite entre la zona ocluida y la zona en contacto con la solución.

No se detectó corrosión localizada en las experiencias llevadas a cabo en NaF_{SAT} . En la Figura 71 se observa el precipitado que se depositó sobre una probeta MA en NaF_{SAT} , pH 7,3.

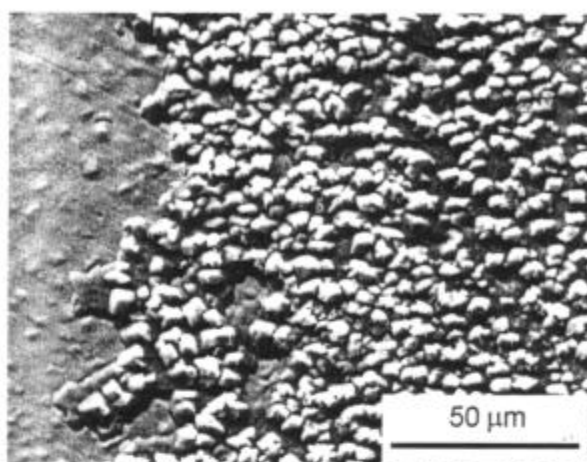


Figura 71: Probeta MA sobre la cual se depositó un precipitado al realizarse la curva de polarización en NaF_{SAT} , pH 7,3, 90°C – Foto microscopio electrónico de barrido – Aumento 760x

3.2.2 Fluorescencia de rayos X (FRX)

Se realizaron análisis elementales de algunas de las soluciones y precipitados hallados luego de finalizadas las curvas de polarización a 90°C . Los resultados se muestran en las Figuras 72-75. La totalidad de las mediciones se detallan en el Apéndice B.6.

Se observó una mayor disolución de aleantes (Ni, Cr, Fe y W) en las experiencias realizadas en NaF_{SAT} pH 9, con respecto a las realizadas en NaCl 1M pH 6 (Fig. 72). Este resultado concuerda con las mayores densidades de corriente observadas en las curvas de polarización en NaF_{SAT} .

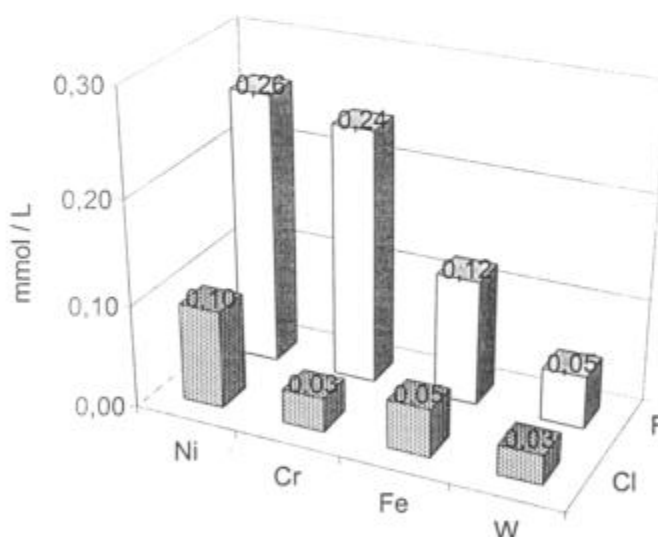


Figura 72: Concentración de iones disueltos luego de finalizadas las curvas de polarización en probetas MA en NaCl 1M, pH 6 (Cl) y NaF_{SAT} , pH 9 (F), 90°C .

La Figura 73 corresponde al análisis de las soluciones de las curvas de polarización A y B representadas en la Figura 41. Los resultados del análisis ratificaron que la mayor disolución de aleantes, especialmente Ni y Cr, se produjo al superar el pico de transpasividad.

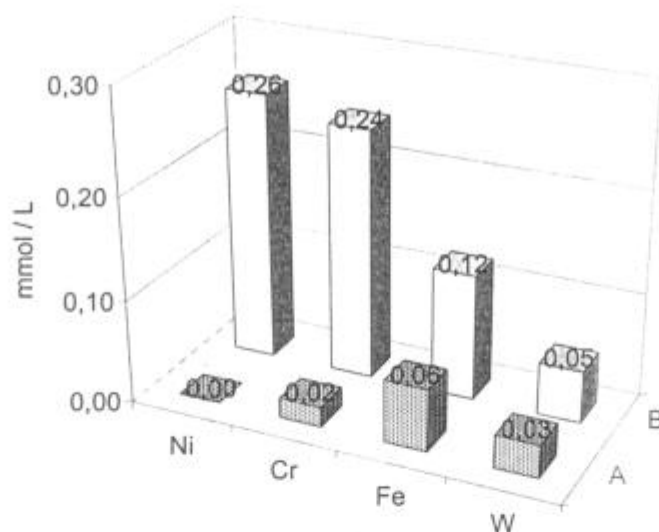


Figura 73: Concentración de iones disueltos luego de finalizadas las curvas de polarización en probetas MA en NaF_{SAT} , pH 9, 90°C . A: inversión del barrido luego de superado el pico de transpasividad ($E = 0,531 \text{ V}_{\text{ECS}}$) – B: inversión del barrido para $i = 1 \text{ mA/cm}^2$ ($E = 0,730 \text{ V}_{\text{ECS}}$).

En la solución de NaCl 1M pH 6, también se realizó una curva de polarización con inversión del barrido a menores potenciales ($E = 0,600 \text{ V}_{\text{ECS}}$), con el objeto de comparar la magnitud de la disolución de los aleantes. Los resultados se observan en la Figura 74. La solución correspondiente a la curva de polarización completa (inversión del barrido para $i = 1 \text{ mA/cm}^2$) presentó una mayor concentración de iones disueltos (B). En la otra solución (A) sólo se hallaron pequeñas concentraciones de hierro y cromo, notándose la ausencia de níquel.

Se analizaron las soluciones correspondientes a curvas de polarización completas en NaF_{SAT} pH 9 de probetas MA y TCP. Las concentraciones de iones disueltos fueron del mismo orden de magnitud, aunque se observó una mayor disolución de níquel y cromo en probetas MA (Fig. 75).

Los análisis de los precipitados hallados luego de realizarse las curvas de polarización completas en NaF_{SAT} pH 9, indicaron altas concentraciones de silicio y níquel. El silicio probablemente provino de la celda de vidrio borosilicato atacada por los iones fluoruro. La sílice amorfa posee un gran poder de adsorción y puede atrapar iones pesados [93].

La carga circulada durante la experiencia, que fue integrada de la curva de polarización, resultó en general levemente superior a la carga calculada a partir del análisis de FRX. Consecuentemente, los resultados de ambas técnicas fueron concordantes. Debe tenerse en cuenta que cierta cantidad de níquel puede haberse depositado en el contraelectrodo debido a la nobleza de este elemento, evitando su detección en el análisis de FRX. A esto se debe agregar la falta de detección del molibdeno por limitaciones del instrumental utilizado.

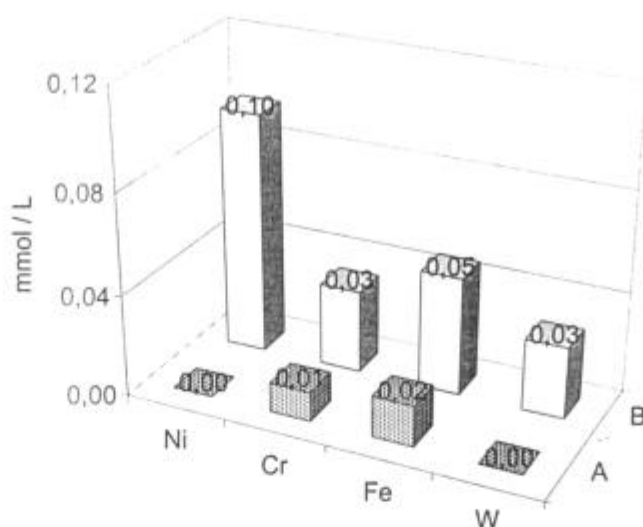


Figura 74: Concentración de iones disueltos luego de finalizadas las curvas de polarización en probetas MA en NaCl 1M, pH 6, 90°C. A: inversión del barrido para $E = 0,600 V_{ECS}$ – B: inversión del barrido para $i = 1 \text{ mA/cm}^2$ ($0,718 V_{ECS}$).

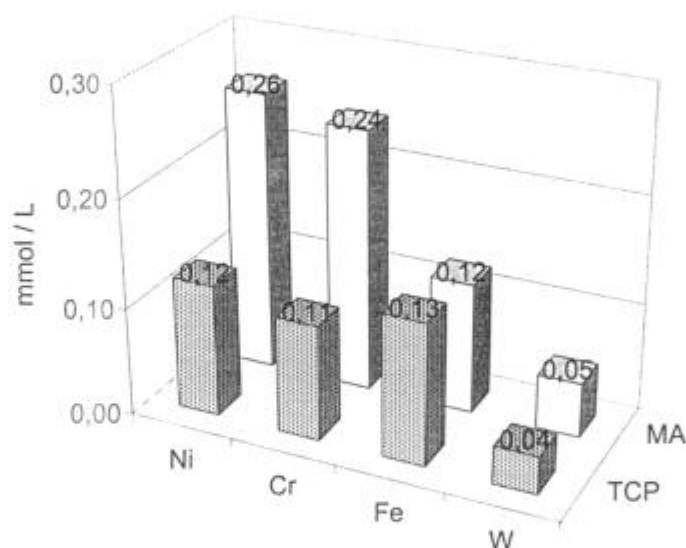


Figura 75: Concentración de iones disueltos luego de finalizadas las curvas de polarización en NaF_{SAT} , pH 9, 90°C en probetas MA y TCP.

3.2.3 Espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (XPS)

Los óxidos pasivos y transpasivos formados en las experiencias potencioestáticas (Cap. 3.1.4) sobre probetas MA en soluciones de NaCl 1M y NaF_{SAT} , pH 9, 90°C, fueron analizados mediante esta técnica. En la Tabla 15 se indica la denominación de cada una de las muestras de acuerdo a la solución y el potencial al cual se formaron los óxidos.

Muestra	Solución	Potencial (E)
1	NaCl 1M, pH 9	0,000 V _{ECS} – pasividad
2	NaCl 1M, pH 9	0,370 V _{ECS} – transpasividad
3	NaF _{SAT} , pH 9	0,000 V _{ECS} – pasividad
4	NaF _{SAT} , pH 9	0,370 V _{ECS} – transpasividad

Tabla 15: Denominación de las muestras analizadas por XPS de acuerdo a la solución y el potencial al cual se formaron los óxidos.

En las Tablas 16-19 se indican las concentraciones atómicas porcentuales en base libre de carbono de los elementos hallados en las diferentes muestras. La totalidad de los resultados se puede consultar en el Apéndice B.7.

Muestra 1

Inclinación(θ)	Barrido con Ar ⁺	Ni	Cr	Mo	W	Fe	O	Mn
30°	-	0,0	2,8	0,0	0,0	0,0	97,2	0,0
60°	-	1,1	9,5	0,9	0,0	0,7	87,8	0,0
60°	15 segundos (11 μ A)	4,5	13,9	3,1	0,0	3,0	75,5	0,0

Tabla 16: Concentraciones atómicas porcentuales en base libre de carbono de los elementos hallados en la muestra 1.

Muestra 2

Inclinación(θ)	Barrido con Ar ⁺	Ni	Cr	Mo	W	Fe	O	Mn
30°	-	1,3	4,2	0,0	0,0	7,3	87,3	0,0
60°	-	1,0	7,9	0,0	0,0	5,4	85,7	0,0
60°	15 segundos (12 μ A)	2,5	10,3	0,0	0,0	9,2	77,9	0,0

Tabla 17: Concentraciones atómicas porcentuales en base libre de carbono de los elementos hallados en la muestra 2.

Muestra 3

Inclinación(θ)	Barrido con Ar ⁺	Ni	Cr	Mo	W	Fe	O	Mn
30°	-	3,3	2,1	0,0	0,0	0,0	94,5	0,0
60°	-	3,6	5,7	0,0	0,0	0,0	90,7	0,0
60°	15 segundos (13 μ A)	4,0	9,4	1,3	0,0	1,8	83,5	0,0

Tabla 18: Concentraciones atómicas porcentuales en base libre de carbono de los elementos hallados en la muestra 3.

Muestra 4

Inclinación(θ)	Barrido con Ar ⁺	Ni	Cr	Mo	W	Fe	O	Mn
30°	-	1,8	0,0	0,6	0,0	1,9	82,8	13,0
60°	-	6,3	0,0	0,0	0,0	0,0	82,1	11,6
60°	15 segundos (10 μ A)	4,0	0,0	0,0	0,0	2,3	80,7	13,0
60°	75 segundos (10 μ A)	6,5	0,0	0,0	0,0	0,0	80,8	12,7

Tabla 19: Concentraciones atómicas porcentuales en base libre de carbono de los elementos hallados en la muestra 4.

En todas las muestras se detectaron altos contenidos de carbono, entre 40% y 65% atómico. Los mismos fueron mayores en las capas superficiales (inclinación $\theta = 30^\circ$) que en las capas más internas ($\theta = 60^\circ$), y disminuyeron luego del barrido con iones Ar⁺. Esto puede atribuirse a la contaminación de las muestras. Además, se detectaron silicio y sodio como contaminantes en todas las muestras.

Tomando una base libre de carbono, el elemento mayoritario hallado en los análisis fue el oxígeno (entre 75% y 97% atómico). Su concentración

disminuyó desde la superficie ($\theta = 30^\circ$) hacia el interior del metal ($\theta = 60^\circ$) y resultó menor aún luego del barrido con iones Ar^+ .

En la muestra 1 el oxígeno se halló combinado como óxido e hidróxido. La relación molar óxido/hidróxido fue de 13/87 en la superficie ($\theta = 30^\circ$) y de 30/70 en las capas interiores ($\theta = 60^\circ$). Esto indicaría que el hidróxido se halla en las capas externas. El hierro se detectó en las capas superficiales ($\theta = 60^\circ$) como FeOOH . El cromo se detectó para $\theta = 30^\circ$ y $\theta = 60^\circ$ pudiendo estar formando tanto óxidos como hidróxidos. El níquel se detectó para $\theta = 60^\circ$ como Ni_2O_3 . Luego de realizarse el barrido de la superficie con iones Ar^+ , aparecieron los picos correspondientes a los metales puros de níquel, cromo y molibdeno. Se conservaron las señales de óxido e hidróxido del cromo y la señal del níquel correspondiente a Ni_2O_3 . Apareció una señal de hierro posiblemente debida a Fe_2O_3 .

En la muestra 2 el oxígeno se halló combinado como óxido e hidróxido. La relación molar óxido/hidróxido fue de 40/60 tanto para $\theta = 30^\circ$ como para $\theta = 60^\circ$. El cromo se detectó formando tanto óxidos como hidróxidos, con una mayor concentración en las capas interiores ($\theta = 60^\circ$). El hierro se halló combinado como FeOOH y el níquel se halló como Ni_2O_3 , ambos estuvieron enriquecidos en las capas superficiales ($\theta = 30^\circ$). Luego de realizarse el barrido de la superficie con iones Ar^+ , apareció una señal de níquel puro y mejoraron las señales de hierro y cromo, ambos combinados como óxidos e hidróxidos. La señal de oxígeno, luego del barrido de iones, estuvo compuesta de tres picos: un pico de óxido y los otros dos atribuidos a dos tipos diferentes de hidróxidos.

En la muestra 3 el oxígeno también se halló combinado como óxido e hidróxido. La relación molar óxido/hidróxido fue de 23/77 las capas superficiales ($\theta = 30^\circ$) y de 29/71 en las capas interiores ($\theta = 60^\circ$). Esto indicaría, como en el caso de la muestra 1, que el hidróxido se halla en las capas externas. Se detectó cromo pudiendo estar formando óxidos ó $\text{Cr}(\text{OH})_3$. Apareció una señal del níquel correspondiente a Ni_2O_3 . Luego de realizarse el barrido de la superficie con iones Ar^+ , se detectó un pico ancho formado por molibdeno puro y óxidos de molibdeno. También aparecieron cromo y níquel puros. Se siguieron observando las señales de Ni_2O_3 , y de óxidos e hidróxidos de cromo. Se detectó hierro presente como Fe_2O_3 . La señal de oxígeno estuvo formada de tres componentes: óxido, hidróxido y $\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$.

La muestra 4 presentó varias singularidades con respecto a las restantes. No se halló cromo y se encontraron altas concentraciones de manganeso, que es un componente muy minoritario de la aleación. La concentración de níquel creció hacia el interior de la aleación, presente como NiO ó Ni_2O_3 . Se halló hierro en la superficie como FeOOH . La señal de oxígeno también estuvo formada de tres componentes. La señal de manganeso persistió aun luego de los dos barridos de iones.

El propósito de estos ensayos fue el de detectar diferencias de composición entre las películas de óxido formadas en la pasividad y en la transpasividad. Estas diferencias no fueron halladas en las condiciones estudiadas debido a que, en general, se obtuvieron señales muy débiles de los metales presentes en los óxidos, lo cual no permite realizar comparaciones entre las cuatro muestras. Los niveles de contaminación con carbono fueron muy altos. La muestra 4 presentó una elevada concentración de manganeso

que resulta difícil de explicar conforme al bajo contenido de este elemento de la aleación en estudio.

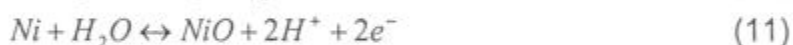
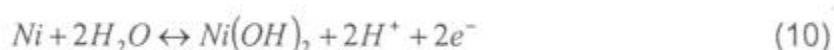
En futuros ensayos, será necesaria una preparación más cuidadosa de las muestras y la utilización de técnicas de análisis superficial y equipamientos adecuados, que permitan la obtención del perfil de concentraciones en profundidad (*depth profile*) de los elementos presentes en los diferentes óxidos formados.

CAPÍTULO 4: DISCUSIÓN DE LOS RESULTADOS

En este capítulo se discutirán los resultados obtenidos en el presente trabajo de tesis. Los mismos estarán agrupados en tres temas: pasividad, transpasividad y corrosión localizada. Se compararán estos resultados con la información hallada en la bibliografía.

4.1 PASIVIDAD

La constante de tiempo de alta frecuencia observada en las mediciones de EIS, podría asociarse con la transición activa/pasiva, hallada en ocasiones en las curvas de polarización. Esto se debe a que ambos eventos se detectaron en el mismo rango de potenciales y su dependencia con el pH fue similar (Fig. 76). El proceso electroquímico causante podría ser la oxidación de alguno de los metales presentes en la aleación a potenciales cercanos al potencial reversible de la reacción. Esta idea se fundamenta en el hecho de que las capacidades obtenidas a estos potenciales fueron muy superiores a los valores típicos de la doble capa eléctrica y pueden asociarse con pseudo-capacidades producidas por la acumulación de cargas en la superficie, en las distintas etapas de los procesos de oxidación. En el rango de potenciales considerado se presentan las siguientes reacciones de oxidación [94] del níquel (Ec. 10 y 11):



La primera reacción (Ec. 10) es termodinámicamente más factible, debido a que la formación de $\text{Ni}(\text{OH})_2$ es más exotérmica que la de NiO [94]. En el diagrama de Pourbaix de la Figura 76 se considera sólo la formación de $\text{Ni}(\text{OH})_2$. El potencial termodinámico reversible de la transición Ni/NiO es 6 mV superior al de la transición $\text{Ni}/\text{Ni}(\text{OH})_2$. Ambas reacciones presentan la misma dependencia con respecto al pH (-0,072 V/unidad de pH). MacDougall [59] y Sato y Okamoto [95] han sugerido diferentes mecanismos con intermediarios ácidos y básicos, respectivamente, por los cuales se podría producir la pasivación del níquel. Vetter [90] ha destacado que el potencial a partir del cual aparece la pasividad de un metal, conocido como potencial de Flade, presenta una dependencia de -0,059 V/unidad de pH, a 25°C (equivalente a -0,072 V/unidad de pH, a 90°C). El potencial de Flade se ha asociado a la reacción descrita por la Ecuación 11 [21].

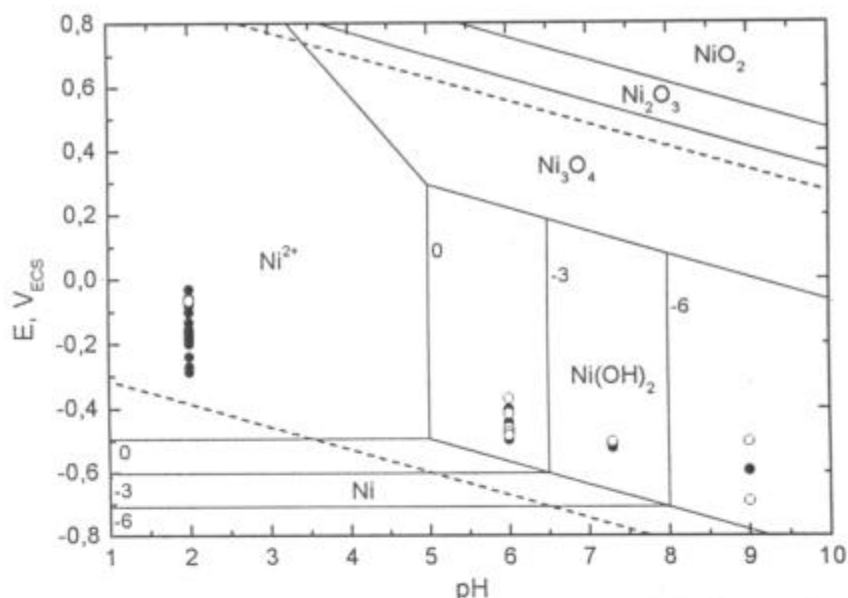


Figura 76: Diagrama de Pourbaix para níquel en agua pura a 90°C [94]. Los círculos llenos (●) indican los potenciales a los cuales se hallaron dos constantes de tiempo en las mediciones de EIS. Los círculos vacíos (○) indican los potenciales a los cuales se detectó el pico de transición activa/pasiva en las curvas de polarización. Los números 0, -3 y -6 indican el logaritmo de la concentración de cationes níquel II ($\log[\text{Ni}^{2+}]$) correspondiente a cada línea. Se representan en líneas de trazo las reacciones de evolución de hidrógeno y oxígeno, que marcan el rango de estabilidad del agua.

La formación de una capa externa de óxido o hidróxido de níquel podría ser la responsable de estas singularidades que se presentan tanto en las mediciones de EIS como en las curvas de polarización. Una vez que esta capa se formó, el potencial de corrosión se situó en el rango de plena pasividad y los diagramas de impedancia cambiaron presentando una sola constante de tiempo. De acuerdo a las teorías vigentes sobre la pasividad de las aleaciones Ni-Cr y Ni-Cr-Mo, el film pasivo estaría formado por una barrera interna de óxido rica en Cr_2O_3 y una capa porosa externa [33-38]. La disolución de la barrera interna es el proceso que daría lugar a la constante de tiempo de baja frecuencia que determina la velocidad de corrosión de la aleación. Las complejidades de un sistema de este tipo no han sido tenidas en cuenta en el circuito equivalente utilizado, sino que se adoptó el circuito más sencillo que permitió un correcto ajuste a los datos experimentales (Tabla 11a, Cap. 2.1.2). Los análisis superficiales realizados en esta tesis por XPS con el fin de establecer la composición del film de óxido, no permitieron obtener información relevante. Los altos niveles de contaminación de las muestras impidieron la detección precisa de los elementos constituyentes de los óxidos formados (Tablas 16-19, Cap. 3.2.3). En una de las muestras se halló una alta concentración de manganeso, un elemento presente en muy bajas proporciones en la aleación, aun luego de realizarse una limpieza de la superficie mediante el barrido con iones Ar^+ . La información hallada en la literatura [33-38], indica que los óxidos pasivos formados en las aleaciones Ni-Cr tienen un espesor de entre 15 Å y 25 Å, de acuerdo al pH de la solución en la que se formaron. Los mismos poseen una estructura bicapa. La capa interna es rica en Cr_2O_3 , mientras que la capa externa es rica en óxidos e hidróxidos de níquel.

En las experiencias de EIS realizadas en el presente trabajo, el aumento del potencial de corrosión en el tiempo estuvo asociado con un incremento de la resistencia de polarización y una disminución (a veces abrupta) de la capacidad de baja frecuencia (Fig. 25-27 y Apéndice B.2.2). La pasivación de un metal está siempre asociada a un cambio radical en el valor de la capacidad medida [96]. Las capacidades de baja frecuencia obtenidas en esta tesis de las mediciones realizadas a las 24 horas de inmersión, al potencial de corrosión a 25°C y a 90°C, se correspondieron con valores de la doble capa eléctrica. De acuerdo a consideraciones teóricas [91,92], la capacidad de la doble capa eléctrica disminuye al aumentar la temperatura. Si se asume que la capacidad de la doble capa es fundamentalmente una función de $T^{-1/2}$ (siendo T la temperatura), un aumento de 25°C a 90°C de la temperatura, conduciría a una disminución de la capacidad en $2,8 \mu\text{F}/\text{cm}^2$. Lian *et al.* [97] utilizaron un circuito equivalente diferente, con dos constantes de tiempo, para interpretar los diagramas de impedancia obtenidos en la solución SAW (Tabla 6, Cap. 1.4.1) a 90°C. De acuerdo a ese trabajo, las capacidades que se detectan son las de los óxidos que constituyen la capa barrera y la capa porosa, y no la capacidad de la doble capa eléctrica. Sin embargo, los valores de capacidades que obtienen de los ajustes son demasiado elevados para ser asignados a óxidos semiconductores de entre 15 Å y 25 Å de espesor. Da Cunha Belo *et al.* [98] estudiaron las propiedades semiconductoras de los óxidos pasivos formados en aceros inoxidable y aleaciones Ni-Cr-Fe en soluciones de boratos (pH 9,2). Estos autores establecieron que, dependiendo de la composición del film pasivo y del rango de potenciales estudiado, los óxidos pueden comportarse como conductores y no contribuir a la capacidad medida. Estas condiciones se dan particularmente cuando la concentración de NiO en el film pasivo es baja y la capacidad medida en estos casos corresponde a la doble capa eléctrica [98]. Considerando lo anterior, se puede concluir que las capacidades de baja frecuencia medidas en esta tesis corresponden a la doble capa eléctrica con poca o ninguna influencia de las capacidades de la película pasiva.

En experiencias realizadas en esta tesis, al aplicarse un potencial de 0,100 V_{ECS} por más de 24 horas en la solución de NaCl 1M, pH 6 (Fig. 33, Cap. 3.1.2.2), la capacidad de baja frecuencia se mantuvo constante, al tiempo que la resistencia de polarización aumentó considerablemente. El diagrama de impedancia para períodos prolongados de polarización se modificó presentando una parte imaginaria (-Z'') creciente a bajas frecuencias (Fig. 36, Cap. 3.1.2.2). El modelo de defectos puntuales predice una respuesta de impedancia de este tipo cuando el proceso controlante de la velocidad de corrosión es el transporte de carga dentro del film [44]. El importante aumento de R_p indicaría que a la resistencia del proceso de transferencia de carga se le está adicionando la resistencia asociada al transporte dentro del film pasivo.

Las velocidades de corrosión determinadas a las 24 horas de inmersión fueron del orden de $0,1 \mu\text{m}/\text{año}$ (Fig. 28-32, Cap. 3.1.2.2 y Apéndice B.2.1) y presentaron una tendencia decreciente con el pH (Fig. 28-30, Cap. 3.1.2.2). Coincidiendo con lo esperado, la densidad de corriente de pasividad presentó la misma funcionalidad con el pH (Fig. 51, Cap. 3.1.3). Para pH 9, no se hallaron diferencias en las velocidades de corrosión (Fig. 32, Cap. 3.1.2.2) ni en las densidades de corrientes de pasividad (Fig. 51, Cap. 3.1.3) determinadas en los distintos medios. Para pH 6, se evidenció la influencia del ion fluoruro, obteniéndose mayores velocidades de corrosión (Fig. 31, Cap. 3.1.2.2) y

mayores densidades de corriente de pasividad (Fig. 51, Cap. 3.1.3) al aumentar la concentración de este anión en la solución. El efecto de la temperatura sobre el comportamiento pasivo de la aleación C-22 fue estudiado sólo en la solución de NaCl 1M, pH 6. De acuerdo a lo esperado, la velocidad de corrosión y la densidad de corriente de pasividad aumentaron con la temperatura. Las velocidades de corrosión (Fig. 28-32, Cap. 3.1.2.2) y las densidades de corriente de pasividad (Fig. 51, Cap. 3.1.3) correspondientes a las distintas microestructuras utilizadas (MA, TCP y LRO) fueron del mismo orden de magnitud. En algunos casos, los valores de estos parámetros fueron levemente superiores para las probetas MA.

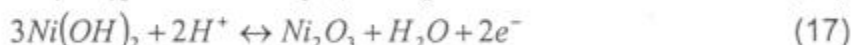
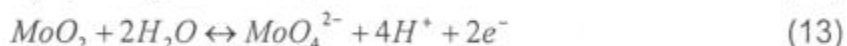
Una de las características del comportamiento de la aleación C-22 es el aumento considerable del potencial de corrosión a través del tiempo, lo cual se atribuye al engrosamiento del film pasivo [17], especialmente de la barrera interna. Este fenómeno se conoce como ennoblecimiento inducido por la pasividad [17] e indica un mejoramiento de la pasividad al aumentar el potencial. De acuerdo a las mediciones realizadas en esta tesis, la resistencia de polarización aumentó conforme lo hizo el potencial de corrosión (Fig. 19, 20, Cap. 3.1.1 y Apéndice B.2.2). En esta tesis, se detectaron aumentos del potencial de corrosión de entre 0,174 V y 0,470 V en las condiciones estudiadas. Seguimientos del potencial de corrosión de la aleación C-22 en soluciones conteniendo mezclas de cloruros y nitratos a 90°C por periodos de 4 a 5 meses indican aumentos de entre 0,240 V y 0,410 V [99]. En mediciones por periodos de varios años en soluciones multi-iónicas se han detectado aumentos del potencial de corrosión mayores a 0,500 V [17]. La evolución del potencial de corrosión para mayores tiempos es un punto importante a tener en cuenta, considerando la prolongada vida útil requerida para un contenedor de residuos radiactivos de alta actividad. El potencial de corrosión no debería exceder el potencial de repasivación ni el potencial de inicio de la transpasividad [8,17]. Los potenciales de corrosión medidos en esta tesis estuvieron por debajo de ambos. El límite máximo a largo plazo para el valor de E_{CORR} está dado por la reacción catódica de oxígeno, que posee el mayor potencial reversible de todas las especies oxidantes presentes en los medios que se esperan hallar en contacto con el contenedor.

La aleación C-22 presentó un rango amplio de pasividad caracterizado por bajas densidades de corriente en las condiciones estudiadas en esta tesis. En todos los casos, las velocidades de corrosión a las 24 horas de inmersión fueron bajas, siendo compatibles con los valores requeridos para un contenedor de residuos radiactivos de alta actividad. A una velocidad de corrosión constante de $0,1 \mu\text{m}/\text{cm}^2$ le corresponde un adelgazamiento de pared de 1 mm en 10.000 años.

4.2 TRANSPASIVIDAD

El comportamiento de la aleación C-22 en la transpasividad presentó marcadas diferencias entre los medios que contienen fluoruros (NaF_{SAT} y $\text{NaCl } 0,5\text{M} + \text{NaF } 0,5\text{M}$) y los que no lo contienen ($\text{NaCl } 1\text{M}$). En el primer caso se observó un pico anódico de transpasividad (primera transpasividad). Este pico se definió más claramente en NaF_{SAT} que en $\text{NaCl } 0,5\text{M} + \text{NaF } 0,5\text{M}$. El mismo pudo ser deconvolucionado (sólo en NaF_{SAT}), expresándolo como la

suma de tres funciones de distribución gaussiana (Fig. 55, Cap. 3.1.3). Este pico no había sido detectado previamente en ensayos similares informados en la bibliografía [62] debido a que se utilizó una velocidad de barrido mayor (0,5 mV/s) junto con una limitación de corriente demasiado pequeña (1 mA/cm²). Los picos deconvolucionados de transpasividad en NaF_{SAT} presentaron una pendiente de -0,046 V/unidad de pH. Las reacciones de equilibrio que dan origen a las transpasividades del cromo (Ec. 12) y del molibdeno (Ec. 13) a 90°C, presentan mayores dependencias con el pH (-0,120 V/unidad de pH y -0,144 V/unidad de pH, respectivamente [94]). Las reacciones del óxido (Ec. 14 y 15) y del hidróxido de níquel II (Ec. 16 y 17) presentan una pendiente de -0,072 V/unidad de pH [94], por lo cual si se sigue un criterio termodinámico debería asociarse la primera transpasividad a oxidaciones superiores de los óxidos o hidróxidos de níquel. Sin embargo, experiencias electroquímicas coordinadas con análisis superficiales llevadas a cabo en la solución SCW (Tabla 6, Cap. 1.4.1) a pH 11 y temperaturas de 60°C y 90°C [17] indican que el pronunciado pico anódico hallado entre 0,200 V_{ECS} y 0,400 V_{ECS} se debe a la oxidación del Mo⁴⁺ a Mo⁶⁺ dentro del film pasivo. Los datos termodinámicos indican que la oxidación de Mo⁴⁺ a Mo⁶⁺ se produce a menores potenciales que la oxidación de Cr³⁺ a Cr⁶⁺ [94]. De acuerdo a Newman [100], la transpasividad atribuida a la oxidación del molibdeno en este tipo de aleaciones tendría un carácter transitorio, es decir que la densidad de corriente disminuiría en el tiempo. Este comportamiento se observó en esta tesis en las experiencias potenciostáticas realizadas en NaF_{SAT} (Fig. 59, Cap. 3.1.4), pero no en las experiencias llevadas a cabo en NaCl 1M (Fig. 57 y 58, Cap. 3.1.4).



Considerando que la barrera interna de Cr₂O₃ en el film de óxido es la responsable de la pasividad de la aleación, si ésta se destruyera se perdería la pasividad del metal. No obstante, al superar el pico de transpasividad la densidad de corriente disminuyó nuevamente a valores cercanos a los de pasividad (Fig. 43 y 44, Cap. 3.1.3), en las experiencias a pH 9 y 7,3. También se observó una disminución en la densidad de corriente al mantener el potencial constante en el valor del pico (Fig. 59, Cap. 3.1.4). El inicio de la transpasividad del cromo predicho mediante datos termodinámicos por Macdonald [43] ocurre a un potencial aproximado de 0,570 V_{ECS} en NaCl_{SAT} (6,6M) pH 7, a 90°C. El mismo se debe a la reacción descrita en la Ecuación 12. Lo anterior permite concluir que el pico de transpasividad detectado no puede asociarse con un cambio de estado de oxidación del cromo que destruyese la barrera interna.

Los análisis de las soluciones, realizados por FRX, no indicaron una importante disolución de aleantes en el pico de transpasividad (Fig. 73,

Cap. 3.2.2). El molibdeno no pudo ser detectado por limitaciones del equipo utilizado. Dunn *et al.* [31] informan el análisis mediante electroforesis capilar de una solución de NaCl 0,028M a 95°C en la cual se realizó una polarización potencioestática para $E = 0,500 V_{ECS}$ (transpasividad). En ese análisis se detectó una muy pequeña disolución de cromo y molibdeno sostenida en el tiempo. La ausencia de una importante disolución preferencial de alguno de los aleantes a estos potenciales apoyaría la idea de que se trata de una transformación dentro del film de óxido. El pico transpasivo hallado en NaF_{SAT} en esta tesis pudo ser deconvolucionado en tres componentes (Fig. 55, Cap. 3.1.3). Posiblemente, la misma especie redox presenta tres potenciales reversibles para diferentes estados superficiales.

De acuerdo a los datos obtenidos en las mediciones realizadas en esta tesis y a las referencias halladas en la bibliografía, el pico de transpasividad analizado podría atribuirse a un cambio en el estado de oxidación del molibdeno y/o del níquel dentro del film de óxido.

El potencial de ruptura de la pasividad (E_{20}) se asoció al comienzo de la transpasividad. El mismo disminuyó aproximadamente 0,350 V al aumentar la temperatura de 25°C a 90°C (Fig. 38, Cap. 3.1.3). En las mediciones realizadas a 90°C, para pH 6 y 9, los valores de E_{20} presentaron una gran dispersión (Fig. 53, Cap. 3.1.3). Para pH 6, E_{20} fue menor en los medios conteniendo fluoruros (Fig. 53, Cap. 3.1.3).

Los análisis de las soluciones de NaF_{SAT} realizados por FRX al finalizar las curvas de polarización indicaron que el aumento de la densidad de corriente posterior al pico transpasivo estuvo asociado con una gran disolución de níquel y cromo (Fig. 72, Cap. 3.2.2). Este proceso se denominará segunda transpasividad. En el rango de potenciales de la segunda transpasividad se produjo la precipitación del sólido gelatinoso detectada en NaF_{SAT} y NaCl 0,5M + NaF 0,5M. Los resultados de esta tesis indicaron que en las curvas de polarización realizadas en NaF_{SAT} (pH 6, 7,3 y 9) y NaCl 0,5M + NaF 0,5M (pH 9), los procesos transpasivos (primera y segunda transpasividad) se presentaron separados por una pasividad secundaria (Fig. 43, 44 y 45, Cap. 3.1.3). Esta segunda pasividad no se definió en las curvas de polarización realizadas en NaCl 1M (pH 2, 6 y 9) ni en NaCl 0,5M + NaF 0,5M (pH 6) (Fig. 42 y 45, Cap. 3.1.3). En las curvas de polarización realizadas en NaCl 1M con una limitación de corriente elevada (5 mA/cm^2) se alcanzaron potenciales mayores a $0,900 V_{ECS}$, para pH 9 (Fig. 48, Cap. 3.1.3). En este caso se obtuvo un óxido marrón pulverulento, poco adherente, lo que evidenció que existe un tercer proceso transpasivo diferente a mayores potenciales. La reacción de evolución de oxígeno es termodinámicamente posible a los potenciales en los que se produce la segunda y tercera transpasividad de la aleación (Fig. 53, Cap. 3.1.3). Este proceso podría contribuir a las densidades de corriente medidas en este rango de potenciales.

El barrido inverso de potenciales presentó una histéresis pequeña en las curvas de polarización realizadas en NaCl 1M (Fig. 42, Cap. 3.1.3). En los casos en los que se produjo corrosión en rendijas la histéresis fue mayor (Fig. 48, Cap. 3.1.3). En las experiencias llevadas a cabo en NaF_{SAT} y NaCl 0,5M + NaF 0,5M, se presentó siempre una gran histéresis en el barrido inverso de potenciales (Fig. 43 y 45, Cap. 3.1.3). La misma no estuvo asociada a la corrosión en rendijas y se caracterizó por altas densidades de corriente.

Esta histéresis se podría atribuir a la presencia del precipitado sobre la superficie de la probeta. La precipitación se produjo al alcanzar la segunda transpasividad (Fig. 41, Cap. 3.1.3). Las curvas de polarización realizadas en NaF_{SAT} y $\text{NaCl } 0,5\text{M} + \text{NaF } 0,5\text{M}$ en las cuales no se superó el pico de transpasividad (debido a una baja limitación de la densidad de corriente), no presentaron histéresis (Apéndice B.3.2).

No se hallaron diferencias en el comportamiento en el rango de potenciales de transpasividad de las diferentes microestructuras (MA, TCP y LRO) en las condiciones estudiadas en esta tesis (Fig. 46 y 47, Cap. 3.1.3).

El comportamiento transpasivo de la aleación C-22 estuvo influenciado fundamentalmente por la temperatura, el tipo de halogenuro presente (cloruro y/o fluoruro) y en menor medida por el pH. Los diferentes tratamientos térmicos realizados a las probetas no modificaron el comportamiento de la aleación en la transpasividad.

4.3 CORROSIÓN LOCALIZADA

De acuerdo a los resultados obtenidos en este trabajo y los informados en la bibliografía [62], se puede afirmar que no fue la presencia del ion fluoruro sino la del ion cloruro la que indujo la corrosión en rendijas de la aleación C-22 en las condiciones estudiadas. Sin embargo, la influencia sobre la corrosión en rendijas de la mezcla de ambos halogenuros merece especial atención. El ataque localizado se manifestó con más frecuencia y más copiosamente en $\text{NaCl } 0,5\text{M} + \text{NaF } 0,5\text{M}$ que en $\text{NaCl } 1\text{M}$, aunque la concentración de cloruros en la primer solución fue menor. En la bibliografía se encuentran ecuaciones que correlacionan E_{REPAS} con la temperatura y la concentración de cloruros y de oxianiones [67]. Los resultados de este trabajo de tesis indicaron que la influencia de la concentración de fluoruros sobre E_{REPAS} no debe despreciarse. Es muy probable que la presencia simultánea fluoruros y cloruros no sólo provoque la disminución de E_{REPAS} , sino que permita la ocurrencia de corrosión en rendijas para menores contenidos de cloruros, ampliando el rango de concentraciones de cloruros a las cuales se produce este fenómeno. Cragnolino *et al.* no observaron corrosión en rendijas en solución de $\text{Cl}^- 0,5\text{M}$ a 80 y 95°C [65], mientras que en esta tesis sí se observó corrosión en rendijas para esa concentración de cloruros (en $\text{NaCl } 0,5\text{M} + \text{NaF } 0,5\text{M}$, Fig. 64-69, Cap. 3.2.1) en presencia de fluoruros, a 90°C. El pH es otra variable importante que debería tenerse en cuenta en las correlaciones de E_{REPAS} en presencia de fluoruros [48]. La mayor susceptibilidad a la corrosión en rendijas que presentan las aleaciones resistentes a la corrosión en presencia de mezclas de cloruros y fluoruros ha sido explicada por MacDougall [48] a causa del debilitamiento del film pasivo provocado por el ion fluoruro (produciendo gran cantidad de rupturas localizadas) y la interferencia del ion cloruro en la auto-reparación del mismo.

La cuantificación de la susceptibilidad a la corrosión en rendijas mediante la diferencia $E_{20} - E_{R1}$ no resultó adecuada para esta aleación en las condiciones estudiadas. Esto se debió a que E_{20} no es el potencial al cual se inició el ataque localizado, sino que se asoció al comienzo de la transpasividad. En las condiciones estudiadas, el inicio de la transpasividad se produjo a

potenciales menores que los correspondientes al inicio de la corrosión en rendijas.

La ocurrencia de corrosión en rendijas en las experiencias potenciodinámicas no fue reproducible. Los valores de potencial de repasivación (E_{R1}) hallados tuvieron una gran dispersión (Fig. 52, Cap. 3.1.3). Ambos hechos fueron consecuencia del tipo de probeta utilizado y, probablemente, de la técnica experimental. Las condiciones de formación de la rendija impuestas por la junta de PTFE no fueron reproducibles. Muchos de los estudios de la corrosión en rendijas que se hallan en la bibliografía [27,42,54,64,65] utilizan probetas tipo MCA (*Multiple Crevice Assembly*) (Fig. 77). Estas probetas poseen una mayor superficie ocluida y un mejor control de la presión ejercida por los formadores de rendija sobre la probeta.

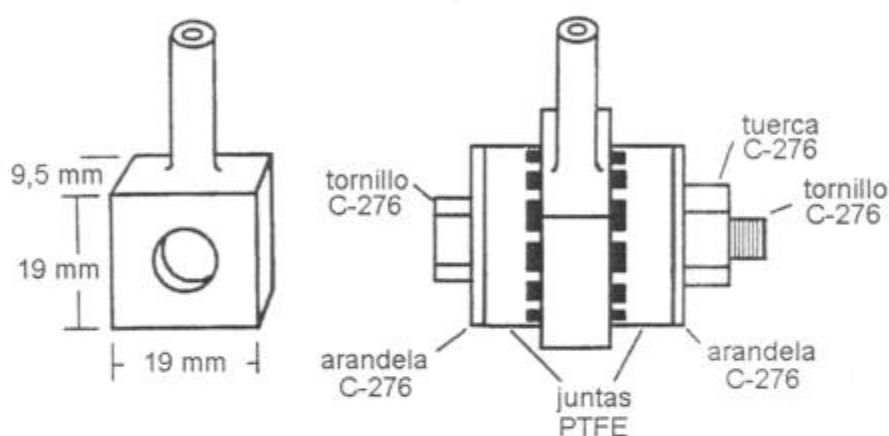


Figura 77: Probetas tipo MCA (*Multiple Crevice Assembly*) utilizadas para el estudio de la corrosión en rendijas. El material de construcción del tornillo, las tuercas y las arandelas es aleación C-276 ó titanio; la junta es de material cerámico revestido en PTFE [27,42,54,64,65].

Sridhar y Cragnolino [52] analizaron las condiciones que se deben cumplir para obtener un potencial de repasivación confiable en base al modelo de picadura unidimensional de Galvele [53]. De acuerdo a éste, las concentraciones de los iones dentro de la picadura son funciones del parámetro xi (donde x es la profundidad dentro de la picadura e i es densidad de corriente). Las condiciones para que se produzca el ataque localizado se cumplen a partir de un valor crítico de xi . El potencial de repasivación está dado por la Ecuación 18.

$$E_{REPAS} = E_{CORR}^* + \eta + \Delta\phi \quad (18)$$

Donde:

E_{CORR}^* es el potencial de corrosión del metal en la solución dentro de la picadura

η es el sobrepotencial necesario para mantener un valor crítico de xi

$\Delta\phi$ es la caída óhmica dentro de la picadura

Utilizando este modelo se puede explicar la dependencia observada de E_{REPAS} con la profundidad del ataque localizado. Considerando picaduras de profundidad (x) creciente, la densidad de corriente (i) necesaria para alcanzar

el valor crítico de x_i es cada vez menor. Consecuentemente, el sobrepotencial (η) necesario para alcanzar ese valor crítico disminuye. De acuerdo a la Ecuación 18, se deduce que E_{REPAS} disminuye para picaduras cada vez más profundas. Sin embargo, para picaduras lo suficientemente profundas el valor de η se hace despreciable. En estos casos la Ecuación 18 se reduce a la Ecuación 19:

$$E_{REPAS} = E_{CORR}^* + \Delta\phi \quad (19)$$

La caída óhmica ($\Delta\phi$) estaría controlada por la formación de una delgada película de sal en la cavidad y su resistividad sería independiente de la profundidad de la picadura. Estas son las condiciones más críticas en las cuales se obtienen los menores valores de E_{REPAS} , que no se modifican para mayores profundidades de ataque. Lo anterior fue verificado en la corrosión localizada de aceros inoxidables en medios conteniendo cloruros [52]. Lamentablemente, el modelo aplicado es de estado estacionario y no permite analizar el efecto de la velocidad de barrido de potenciales sobre E_{REPAS} . La experiencia en aceros inoxidables indica que E_{REPAS} aumenta a menores velocidades de barrido [101].

Las curvas de polarización potenciodinámica son una excelente herramienta para obtener información sobre el comportamiento pasivo y transpasivo de la aleación C-22, pero pueden presentar ciertas limitaciones en la determinación de potenciales de repasivación [17,54]. La transpasividad puede inhibir el ataque localizado, como se informa en la literatura [54] y también se observó en este trabajo (Fig. 48, Cap. 3.1.3 y Fig. 57, Cap. 3.1.4). Las curvas de polarización realizadas no limitaron el potencial máximo alcanzado, sino que el barrido estuvo limitado por una densidad de corriente máxima, que pudo ubicarse en un rango de potenciales diferente al rango de ocurrencia de la corrosión en rendijas. La técnica tampoco permitió regular el tiempo de polarización en ese rango de potenciales para que se desarrolle un ataque localizado lo suficientemente profundo, que permita asegurar que se hayan alcanzado las condiciones más desfavorables.

Los métodos de saltos de potencial podrían resultar apropiados en la determinación de potenciales de repasivación confiables y reproducibles [54,57]. El más conocido es el de Tsujikawa-Hisamatsu [56,57], descrito en una norma japonesa. El procedimiento que indica este método es el siguiente:

1. Una polarización potenciodinámica desde el potencial de corrosión hasta un potencial anódico al cual se alcance un valor de densidad de corriente prefijado ($10\text{-}25\mu\text{A}/\text{cm}^2$). Este valor se utiliza como criterio de inicio de la corrosión en rendijas.
2. Una etapa galvanostática en la cual se mantiene el valor de densidad de corriente alcanzado por un período de 2 a 8 horas.
3. Un descenso escalonado del potencial hacia valores más catódicos en escalones de 10 mV hasta alcanzar una densidad de corriente de $0,5\mu\text{A}/\text{cm}^2$. Si este valor de densidad de corriente no aumenta por un período de 2 horas, el potencial alcanzado se considera como el de repasivación, siempre que se haya producido una cavidad de al menos

40 μm de profundidad. Si esto último no se cumple, la experiencia se descarta.

Jain *et al.* [54] utilizaron un método no estandarizado para la determinación de potenciales de repasivación para la aleación C-22 en NaCl 4M a 95°C. El procedimiento seguido es el siguiente:

1. Una polarización potenciodinámica desde el potencial de corrosión hasta un potencial anódico al cual se inicie la corrosión en rendijas (este potencial debe conocerse con anterioridad al ensayo).
2. Una etapa potenciostática en la cual se mantiene el potencial alcanzado por un período de tiempo suficiente para que se propague el ataque localizado.
3. Una polarización potenciodinámica hacia potenciales más catódicos.

Se considera que el potencial de repasivación es aquel al cual la densidad de corriente anódica desciende en forma permanente por debajo de un valor preestablecido. Este método no está normalizado y los parámetros que se utilizan están sujetos a discusión.

Las experiencias llevadas a cabo en este trabajo permitieron establecer una diferencia cualitativa en el comportamiento frente a la corrosión en rendijas de la aleación C-22 entre los medios que contienen cloruros (NaCl 1M y NaCl 0,5M + NaF 0,5M) y aquellos que no lo contienen (NaF_{SAT}). La determinación de valores precisos de E_{REPAS} , un parámetro fundamental para asegurar la vida útil de los contenedores, requiere la evaluación de diferentes técnicas. La aleación C-22 presentó una gran resistencia a la corrosión localizada en las condiciones estudiadas en esta tesis. El ataque localizado se manifestó siempre en forma de corrosión en rendijas. En ningún caso se produjo picado. La corrosión en rendijas se presentó sólo a elevados potenciales (mayores que el potencial de corrosión), en presencia de iones cloruro, a 90°C. No se detectó corrosión en rendijas a 25°C. No se evidenciaron diferencias entre la susceptibilidad a la corrosión localizada de las diferentes microestructuras utilizadas.

4.4 RECOMENDACIONES PARA TRABAJOS FUTUROS

1. Estudiar sistemáticamente la relación existente entre la constante de tiempo de alta frecuencia en las medidas de EIS y la transición activa/pasiva que aparece en las curvas de polarización para determinar con mayor detalle la cinética de la formación de una capa externa de óxido y/o hidróxido de níquel.
2. Realizar medidas de EIS a potenciales de pasividad más anódicos que el potencial de corrosión para determinar si en esas condiciones el proceso controlante de la velocidad de corrosión se debe a la reacción de transferencia de carga o al transporte de iones dentro del film pasivo.
3. Determinar si el proceso causante del pico de transpasividad definido que aparece en las curvas de polarización en soluciones conteniendo fluoruros se debe al cambio en el estado de oxidación del molibdeno o del níquel dentro del film de óxido, utilizando tanto técnicas electroquímicas (polarización potenciodinámica, amperometría, voltametría cíclica, etc.) como técnicas de análisis de superficie.

4. Estudiar mediante técnicas electroquímicas (polarización potenciodinámica, amperometría, etc.) y análisis químicos elementales de iones disueltos en solución, los diferentes procesos transpasivos a medida que aumenta el potencial en diferentes medios con cloruros, fluoruros y mezclas de ambos iones.
5. Evaluar la confiabilidad de diferentes métodos en la determinación de potenciales de repasivación utilizando probetas tipo MCA (Fig. 77).

Los puntos 2, 3 y 5 son los más relevantes para determinar la viabilidad de la aplicación de la aleación C-22 en la construcción de contenedores de residuos nucleares de alta actividad.

CAPÍTULO 5: CONCLUSIONES

- Las velocidades de corrosión generalizada de la aleación C-22 obtenidas a 90°C en las condiciones estudiadas estuvieron entre 0,04 $\mu\text{m/año}$ y 0,48 $\mu\text{m/año}$. Estos valores son muy bajos considerando que una velocidad de corrosión constante de 0,1 $\mu\text{m/año}$ durante 10.000 años implica un adelgazamiento de pared de 1 mm y que se esperan menores velocidades de corrosión para tiempos de inmersión mayores a las 24 horas utilizadas en esta tesis.
- Las velocidades de corrosión y las densidades de corriente de pasividad aumentaron con la temperatura y disminuyeron con el pH.
- La constante de tiempo de alta frecuencia observada en las mediciones de EIS y la transición activa/pasiva, hallada en ocasiones en las curvas de polarización, se atribuyeron a la formación de óxido y/o hidróxido de níquel a potenciales próximos a los potenciales reversibles de esta reacción.
- Los potenciales de corrosión (E_{CORR}) exhibieron un aumento significativo a las 24 horas de inmersión, pero siempre se mantuvieron por debajo de los respectivos potenciales de repasivación (E_{R1}) para cada medio. Este aumento de E_{CORR} se asoció con un mejoramiento de la pasividad.
- Los potenciales de ruptura de la pasividad (E_{20}) estuvieron asociados, en general, al comienzo de la transpasividad.
- El comportamiento transpasivo de la aleación C-22 estuvo influenciado fundamentalmente por la temperatura y el tipo de halogenuro. En presencia de iones fluoruro se detectó un claro pico transpasivo atribuido a un cambio en el estado de oxidación del molibdeno y/o del níquel dentro del film de óxido.
- Las densidades de corriente en el rango transpasivo fueron mayores en presencia de fluoruros, especialmente a pH 6.
- Se presentó corrosión en rendijas a potenciales mayores que el de corrosión, sólo en presencia de iones cloruro, a 90°C.
- No se registró picado en ningún caso.
- Las mezclas de iones cloruro y fluoruro fueron más agresivas frente a la corrosión localizada que las soluciones con iones cloruros solos, a causa del debilitamiento del film pasivo provocado por el ion fluoruro y a la interferencia del ion cloruro en la auto-reparación del mismo.
- No se observaron diferencias en el comportamiento de las distintas microestructuras obtenidas por tratamiento térmico en la pasividad, la transpasividad ni frente a la corrosión localizada.

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. Geological Challenges in Radioactive Waste Isolation. Third Worldwide Review. – Eds. P.A.Witherspoon and G.S.Bodvarsson - EOLBNL, University of California, Berkeley, CA. U.S.A. (2001).
2. K.D.Crowley and J.F.Ahearne – Managing the environmental legacy of U.S. nuclear-weapons production – American Scientist, Vol. 90 N°6, pp. 514-523 (2002).
3. R.M.Carranza - Materiales metálicos para los contenedores de residuos nucleares de alta actividad – Informe CNEA (2003).
4. CNEA – Programa Nacional de gestión de los Residuos Radiactivos - Gestión de los residuos radiactivos y de los combustibles gastados en la República Argentina – Informe al Honorable Congreso de la Nación correspondiente al ejercicio 2002 según lo prescripto por la ley N° 25.018 – 15 de marzo de 2003.
5. C.A.Ninci, A.M.Bevilacqua, L.A.Jolivet, E.R.Maset, R.E.Ferreyra, A.R.Vullien, O.Elena, L.E.López, A.L.Malomberti, H.O.Nievas, N.C.Reyes and J.J.Zarco - Deep geological research in Argentina - Geological Challenges in Radioactive Waste Isolation. Third Worldwide Review. – Eds. P.A.Witherspoon and G.S.Bodvarsson - EOLBNL, University of California, Berkeley, CA. U.S.A. (2001).
6. Yucca Mountain Science and Engineering Report, U. S. Department of Energy, Office of Civilian Radioactive Waste Management, DOE/RW-0539, Las Vegas, NV, May 2001.
7. CNEA - Estudio de Factibilidad y Anteproyecto de Ingeniería – Repositorio de Residuos Radiactivos de Alta Actividad. (1ra Parte), (1990).
8. A.A.Sagüés and C.A.W.Di Bella, eds. - Proceedings from an international workshop on long-term passive behavior July 19, 20, Arlington, Virginia, - Arlington, VA. USNWTRB, December 2001.
9. Haynes Internacional - Hastelloy C-22 Alloy - H-2019E (2002).
10. A.I.Asphahani - Advances in the development of Ni-Cr-Mo-W alloy systems with improved resistance to aqueous corrosion - The Arabian Journal of Science and Engineering Vol. 14, N°2 pp. 317-335 (1989).
11. P.E.Manning, J.D.Smith, and J.L.Nickerson - New versatile alloys for the chemical process industry - Materials Performance, pp.67-73, June 1988.
12. R.B.Rebak, N.E.Koon, and P.Crook - Effect of high temperature ageing on the electrochemical behavior of C-22 alloy - Electrochemical Approach to Selected Corrosion and Corrosion Control Studies, European Federation of Corrosion Publications, Number 28, pages 245-255, London, UK, IOM Communications Ltd. (2000)
13. R.B.Rebak, and P.Crook - Improved pitting and crevice corrosion resistance of nickel and cobalt based alloys – in Critical Factors in Localized Corrosion III, Electrochemical Society Proceedings Series Vol. 98-17, pp. 289-302 (1999).
14. P.Crook, M.L.Caruso and D.A.Kingseed - Corrosion resistance of a new wrought Ni-Cr-Mo alloy - Materials Performance, Vol. 36 N°3 pp. 49-52 (1997).
15. R.B.Rebak and P.Crook - Nickel alloys for corrosive environments - Haynes International reprinted from February 2000 issue of Advanced Materials and Processes – H-2116 (2000).

-
16. R.B.Rebak in Materials science and technology. A comprehensive treatment. - Corrosion and environmental degradation Vol.II pp. 69-111 - Vol. Ed. M.Schunze - Wiley-VCH (2000).
 17. Waste Package Material Performance Peer Review Panel, Las Vegas, Nevada, United States Department of Energy, 2002.
 18. R.B.Rebak – Metallurgical effects on the corrosion behavior of nickel alloys – ASM Metals Handbook, Vol. 13A, Corrosion: Fundamental, Testing, and Protection, pp. 279-286 (ASM International, 2003: Metals Park, OH).
 19. W.Z.Friend - Corrosion of nickel and nickel-base alloys - The Electrochemical Society, John Wiley & Sons, NY (1980).
 20. Haynes International - Guide to corrosion-resistant nickel alloys - H-2114B (2002).
 21. J.R.Galvele y G.S.Duffó – Procesos de corrosión - Instituto de Tecnología J.A.Sabato, UNSAM-CNEA, PMM/A -171/95, IT/A - 51/95 (2002).
 22. M.Fontana – Corrosion engineering - 3rd Ed. McGraw-Hill (1986).
 23. R.B.Rebak and J.C.Estill – Review of corrosion modes for alloy 22 regarding lifetime expectancy of nuclear waste containers – in Fall Meeting of the Materials Research Society, Boston (MA), 2-6 December 2002, Volume 757, Paper II4.1.
 24. G.A.Cragolino – Long term passive dissolution and localized corrosion of alloy 22 – in Proceedings from an international workshop on long-term passive behavior July 19, 20, Arlington, Virginia - A.A.Sagüés and C.A.W.Di Bella, eds. - Arlington, VA. USNWTRB, pp. 11-16 (2001).
 25. J.C.Farmer, R.D.McCright, G.E.Gdowski, F.Wang, T.S.E.Summers, P.Bedrossian, J.Horn, T.Lian, J.E.Estill, A.Lingenfelter and W.Haalsey, PVP-ASME, 408, 53 (New York, NY: ASME, 2000).
 26. R.B.Rebak, T.S.E.Summers, T.Lian, R.M.Carranza, J.R.Dillman, T.Corbin and P.Crook, Paper 542, Corrosion/02, NACE Intl, (Houston TX: 2002).
 27. D.S.Dunn and C.S.Brossia – Assessment of passive and localized corrosion processes for alloy 22 as a high-level nuclear waste container material - Paper 02548, NACE Intl, Corrosion/02, Houston, TX (2002).
 28. A.C.Lloyd, D.W.Shoesmith, N.S.McIntyre and J.J.Noel – Effects of temperature and potential on the passive corrosion properties of alloy C22 and C276 – Journal of the Electrochemical society, Vol. 150, N°4, p. B120-B130, (2003).
 29. K.J.Evans and R.B.Rebak – Passivity of alloy 22 in concentrated electrolytes. Effect of temperature and solution composition – in Corrosion Science. A retrospective and current status in honor of Robert P.Frankenthal, The Electrochemical Society 2002. Pennington, NJ, Vol. 2002-13, pp. 344-354.
 30. L.L.Wong, D.V.Fix, J.C.Estill, R.D.McCright and R.B.Rebak - Characterization of the corrosion behavior of Alloy 22 after five years immersion in multi-ionic solutions - Vol. 757, pp. 735-741, Materials Research Society, Warrendale, PA (2003).
 31. D.S.Dunn, C.S.Brossia and O.Pensado – Long-term dissolution behavior of alloy 22: experiments and modeling – NACE Corrosion 2001, Paper N°01125, Houston, TX: NACE Intl. (2001).
 32. O.Pensado, D.S.Dunn y G.Cragolino – Long-term extrapolation of passive behavior of alloy 22 – in Scientific Basis for Nuclear Waste

- Management XXVI. R.Finch and D.Bullen, Eds. Materials Research Society. Warrendale, PA. Symposium Proceedings, Vol. 757 (en prensa).
33. G.Lorang, N.Jallerat, K.Vu Quang and J.-P.Langeron – AES Depth profiling of passive overlayers formed on nickel alloys – Surface and Interface Analysis, Vol. 16, 325-330 (1990).
 34. S.Rajeswari, K.S.K.Danadurai, T.M.Sridhar and S.V.Narasimhan – Surface characterization and pitting behavior of high-Cr-Ni-Mo alloys in simulated white water environment – NACE Corrosion Vol. 57, N°5 pp. 465-475 (2001).
 35. B.G.Pound and C.H.Becker – Composition of surface films on nickel base superalloys - Journal of the Electrochemical Society Vol. 138 N°3 pp. 696-700 (1991).
 36. S.Boudin, J-L.Vignes, G.Lorang, M.Da Cunha Belo, G.Blondiaux, S.M.Mikhailov, J.P.Jacobs and H.H.Brongersma – Analytical and electrochemical study of passive films formed on nickel-chromium alloys: influence of the chromium bulk concentration - Surface and Interface Analysis, Vol. 22, 462-466 (1994).
 37. T.Jabs, P.Borthen and H.-H.Strehblow – X-ray photoelectron spectroscopic examinations of electrochemically formed passive layers on Ni-Cr alloys - Journal of the Electrochemical Society Vol. 144 N°4 pp. 1231-1243 (1997).
 38. L.J.Oblonsky and M.P.Ryan – in situ x-ray absorption near-edge structure study of the active and transpassive dissolution of passive films on Ni and Ni-Cr alloys in 0.1M H₂SO₄ - Journal of the Electrochemical Society Vol. 148 N°10 pp. B405-B411 (2001).
 39. A.R.Brooks, C.R.Clayton, K.Doss, and Y.C.Lu – On the role of Cr in the passivity of stainless steel – Journal of the Electrochemical Society Vol. 133 N°12 pp. 2459-2464 (1986).
 40. C.R.Clayton and Y.C.Lu – A bipolar model of the passivity of stainless steel. The role of Mo addition – Journal of the Electrochemical Society Vol. 133 N°12 pp. 2465-2473 (1986).
 41. M.Sakashita and N.Sato – Bipolar fixed charged-induced passivity– in Passivity of Metals, Eds. R.P.Frankenthal and J.Kruger, The Electrochemical Society, Princeton NJ, pp. 479-483 (1978).
 42. 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 - Scientific Basis for Nuclear Waste Management XXIV. K.P. Hart and G.R. Lumpkin, Ed. Materials Research Society. Warrendale, PA. Symposium Proceedings, Vol. 663, 2001
 43. D.D.Macdonald – The deterministic prediction of general corrosion damage in HLNW canisters – in Proceedings from an international workshop on long-term passive behavior July 19, 20, Arlington, Virginia - A.A.Sagüés and C.A.W.Di Bella, eds. - Arlington, VA. USNWTRB, pp. 25-48 (2001).
 44. C.Y.Chao, L.F.Lin and D.D.Macdonald – A point defect model for anodic passive films. III. Impedance Response - Journal of the Electrochemical Society Vol. 129 N°9 pp. 1874-1879 (1982).
 45. D.D.Macdonald, S.R.Biaggio and H.Song – Steady-state passive films. Interfacial kinetic effects and diagnostic criteria - Journal of the Electrochemical Society Vol. 139 N°1 pp. 170-177 (1992).

-
46. D.D.Macdonald – Point defect model for the passive state - Journal of the Electrochemical Society Vol. 139 N°12 pp. 3434-3449 (1992).
 47. P.Marcus – Long term extrapolation of passive behavior – in Proceedings from an international workshop on long-term passive behavior July 19, 20, Arlington, Virginia - A.A.Sagüés and C.A.W.Di Bella, eds. - Arlington, VA. USNWTRB, pp. 55-60 (2001).
 48. B.R.MacDougall – Reply to the questions on long-term passivity and localized corrosion of alloy 22 – in Proceedings from an international workshop on long-term passive behavior July 19, 20, Arlington, Virginia - A.A.Sagüés and C.A.W.Di Bella, eds. - Arlington, VA. USNWTRB, pp. 49-54 (2001).
 49. H.-H.Strehblow – Report on the predictions of the stability of nuclear waste containers of alloy 22 with respect to corrosion failure – in Proceedings from an international workshop on long-term passive behavior July 19, 20, Arlington, Virginia - A.A.Sagüés and C.A.W.Di Bella, eds. - Arlington, VA. USNWTRB, pp. 89-94 (2001).
 50. Z.Szklarska-Smialowska - Pitting corrosion of metals - Houston, NACE (1986).
 51. G.S.Frankel - Pitting corrosion of metals: a summary of the critical factors - Journal of Electrochemical Society Vol.145, pp. 2186-2197 (1998).
 52. N.Sridhar and G.A.Cragolino – Applicability of repassivation potential for long-term prediction of localized corrosion of alloy 825 ad type 316L stainless steel - NACE Corrosion Vol. 49, N°11, pp. 885-894 (1993).
 53. S.M.Gravano and J.R.Galvele – Transport processes in passivity breakdown III. Full hydrolysis plus ion migration plus buffers - Corrosion Science Vol. 24, pp. 517-534 (1984).
 54. V.Jain, D.Dunn, N.Sridhar and L.Yang – Effect of measurement method and solution chemistry on the evaluation of the localized corrosion of candidate high-level waste container materials – Paper 03690, Corrosion/03, NACE Intl, Houston, TX (2003).
 55. Annual Book of the ASTM Standards, Vol. 03.02, Standard G 61 (ASTM, 2001: West Conshohocken, PA).
 56. S.Tsujikawa and Y.Hisamatsu, Corrosion Engineering (Japan), 29, 37 (1980).
 57. T.Shibata – Concept and measurement of repassivation potential for crevice corrosion – in Proceedings from an international workshop on long-term passive behavior July 19, 20, Arlington, Virginia - A.A.Sagüés and C.A.W.Di Bella, eds. - Arlington, VA. USNWTRB, pp. 79-83 (2001).
 58. N.Sato – On long term extrapolation of passive behavior– in Proceedings from an international workshop on long-term passive behavior July 19, 20, Arlington, Virginia - A.A.Sagüés and C.A.W.Di Bella, eds. - Arlington, VA. USNWTRB, pp. 73-77 (2001).
 59. B.MacDougall - Role of oxide defects in the anodic oxidation of nickel - Journal of the Electrochemical Society, Vol.127, N°4, pp. 789-795 (1980).
 60. B.MacDougall, D.F.Mitchell and M.J.Graham - The use of electrochemical and surface-analytical techniques to characterize passive oxide films on nickel – NACE Corrosion Vol. 38, N°2, pp. 85-91 (1982).
 61. B.MacDougall and M.J.Graham - Pitting of nickel during anodic galvanostatic charging in Na₂SO₄ solutions - Electrochimica Acta Vol. 27, N°8, pp. 1093-1096 (1982).

62. N.S.Meck, P.Crook, S.D.Day and R.B.Rebak – Localized corrosion susceptibility of nickel alloys in halide containing environments – PaperN°03682, Corrosion/03, NACE Intl, Houston, TX (2003).
63. K.A.Gruss, G.A.Cragolino, D.S.Dunn and N.Sridhar – Repassivation potential for localized corrosion of alloys 625 and C22 in simulated repository environments - Paper 149, Corrosion/98 (NACE Intl, 2001: Houston, TX).
64. D.S.Dunn, G.A.Cragolino and N.Sridhar – Passive dissolution and localized corrosion of alloy 22 high-level waste container weldments - in Scientific Basis for Nuclear Waste Management XXIII, Materials Research Society, Vol. 608, pp. 89-94 (MRS, 2000: Warrendale, PA).
65. G.A.Cragolino, D.S.Dunn and Y.-M.Pan – Localized corrosion of alloy 22 as a waste package container material - Scientific Basis for Nuclear Waste Management XXV. B.P.McGrail and G.A.Cragolino, Eds. Materials Research Society. Warrendale, PA. Symposium Proceedings, Vol. 713 pp. 53-60. 2002.
66. D.S.Dunn and C.S.Brossia, Paper 125, Corrosion/01, NACE Intl, Houston, TX, (2001).
67. B.A.Kehler, G.O.Ilevbare and J.R.Scully - Crevice corrosion stabilization and repassivation behavior of alloy 625 and alloy 22 – NACE Corrosion Vol. 57, N°12, pp.1042-1065 (2001).
68. K.J.Evans, S.D.Day, G.O.Ilevbare, M.T.Whalen, K.J.King, G.A.Hust, L.L.Wong, J.C.Estill and R.B.Rebak – Anodic behavior of Alloy 22 in calcium chloride and in calcium chloride plus calcium nitrate brines – PVP, Vol. 457, pp. 55-62, ASME, New York, NY, (2003).
69. B.J.Little – A perspective on the use of anion ratios to predict corrosion in Yucca Mountain - NACE Corrosion Vol. 59, N°8, pp. 701-704 (2003).
70. T.Lian, J.C.Estill, G.A.Hust, D.V.Fix and R.B.Rebak, Pressure Vessels and Piping ASME Conference in Vancouver (Canada) 4-8 August 2002, PVP - Vol. 449, pp. 67 (ASME, 2002: New York, NY).
71. R.B.Rebak in Proceedings of the Symposium on Passivity and its Breakdown, Vol. 97-26 (Pennington, NJ: The Electrochemical Society, 1998): p. 1001.
72. R.B.Rebak and N.E.Koon, Paper 153, Corrosion/98, NACE Intl., Houston, TX, (1998).
73. A.I.Asphahani and H.M.Tawancy – Effects of phosphorous and long-range ordering on the corrosion properties of Ni-Cr-Mo alloys – in Corrosion and Corrosion Protection, Proceedings of an International Symposium, Eds. R.P.Frankenthal and F.Mansfeld Vol. 81-8, The Electrochemical Society, pp. 154-165.
74. H.M.Tawancy, R.B.Herchenroeder and A.I.Asphahani– High-performance Ni-Cr-Mo-W alloys - Journal of Metals, June 1983, pp.37-43.
75. S.J.Matthews in Proceedings of the Third International Conference on Superalloys, Baton Rouge, LA, Claitor's Publishing Division, p. 215 (1976).
76. U.L.Heubner, E.Alt peter, M.B.Rockel and E.Wallis – Electrochemical behavior and its relation to composition and sensitization of NiCrMo alloys in ASTM G-28 solution - NACE Corrosion Vol. 45, N°3, pp. 249-259 (1989).

77. H.M.Tawancy – Precipitation characteristics of μ -phase in wrought nickel-base alloys and its effect on their properties – Journal of Materials Science Vol. 31 pp. 3929-3936 (1996).
78. T.S.E.Summers, M.A.Wall, M.Kumar, S.J.Matthews and R.B.Rebak in Scientific Bases for Nuclear Waste Management XXII, Vol. 556, Warrendale, PA, Materials Research Society, p. 919 (1999).
79. T.S.E.Summers, T.Shen and R.B.Rebak in Ageing Studies and Lifetime Extension of Materials, New York, NY, Kluwer Academic/Plenum Publisher, p. 507 (2001).
80. R.B.Rebak, N.E.Koon, J.R.Dillman, P.Crook and T.S.E.Summers – Influence of aging on microstructure, mechanical properties, and corrosion resistance of a Ni-22Cr-13Mo-3W alloy – Paper 181, Corrosion/2000, Houston, TX, NACE Intl. (2000).
81. R.B.Rebak, T.S.E.Summers and R.M.Carranza - Mechanical properties, microstructure and corrosion performance of C-22 alloy aged at 260°C to 800°C - in Scientific for Nuclear Waste Management XXIII, Vol. 608 pp. 109-114, Warrendale, PA, Materials Research Society (2000).
82. R.B.Rebak, T.S.E.Summers, T.Lian, R.M.Carranza, J.R.Dillman, T.Corbin and P.Crook - Corrosion/2002, Paper 542, Houston, TX, NACE Intl, (2002).
83. M.Raghavan, B.J.Berkowitz and J.C.Scanlon - Electron microscopic analysis of heterogeneous precipitates in Hastelloy C-276 - Metallurgical Transactions A, Vol. 13A, pp. 979-984 (1982).
84. M.J.Cieslak, T.J.Headley, and A.D.Romig, Jr. - The welding Metallurgy of Hastelloy alloys C-4, C-22, and C-276 - Metallurgical Transactions A, Vol. 17A, pp. 2035-2047 (1986).
85. J.R.Macdonald - Impedance Spectroscopy. Emphasizing Solid Materials and Systems - John Wiley & Sons (1987).
86. C.Esquivel, Tesis de Maestría, Instituto de Tecnología J.Sabato, UNGSM, en redacción.
87. J.R.Scully - Polarization resistance method for determination of instantaneous corrosion rates – NACE Corrosion Vol. 56, N°2, pp.199-218 (2000).
88. C.Oviedo - Técnicas de análisis de superficies - Instituto de Tecnología J.A.Sabato, UNSAM-CNEA, IT/A - 66/98 (1998).
89. A.K.Jonscher, Phys. Stat. Sol. A. 32, 665 (1975).
90. K.J.Vetter - Electrochemical Kinetics. Theoretical Aspects - Ed. Academic Press, (1967).
91. J.Koryta, J.Dvorák and L.Kavan – Principles of Electrochemistry - John Wiley & Sons (1993).
92. A.J.Bard and L.R.Faulkner –Electrochemical Methods. Fundamentals and Applications - John Wiley & Sons (1980).
93. I.M.Kolthoff, E.B.Sandell, E.J.Meehan y S.Bruckenstein - Análisis Químico Cuantitativo - Librería y Editorial Nigar S. R. L., Buenos Aires, Cuarta Edición, 1972.
94. M.Pourbaix - Atlas of electrochemical equilibria in aqueous solutions - NACE Intl. (1974).
95. N.Sato and G.Okamoto – Journal of the Electrochemical Society, Vol. 110, p. 605 (1963).

96. N.Sato – The passivity of metals and passivating films – in *Passivity of Metals*, Eds. R.P.Frankenthal and J.Kruger, The Electrochemical Society, Princeton NJ, pp. 29-58 (1978).
97. T.Lian, J.C.Estill, G.A.Hust and R.B.Rebak – Passive and transpassive dissolution of alloy 22 in simulated repository environments – Paper N°03694, Corrosion/03, NACE Intl, Houston, TX (2003).
98. M.Da Cunha Belo, N.E.Hakiki and M.G.S.Ferreira - Semiconducting properties of passive films formed on nickel-base alloys type Alloy 600: influence of the alloying elements - *Electrochimica Acta* Vol. 44, pp. 2473-2481 (1999).
99. J.C.Estill, G.A.Hust and R.B.Rebak – Long term corrosion potential behavior of alloy 22 in Yucca Mountain relevant environments - Paper N°03688, Corrosion/03, NACE Intl, Houston, TX (2003).
100. R.C.Newman– What is the worst that could happen to a C-22 container during 10,000 years exposed to dripping groundwater? – in *Proceedings from an international workshop on long-term passive behavior* July 19, 20, Arlington, Virginia - A.A.Sagüés and C.A.W.Di Bella, eds. - Arlington, VA. USNWTRB, pp. 61-64 (2001).
101. M.Akashi, G.Nakayama and T.Fukuda – Paper N° 158, Corrosion/98, NACE Intl. Houston, TX (1998).

APÉNDICE

ÍNDICE

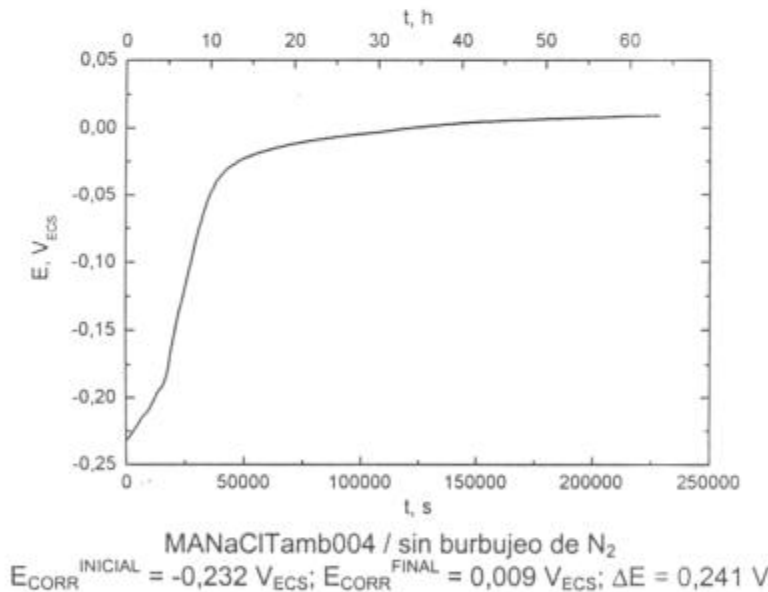
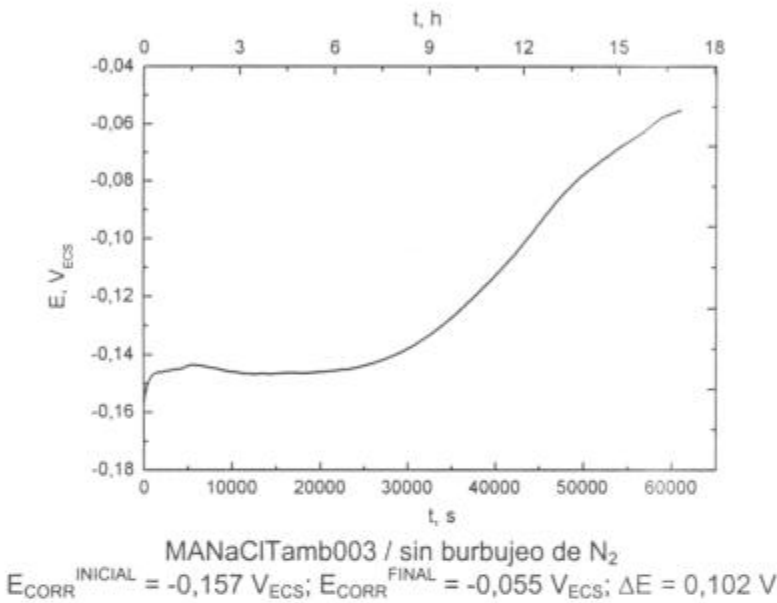
A. MEDICIONES A 25°C	106
A.1 Medición del potencial de corrosión en el tiempo	106
A.2 Espectroscopía de impedancia electroquímica (EIS)	107
A.2.1 Parámetros obtenidos del ajuste a los datos experimentales	114
A.3 Curvas de polarización potenciodinámica.....	115
B. MEDICIONES A 90°C	117
B.1 Medición del potencial de corrosión y la resistencia de polarización en el tiempo	117
B.1.1 Potenciales de corrosión iniciales y finales para cada ensayo	125
B.2 Espectroscopía de impedancia electroquímica (EIS)	126
B.2.1 Parámetros obtenidos del ajuste a los datos experimentales	195
B.2.2 Parámetros de ajuste en función del potencial de corrosión	202
B.2.3 Parámetros de ajuste en función del tiempo	212
B.3 Curvas de polarización potenciodinámica.....	213
B.3.1 Curvas de polarización catódica	213
B.3.2 Curvas de polarización anódica	215
B.3.2.1 Parámetros relevantes de las curvas de polarización anódica	237
B.4 Amperometría	239
B.5 Observación microscópica.....	245
B.6 Fluorescencia de rayos X (FRX).....	257
B.6.1 Concentración de elementos en soluciones y precipitados.....	266
B.7 Espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (XPS)	266

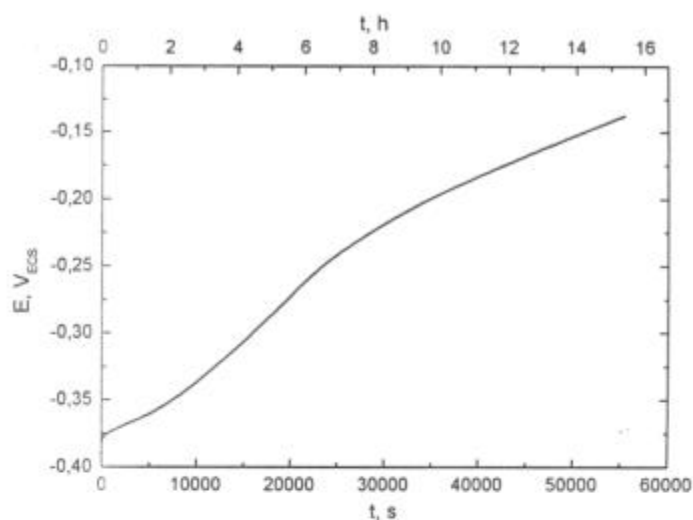
A. MEDICIONES A 25°C

Todas las mediciones llevadas a cabo a 25°C se realizaron utilizando probetas MA en solución de NaCl 1M, pH 6.

A.1 Medición del potencial de corrosión en el tiempo

Para cada medición se indican el nombre del archivo con el que se identifica el ensayo y detalles experimentales relevantes.





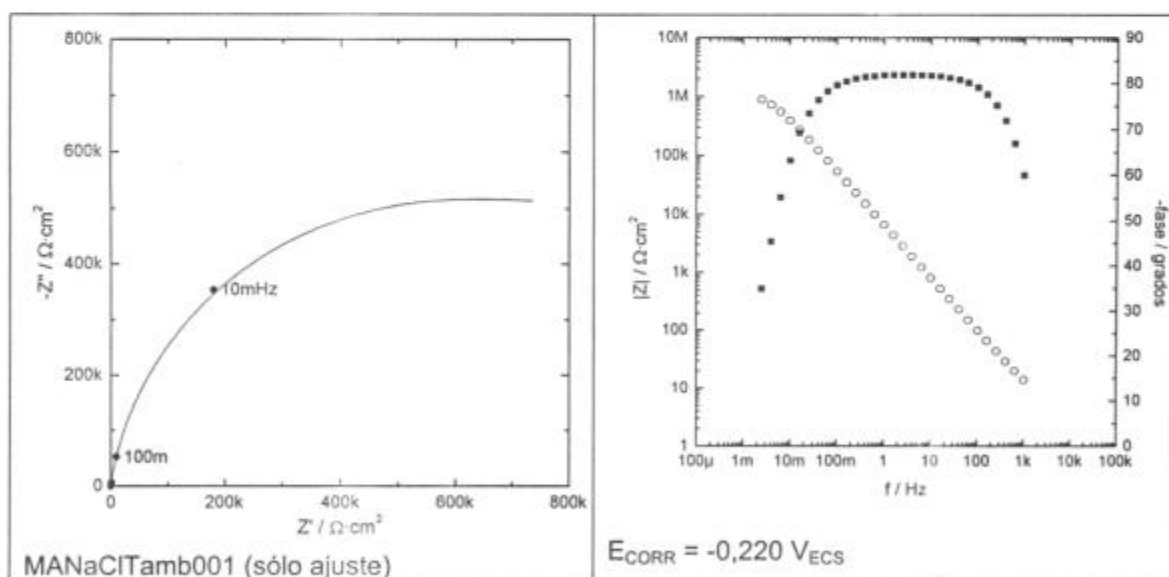
MANaCiTamb005 / con burbujeo de N_2
 $E_{CORR}^{INICIAL} = -0,381 V_{ECS}$; $E_{CORR}^{FINAL} = -0,137 V_{ECS}$; $\Delta E = 0,244 V$

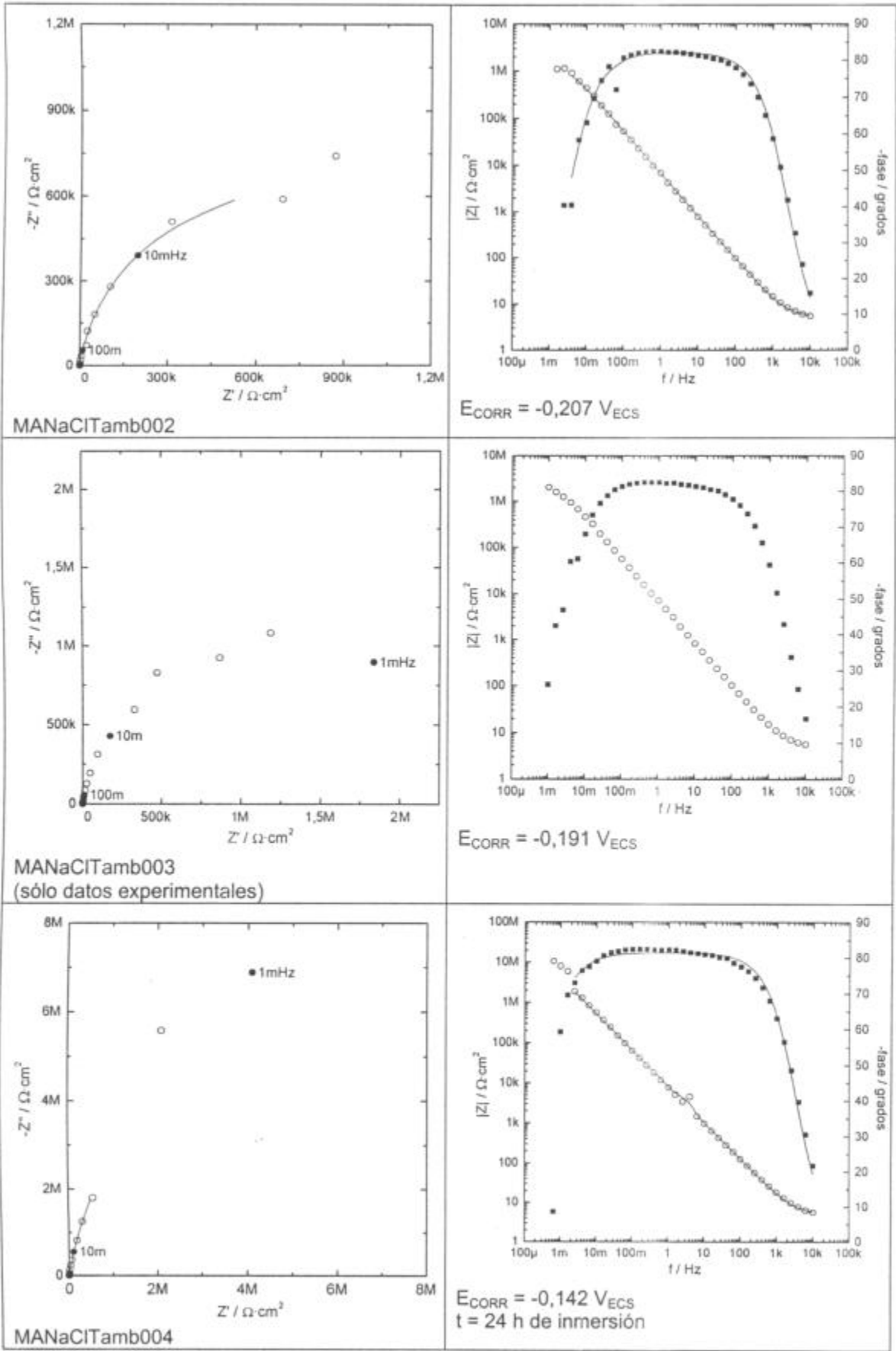
A.2 Espectroscopía de impedancia electroquímica (EIS)

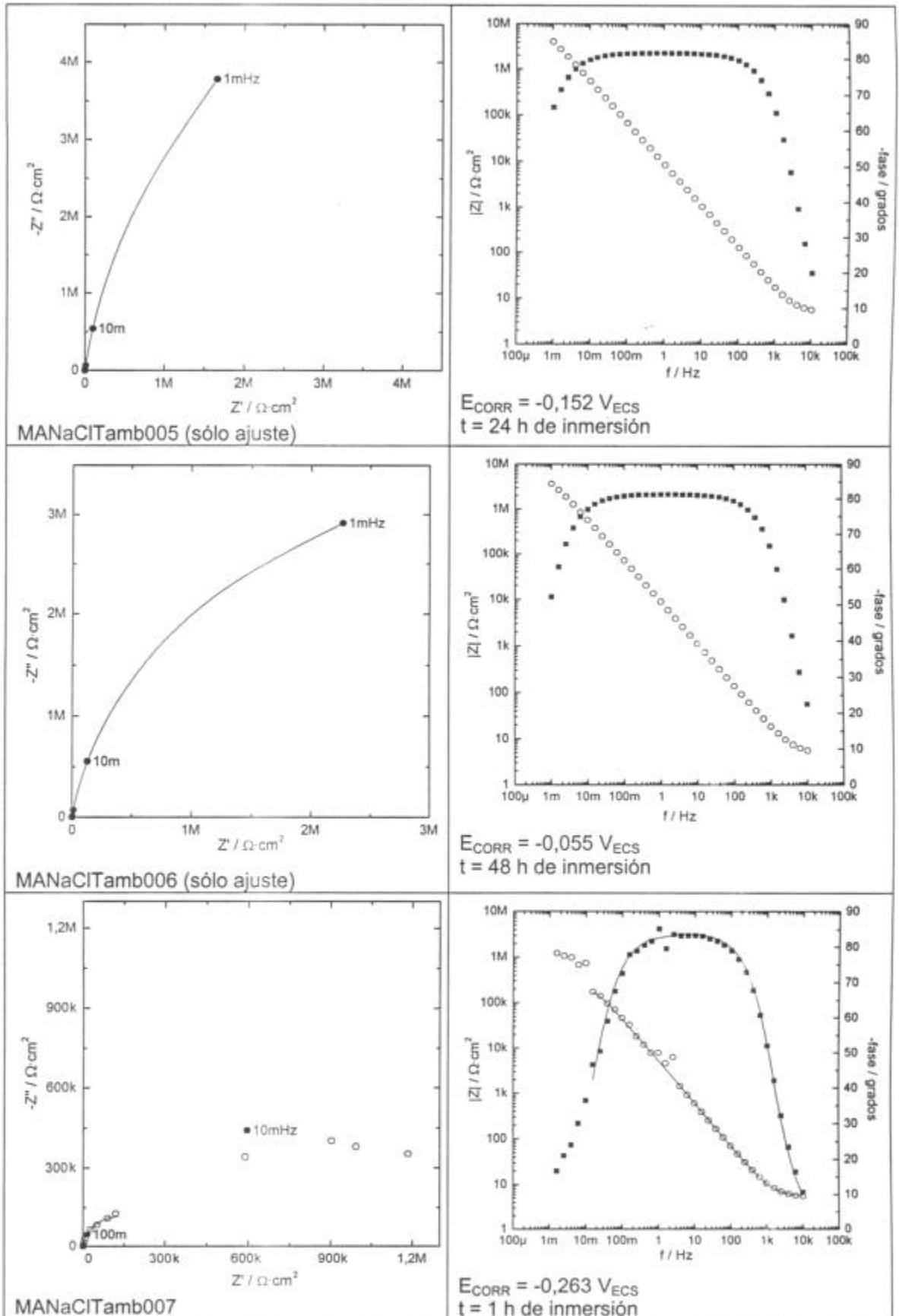
Se presentan los diagramas de Nyquist (izquierda) y de Bode (derecha) para cada una de las experiencias realizadas. Se indican: el nombre del archivo con el que se identifica el ensayo y detalles experimentales relevantes.

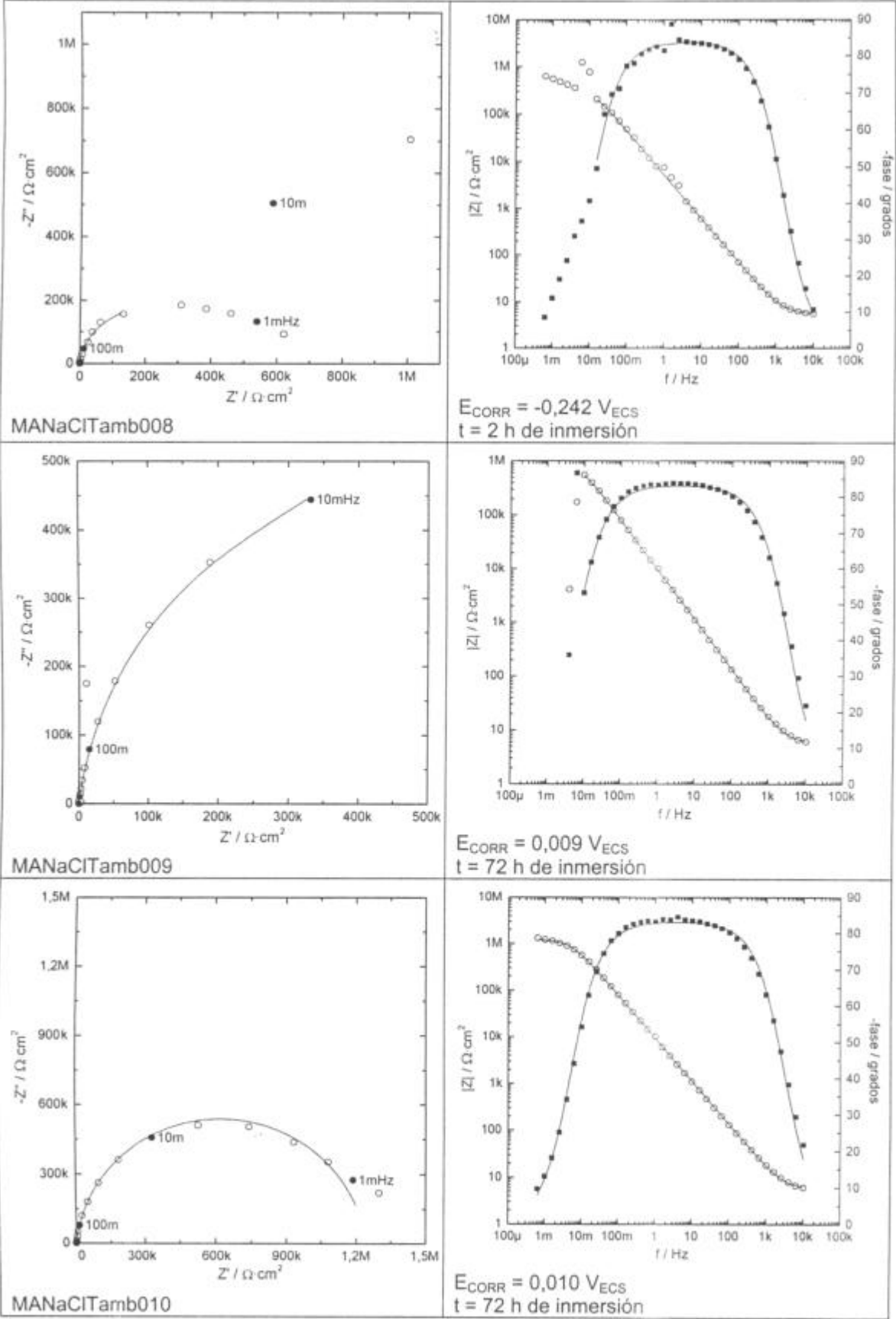
Los parámetros obtenidos del ajuste de modelos matemáticos a los datos experimentales se hallan en la sección siguiente (Cap. A.2.1).

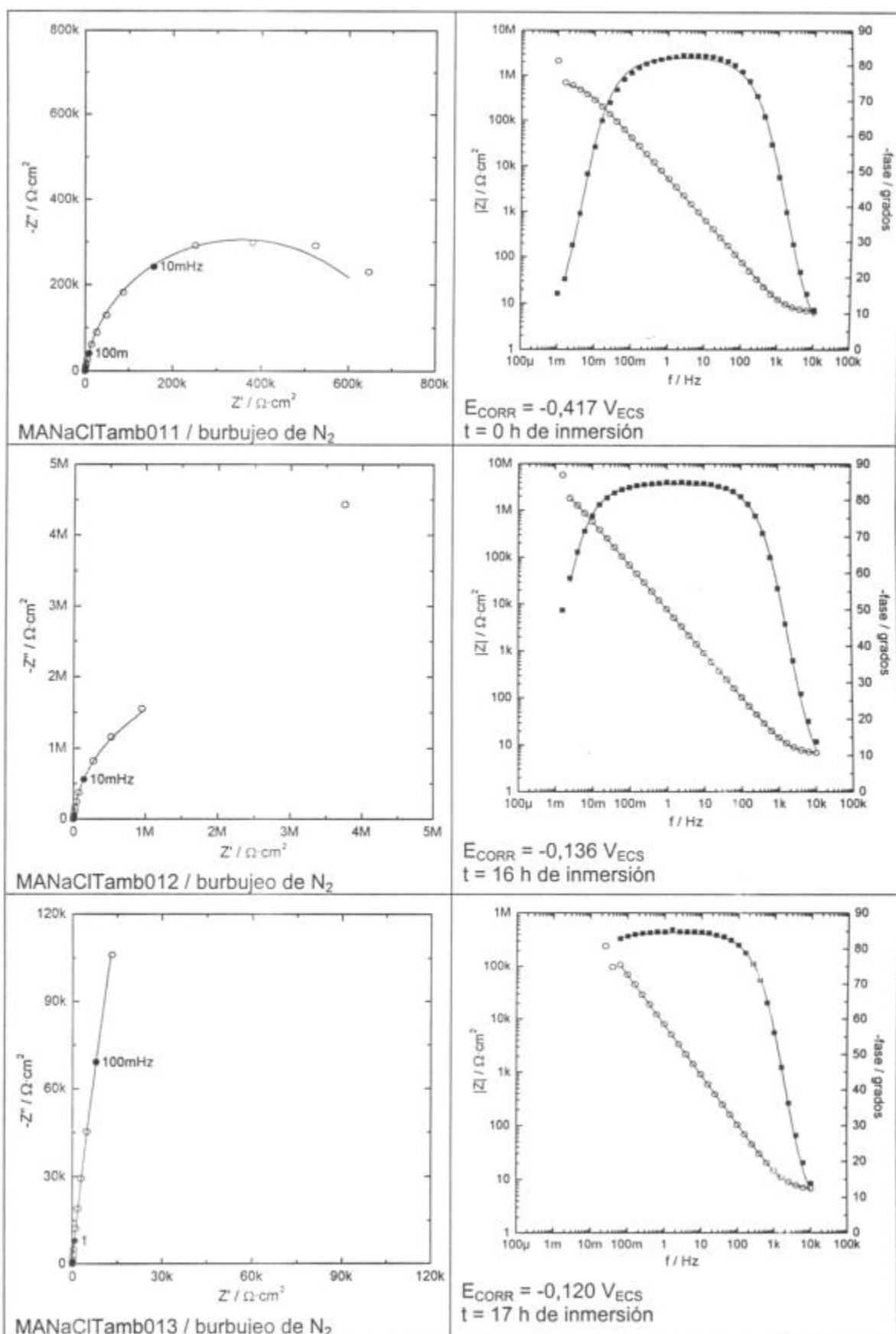
Puntos: datos experimentales – Línea: ajuste (se indican excepciones)

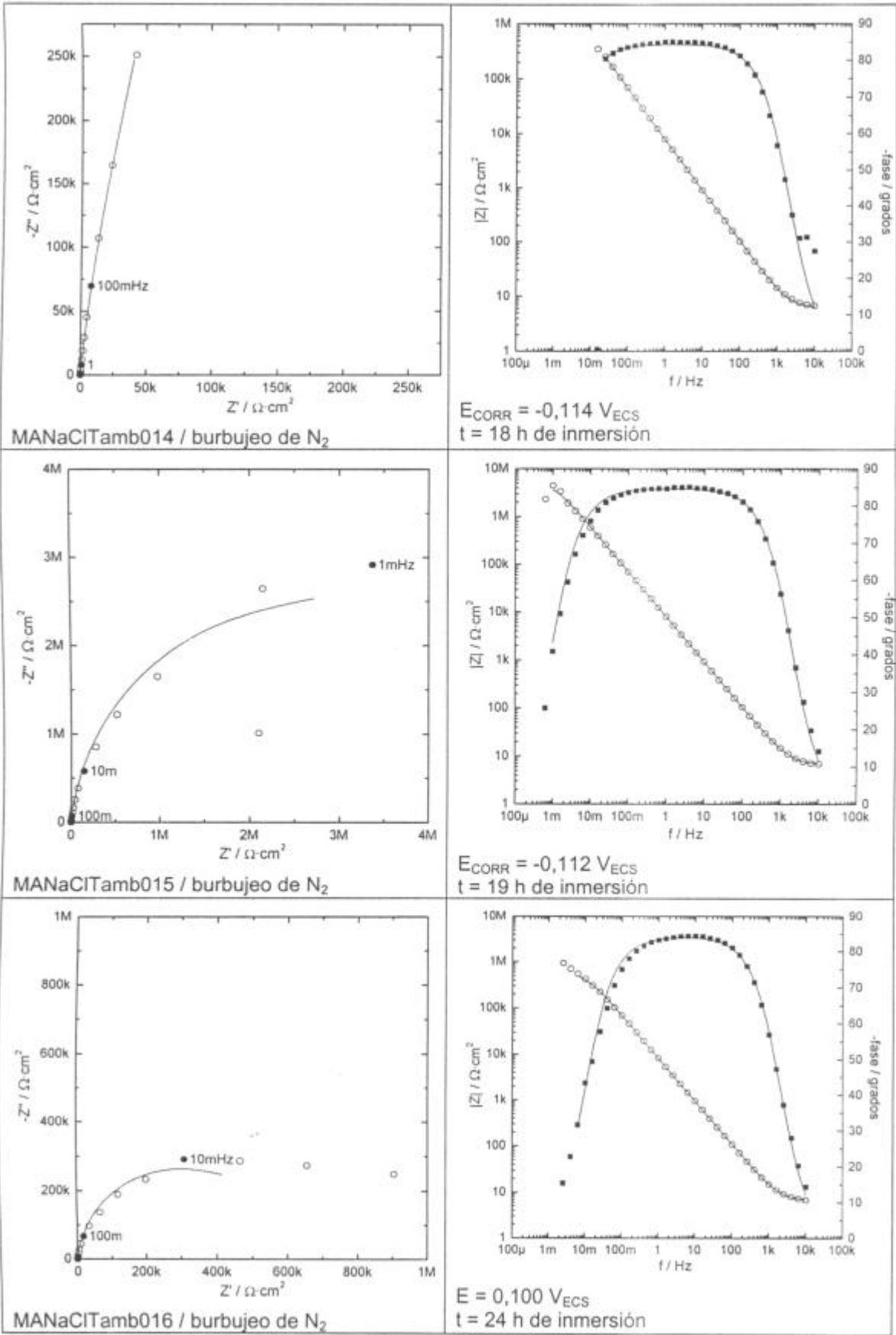


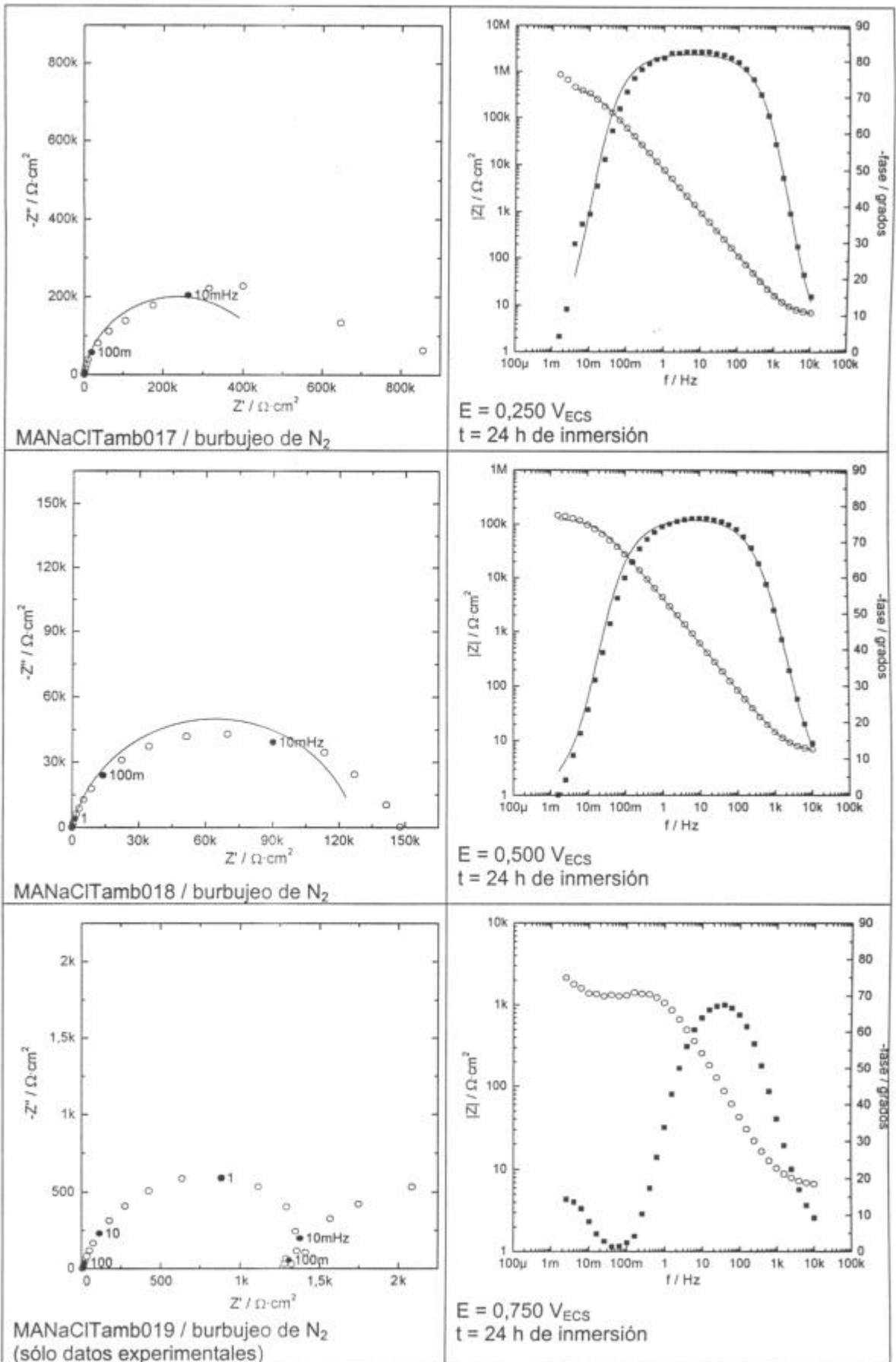


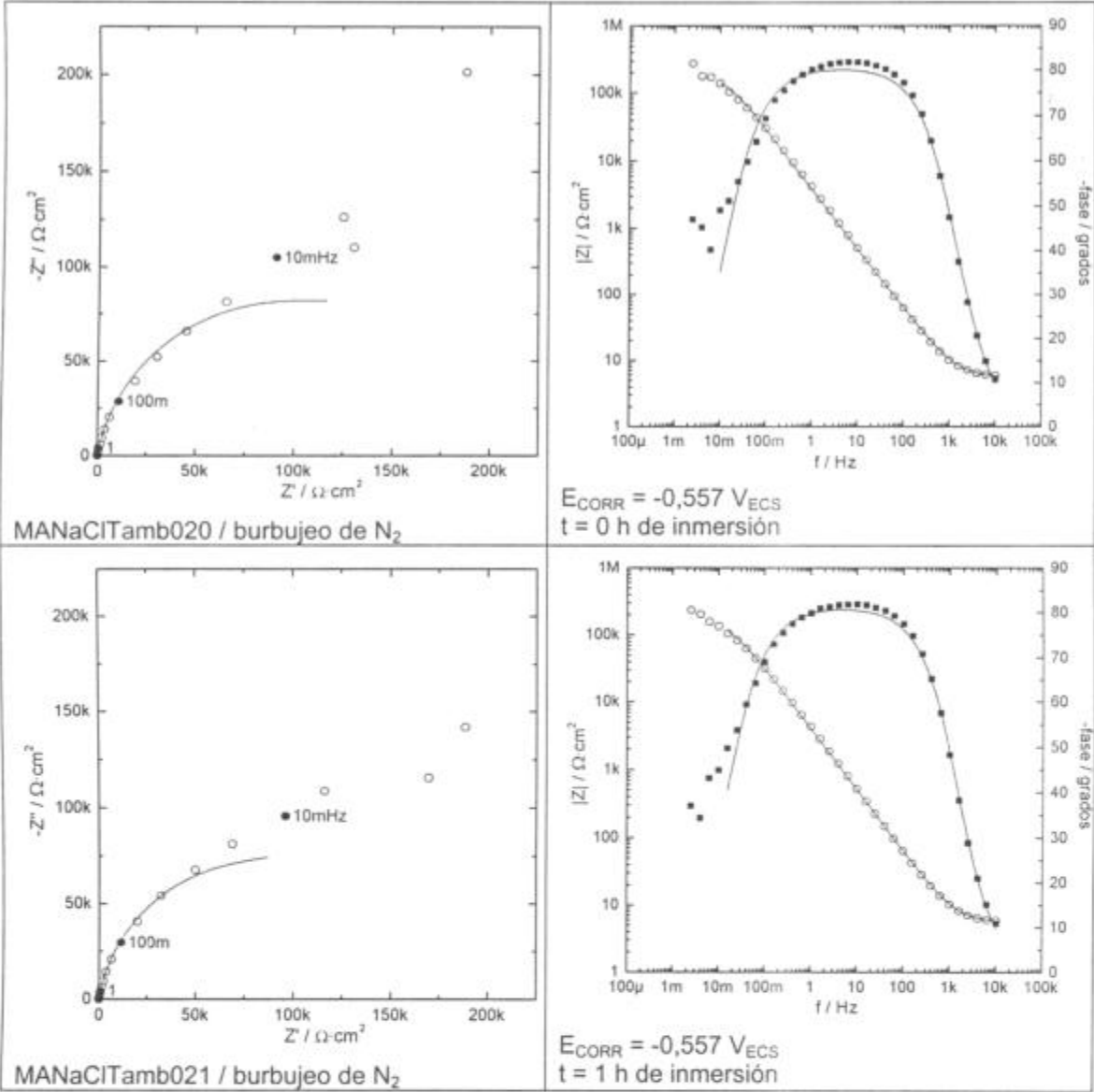












A.2.1 Parámetros obtenidos del ajuste a los datos experimentales

En todos los casos se ajustó un circuito con una constante de tiempo a los datos experimentales (tabla 11 a, Cap. 2.1.2).

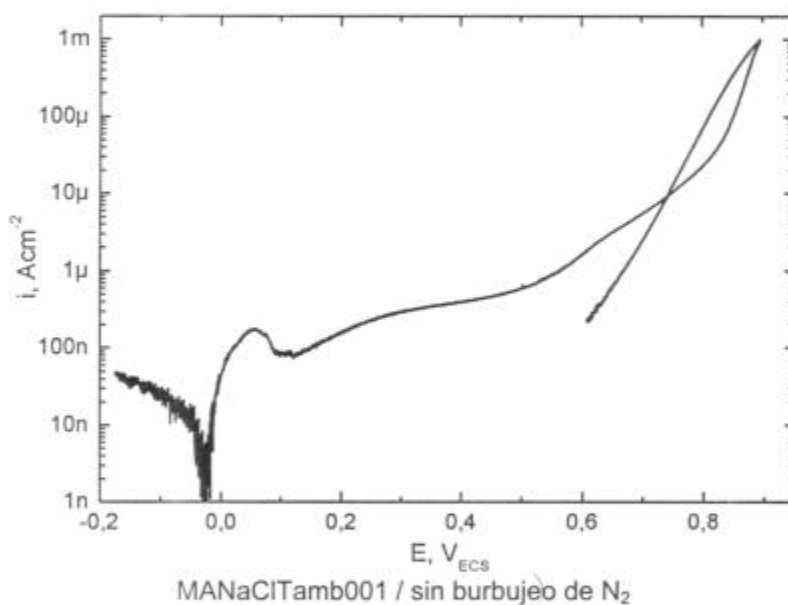
Experiencia	E, V_{ECS}	t, h	$R_Q (\Omega.cm^2)$	$R_P (\Omega.cm^2)$	$C_{BF} (\mu F/cm^2)$	n	$v_{CORR} (\mu m/año)$
MANaCiTamb001	-0,220	-	5,2	1,21E+06	39,8	0,91	0,19
MANaCiTamb002	-0,207	-	5,4	1,39E+06	39,1	0,91	0,16
MANaCiTamb003	-0,191	-	archivo	dañado			
MANaCiTamb004	-0,142	24	5,3	1,45E+07	42,1	0,91	0,02
MANaCiTamb005	-0,152	24	5,0	1,54E+07	40,4	0,91	0,01
MANaCiTamb006	-0,055	48	4,8	7,47E+06	36,2	0,90	0,03
MANaCiTamb007	-0,263	1	5,5	2,57E+05	38,8	0,94	0,89
MANaCiTamb008	-0,242	2	5,5	3,79E+05	39,9	0,94	0,60
MANaCiTamb009	0,009	72	5,7	1,11E+06	24,4	0,93	0,21
MANaCiTamb010	0,010	72	5,7	1,24E+06	24,7	0,92	0,18

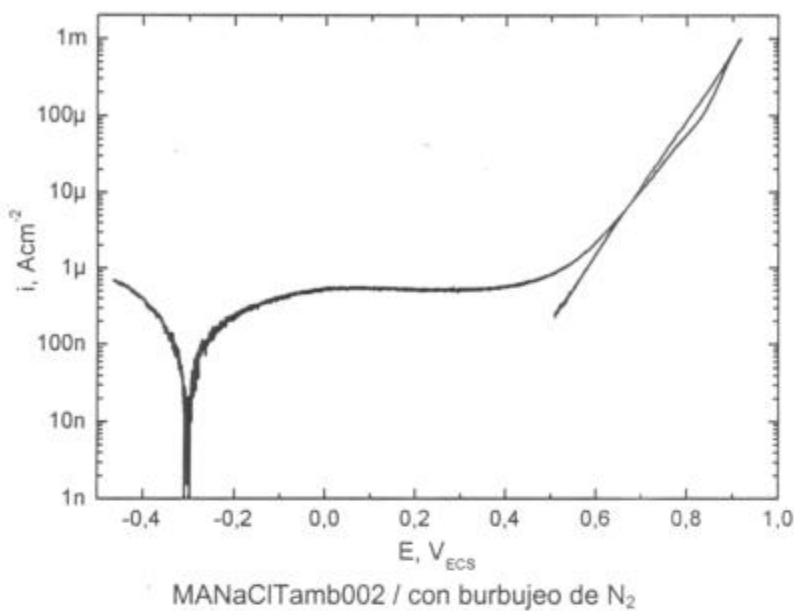
MANaCITamb011	-0,417	0	6,5	7,13E+05	49,1	0,92	0,32
MANaCITamb012	-0,136	16	6,6	3,99E+06	30,4	0,94	0,06
MANaCITamb013	-0,120	17	6,6	4,06E+06	29,7	0,94	0,06
MANaCITamb014	-0,114	18	6,2	3,93E+06	29,9	0,94	0,06
MANaCITamb015	-0,112	19	6,6	5,56E+06	29,4	0,94	0,04
MANaCITamb016	0,100(*)	24	6,6	5,99E+05	26,0	0,94	0,38
MANaCITamb017	0,250(*)	24	6,5	4,68E+05	31,1	0,91	0,49
MANaCITamb018	0,500(*)	24	6,3	1,28E+05	65,5	0,85	1,79
MANaCITamb019	0,750(*)	24	-	-	-	-	-
MANaCITamb020	-0,557	0	5,7	1,96E+05	63,4	0,90	1,16
MANaCITamb021	-0,557	1	5,7	1,74E+05	57,6	0,90	1,31

(*) Experiencias no realizadas al potencial de corrosión

A.3 Curvas de polarización potenciodinámica

Para cada medición se indican el nombre del archivo con el que se identifica el ensayo y detalles experimentales relevantes.





Parámetros relevantes de las curvas de polarización

Experiencia	E_{20}, V_{ECS}	E_{R1}, V_{ECS}	$\Delta E_{SUSC.}, V$	$\Delta E_{SEG.}(*), V$
MANaCITamb001	0,790	0,667	0,123	0,658
MANaCITamb002	0,736	0,580	0,156	0,571

(*) $E_{CORR} (63\text{ h}) = 0.009\text{ }V_{ECS}$

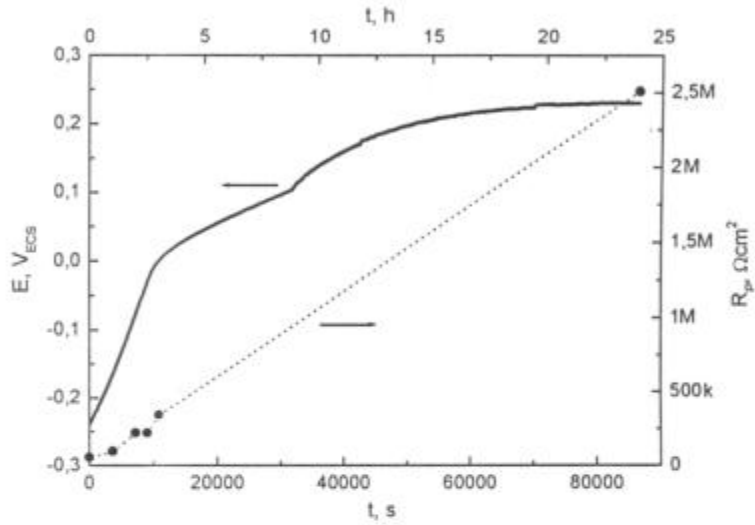
B. MEDICIONES A 90°C

B.1 Medición del potencial de corrosión y la resistencia de polarización en el tiempo

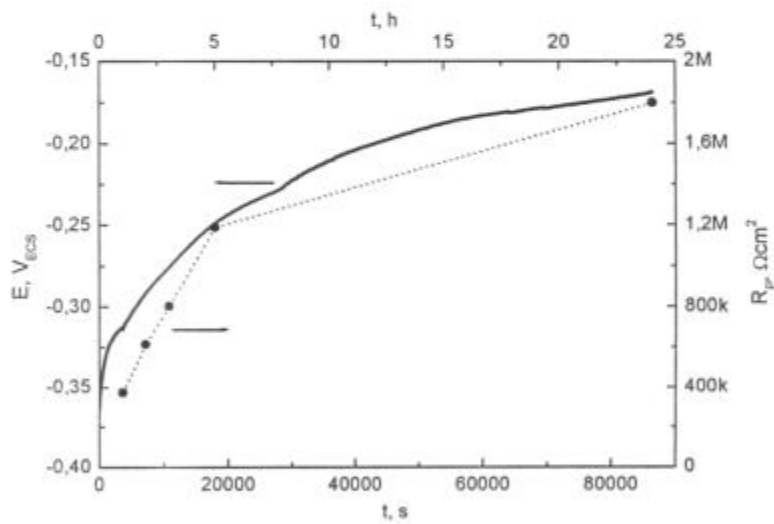
NaCl 1M

Probetas MA

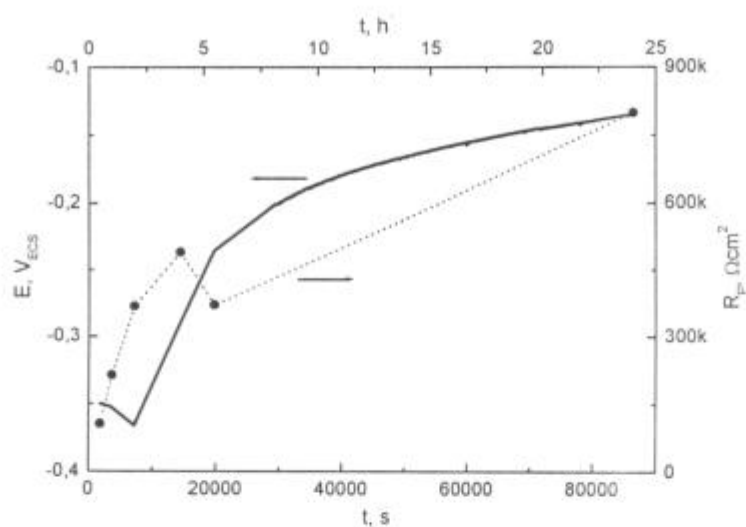
pH 2



pH 6

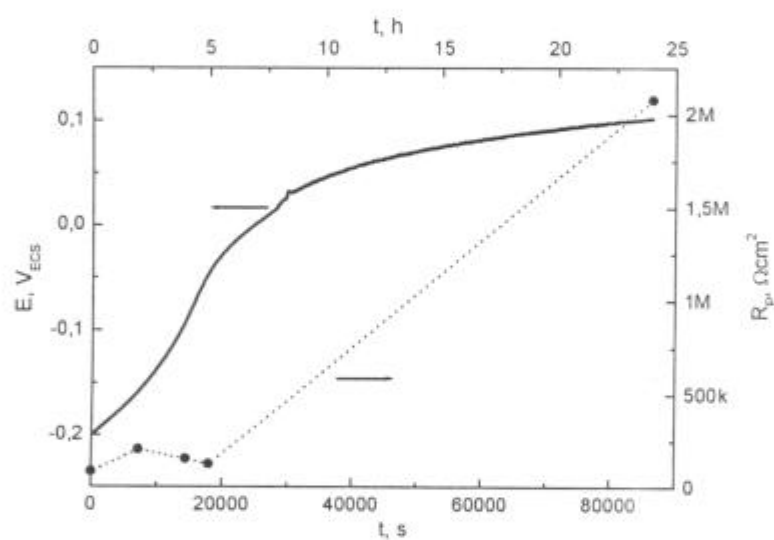


pH 9

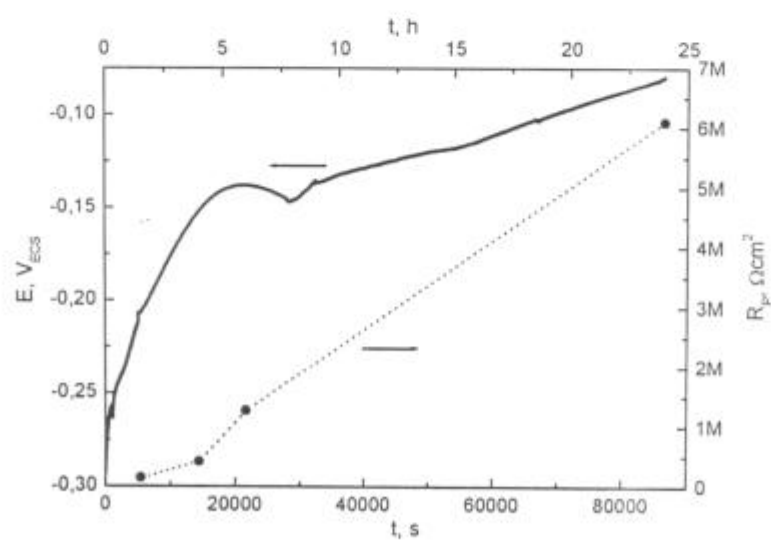


Probetas TCP

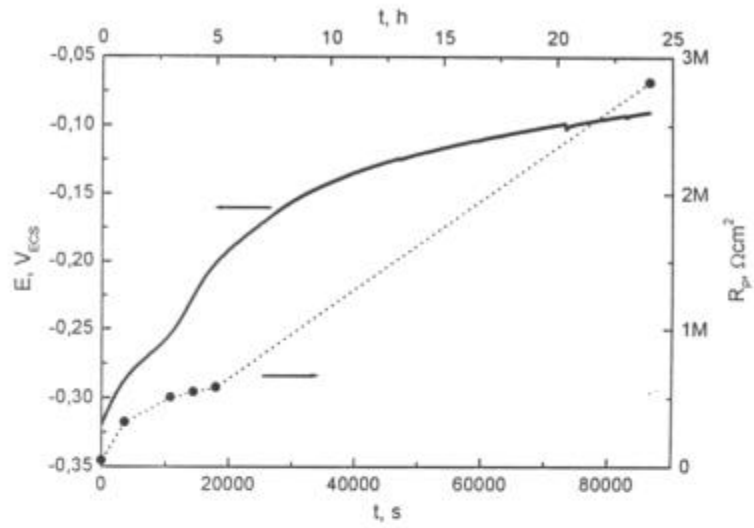
pH 2



pH 6

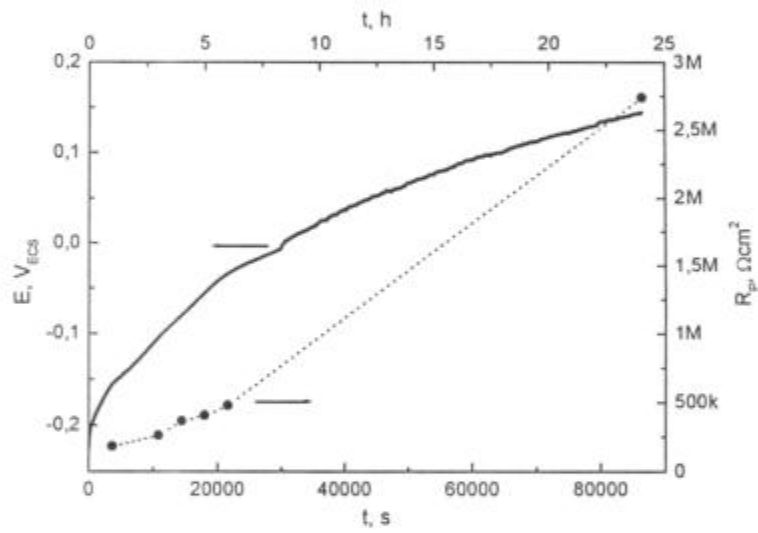


pH 9

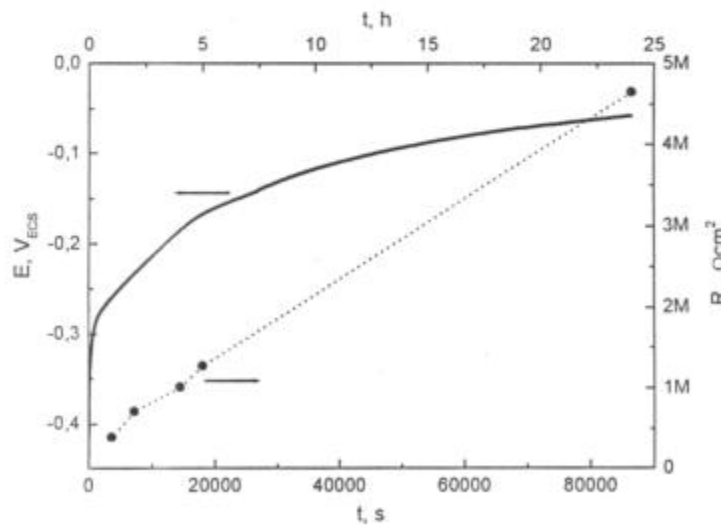


Probetas LRO

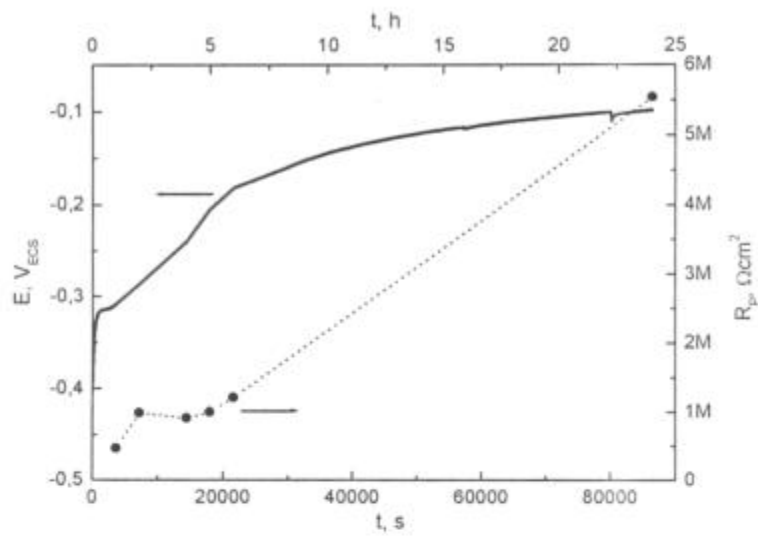
pH 2



pH 6



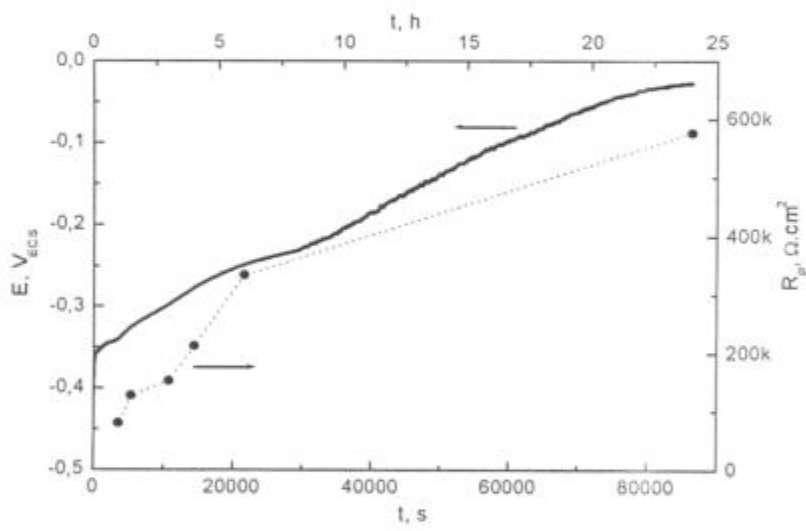
pH 9



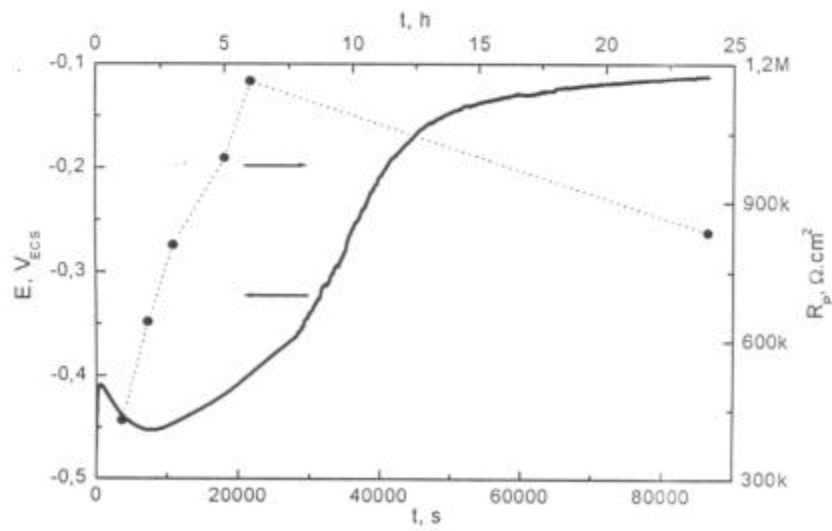
NaF_{SAT}

Probetas MA

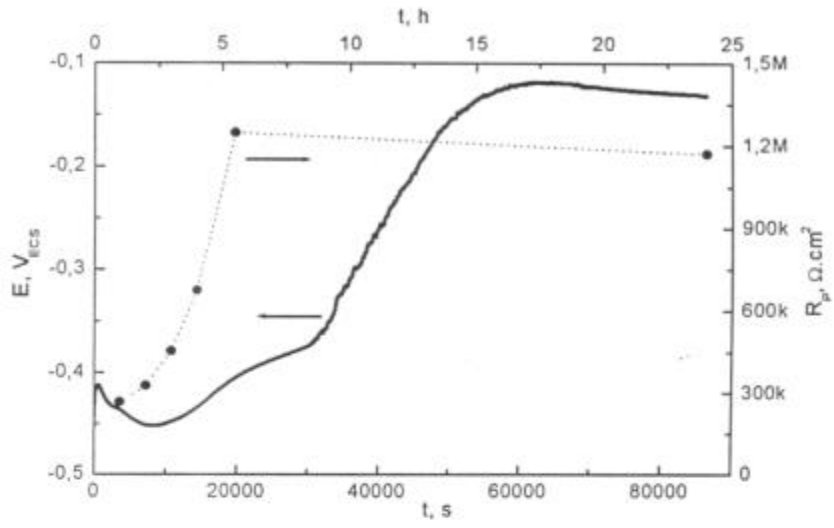
pH 6



pH 7,3

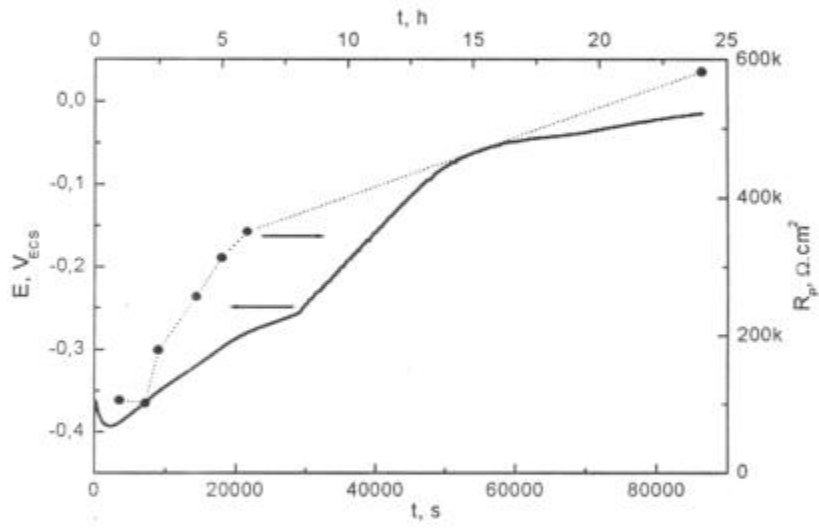


pH 9

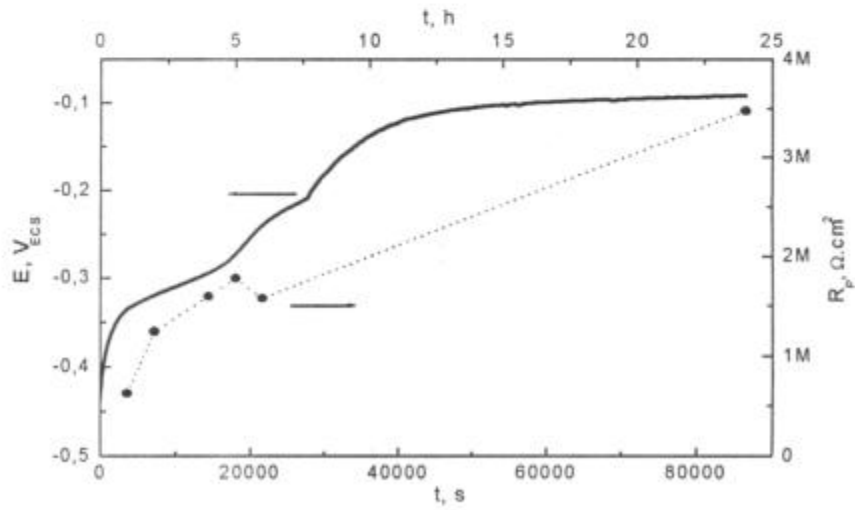


Probetas TCP

pH 6

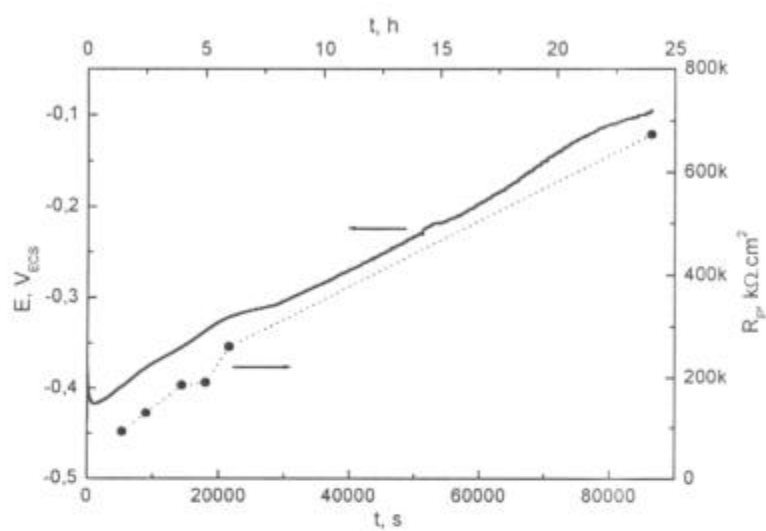


pH 9

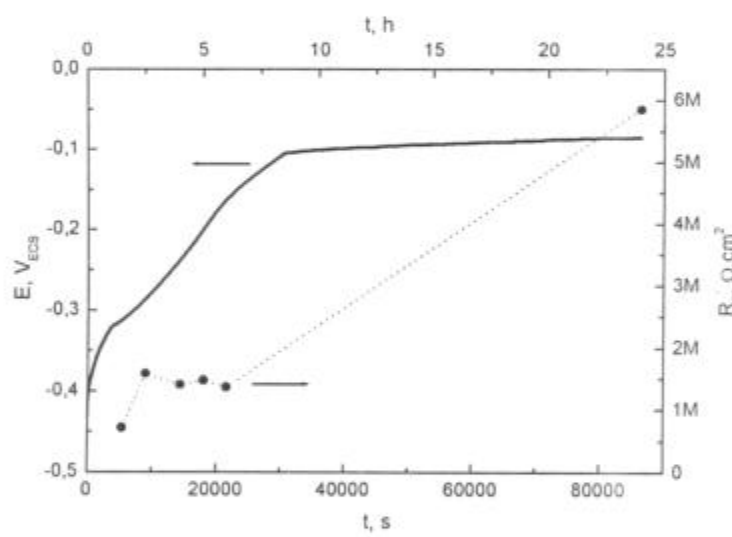


Probetas LRO

pH 6



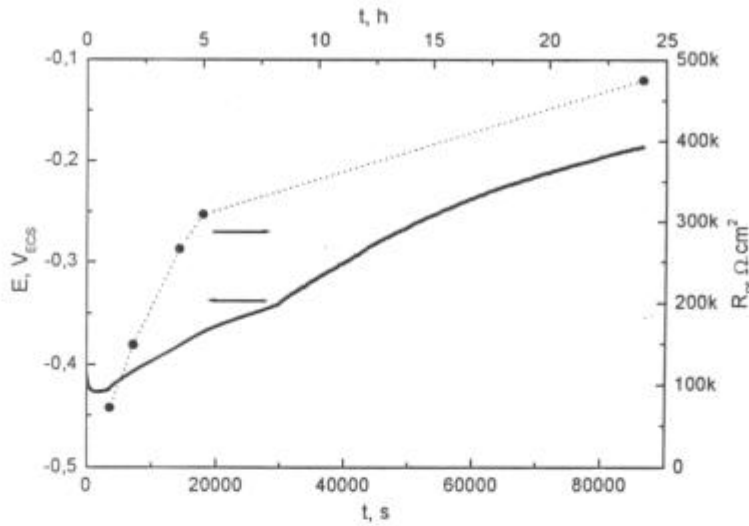
pH 9



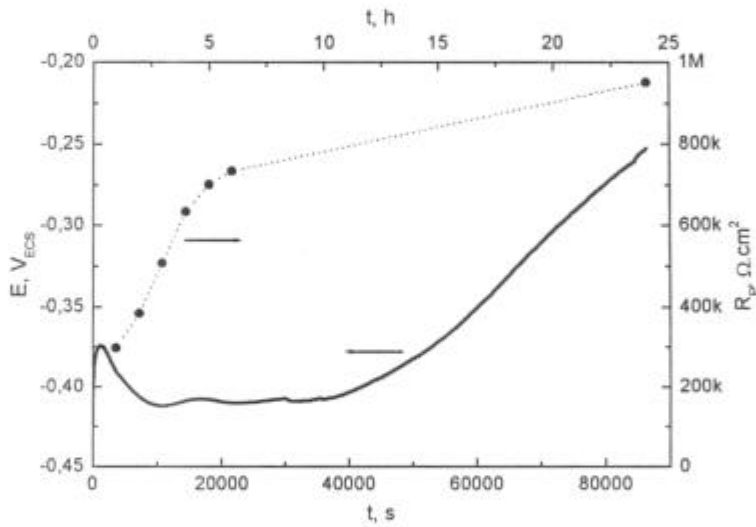
NaCl 0,5M + NaF 0,5M

Probetas MA

pH 6

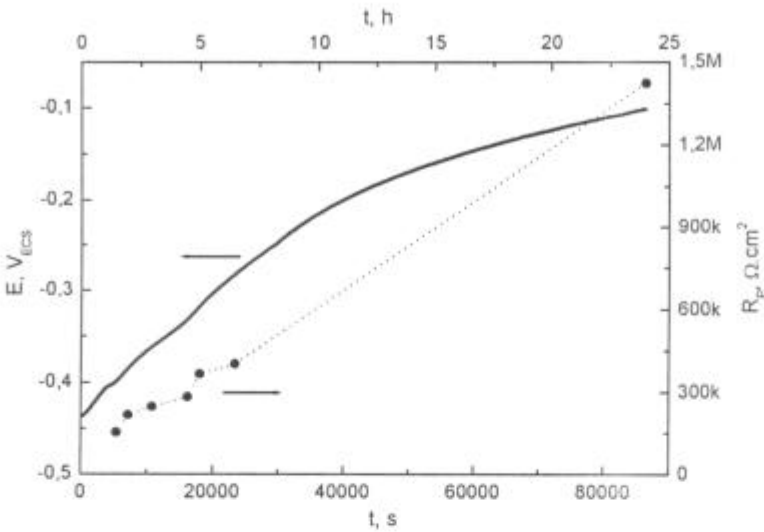


pH 9

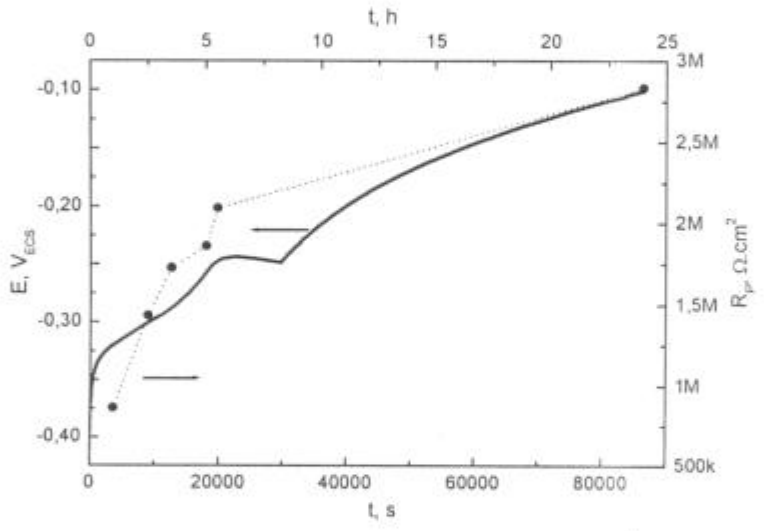


Probetas TCP

pH 6

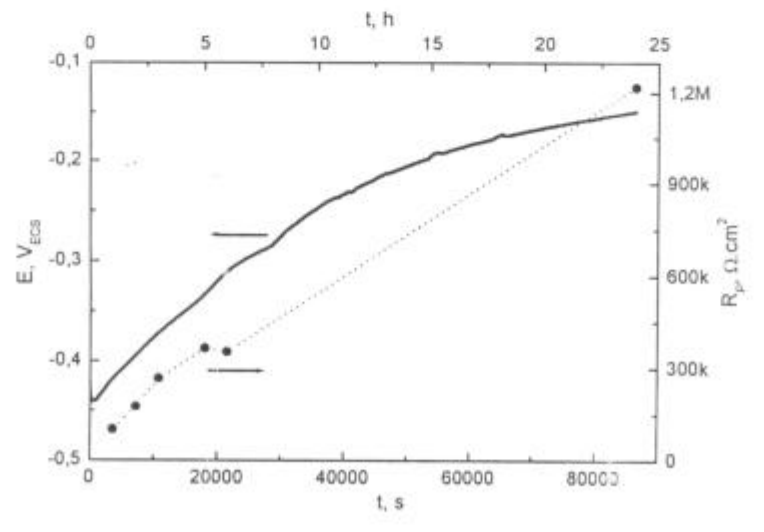


pH 9

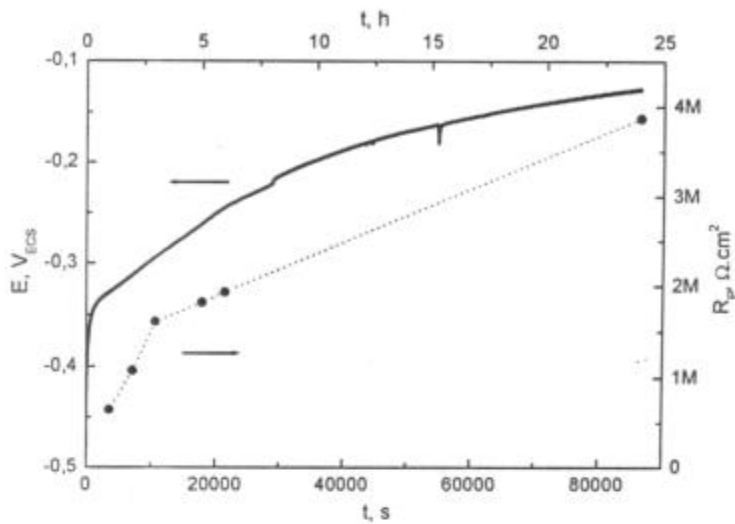


Probetas LRO

pH 6



pH 9



B.1.1 Potenciales de corrosión iniciales y finales para cada ensayo

$E_{\text{CORR}}^{\text{INICIAL}}$ corresponde al potencial de corrosión unos instantes después de la inmersión de la probeta en la solución.

$E_{\text{CORR}}^{\text{FINAL}}$ corresponde al potencial de corrosión a las 24 horas de inmersión de la probeta en la solución.

$$\Delta E = E_{\text{CORR}}^{\text{FINAL}} - E_{\text{CORR}}^{\text{INICIAL}}$$

Solución	Probeta	pH	$E_{\text{CORR}}^{\text{INICIAL}}$	$E_{\text{CORR}}^{\text{FINAL}}$	ΔE
NaCl 1M	MA	2	-0,240	0,230	0,470
		6	-0,363	-0,131	0,232
		9	-0,350	-0,137	0,213
	TCP	2	-0,200	0,104	0,304
		6	-0,294	-0,109	0,185
		9	-0,320	-0,089	0,231
	LRO	2	-0,226	0,146	0,372
		6	-0,436	-0,063	0,373
		9	-0,403	-0,099	0,304
NaF _{SAT} (~1M)	MA	6	-0,410	-0,024	0,386
		7,3	-0,470	-0,112	0,358
		9	-0,454	-0,134	0,320
	TCP	6	-0,397	-0,014	0,383
		9	-0,437	-0,091	0,346
	LRO	6	-0,435	-0,094	0,341
		9	-0,432	-0,084	0,348
NaCl 0,5M + NaF 0,5M	MA	6	-0,406	-0,186	0,222
		9	-0,425	-0,251	0,174
	TCP	6	-0,436	-0,100	0,336
		9	-0,394	-0,102	0,292
	LRO	6	-0,444	-0,149	0,295
		9	-0,480	-0,127	0,353

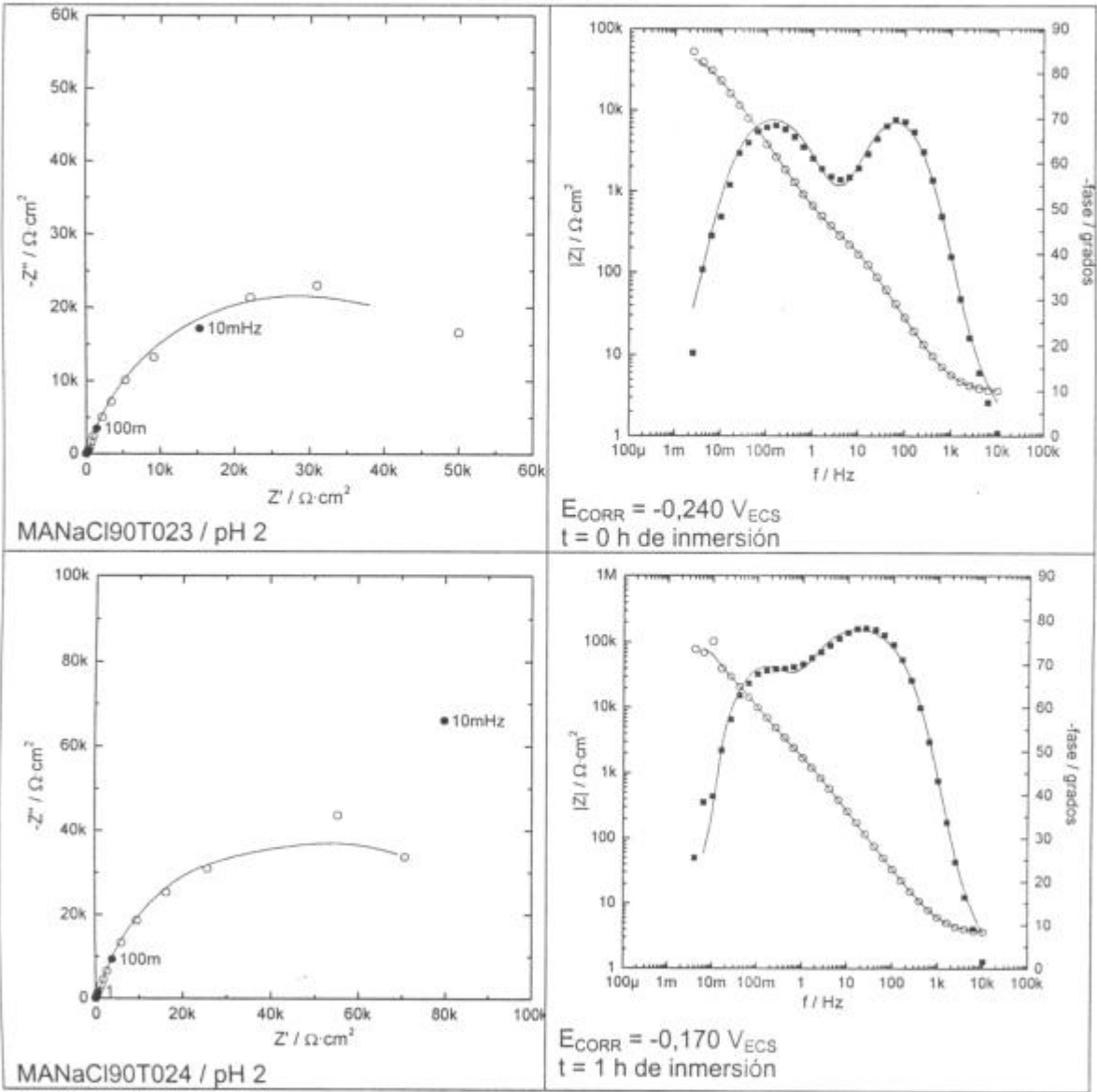
B.2 Espectroscopia de impedancia electroquímica (EIS)

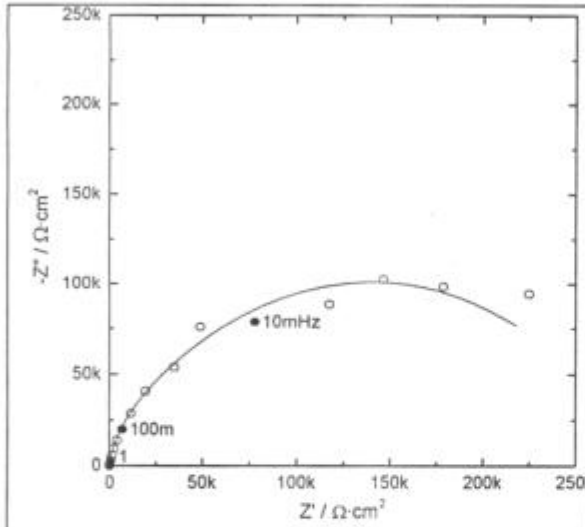
Se presentan los diagramas de Nyquist (izquierda) y de Bode (derecha) para cada una de las experiencias realizadas. Se indican: el nombre del archivo con el que se identifica el ensayo y detalles experimentales relevantes. Los parámetros obtenidos del ajuste de modelos matemáticos a los datos experimentales se hallan en la sección siguiente (Cap. B.2.1).

Puntos: datos experimentales – Línea: ajuste

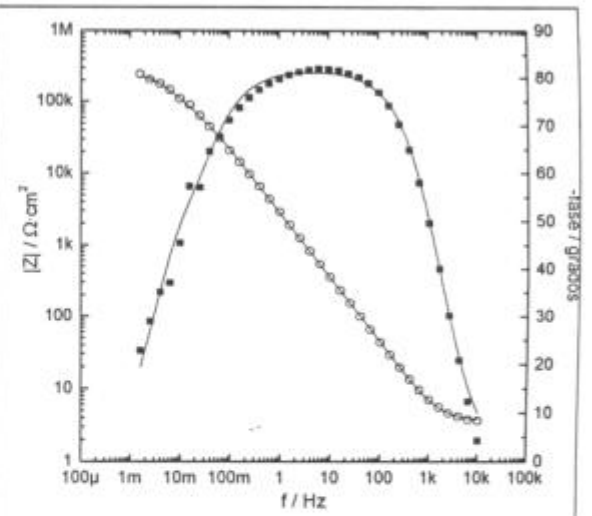
NaCl 1M

Probetas MA

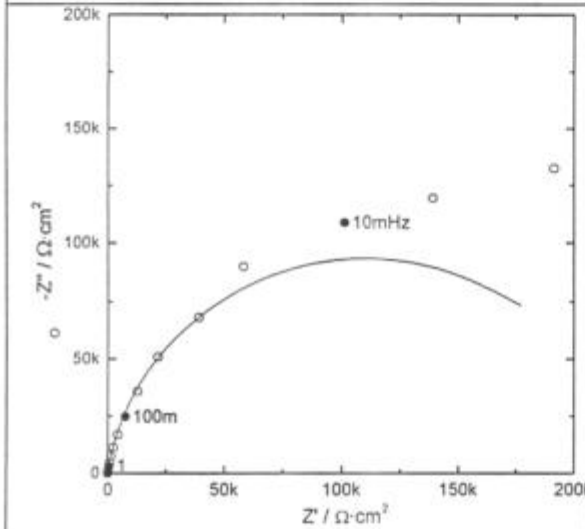




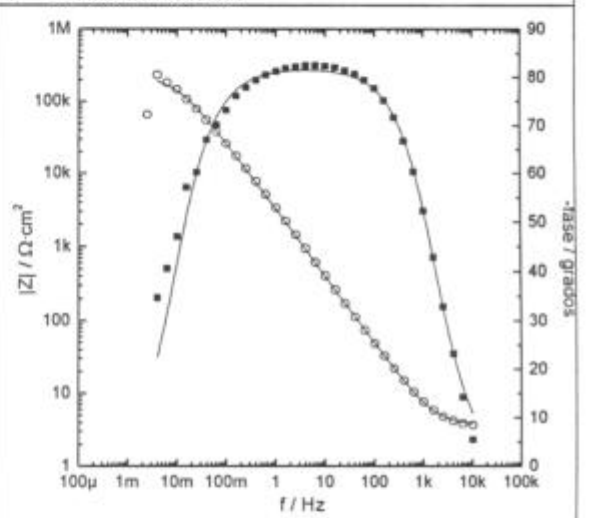
MANaCl90T025 / pH 2



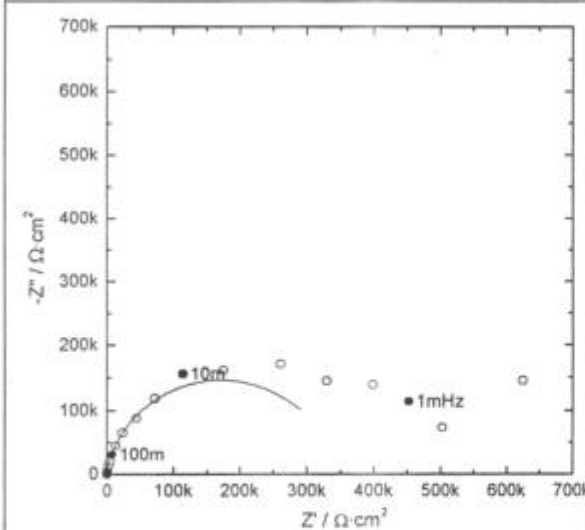
$E_{CORR} = -0,075 V_{ECS}$
 $t = 2 \text{ h de inmersión}$



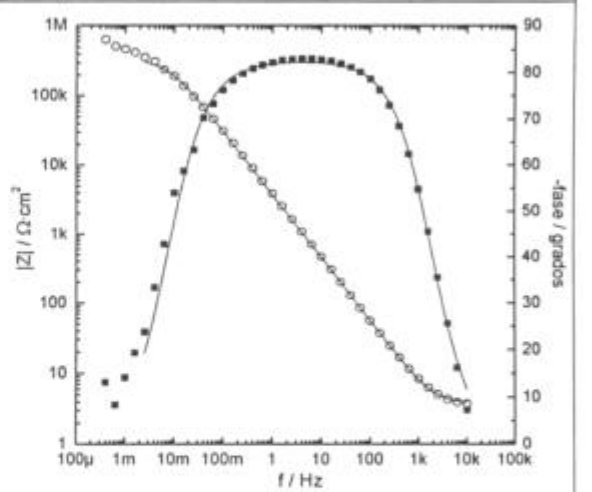
MANaCl90T026 / pH 2



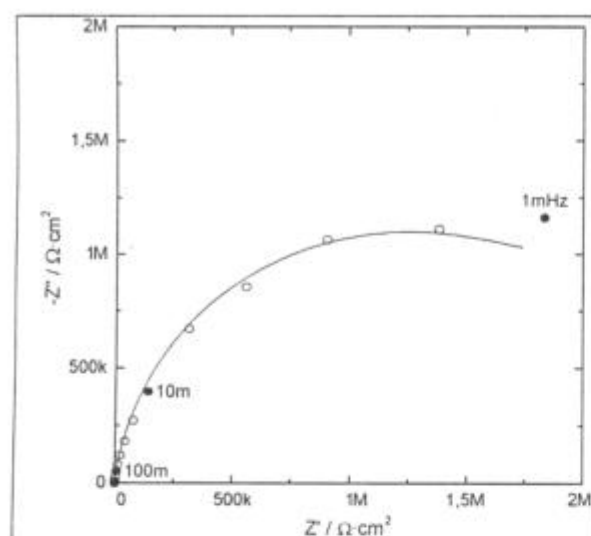
$E_{CORR} = -0,032 V_{ECS}$
 $t = 2,5 \text{ h de inmersión}$



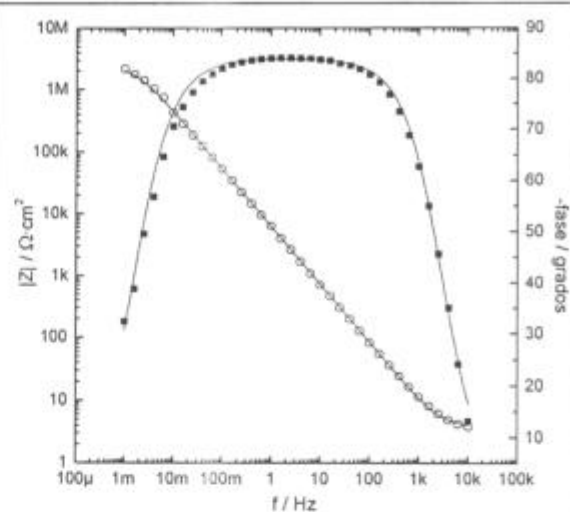
MANaCl90T027 / pH 2



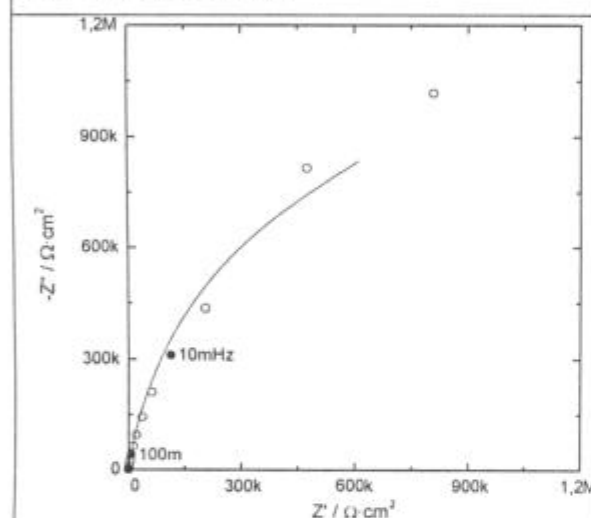
$E_{CORR} = 0,020 V_{ECS}$
 $t = 3 \text{ h de inmersión}$



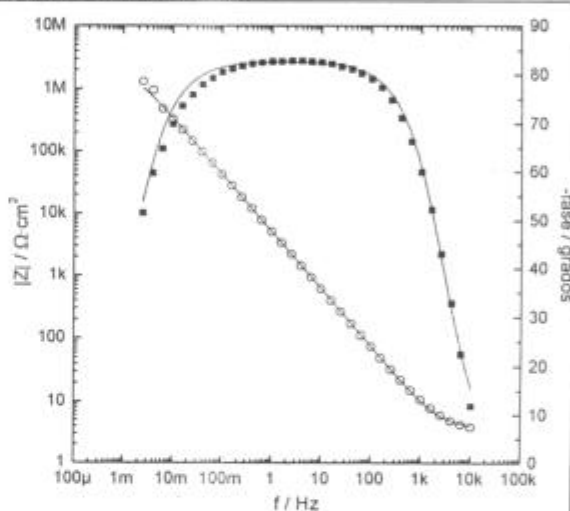
MANaCl90T028 / pH 2



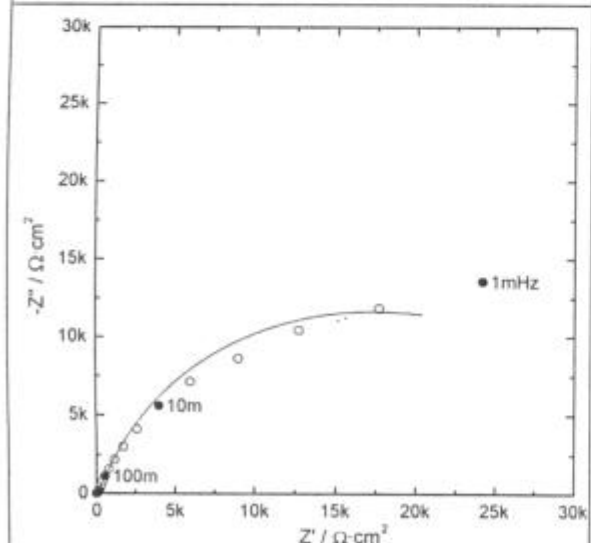
$E_{CORR} = 0,230 V_{ECS}$
 $t = 24 \text{ h de inmersión}$



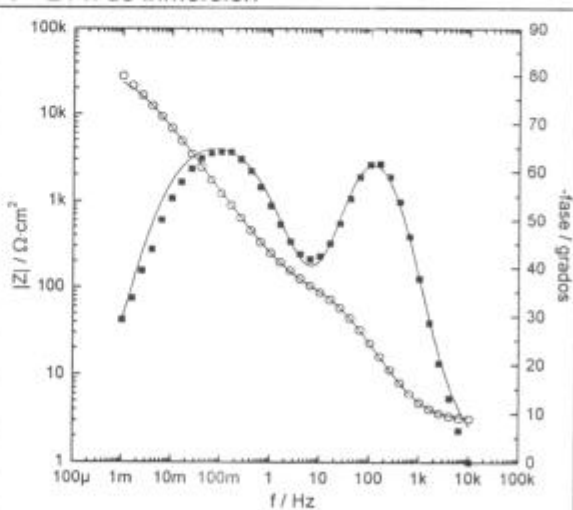
MANaCl90T029 / pH 2



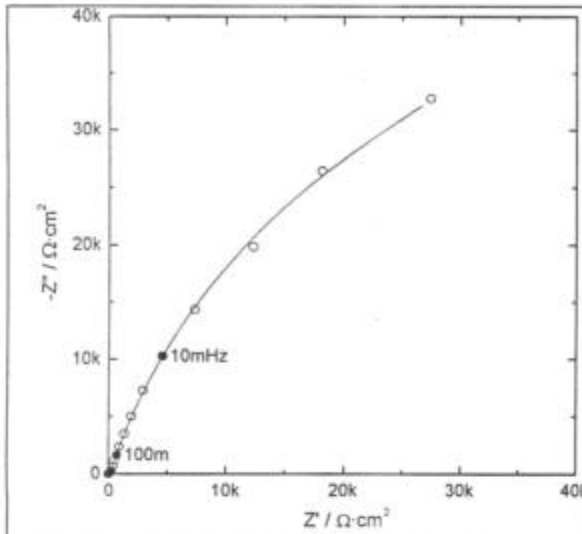
$E = 0,100 V_{ECS}$
 $t = 24 \text{ h de inmersión}$



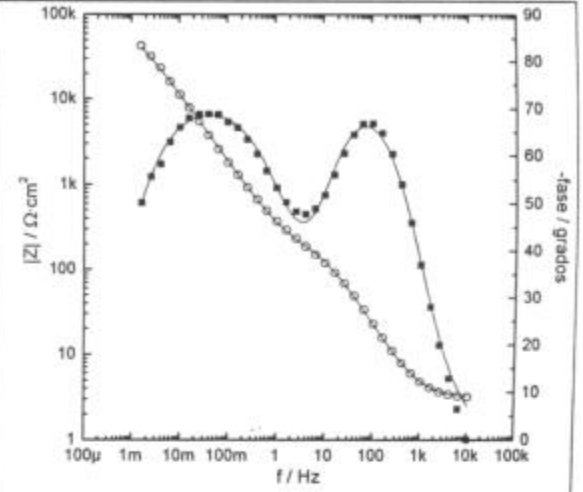
MANaCl90T030 / pH 2 / burbujeo de N_2



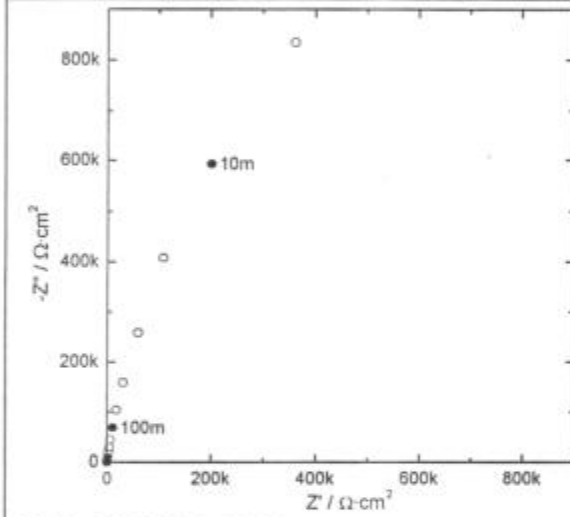
$E_{CORR} = -0,286 V_{ECS}$
 $t = 0 \text{ h de inmersión}$



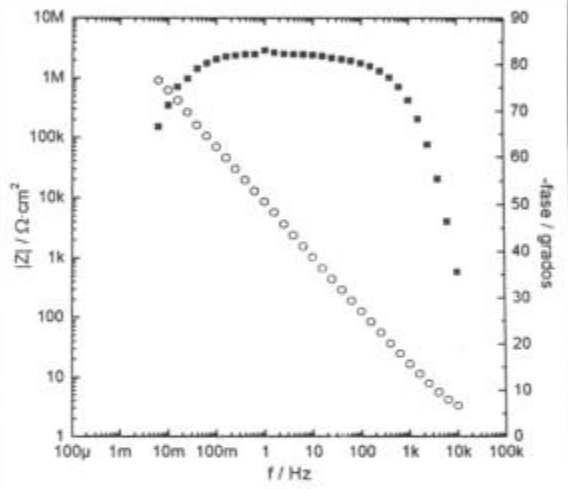
MANaCl90T031 / pH 2 / burbujeo de N₂



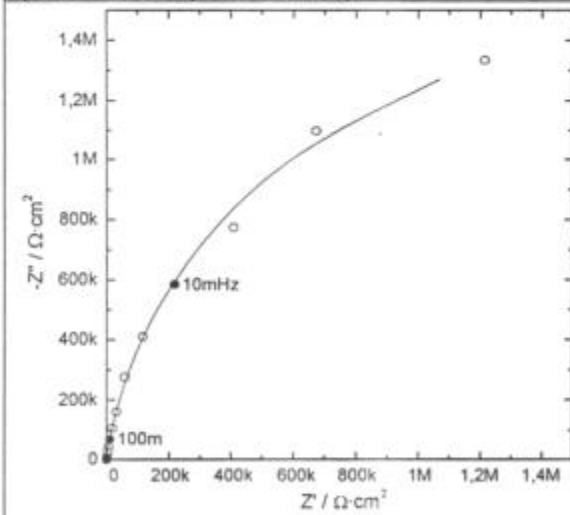
$E_{CORR} = -0,270 V_{ECS}$
 $t = 1 \text{ h de inmersión}$



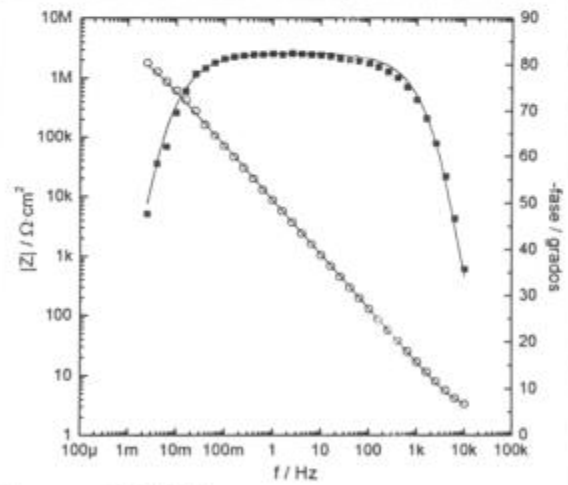
MANaCl90T001 / pH 6
(Sólo datos experimentales)



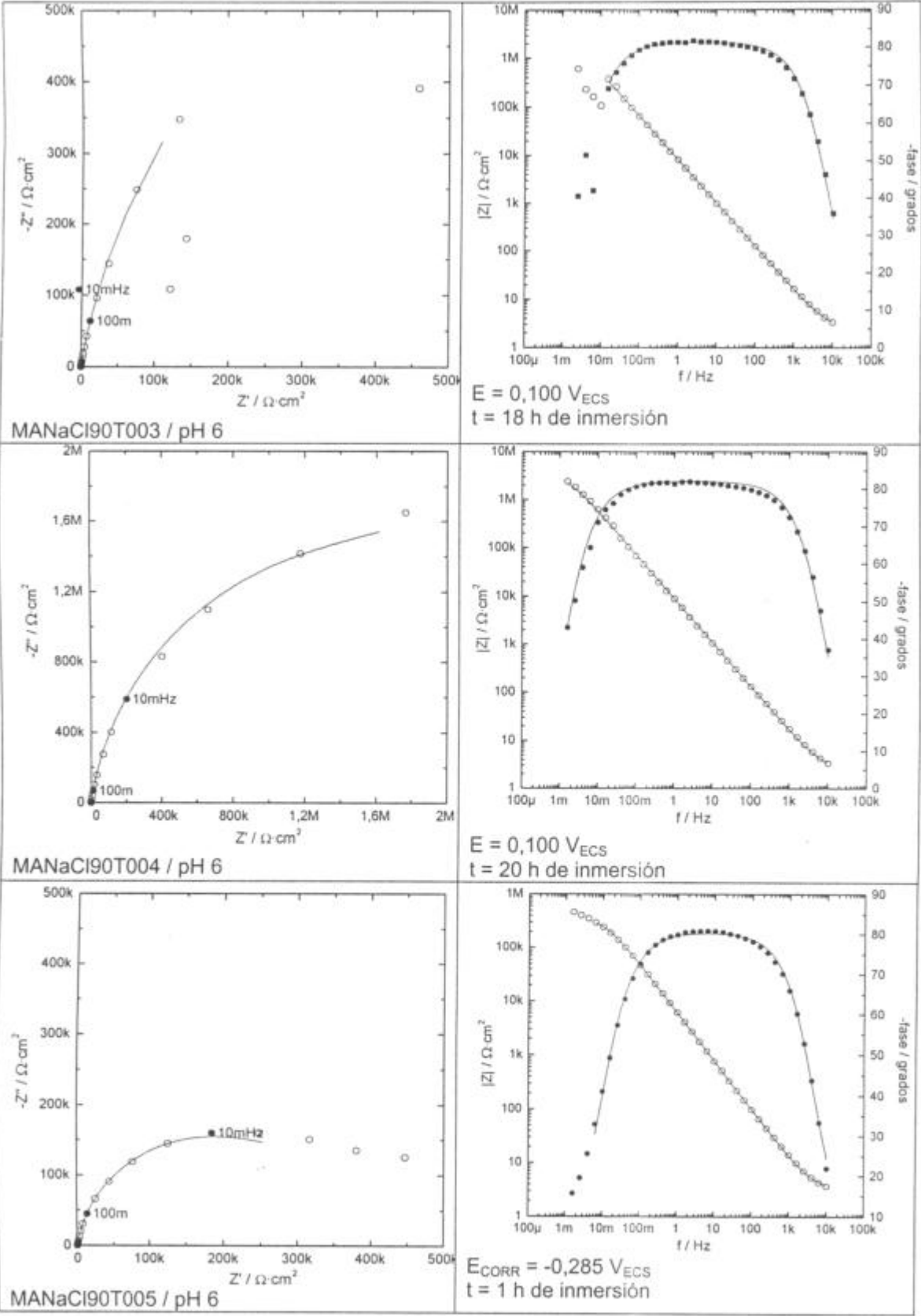
$E_{CORR} = -0,064 V_{ECS}$
 $t = 16 \text{ h de inmersión}$

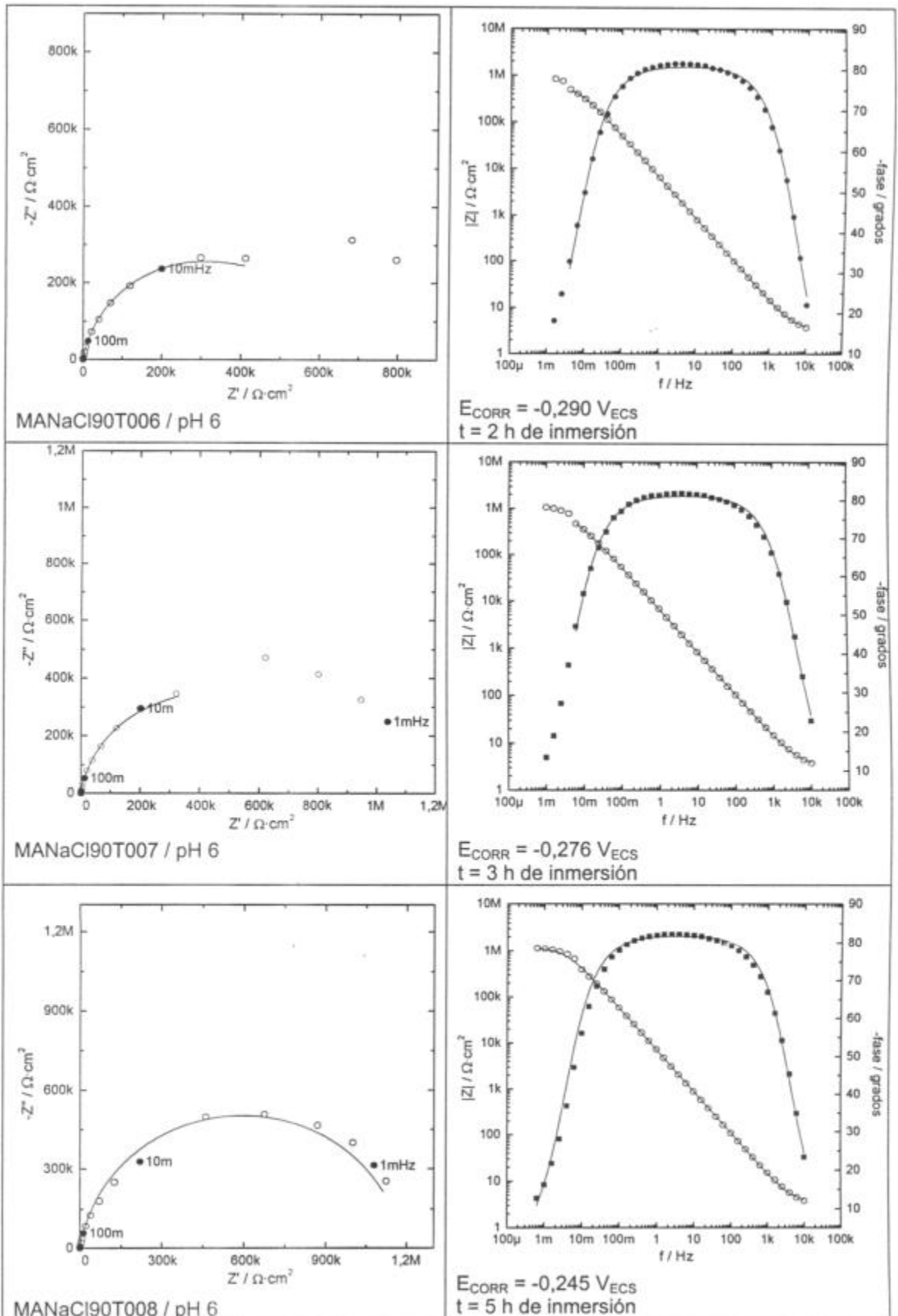


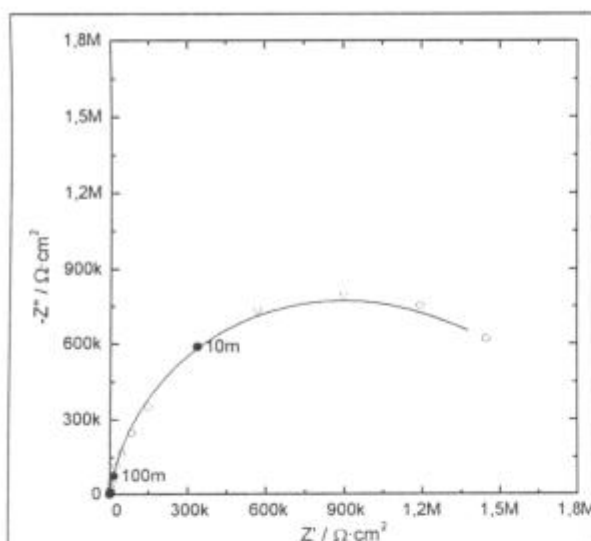
MANaCl90T002 / pH 6



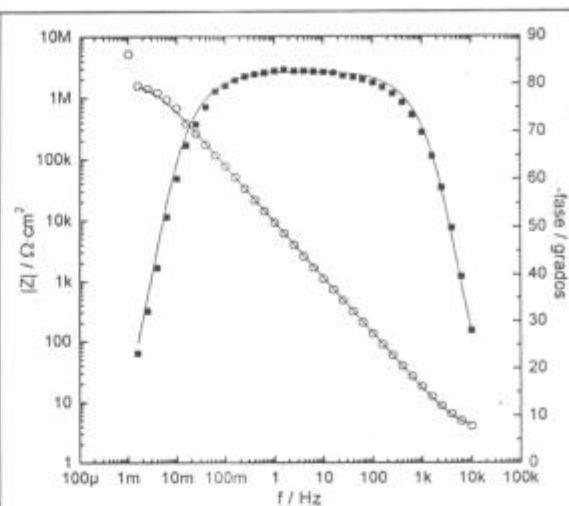
$E_{CORR} = -0,064 V_{ECS}$
 $t = 17 \text{ h de inmersión}$



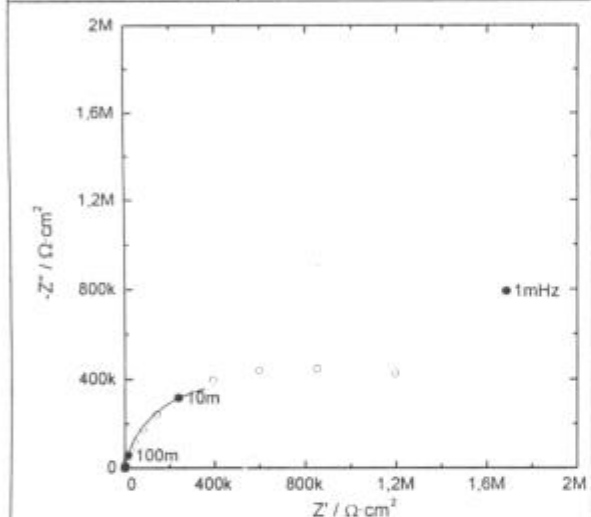




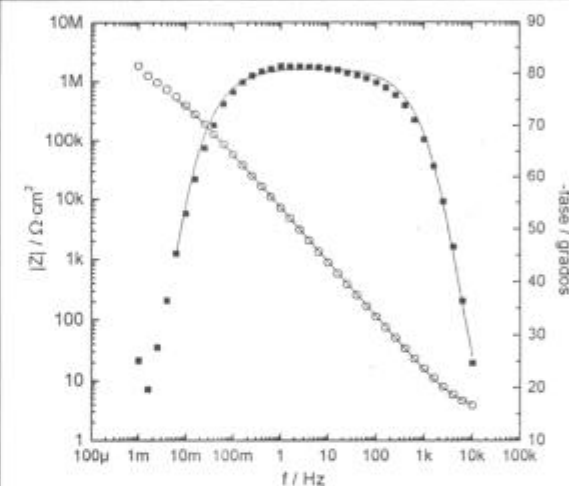
MANaCl90T009 / pH 6



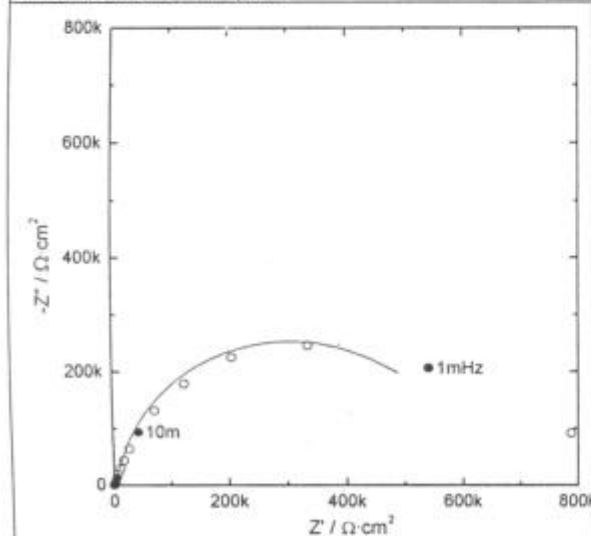
$E_{CORR} = -0,169 V_{ECS}$
 $t = 24 \text{ h de inmersión}$



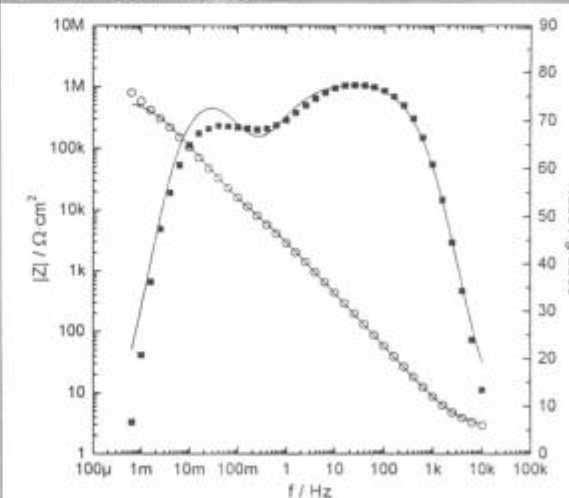
MANaCl90T010 / pH 6



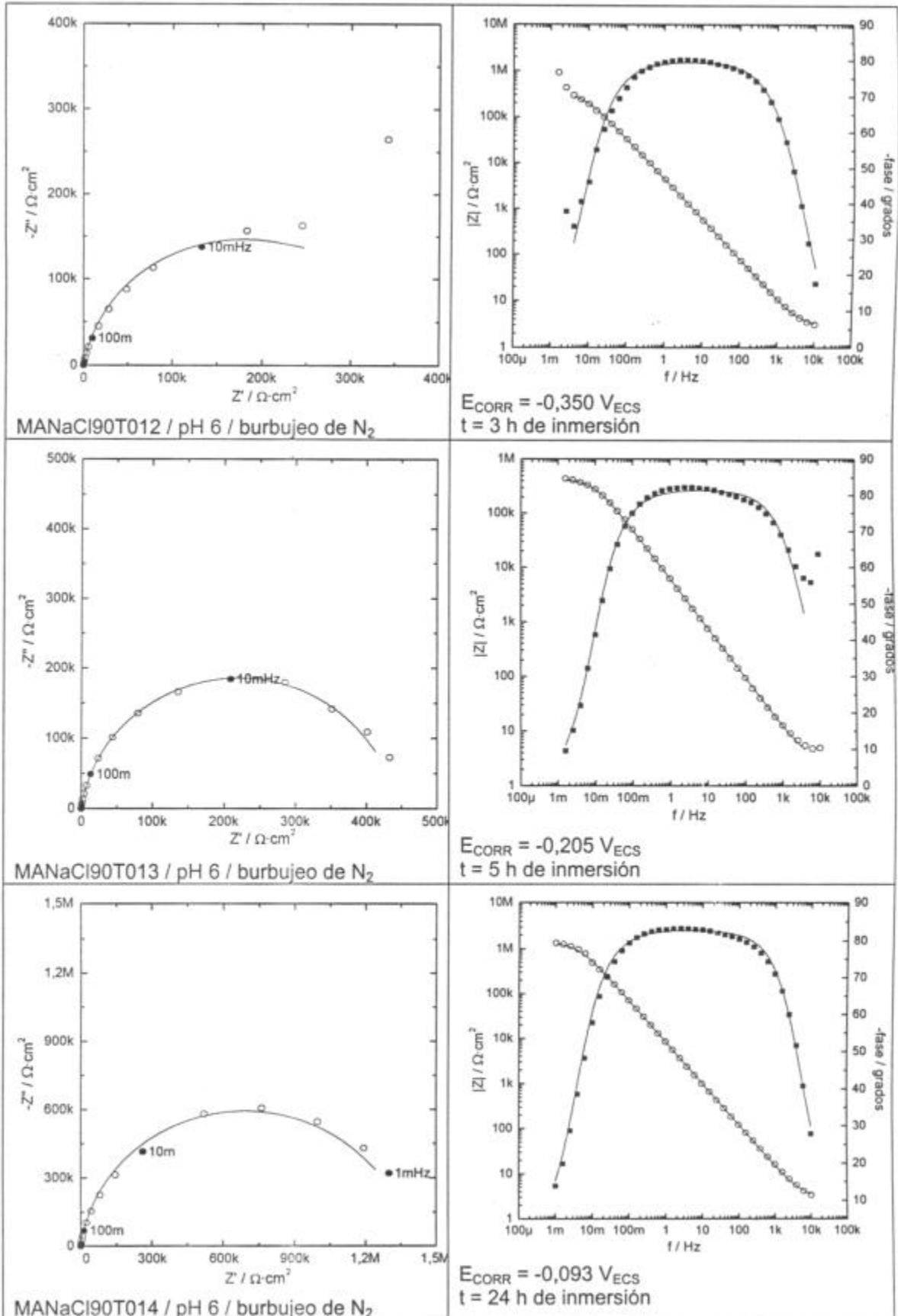
$E = 0,100 V_{ECS}$
 $t = 24 \text{ h de inmersión}$

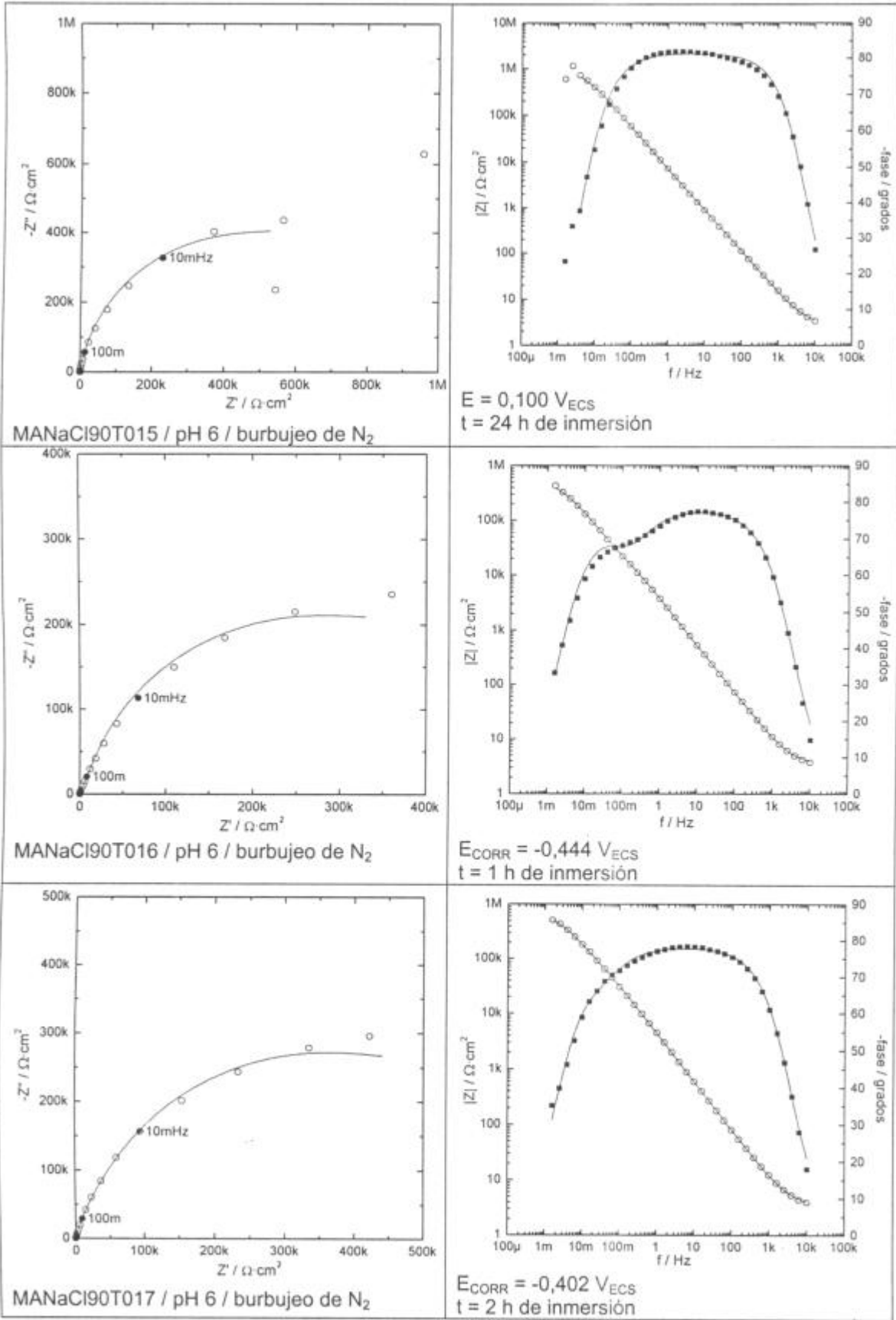


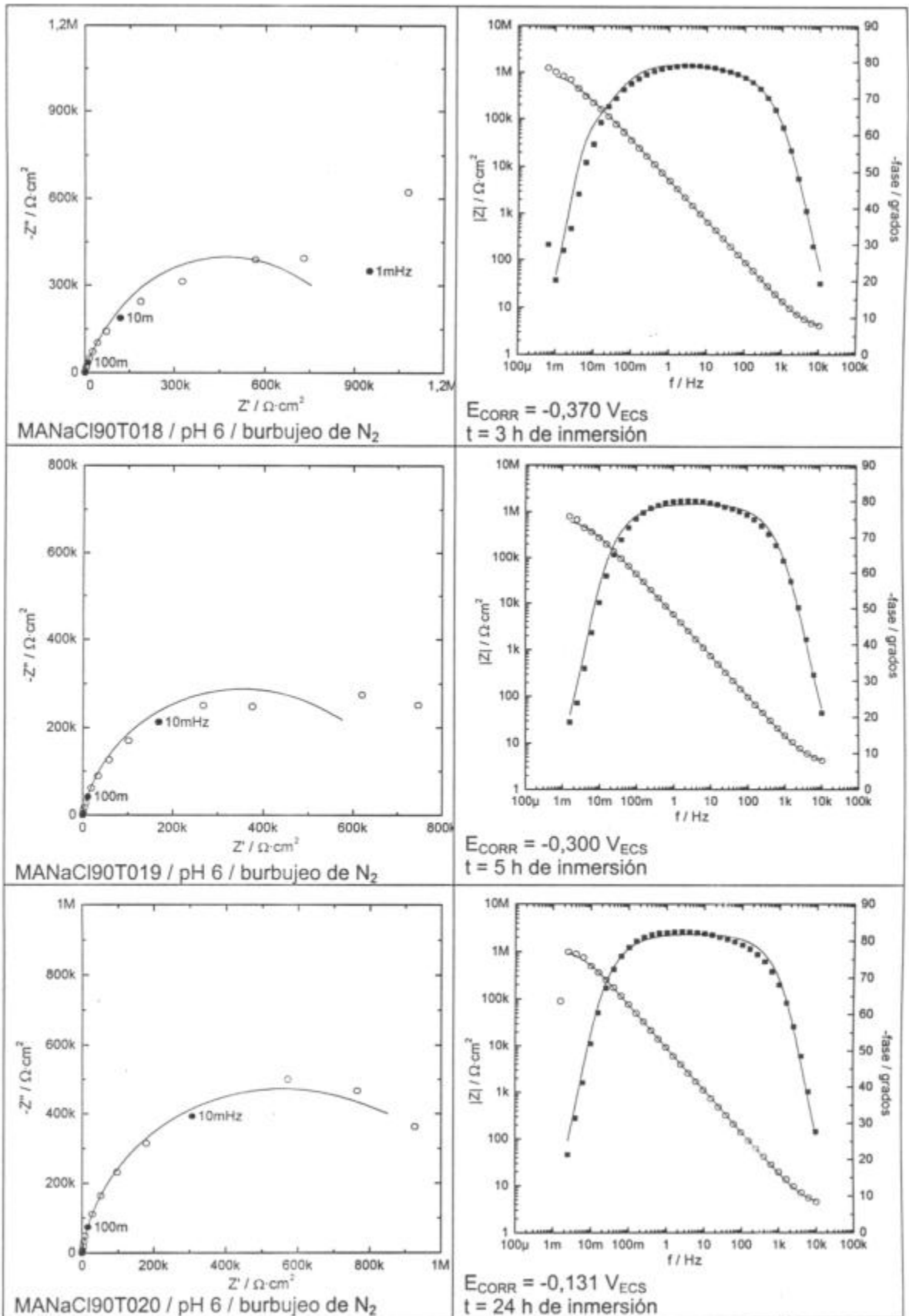
MANaCl90T011 / pH 6 / burbujeo de N_2

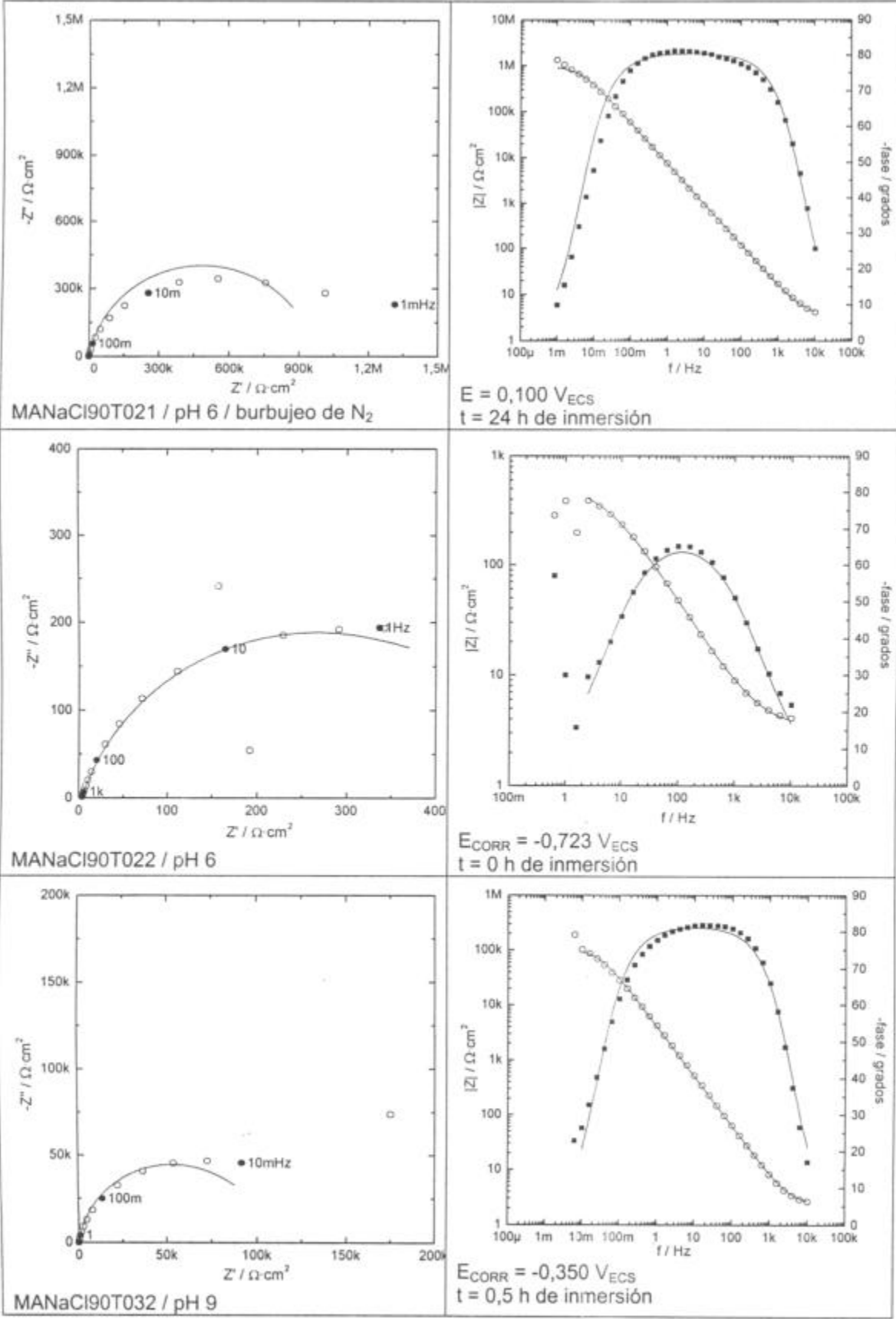


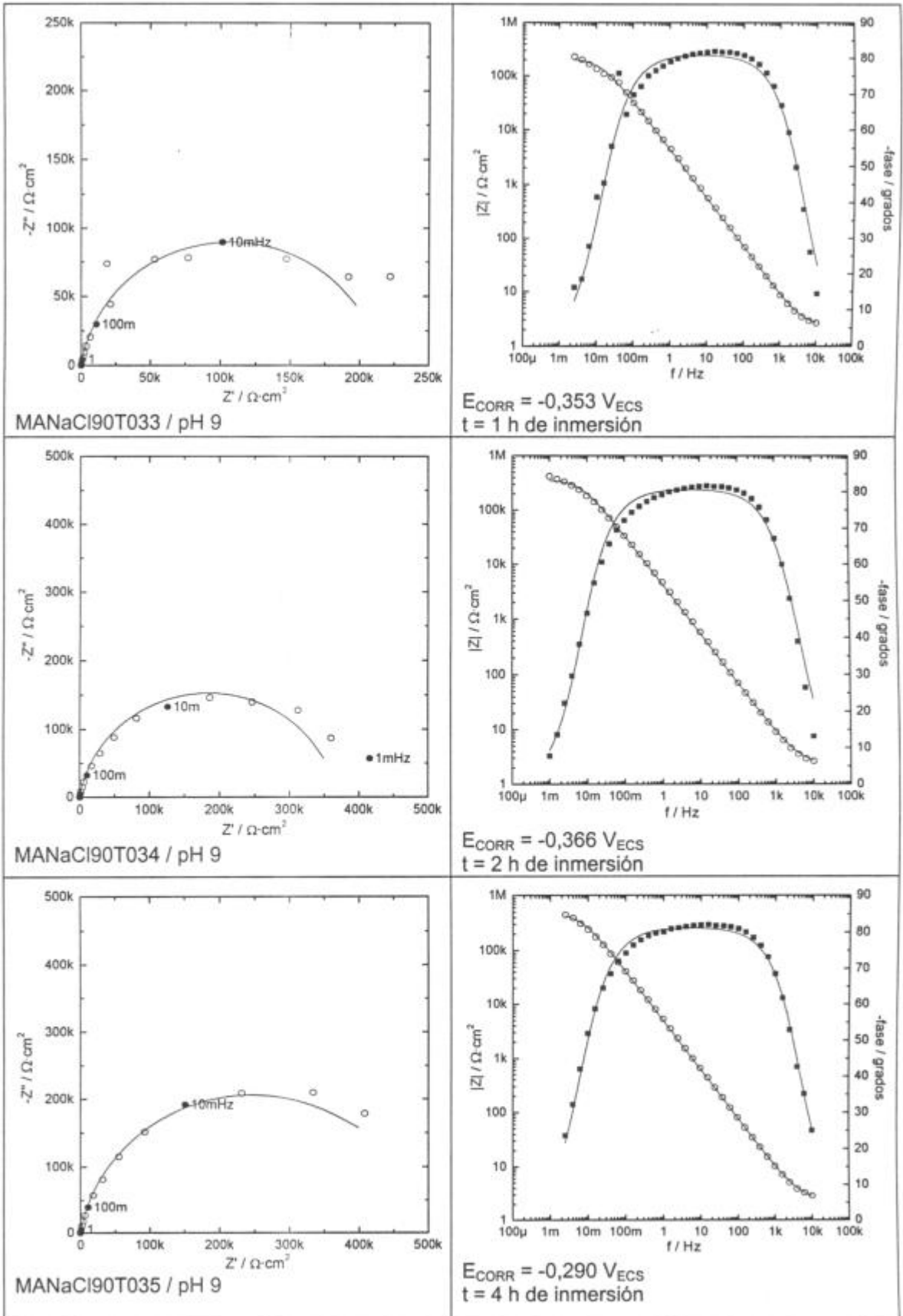
$E_{CORR} = -0,498 V_{ECS}$
 $t = 1 \text{ h de inmersión}$

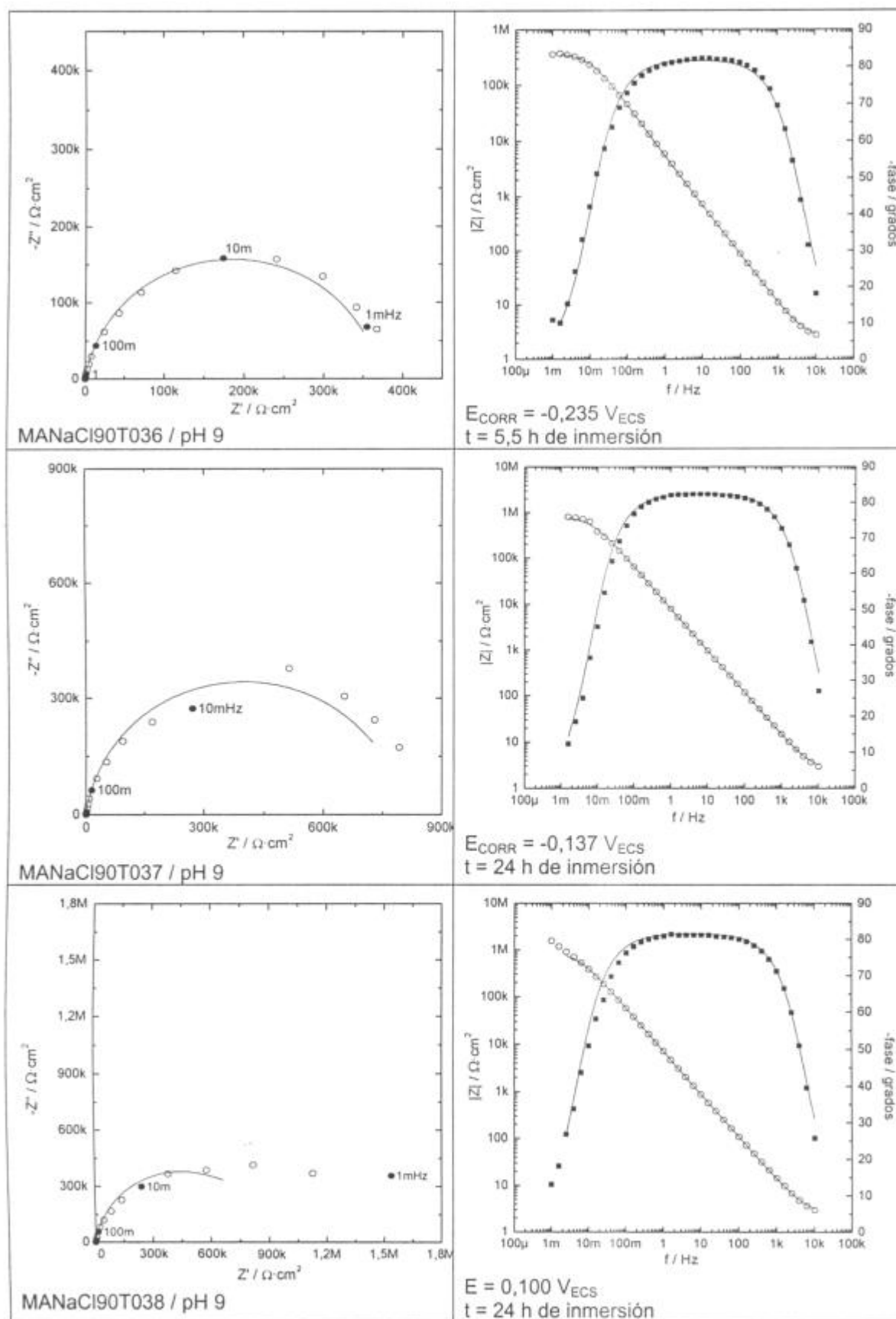


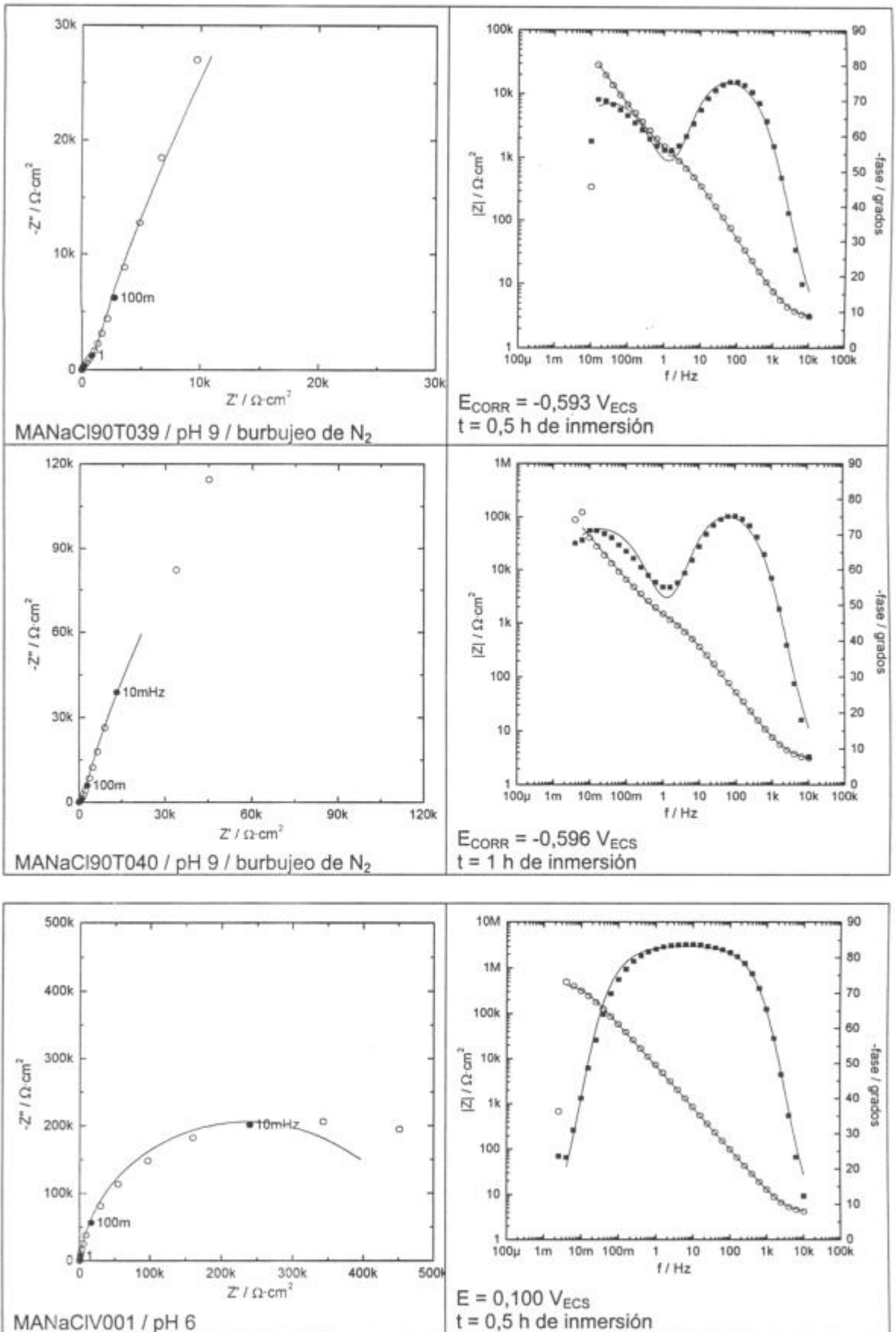


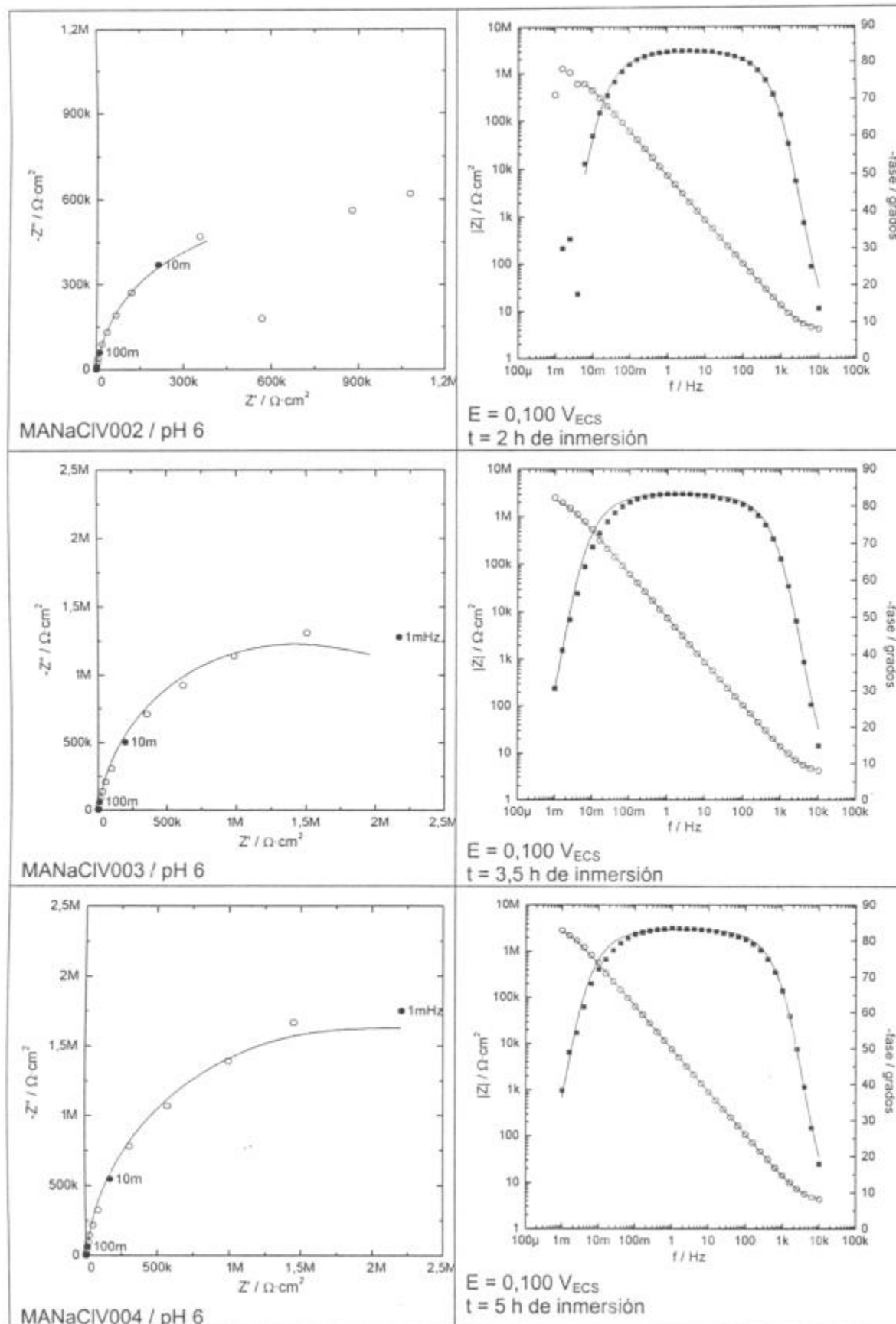


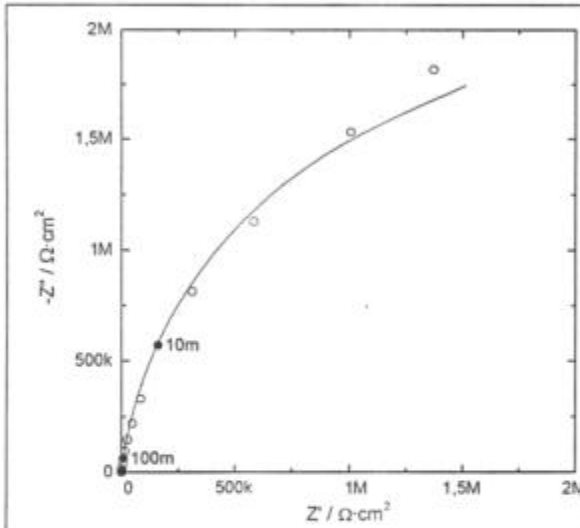




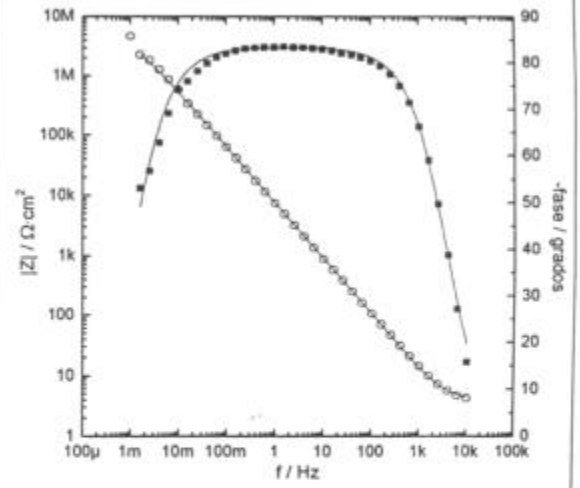




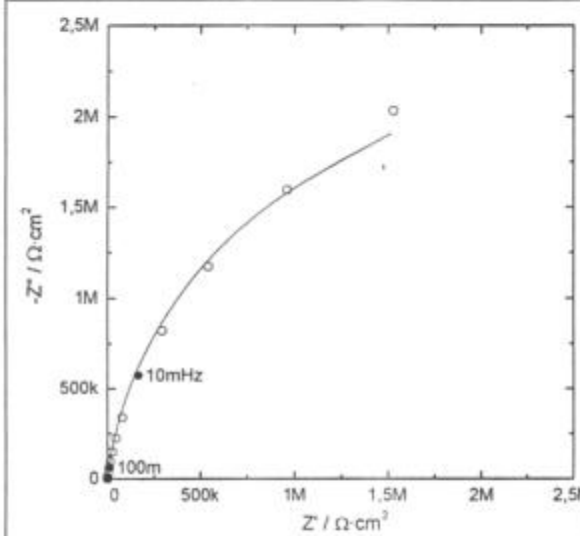




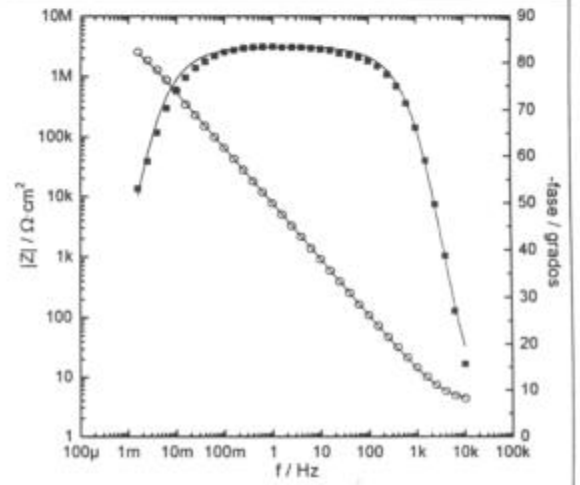
MANaCIV005 / pH 6



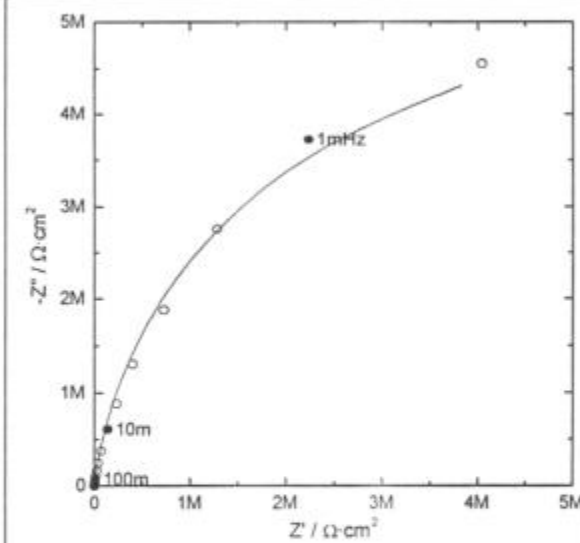
$E = 0,100 V_{\text{ECS}}$
 $t = 6 \text{ h de inmersión}$



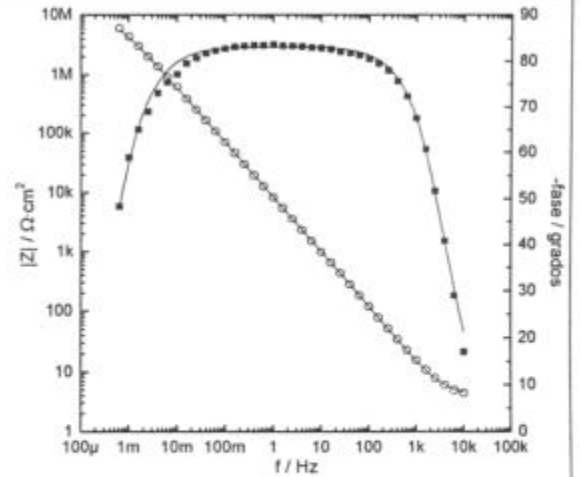
MANaCIV006 / pH 6



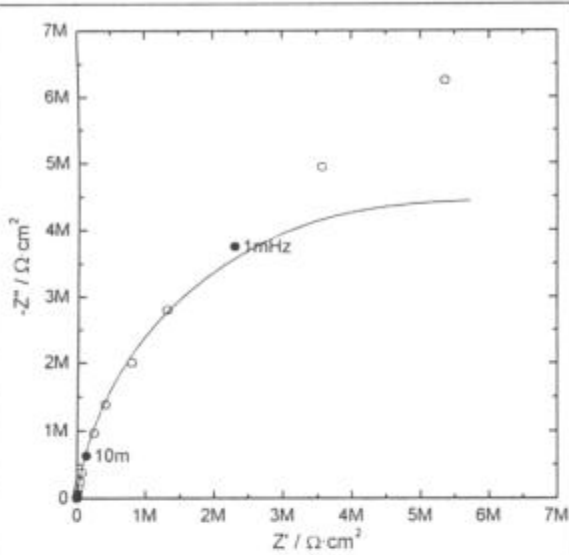
$E = 0,100 V_{\text{ECS}}$
 $t = 7,5 \text{ h de inmersión}$



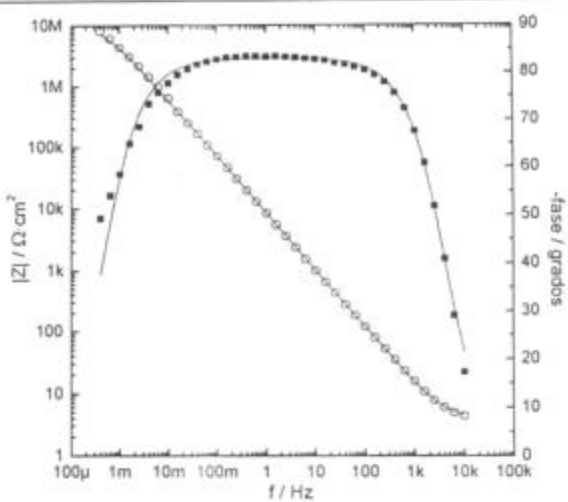
MANaCIV007 / pH 6



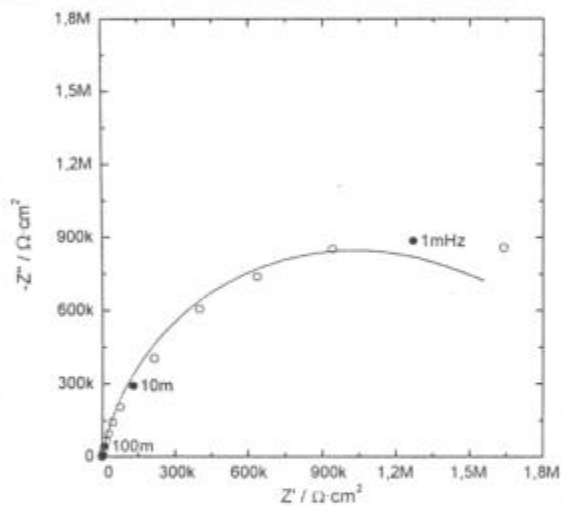
$E = 0,100 V_{\text{ECS}}$
 $t = 24 \text{ h de inmersión}$



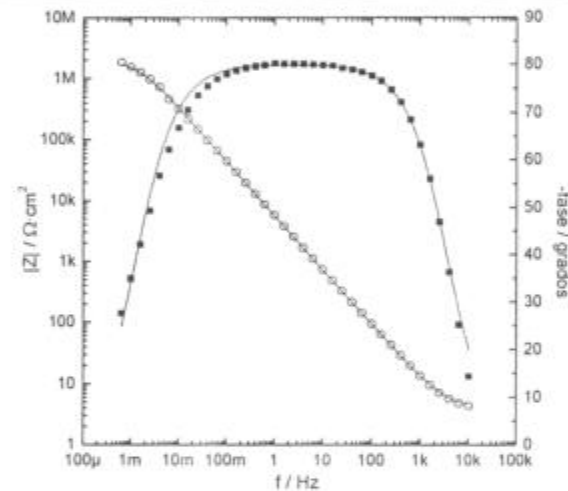
MANaCIV008 / pH 6



$E = 0,100 V_{ECS}$
 $t = 26 \text{ h de inmersión}$

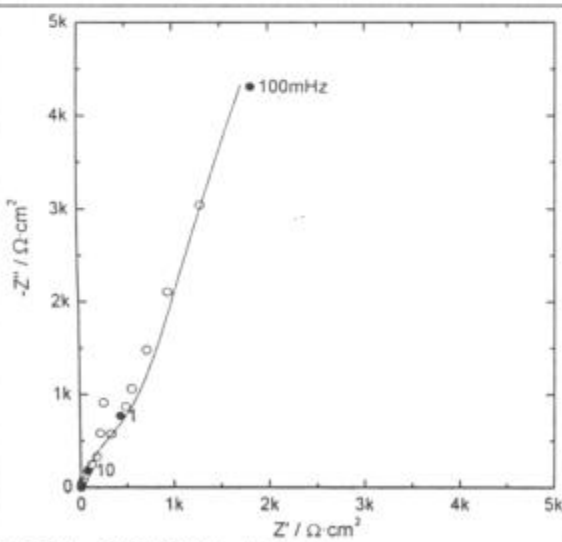


MANaClEcorr / pH 6

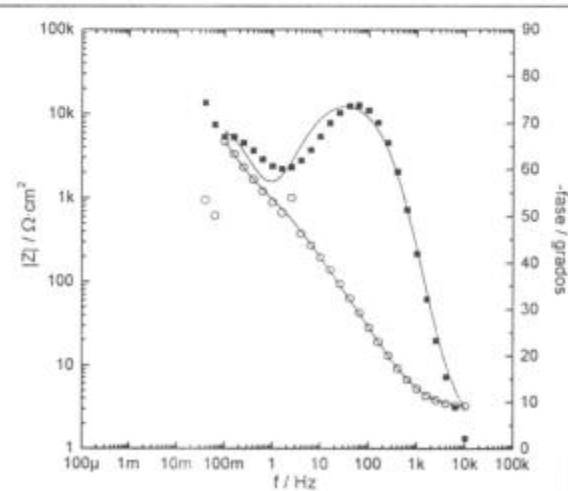


$E_{CORR} = -0,280 V_{ECS}$
 $t = 30 \text{ h de inmersión}$

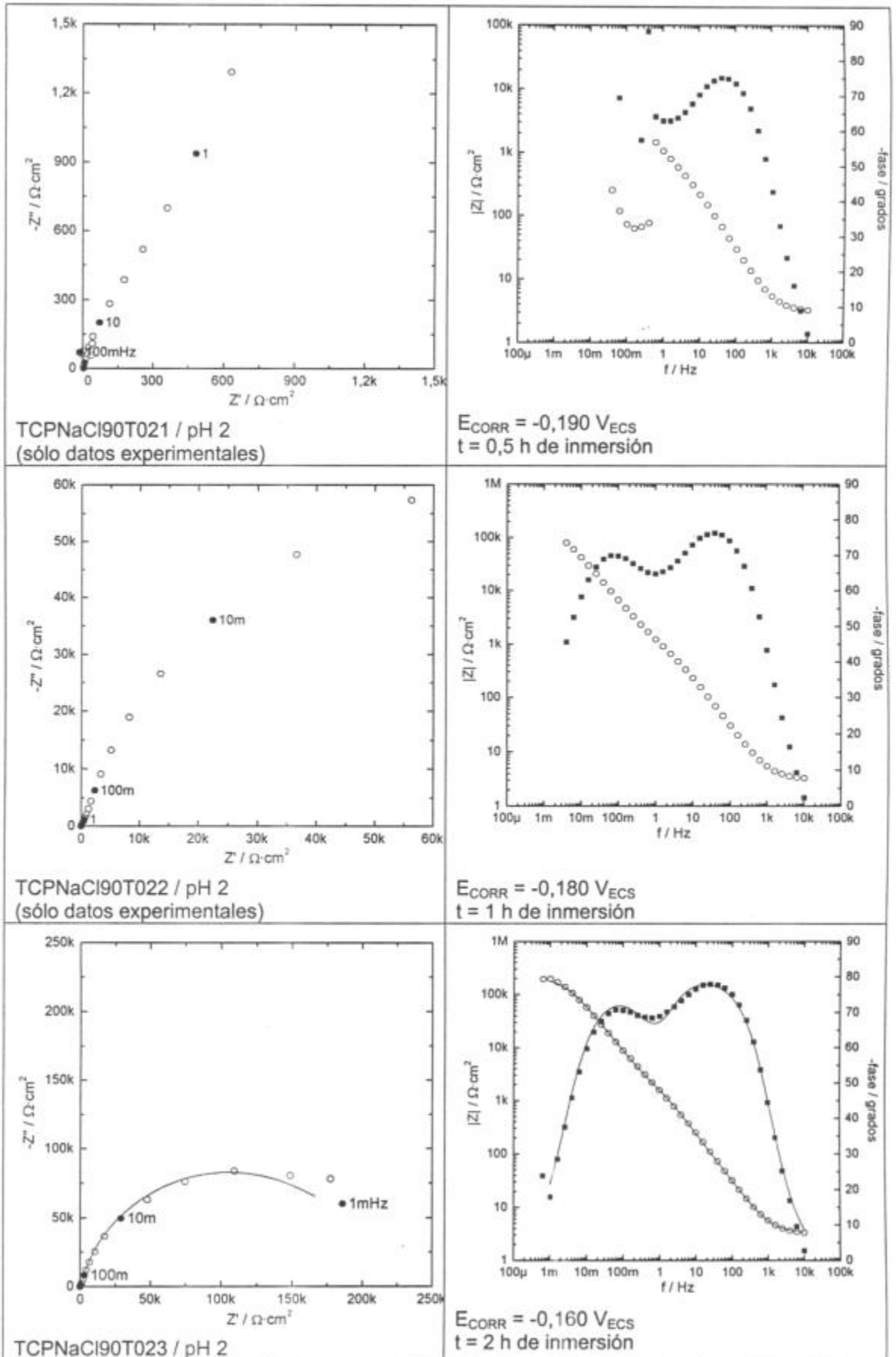
Probetas TCP

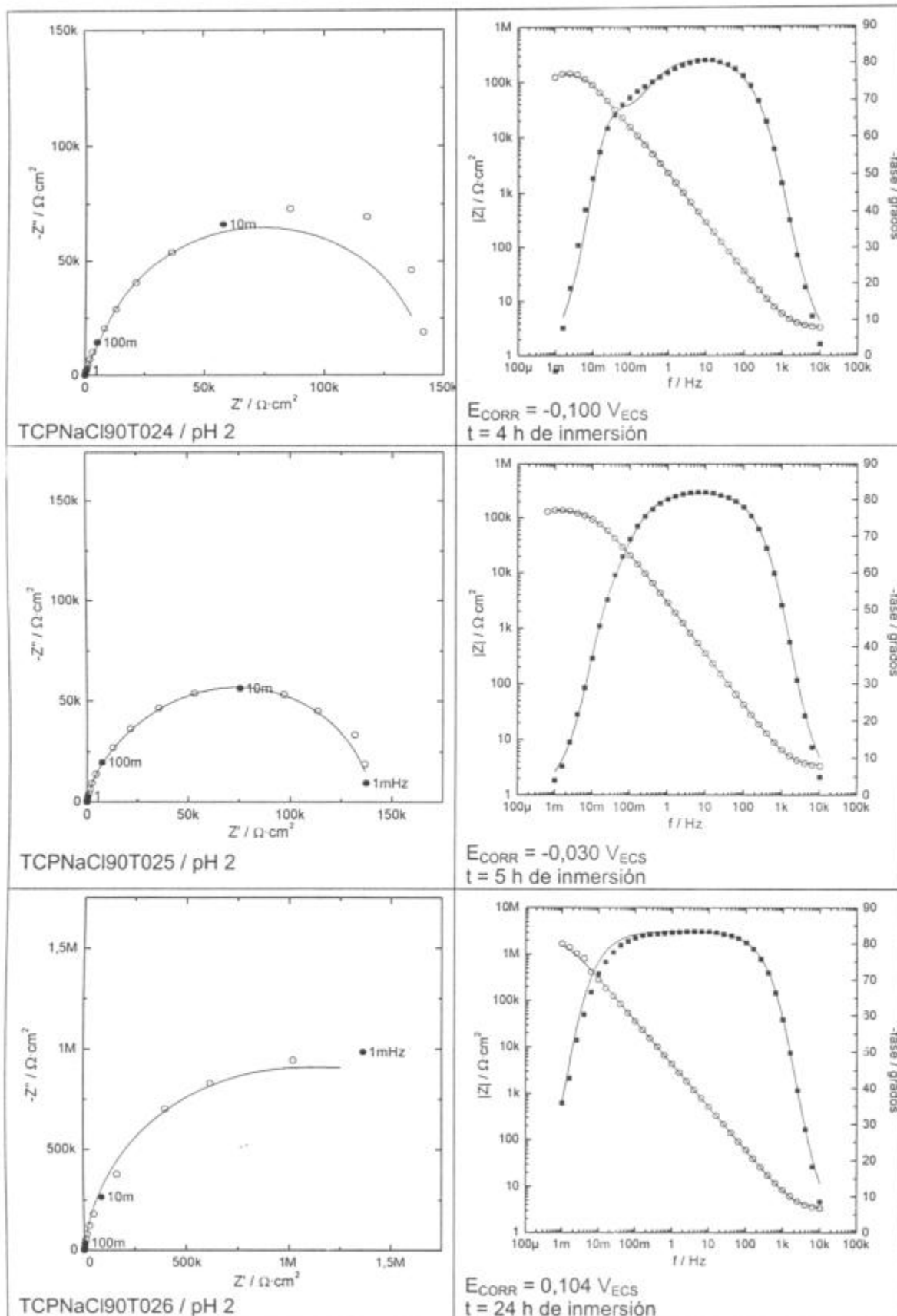


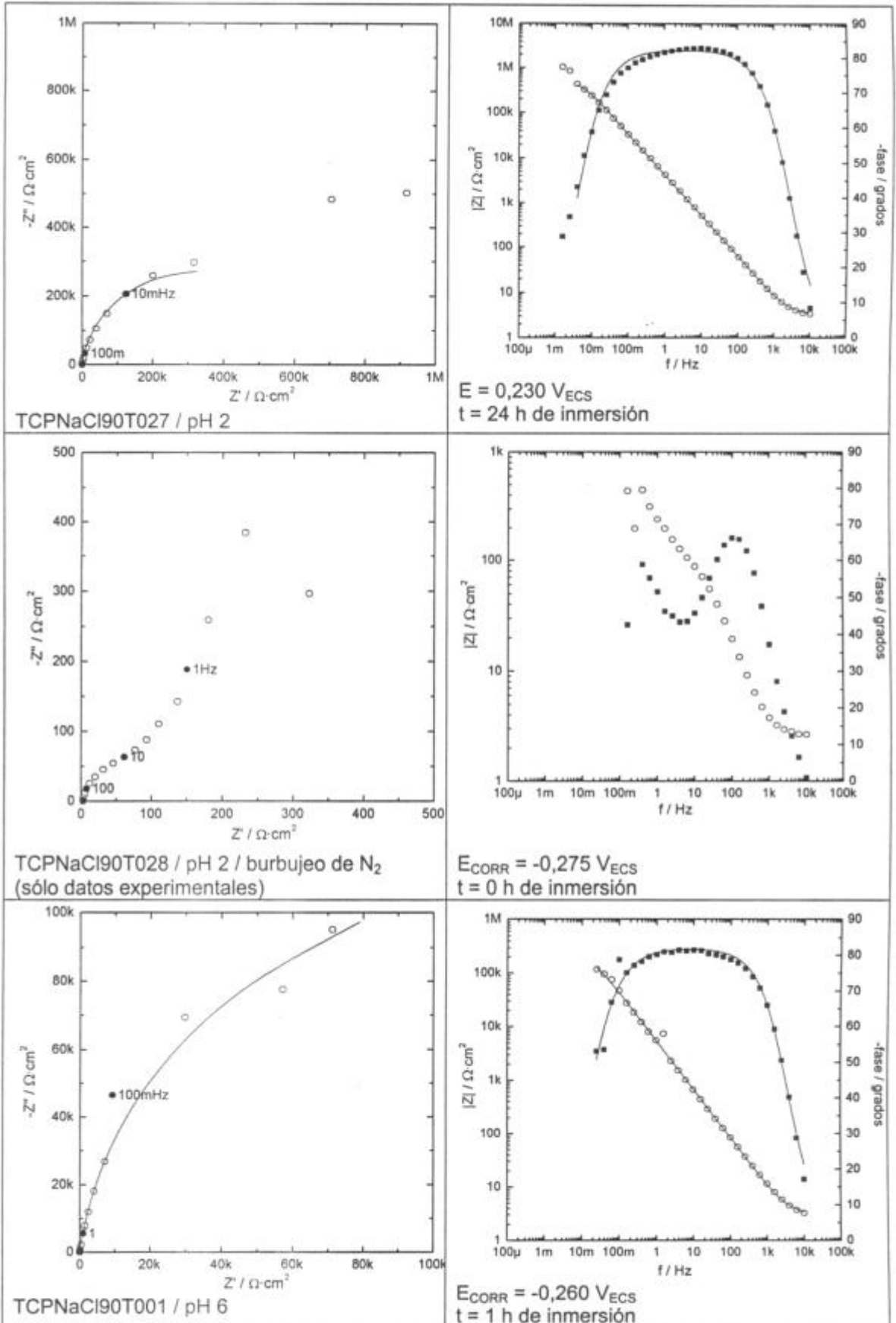
TCPNaCl90T020 / pH 2

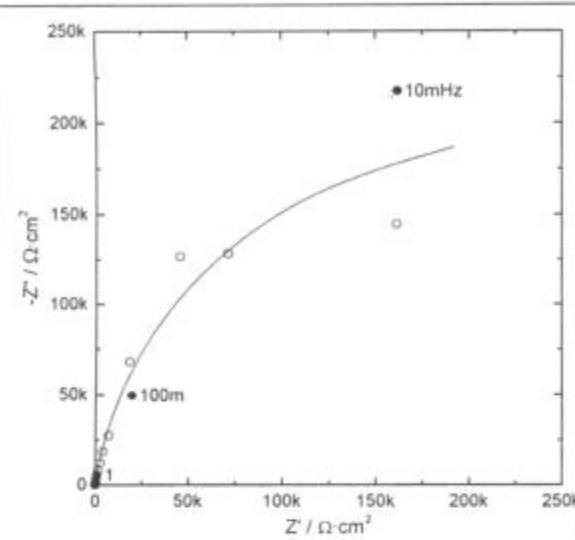


$E_{CORR} = -0,200 V_{ECS}$
 $t = 0 \text{ h de inmersión}$

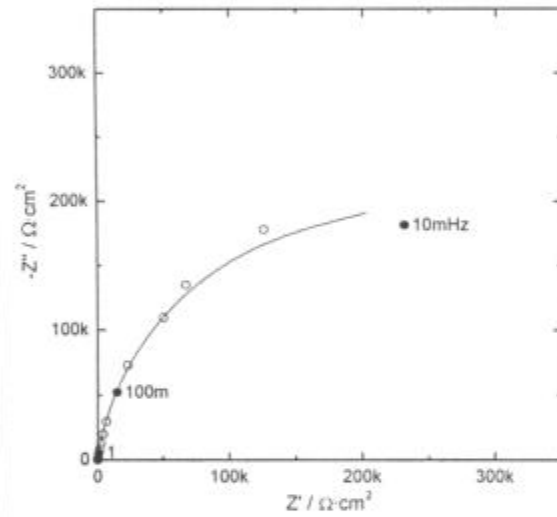
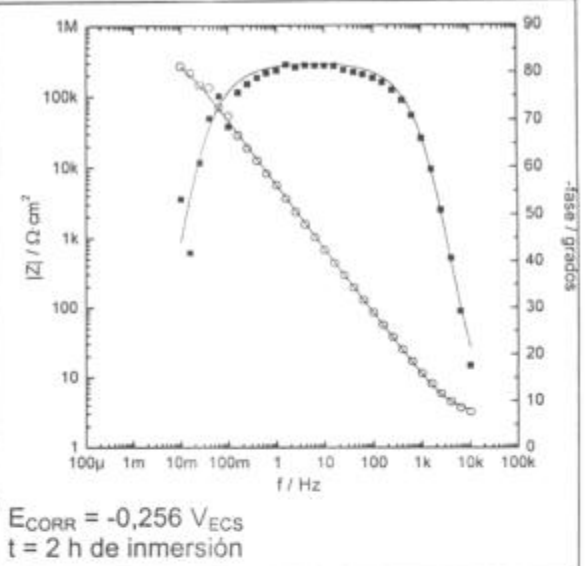




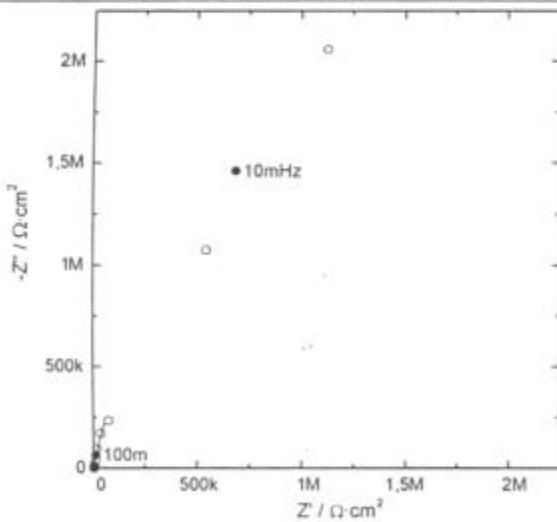
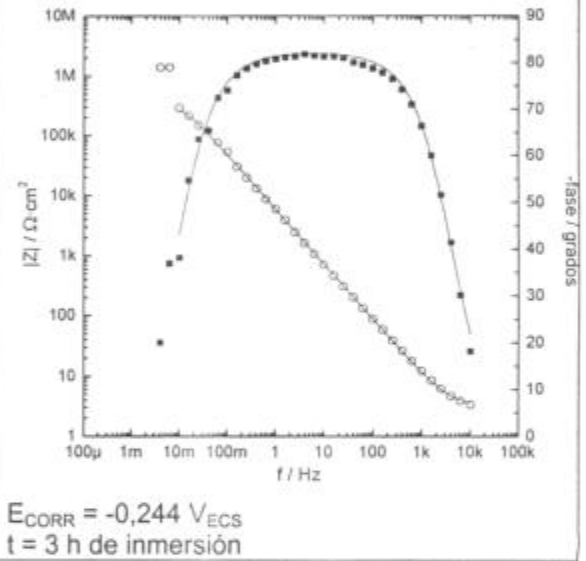




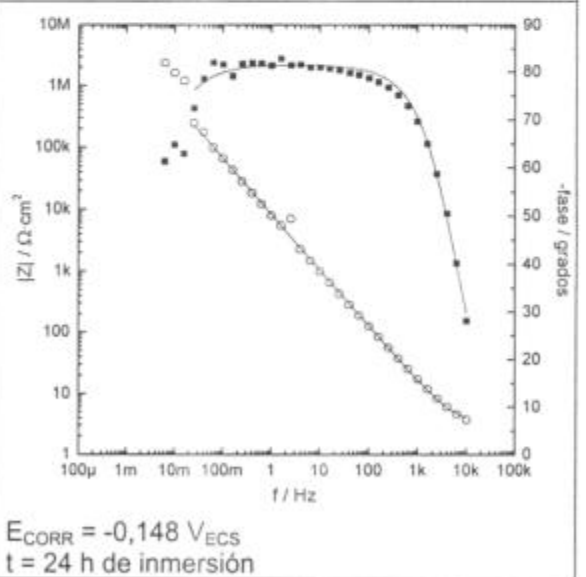
TCPNaCl90T002 / pH 6

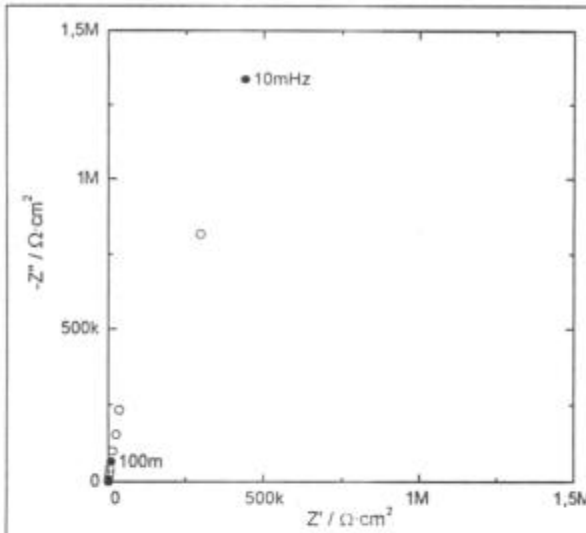


TCPNaCl90T003 / pH 6

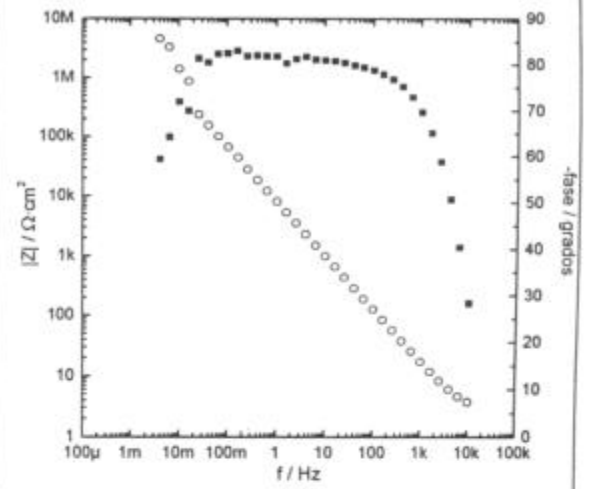


TCPNaCl90T004 / pH 6

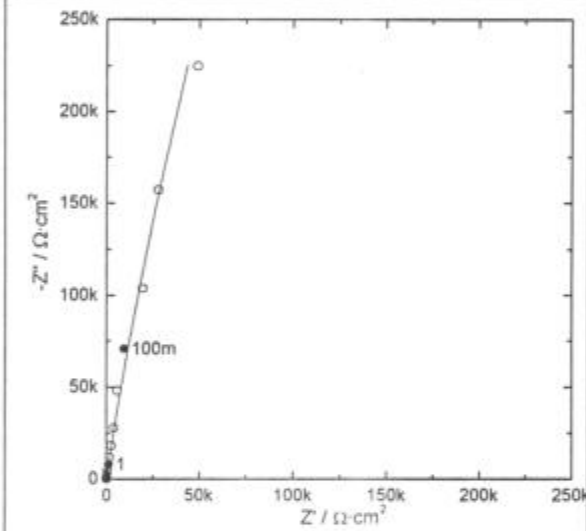




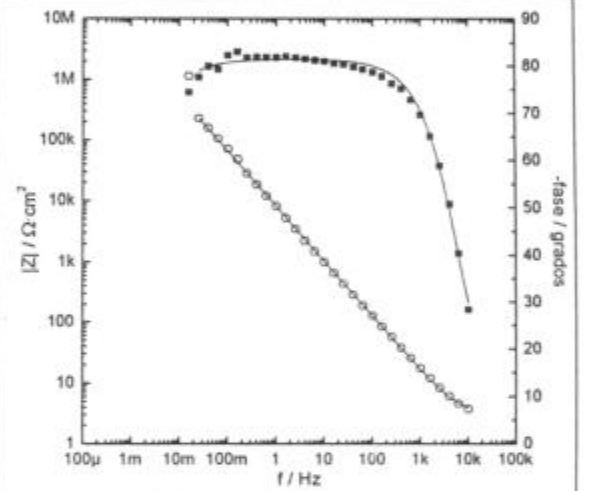
TCPNaCl90T005 / pH 6
(sólo datos experimentales)



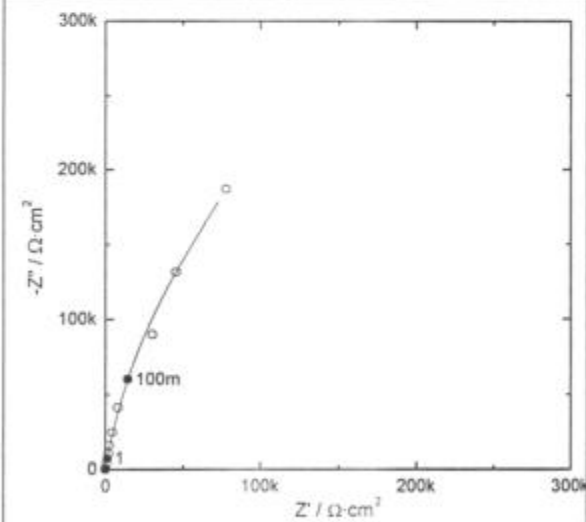
$E_{CORR} = -0,104 V_{ECS}$
 $t = 24 \text{ h de inmersión}$



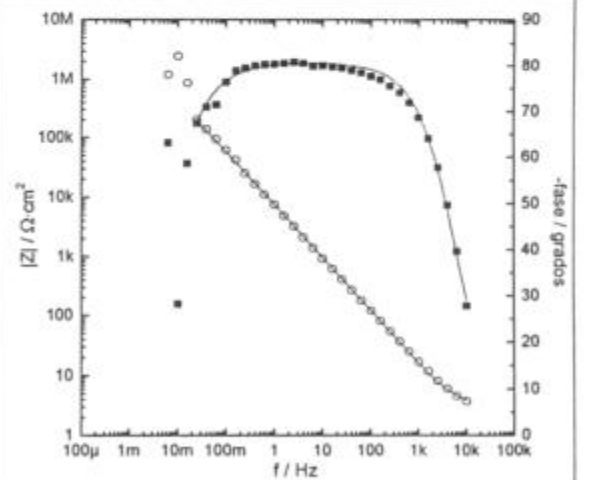
TCPNaCl90T006 / pH 6



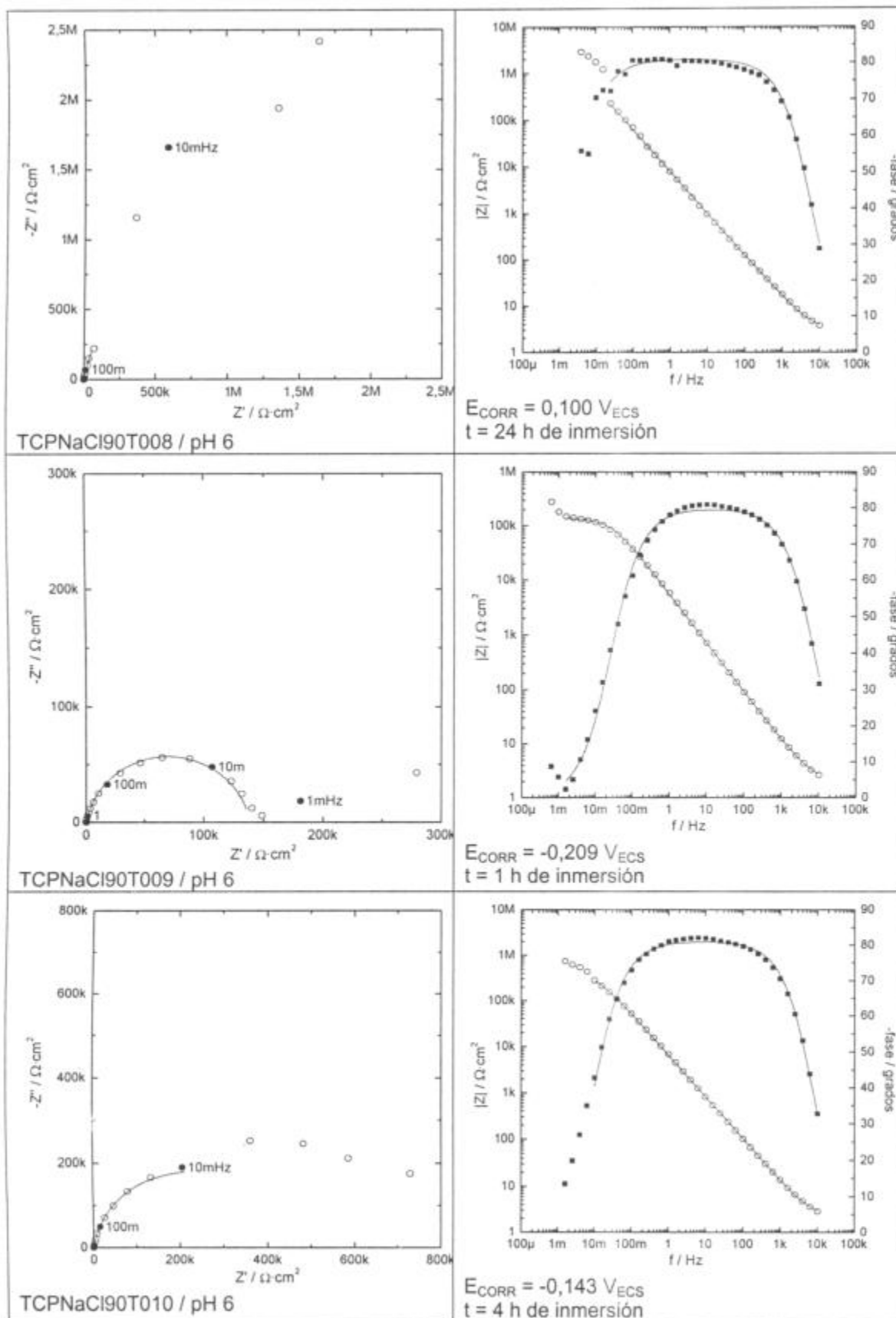
$E_{CORR} = -0,153 V_{ECS}$
 $t = 24 \text{ h de inmersión}$

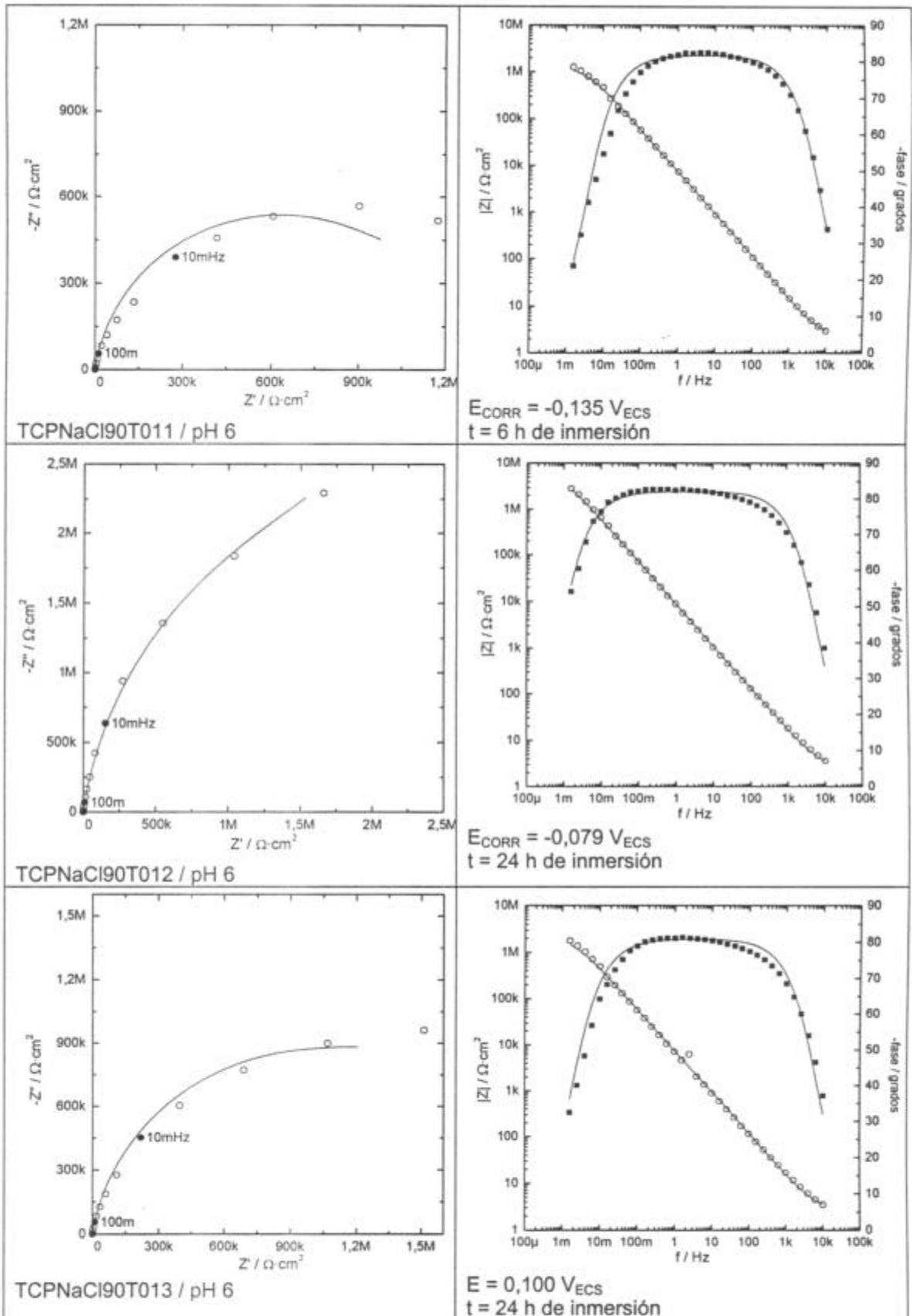


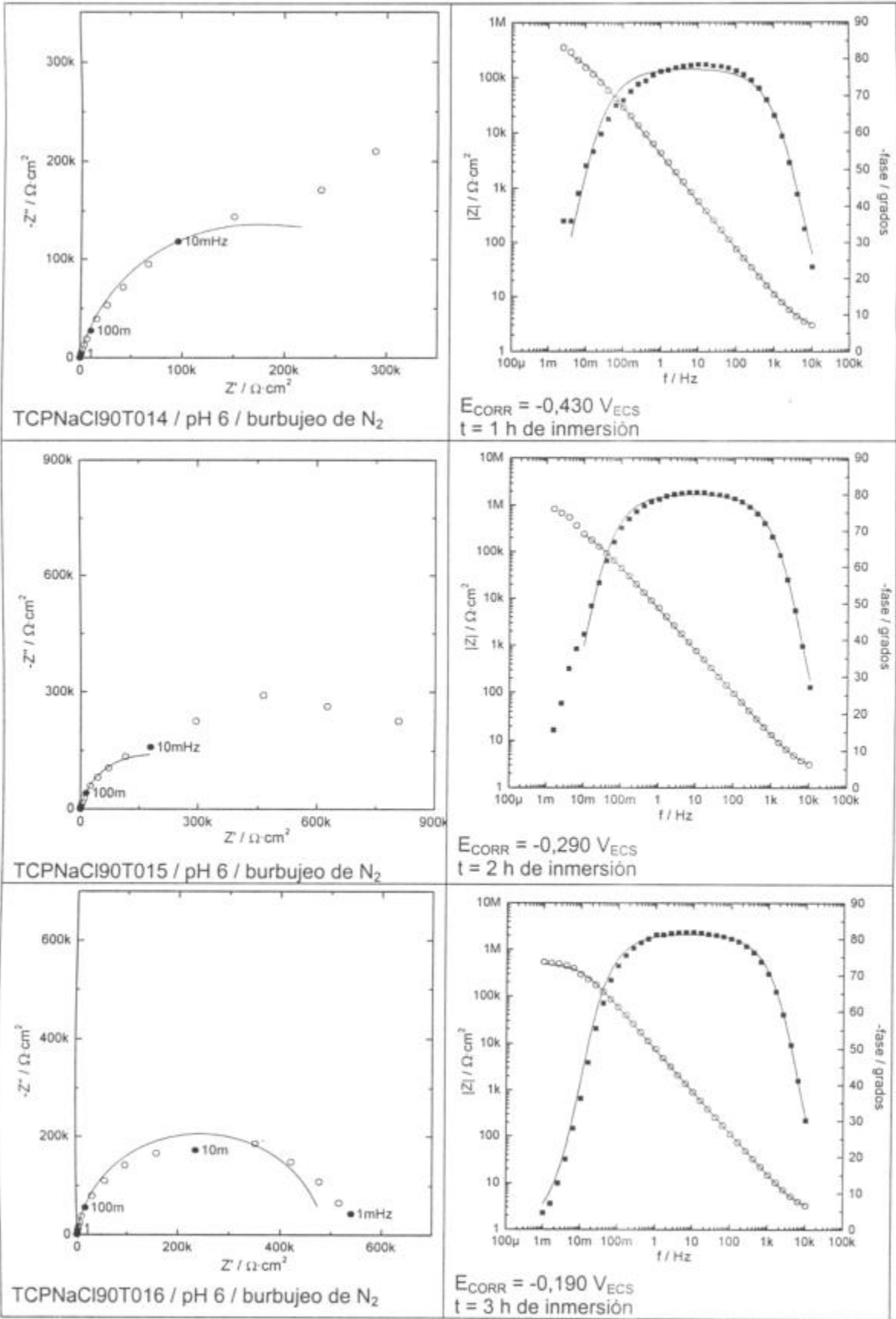
TCPNaCl90T007 / pH 6

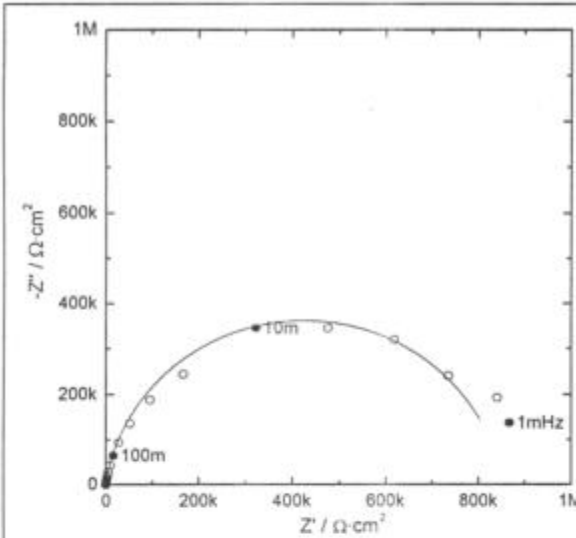


$E = 0,100 V_{ECS}$
 $t = 24 \text{ h de inmersión}$

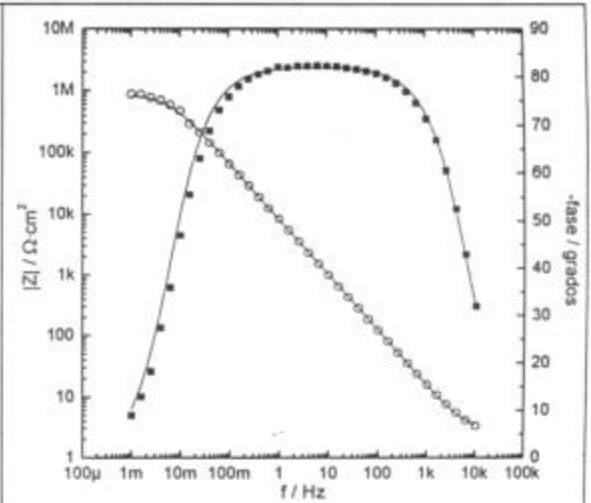




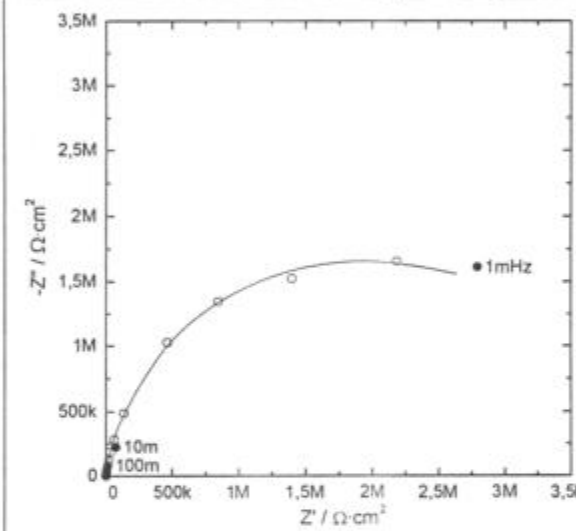




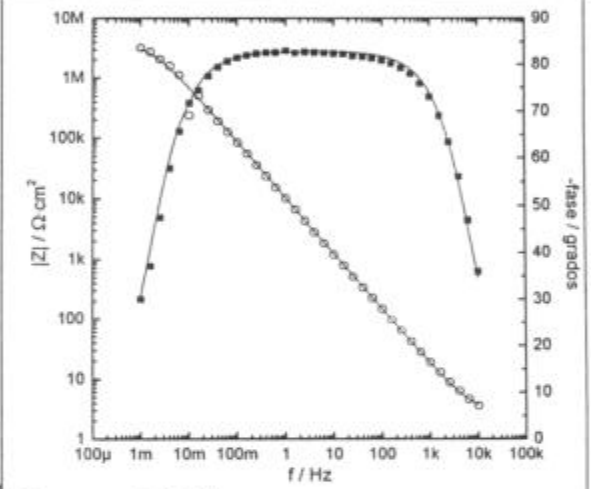
TCPNaCl90T017 / pH 6 / burbujeo de N₂



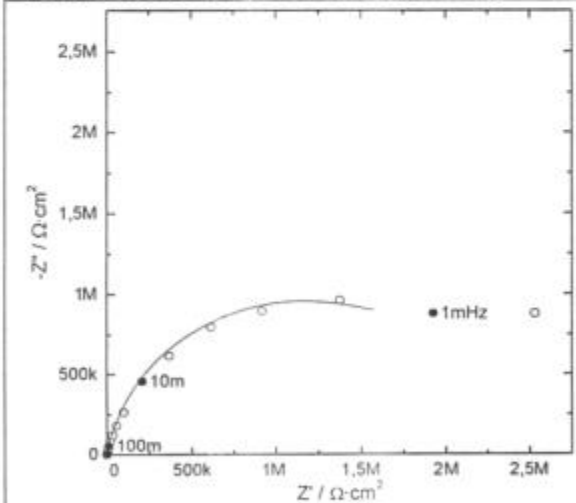
$E_{CORR} = -0,153 V_{ECS}$
 $t = 4 \text{ h de inmersión}$



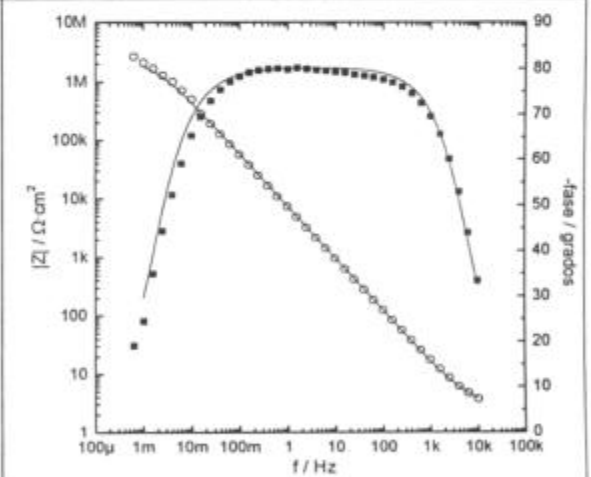
TCPNaCl90T018 / pH 6 / burbujeo de N₂



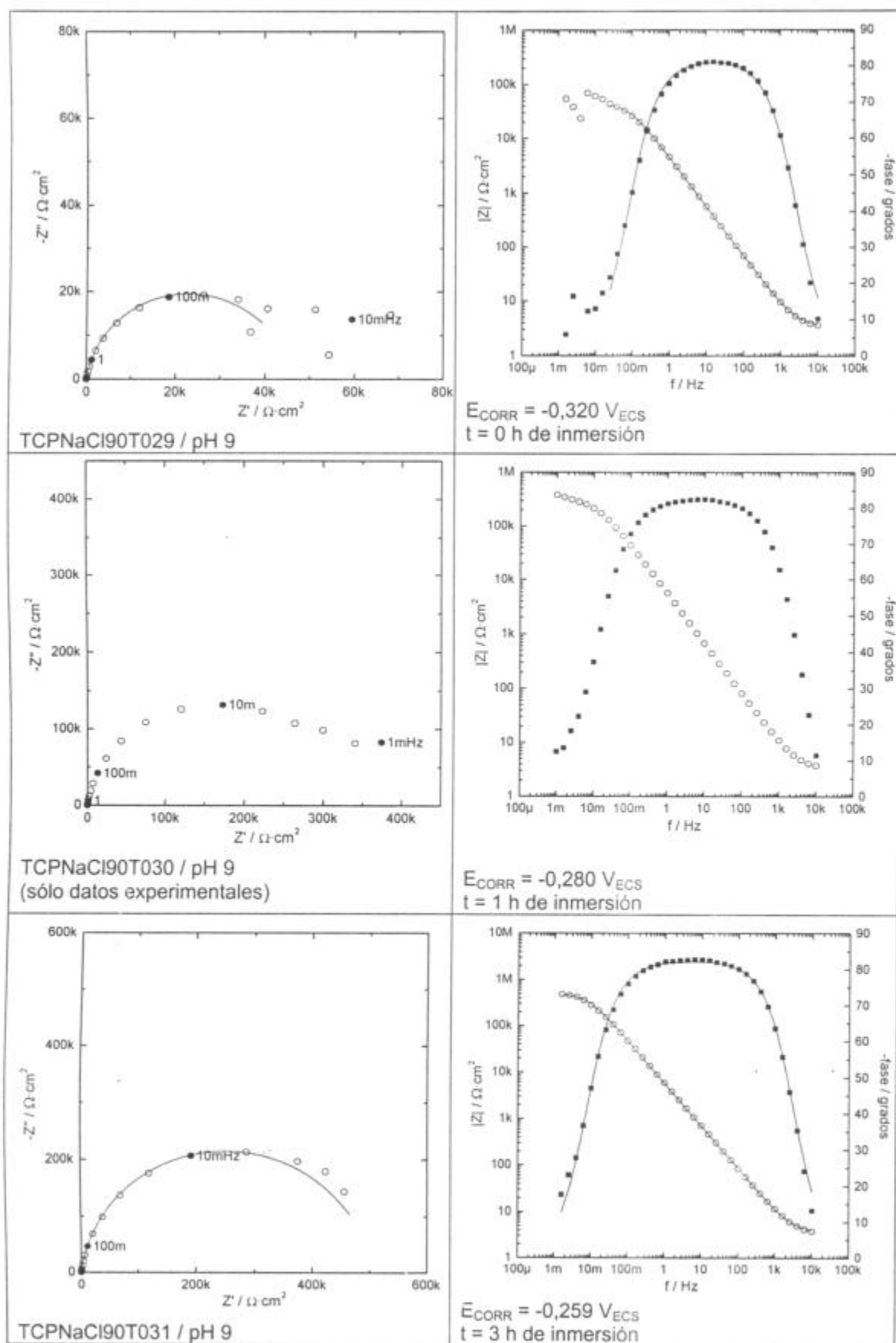
$E_{CORR} = -0,059 V_{ECS}$
 $t = 24 \text{ h de inmersión}$

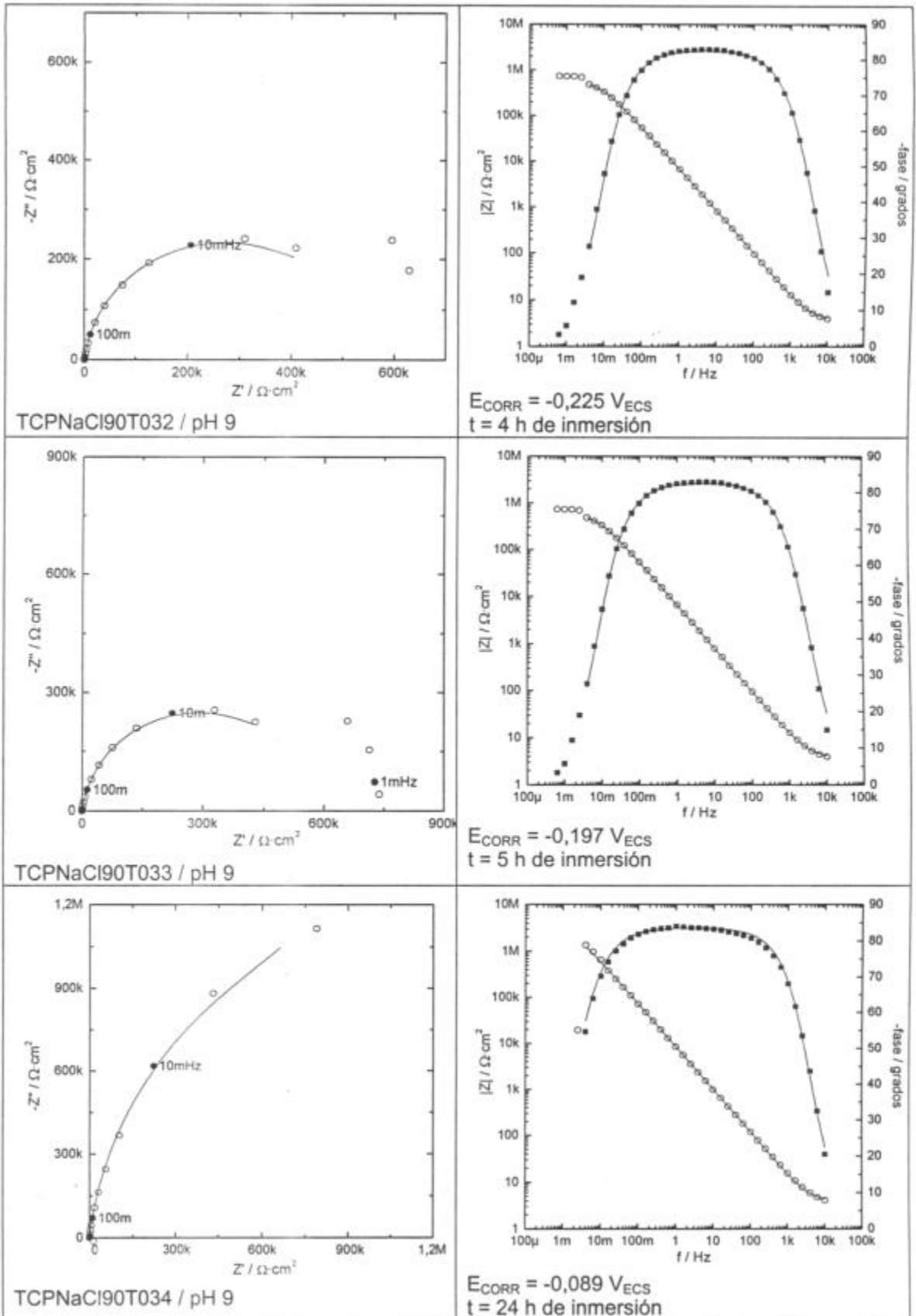


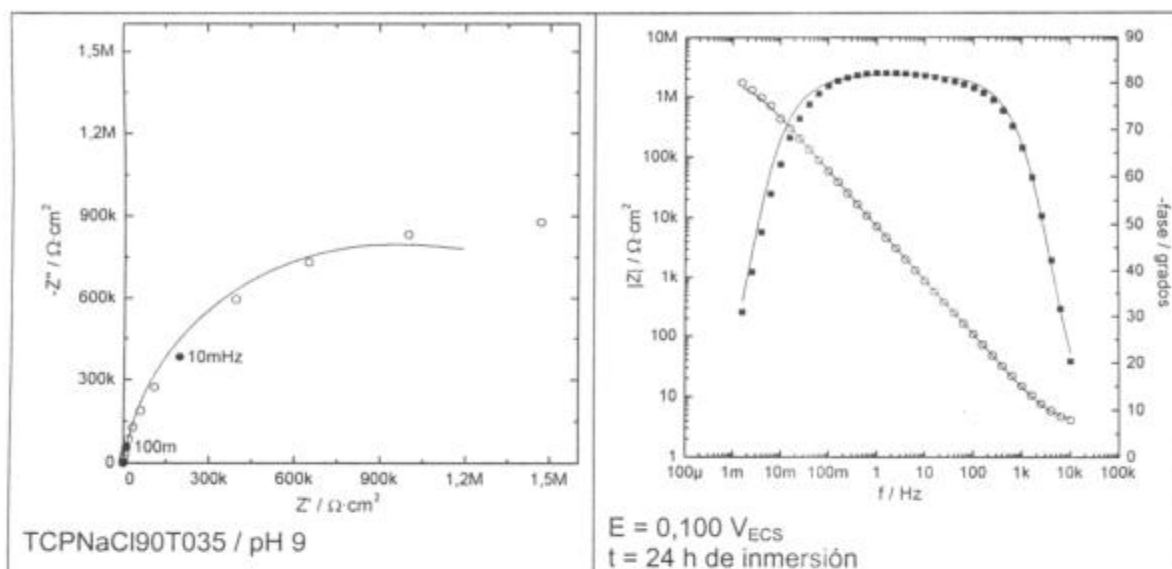
TCPNaCl90T019 / pH 6 / burbujeo de N₂



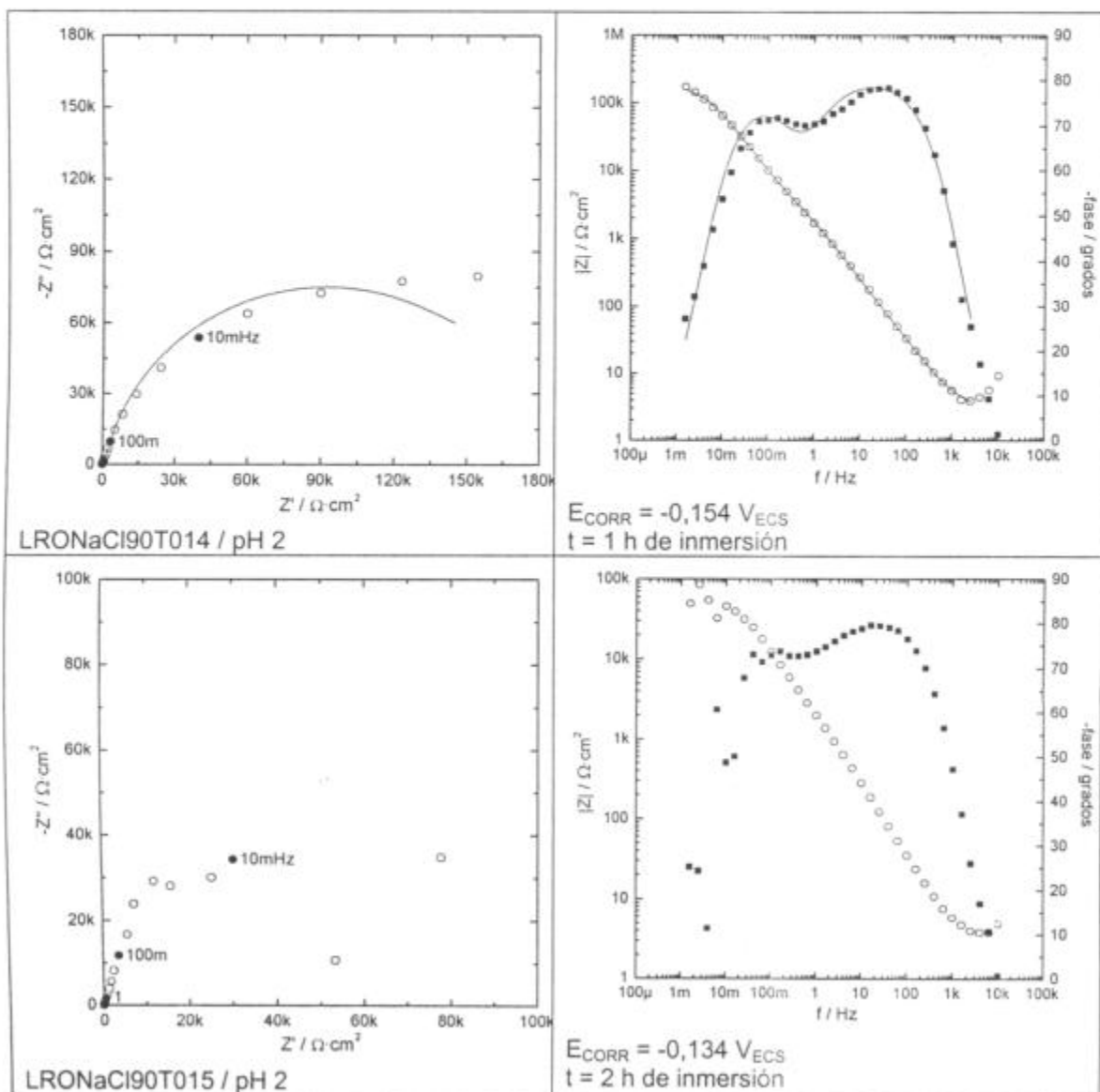
$E = 0,100 V_{ECS}$
 $t = 24 \text{ h de inmersión}$

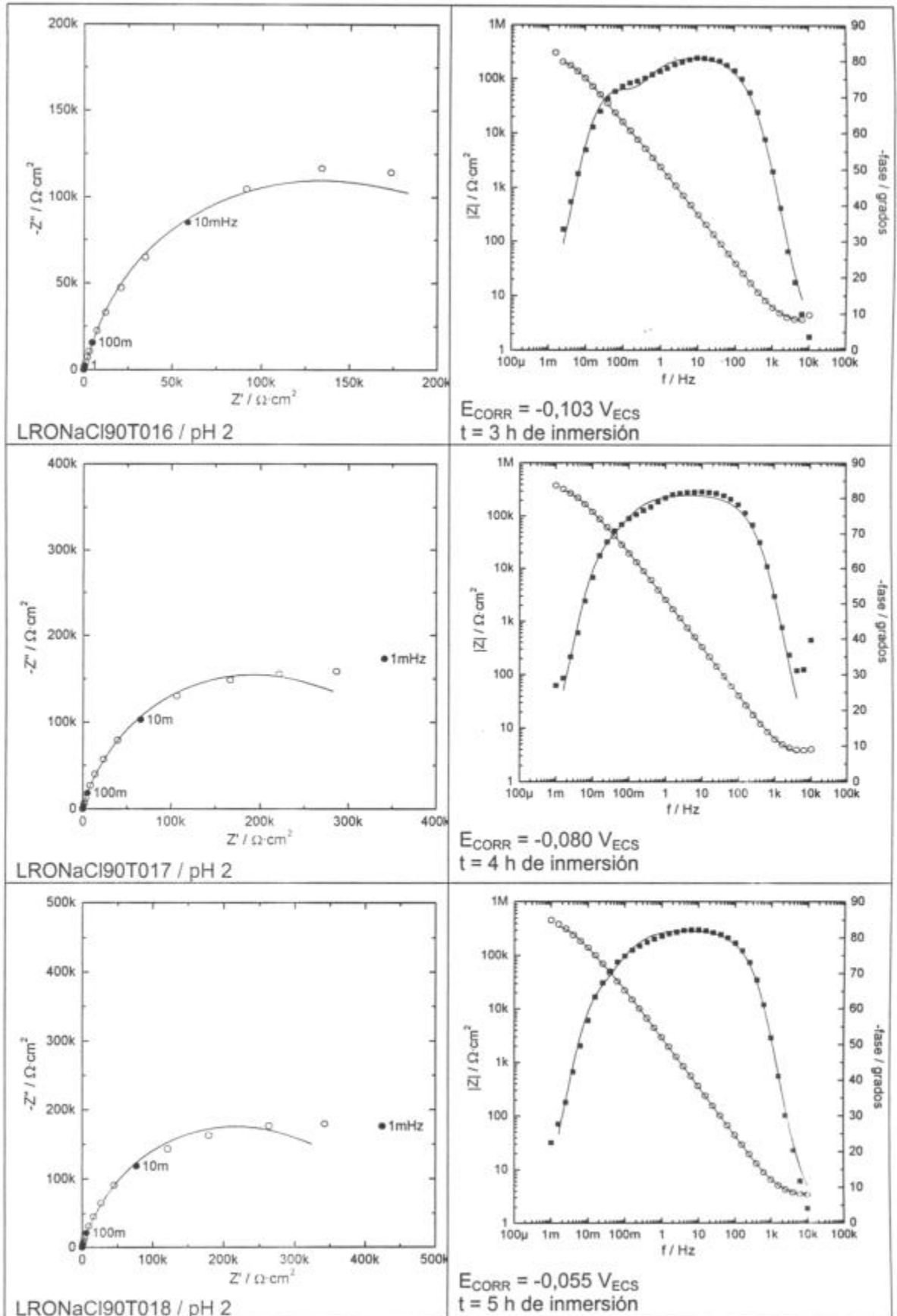


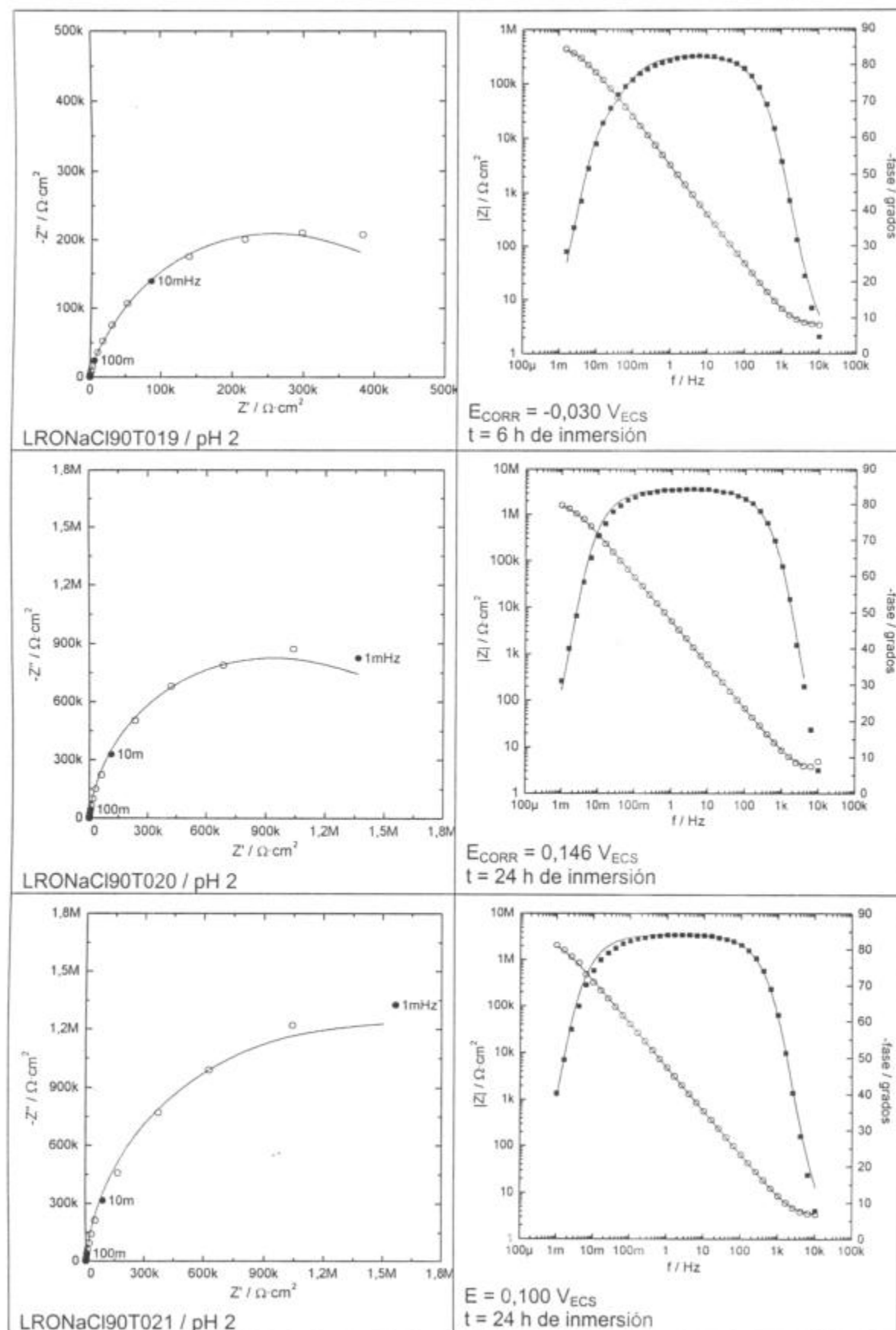


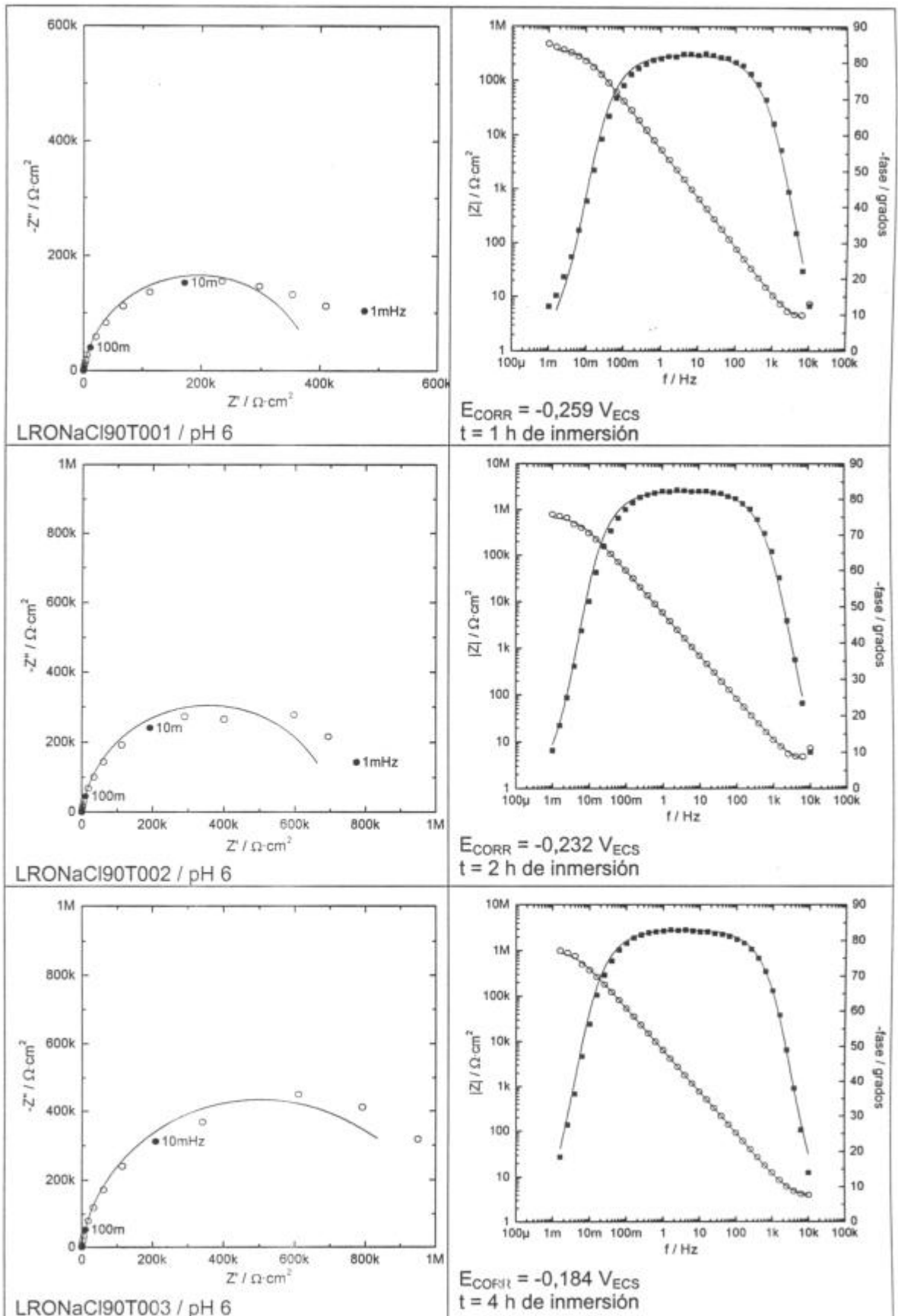


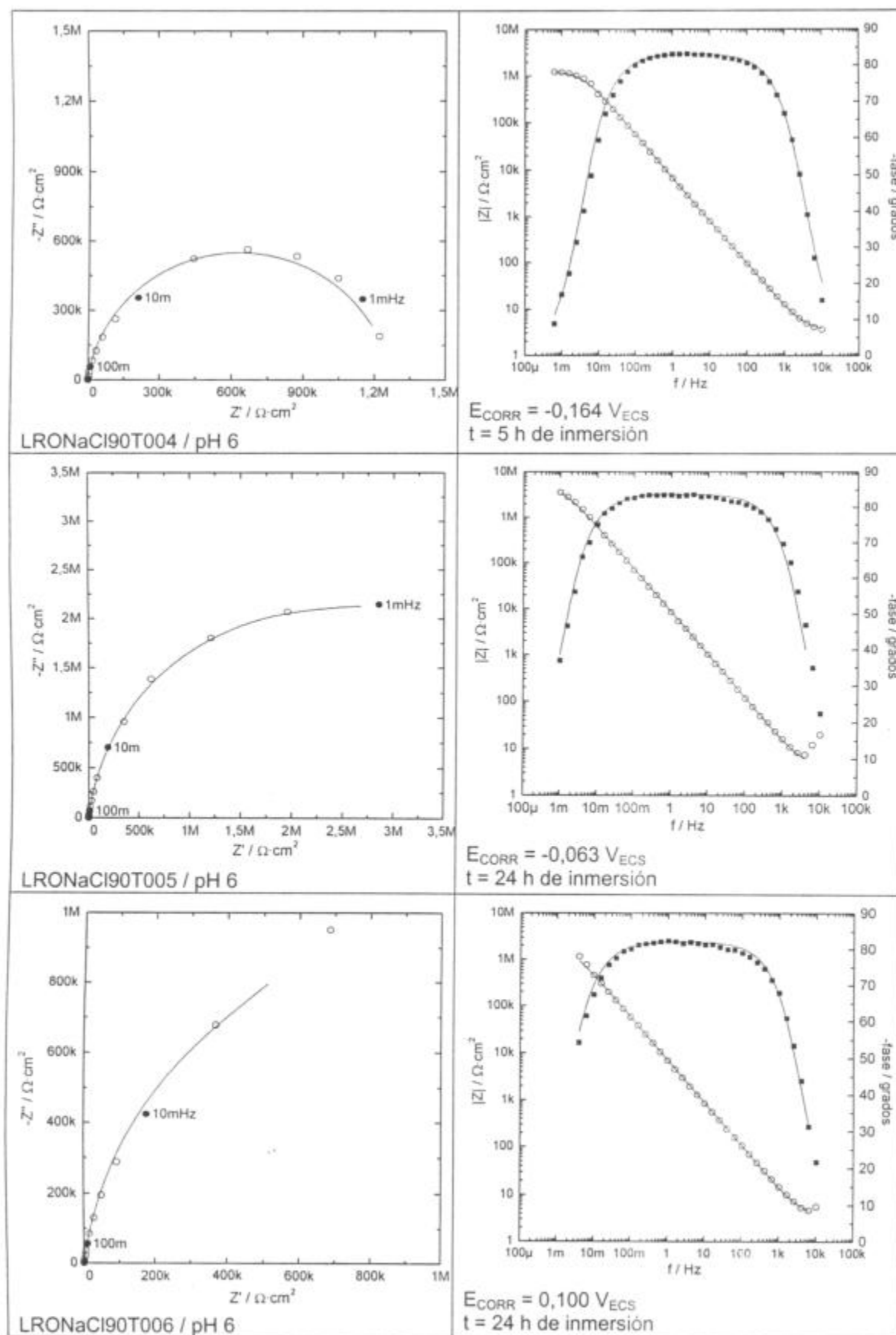
Probetas tipo LRO

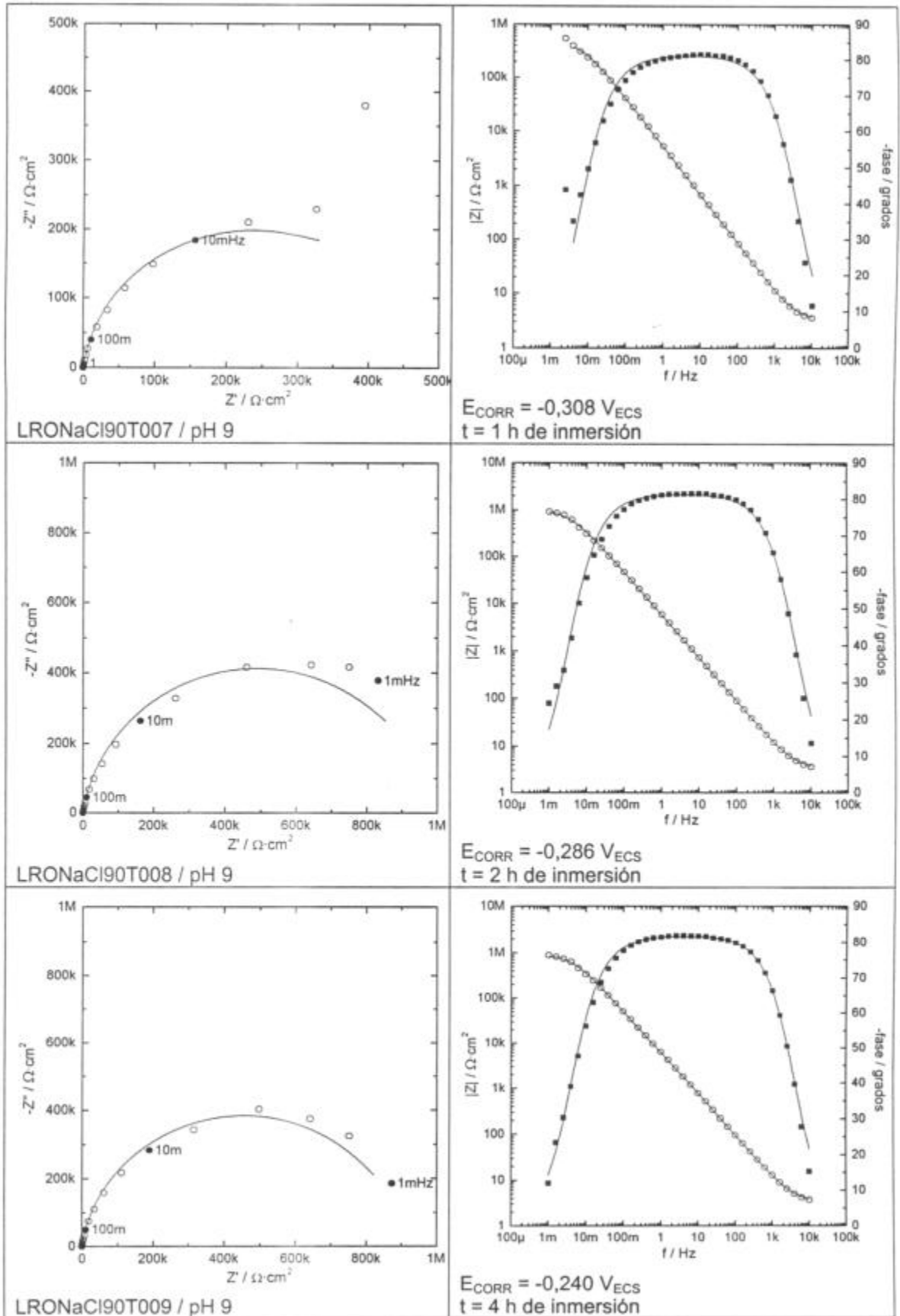


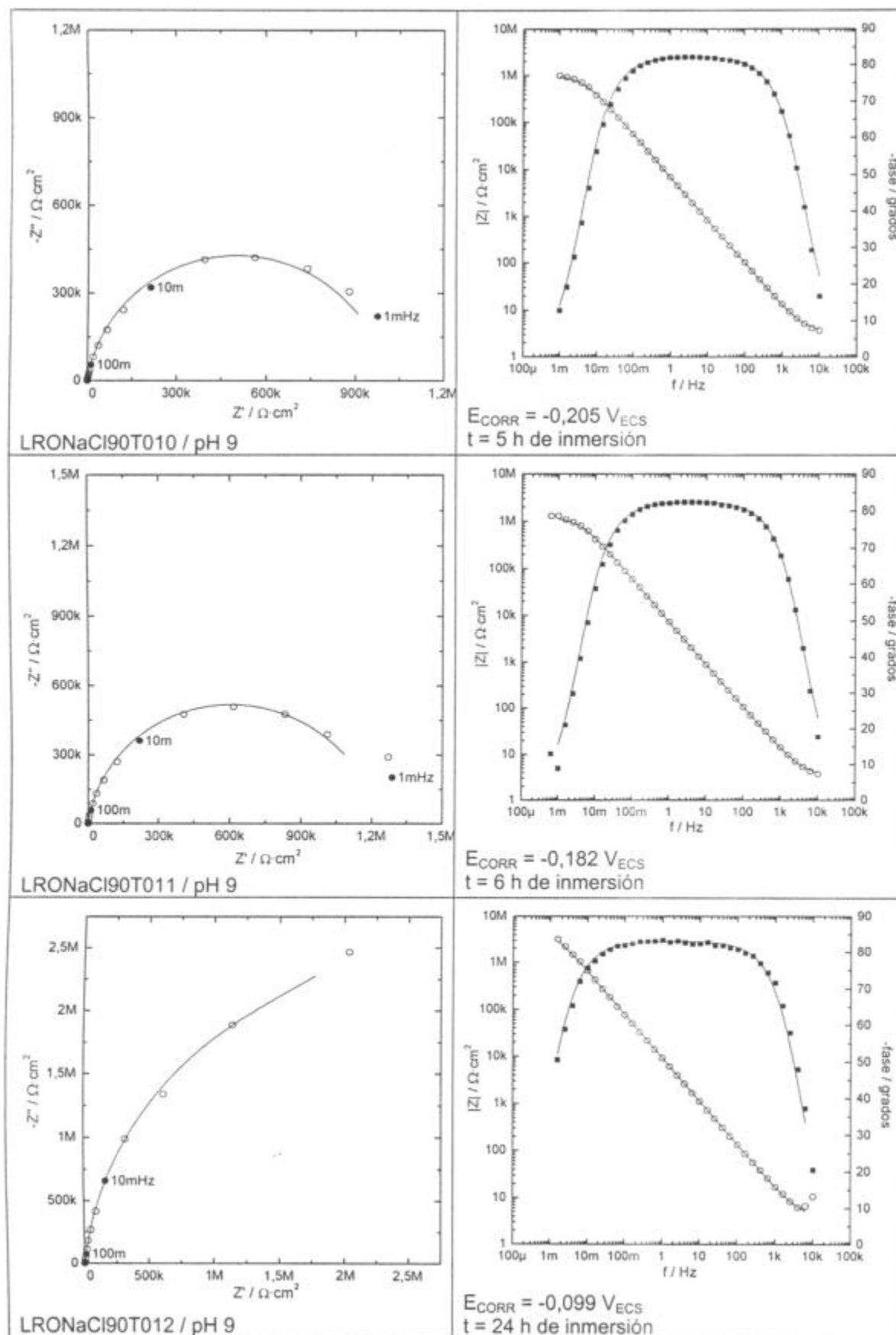


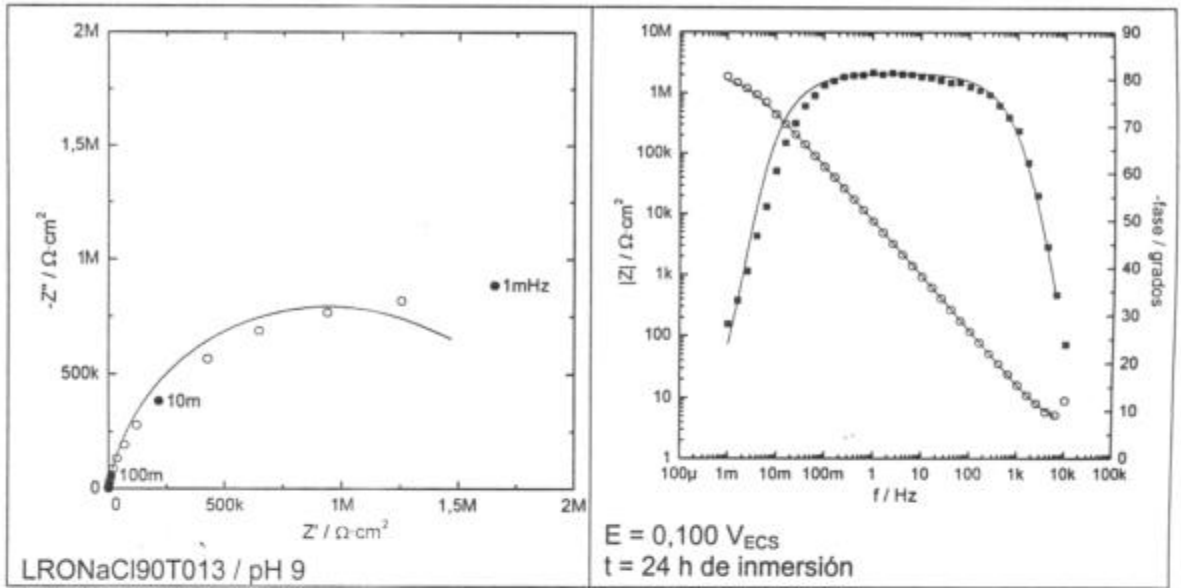






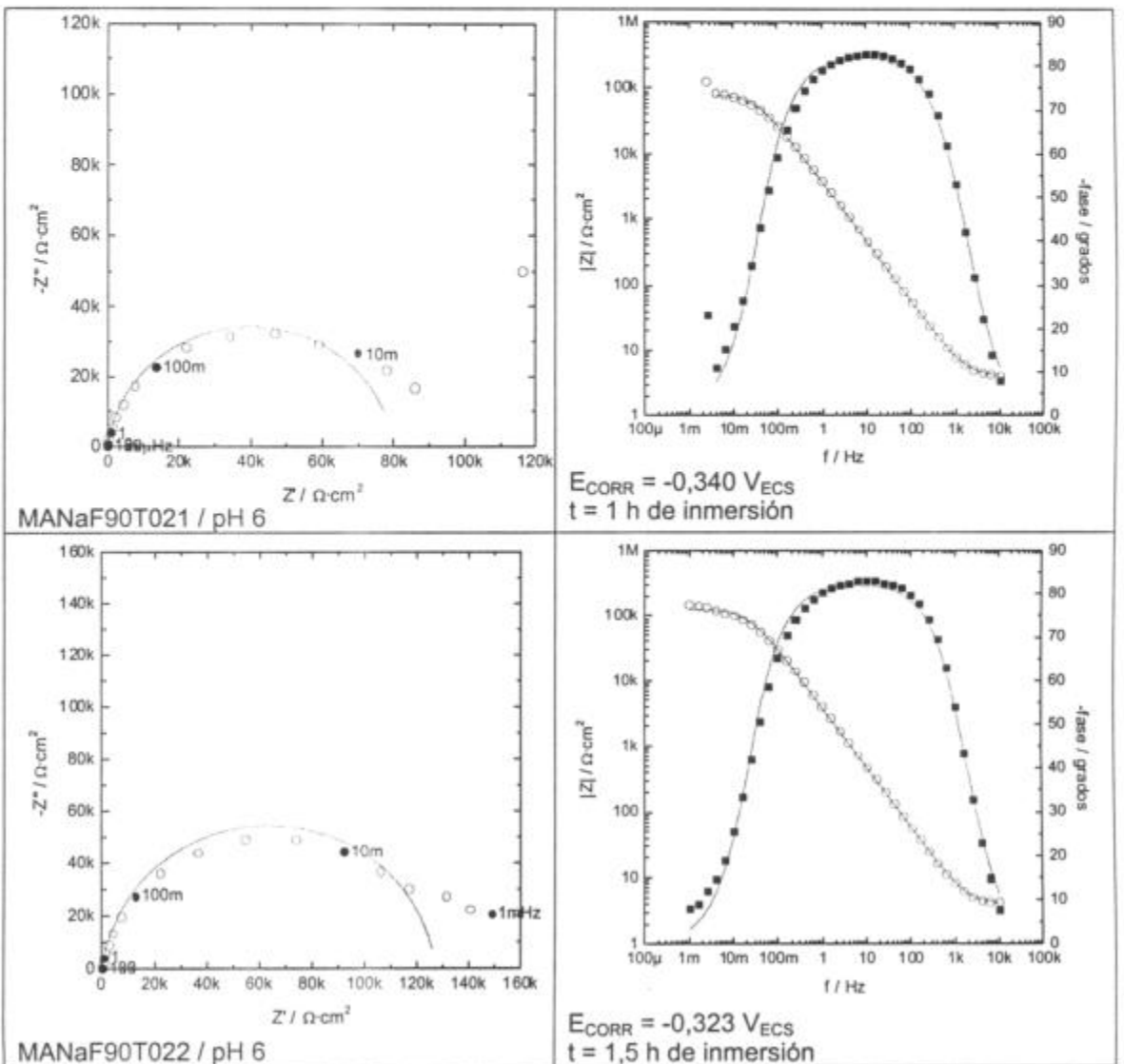


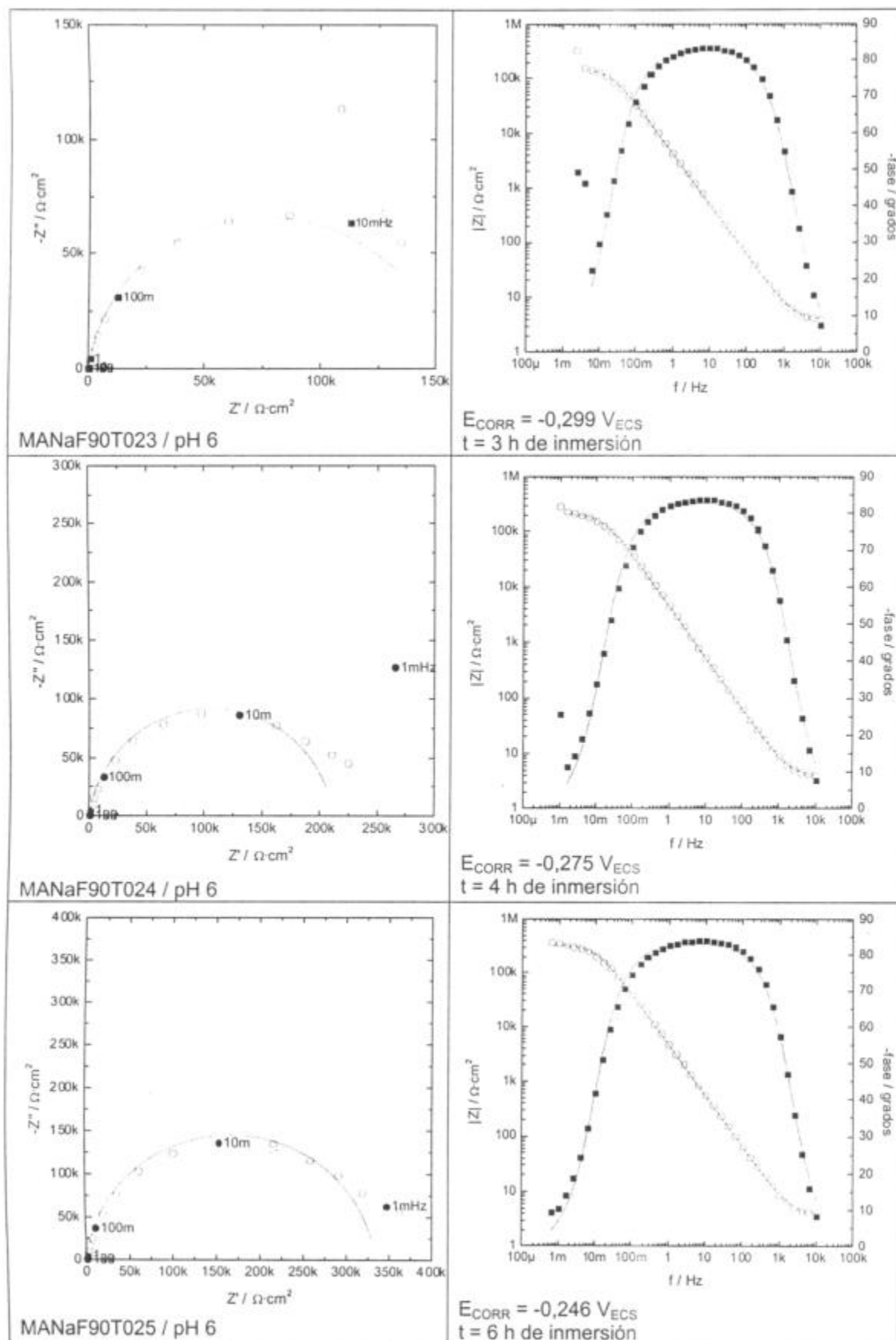


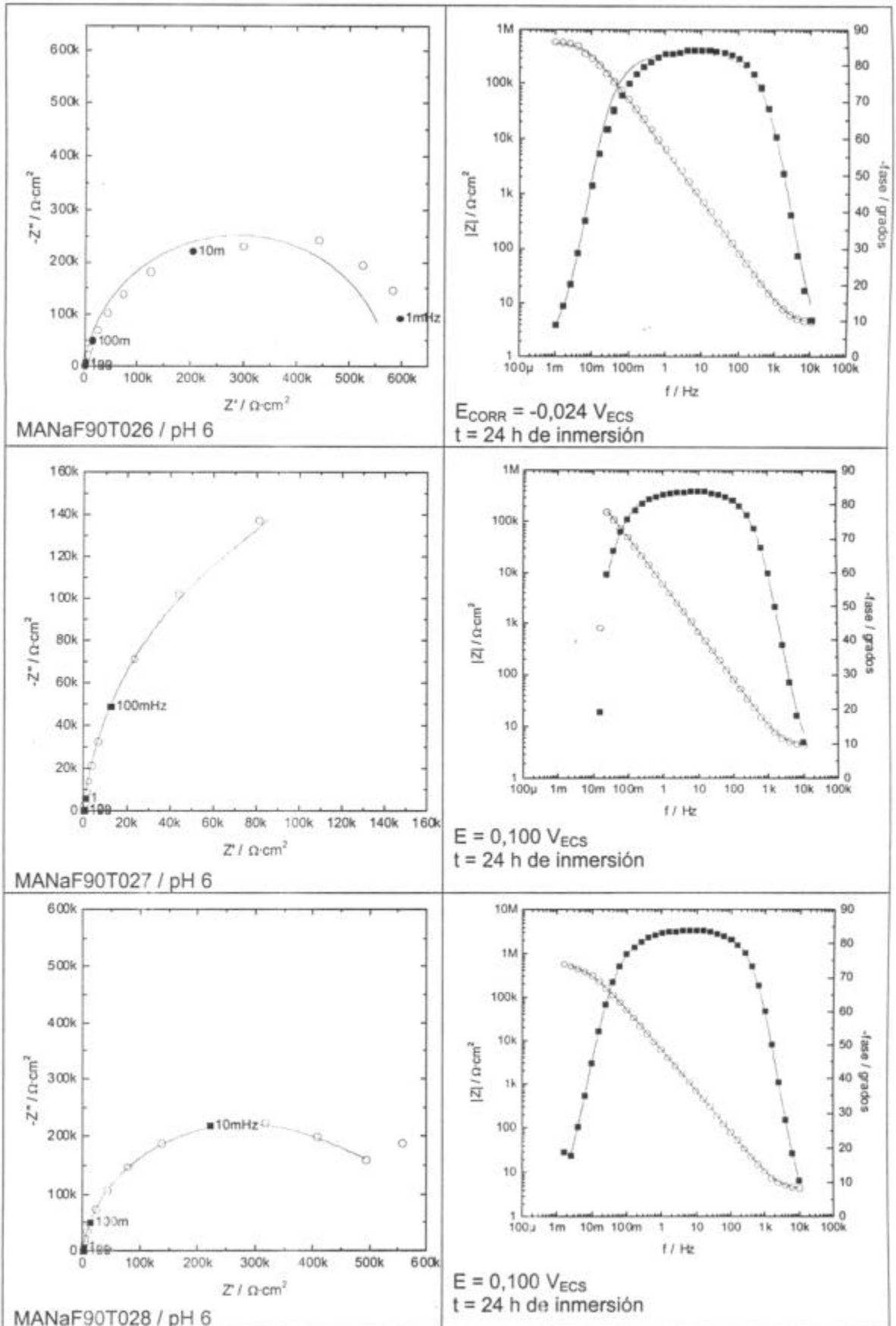


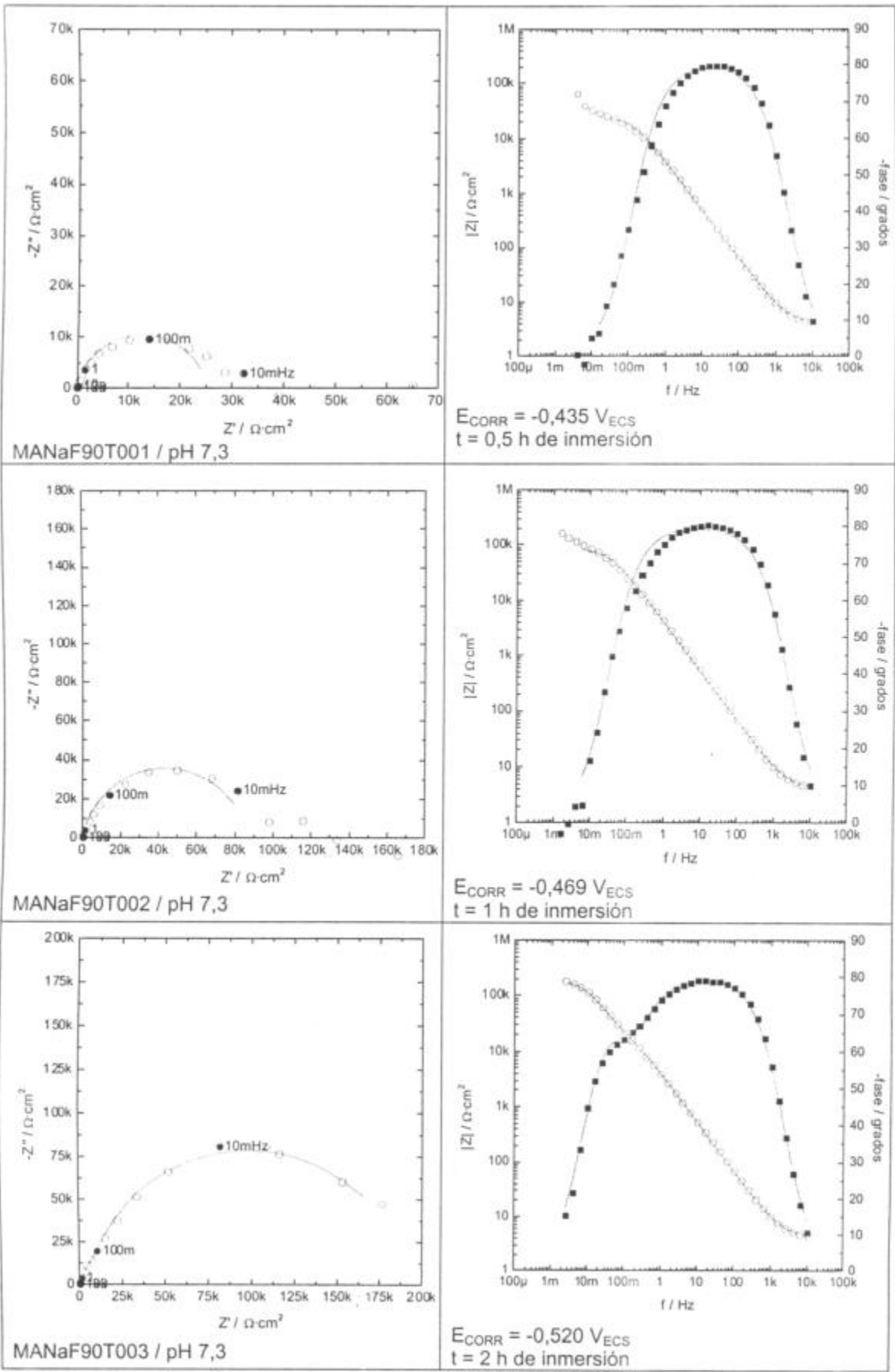
NaF_{SAT}

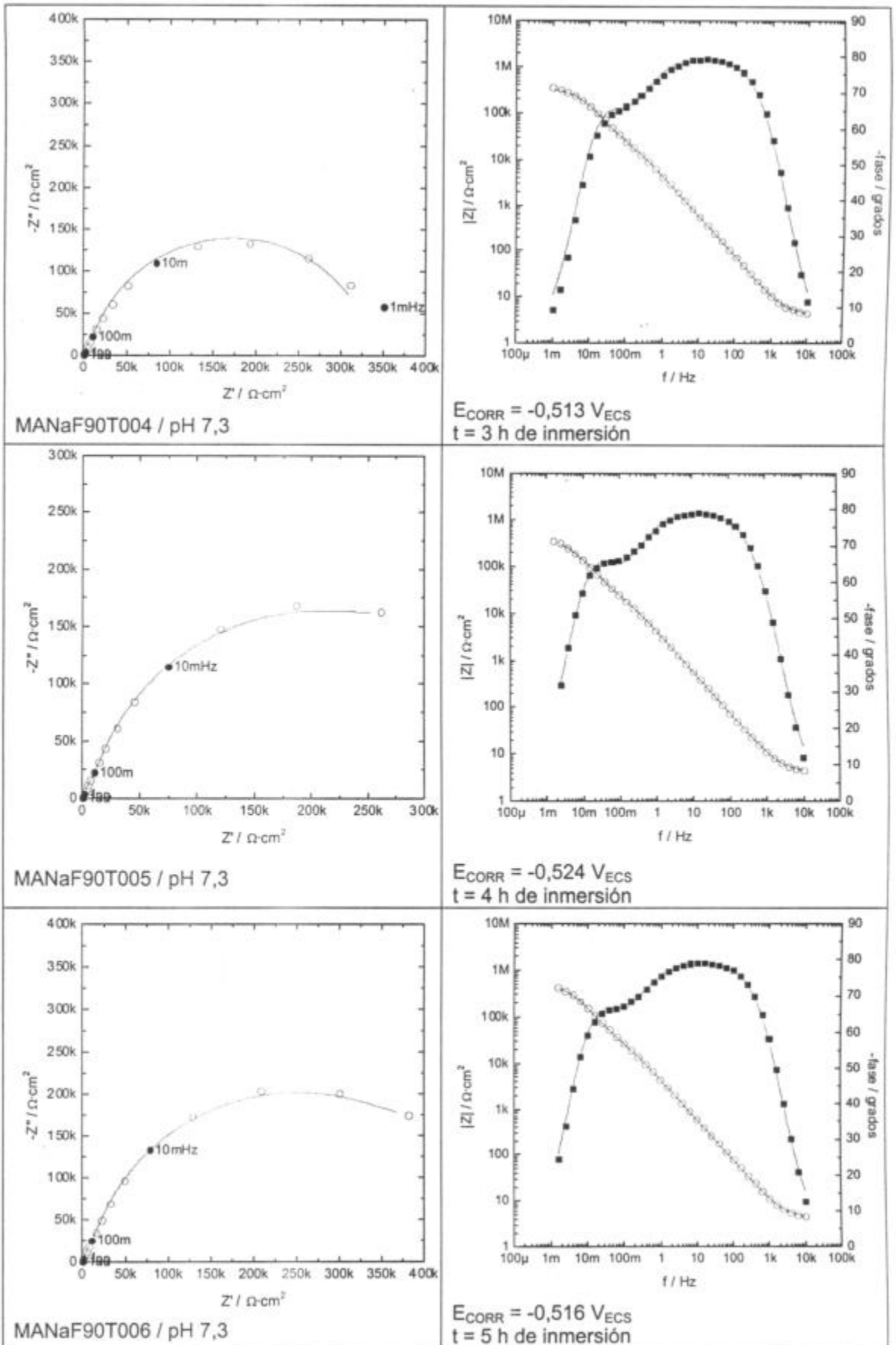
Probetas MA

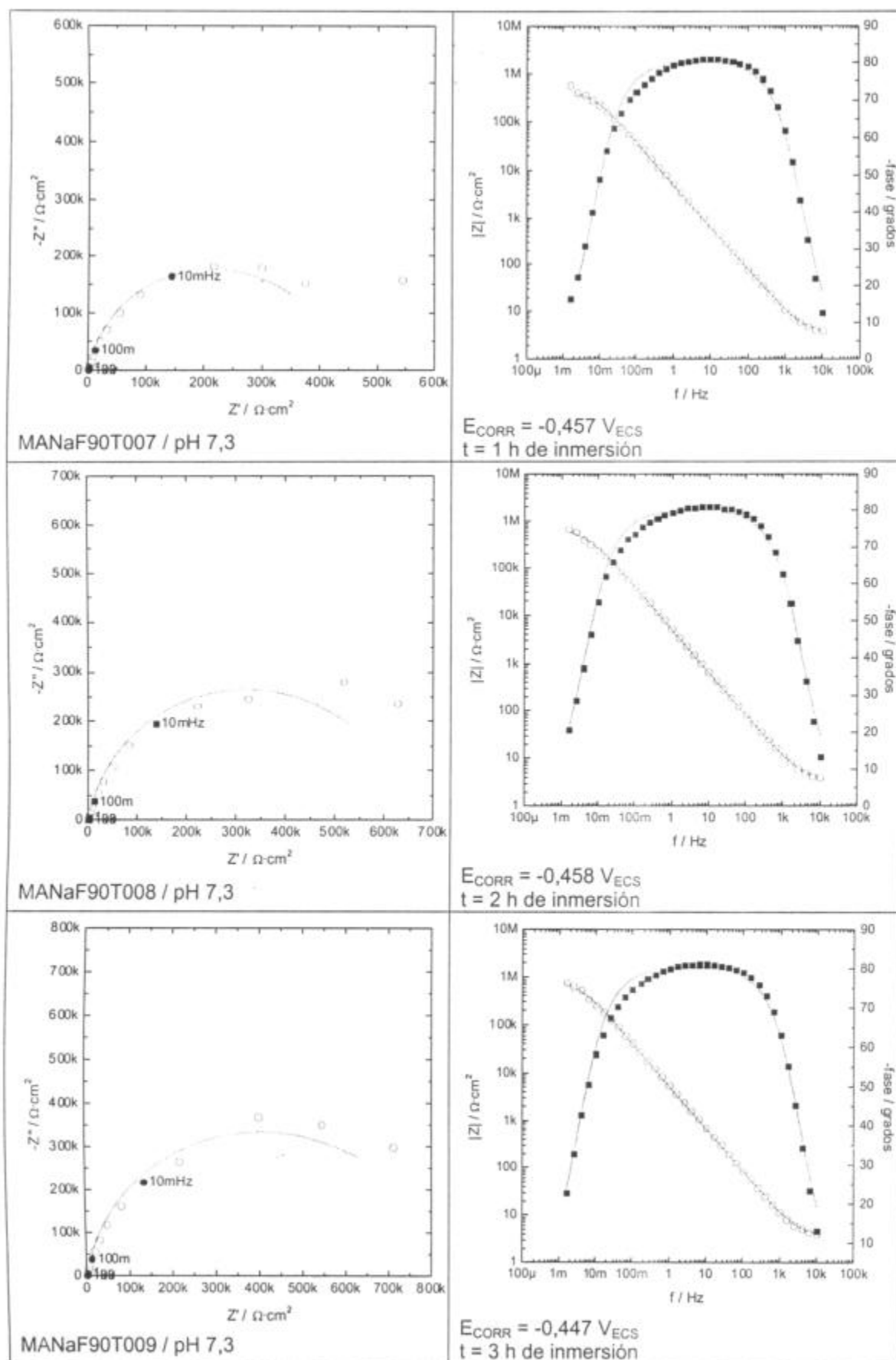


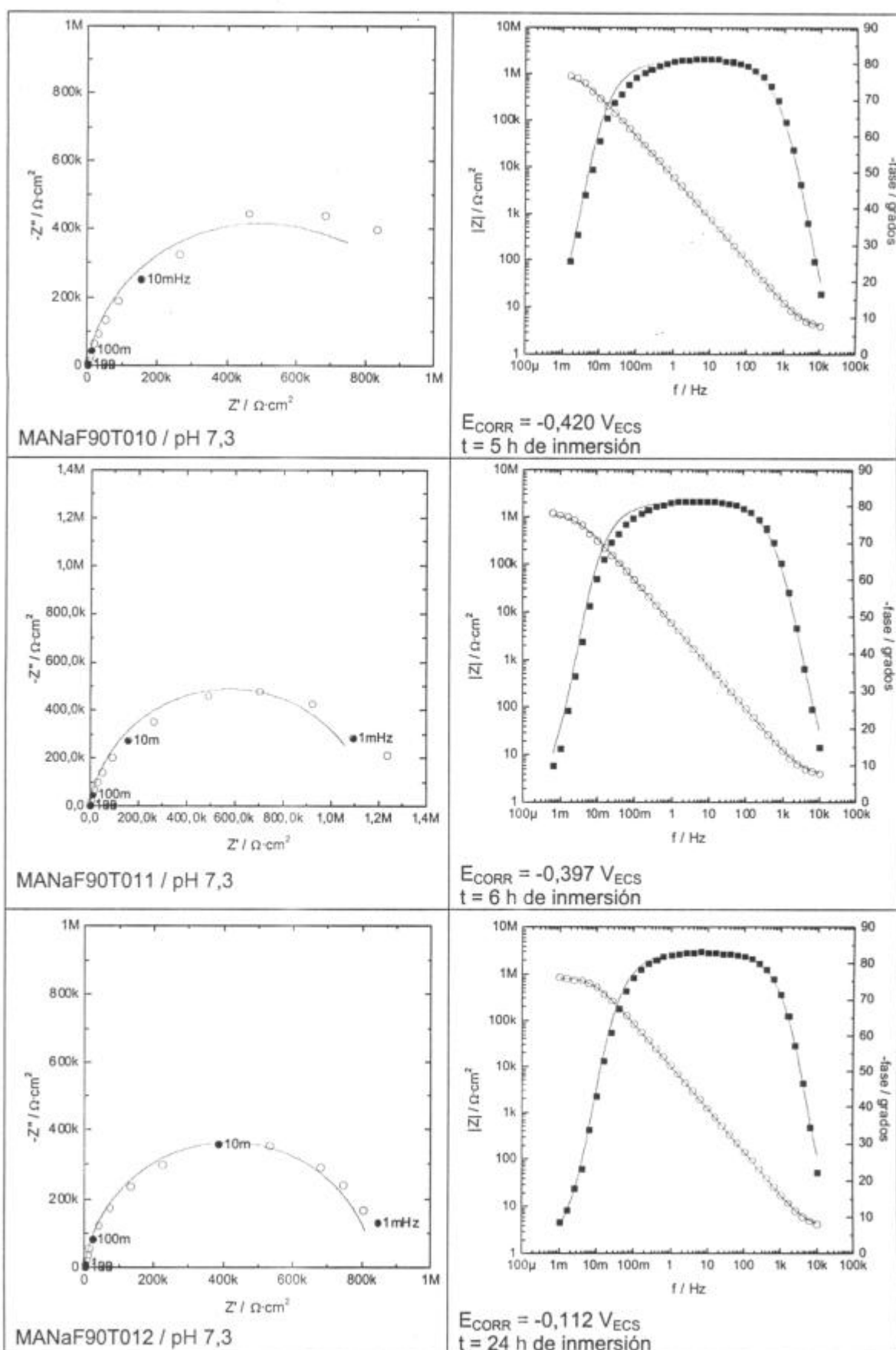


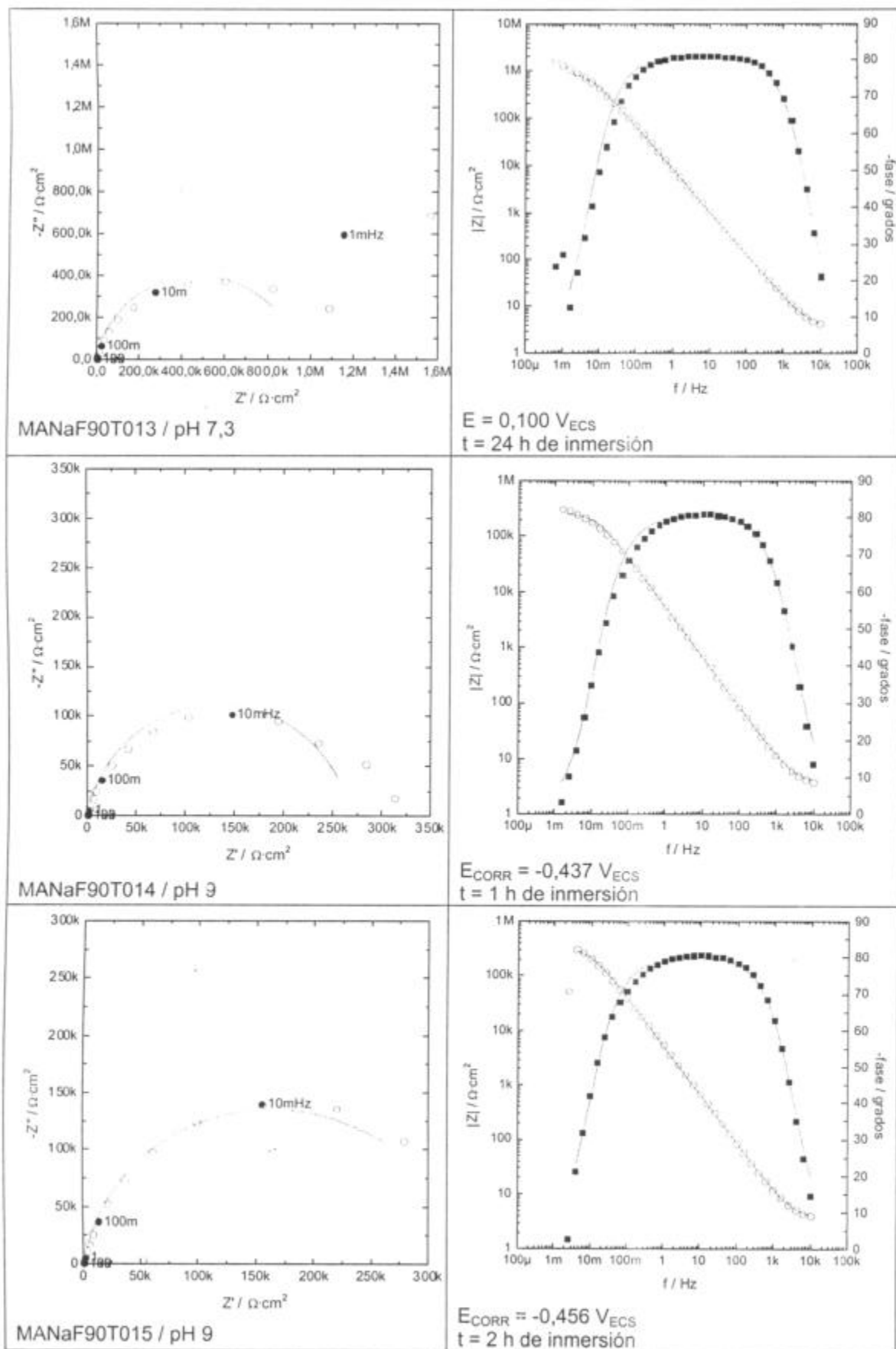


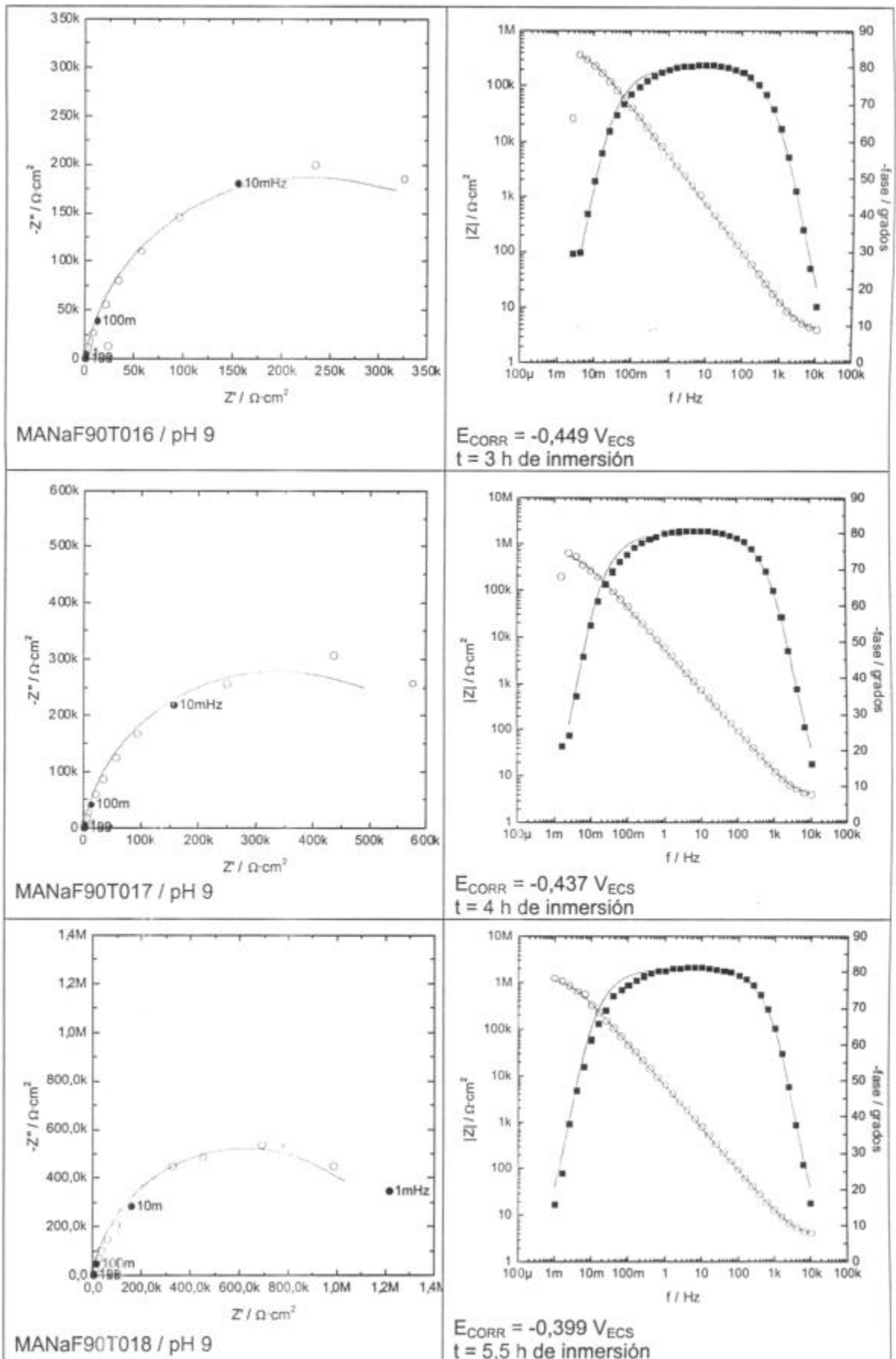


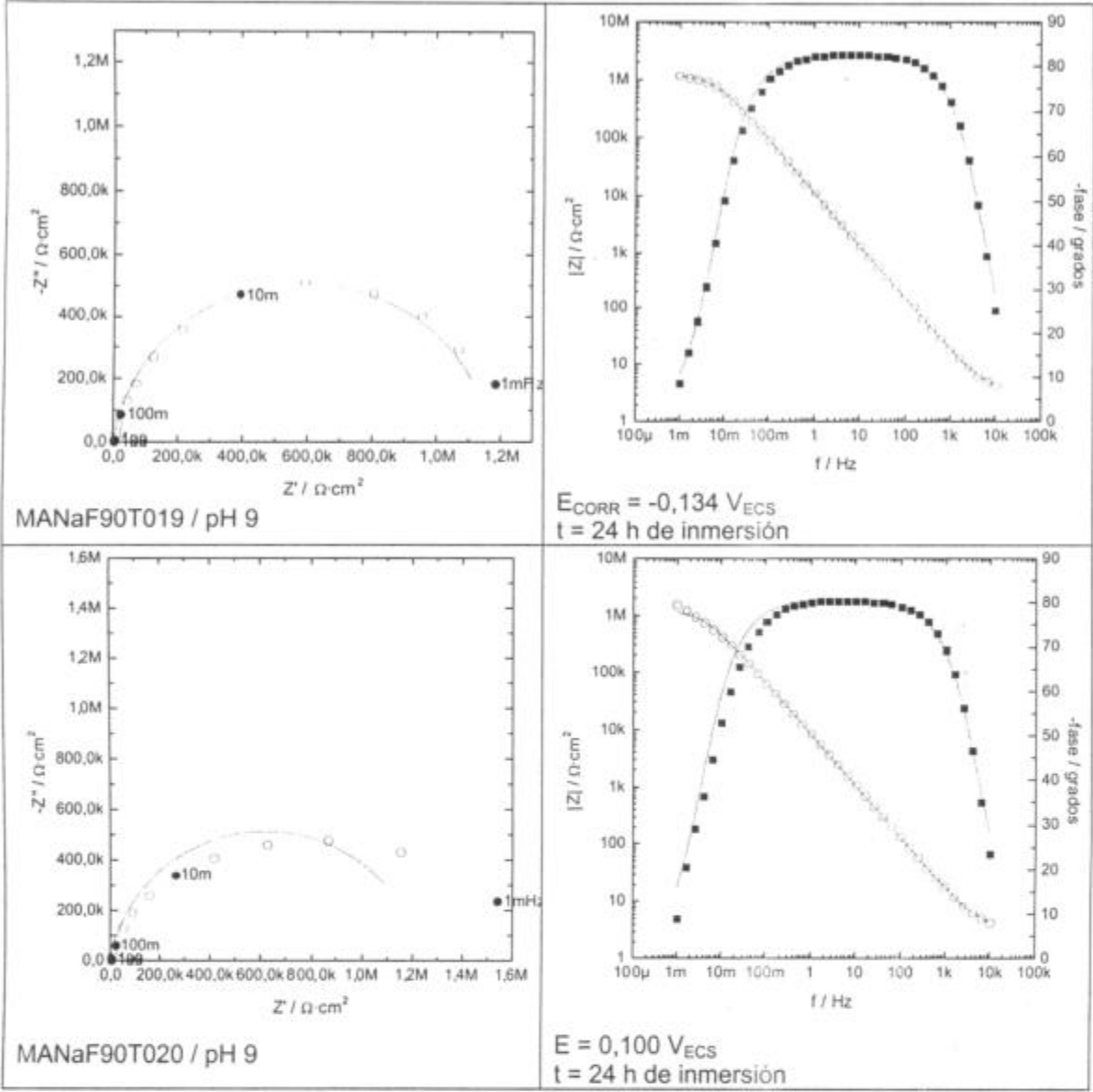




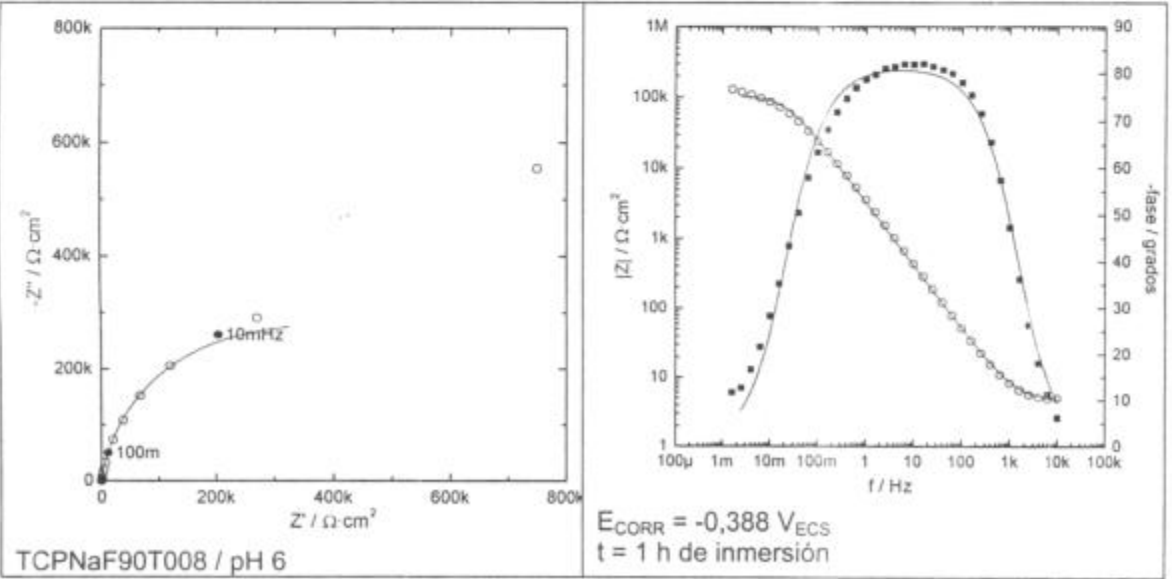


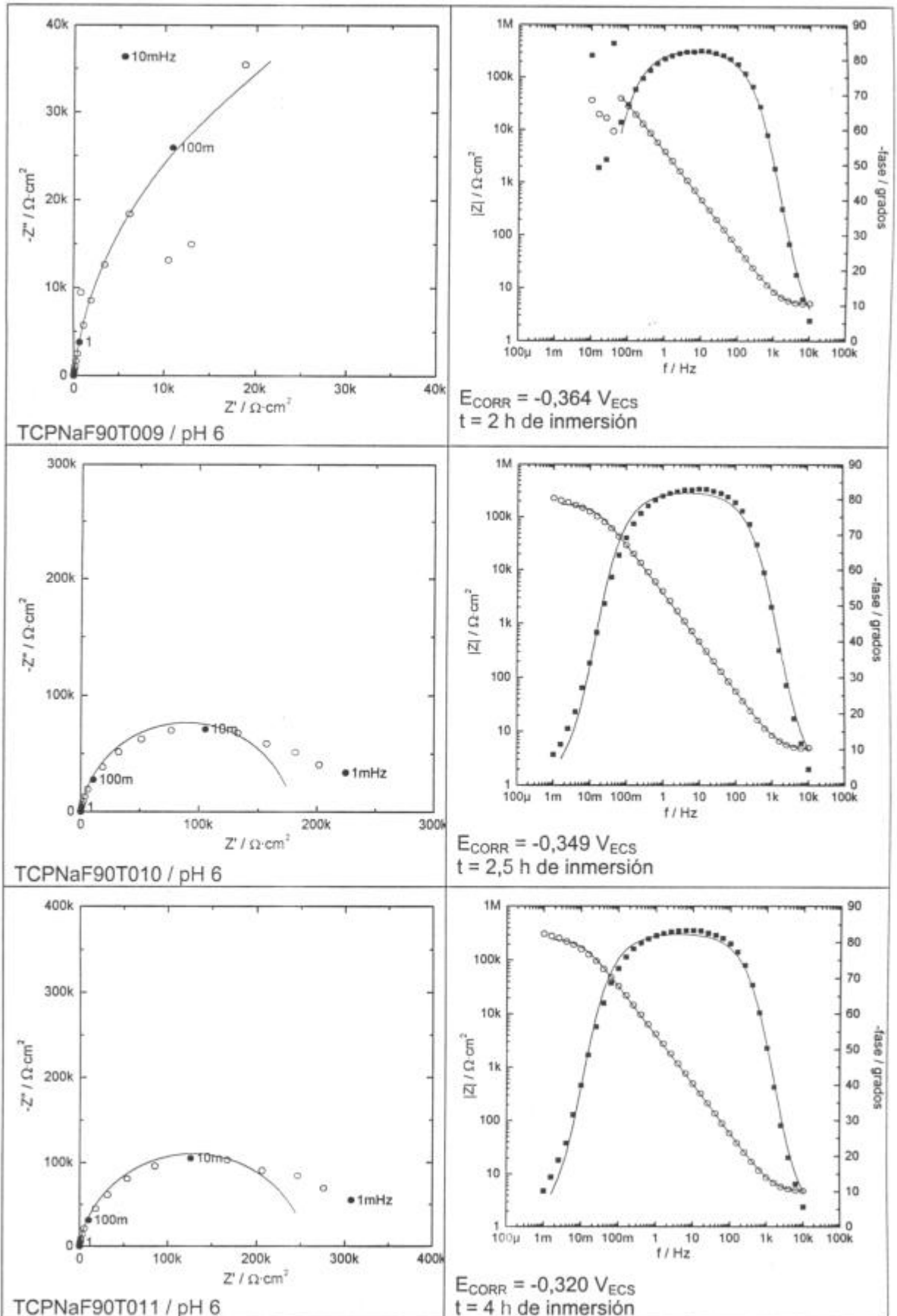


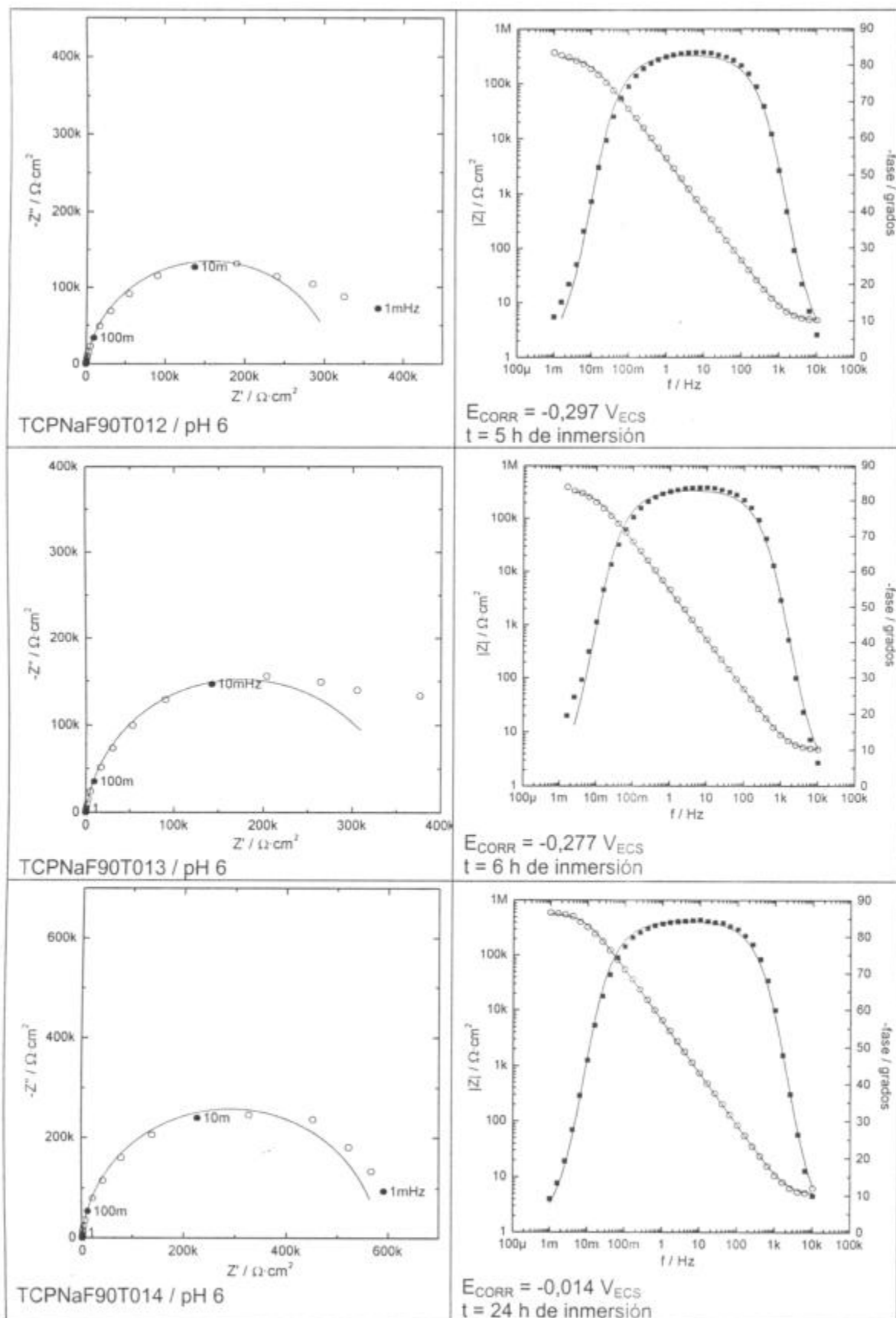


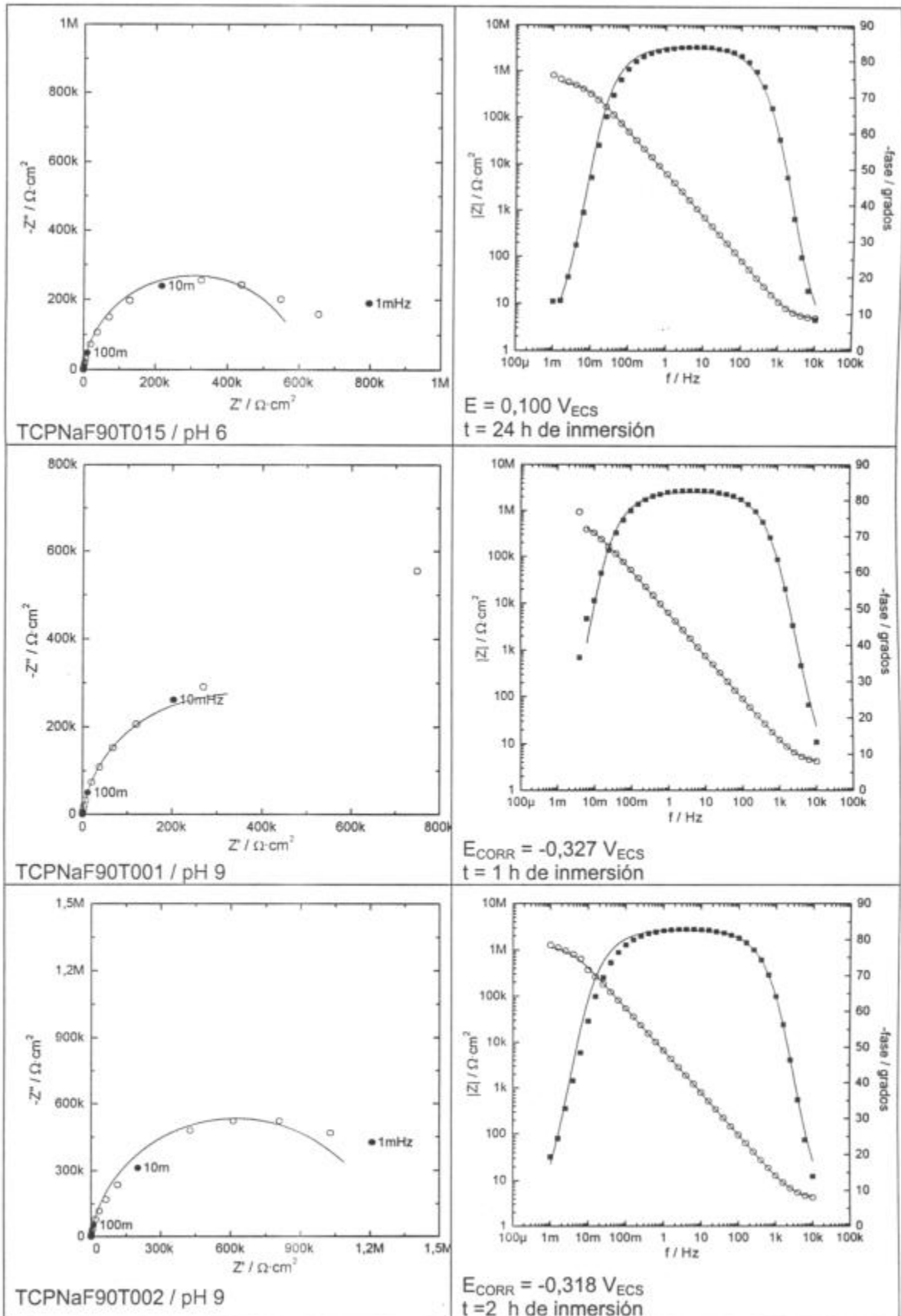


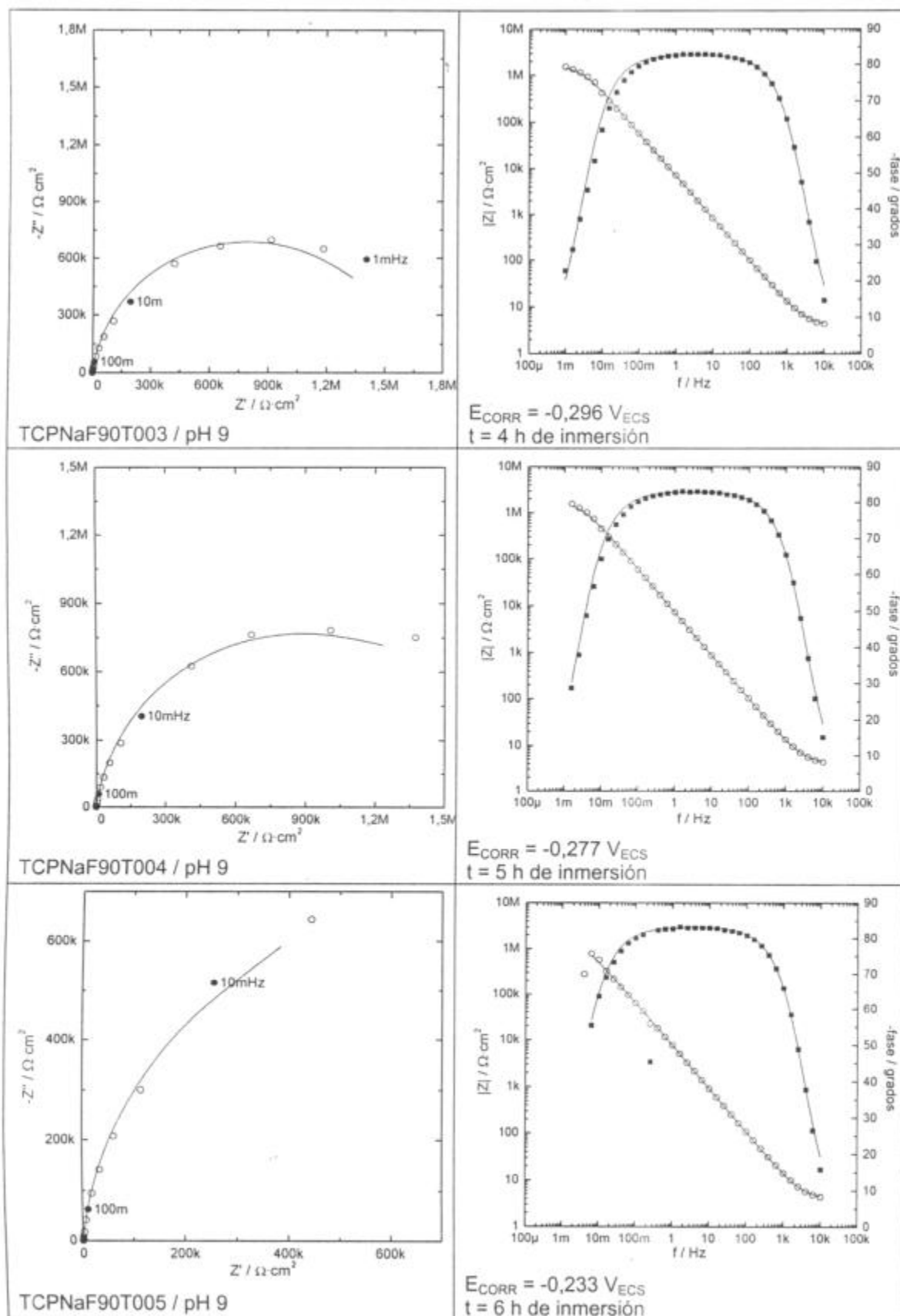
Probetas TCP

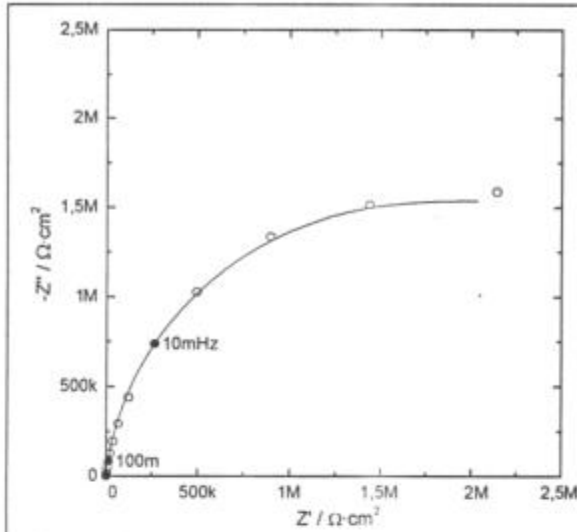




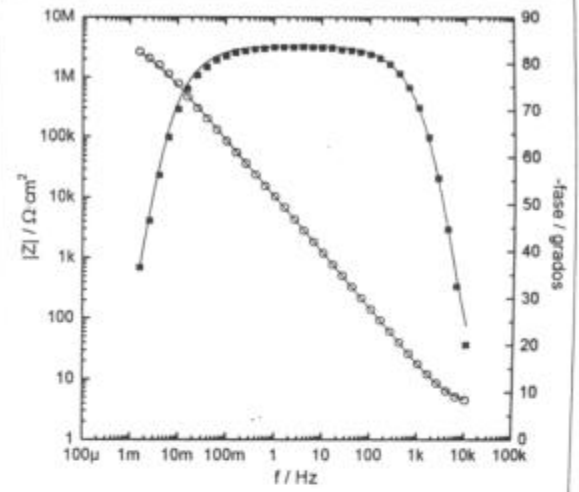




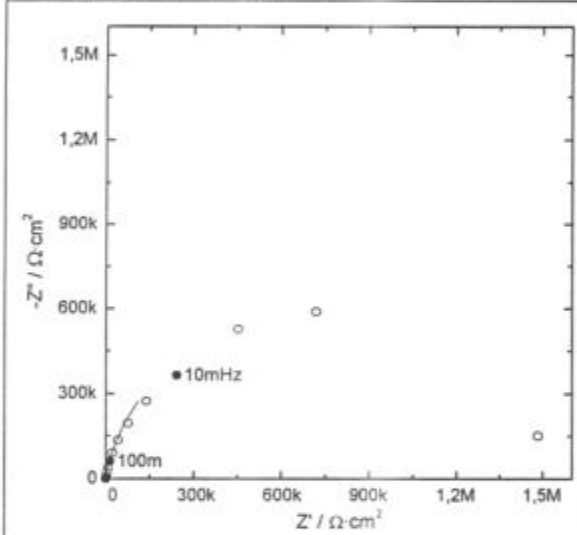




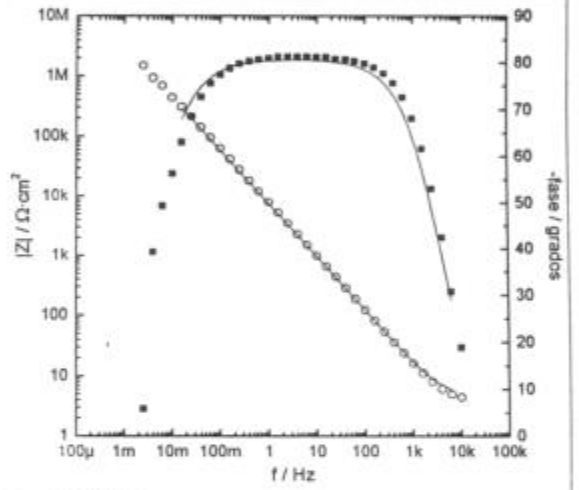
TCPNaF90T006 / pH 9



$E_{CORR} = -0,091 V_{ECS}$
 $t = 24 \text{ h de inmersión}$

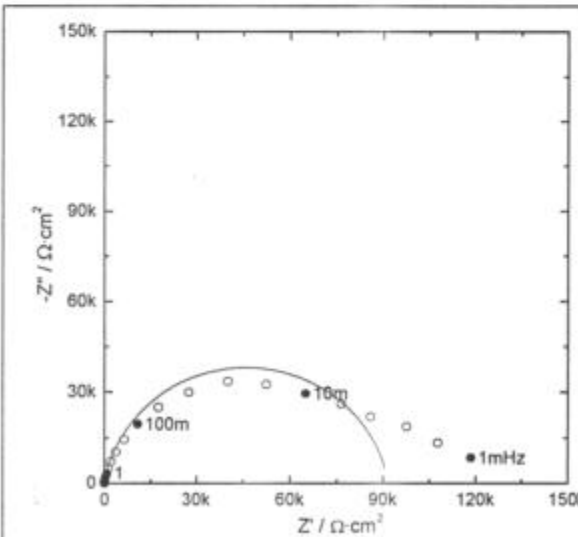


TCPNaF90T007 / pH 9

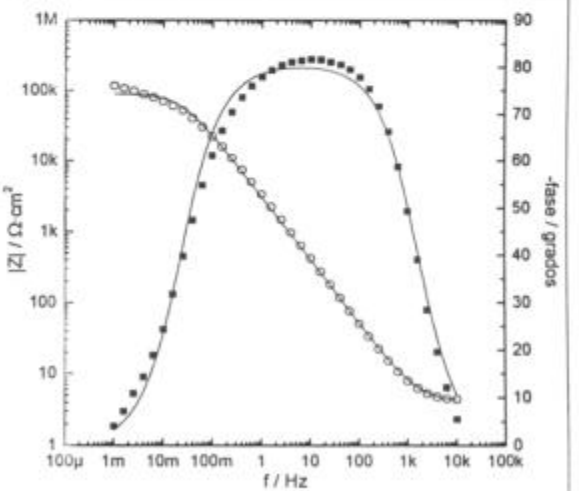


$E = 0,100 V_{ECS}$
 $t = 24 \text{ h de inmersión}$

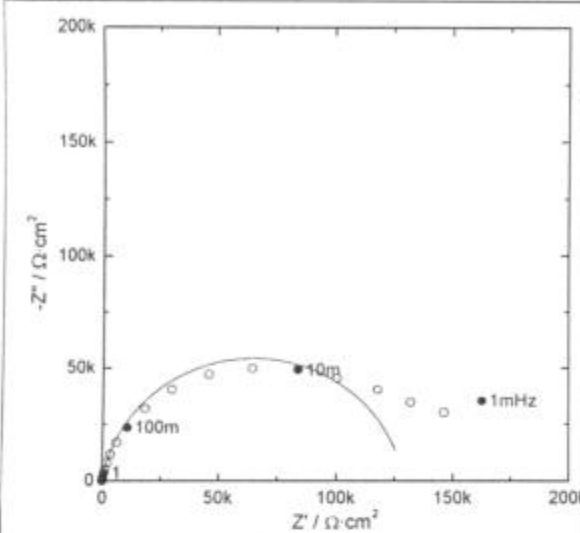
Probetas LRO



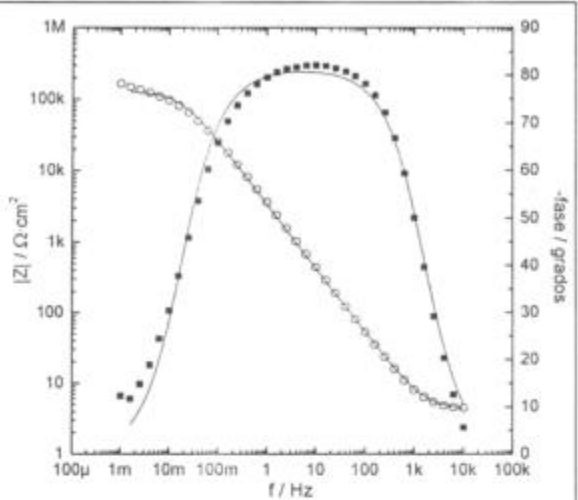
LRONaF90T008 / pH 6



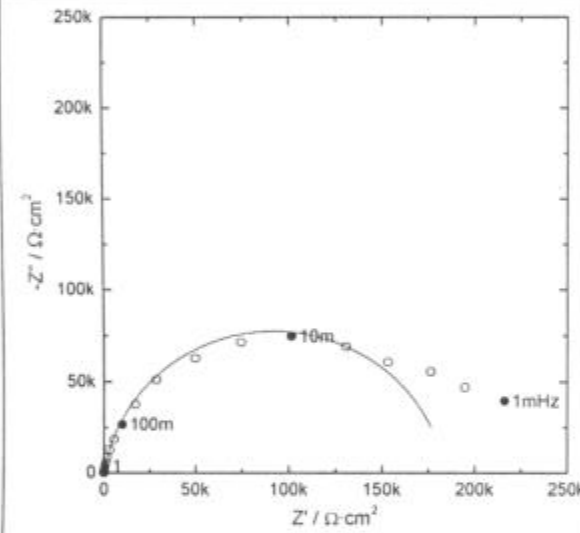
$E_{CORR} = -0,398 V_{ECS}$
 $t = 1,5 \text{ h de inmersión}$



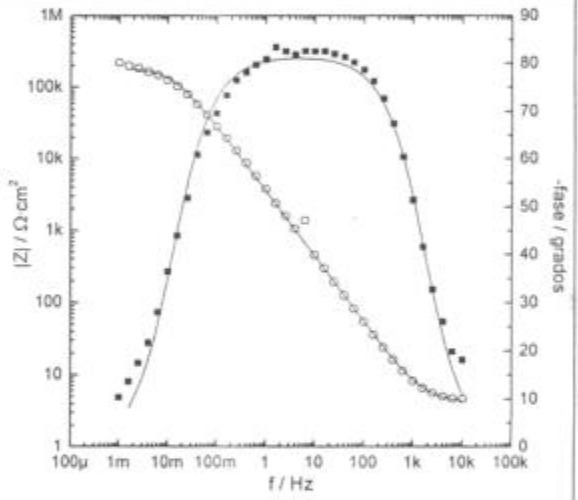
LRONaF90T009 / pH 6



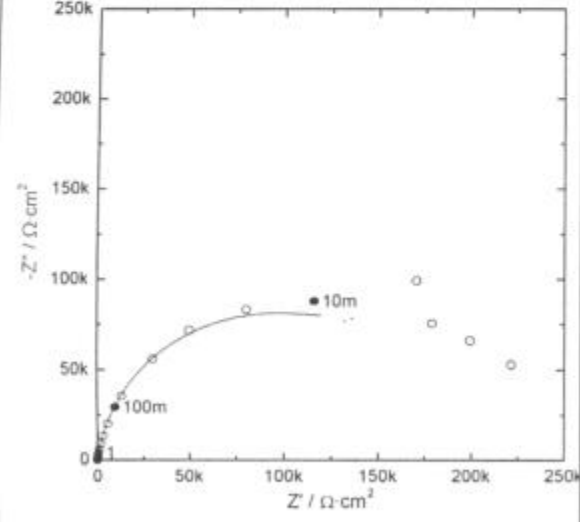
$E_{CORR} = -0,374 V_{ECS}$
 $t = 2,5$ h de inmersión



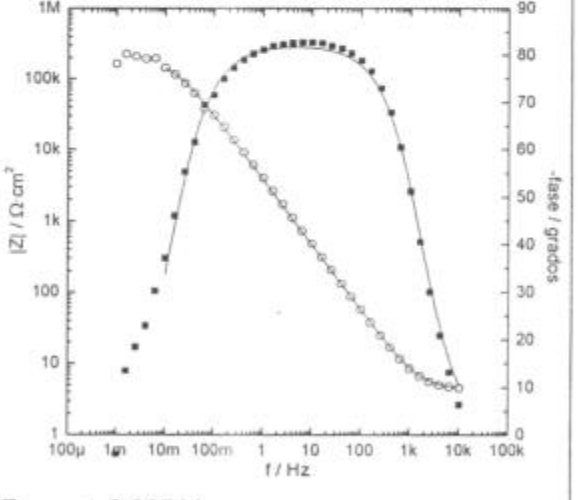
LRONaF90T010 / pH 6



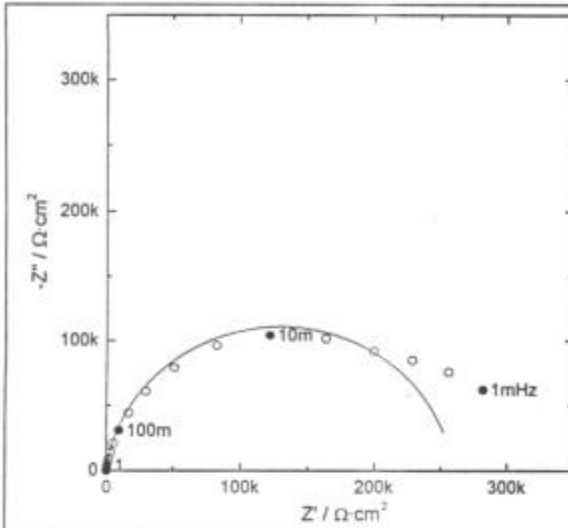
$E_{CORR} = -0,355 V_{ECS}$
 $t = 4$ h de inmersión



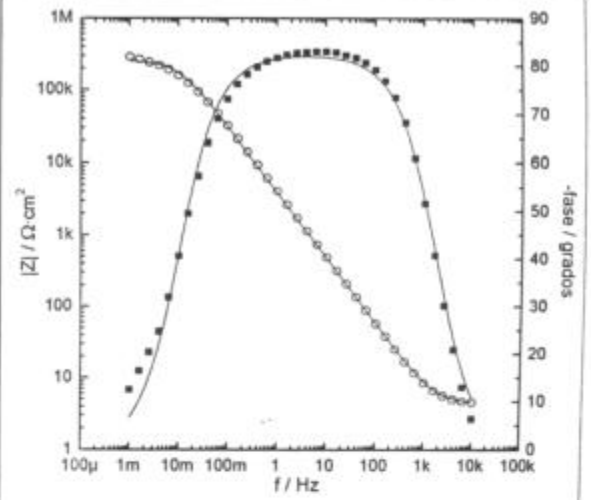
LRONaF90T011 / pH 6



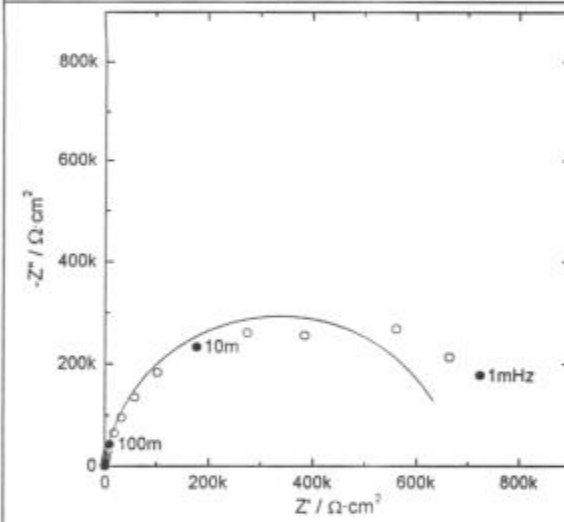
$E_{CORR} = -0,335 V_{ECS}$
 $t = 5$ h de inmersión



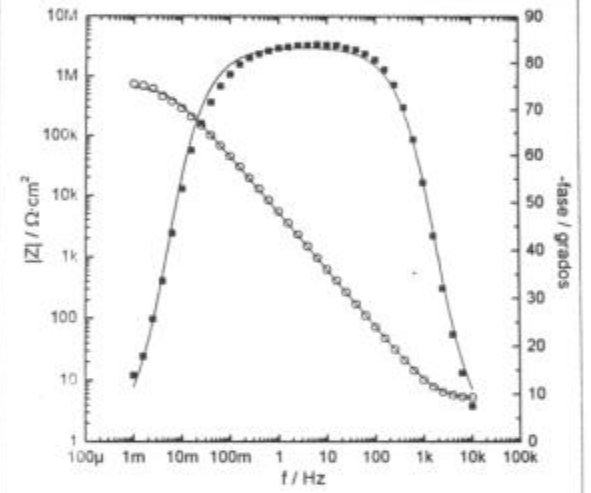
LRONaF90T012 / pH 6



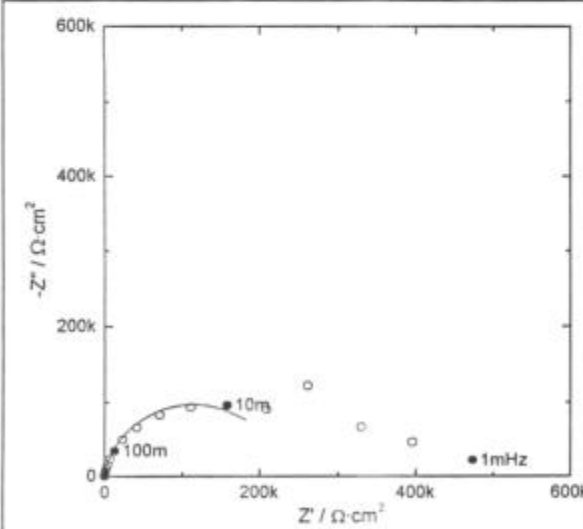
$E_{CORR} = -0,318 V_{ECS}$
 $t = 6 \text{ h de inmersión}$



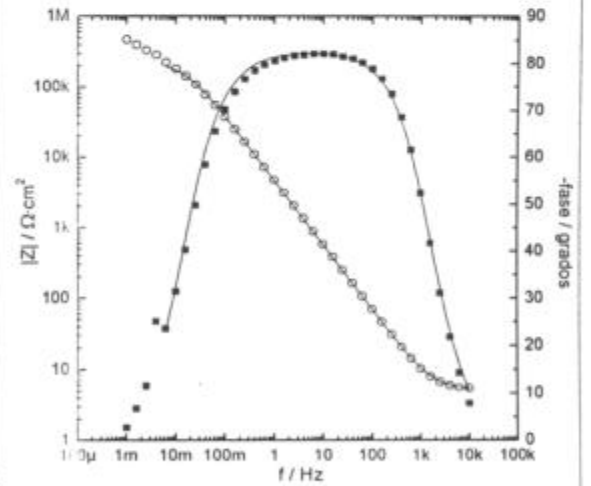
LRONaF90T013 / pH 6



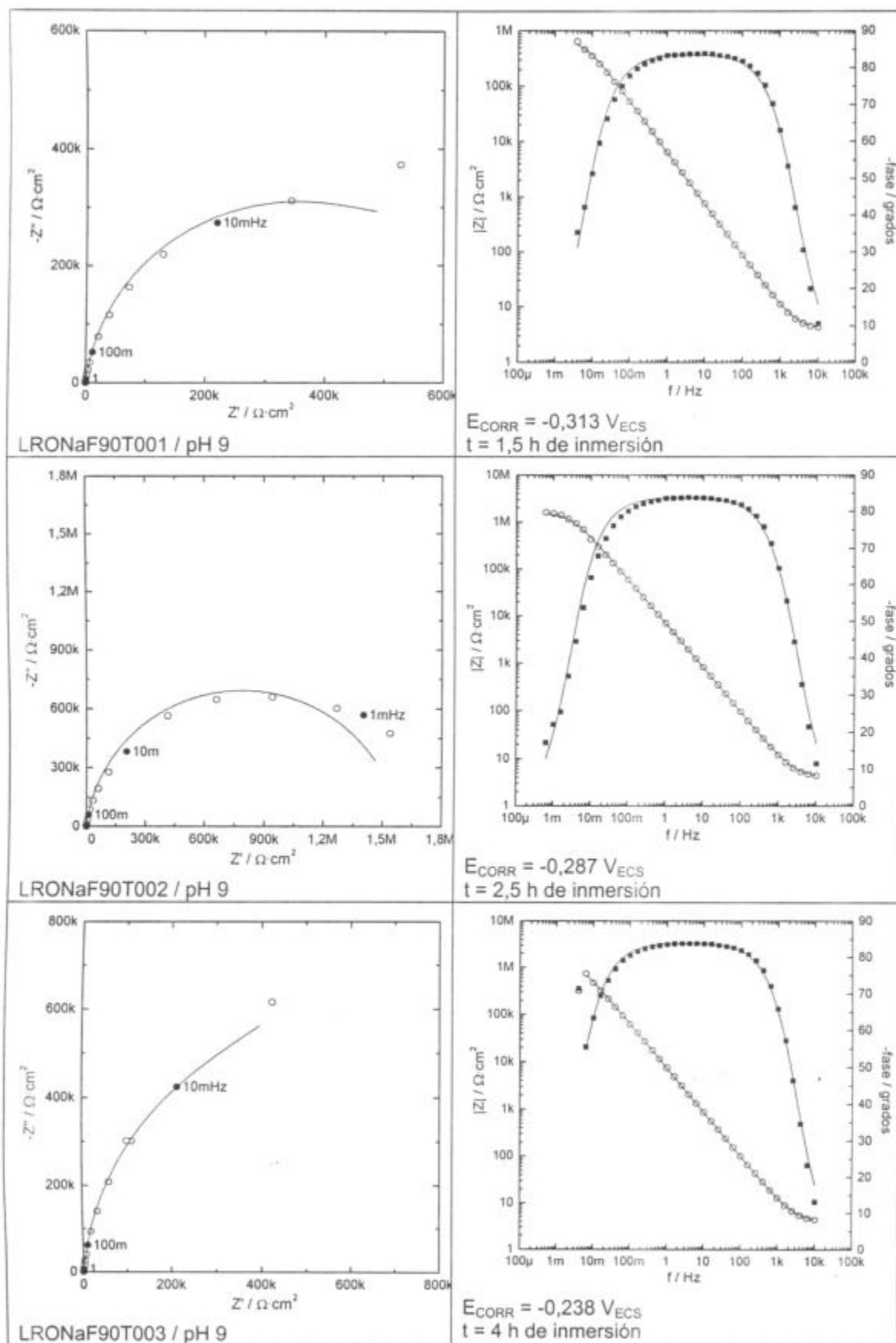
$E_{CORR} = -0,094 V_{ECS}$
 $t = 24 \text{ h de inmersión}$

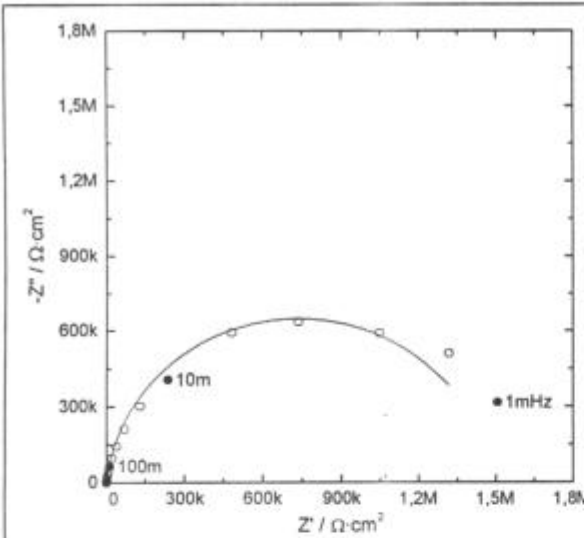


LRONaF90T014 / pH 6

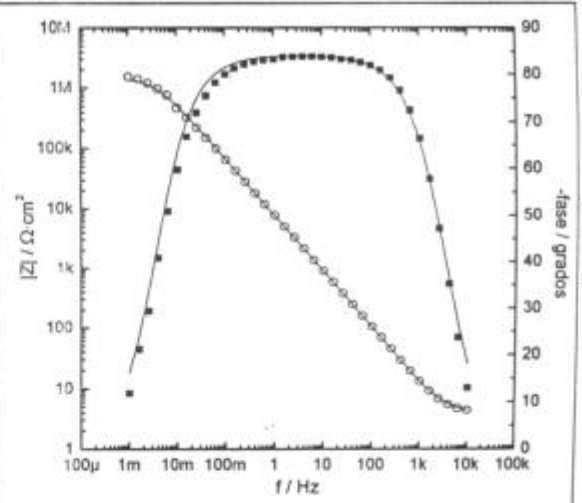


$E = 0,100 V_{ECS}$
 $t = 24 \text{ h de inmersión}$

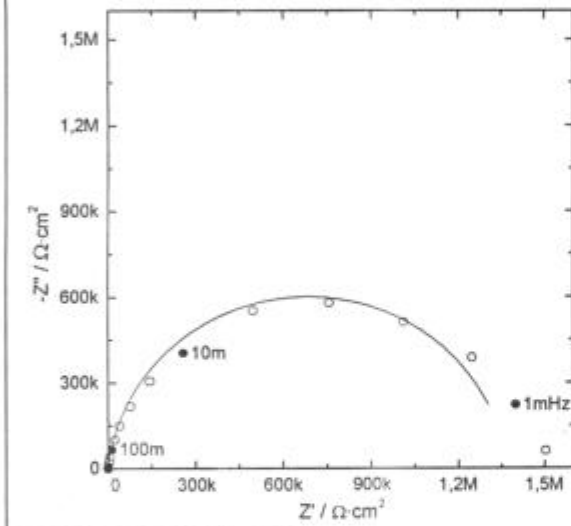




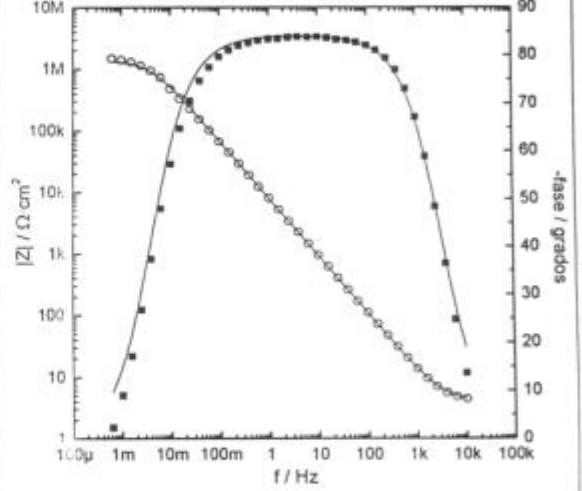
LRONaF90T004 / pH 9



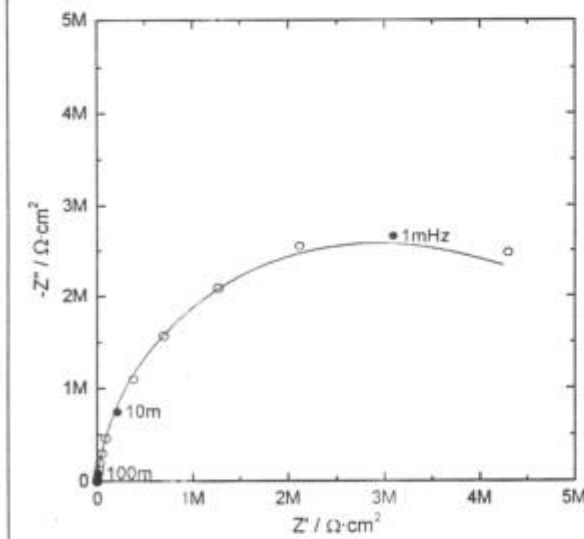
$E_{CORR} = -0,200 V_{ECS}$
 $t = 5 \text{ h de inmersión}$



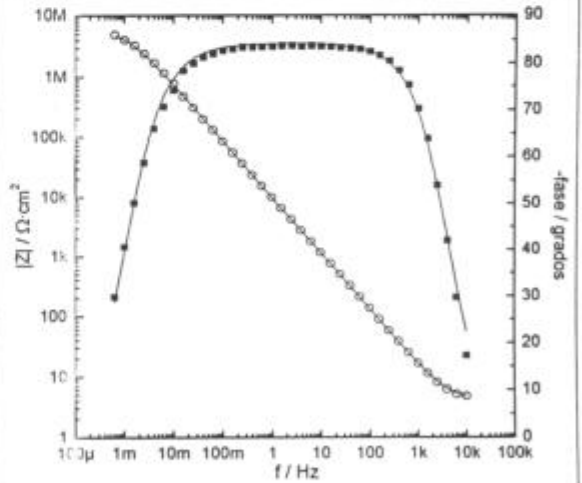
LRONaF90T005 / pH 9



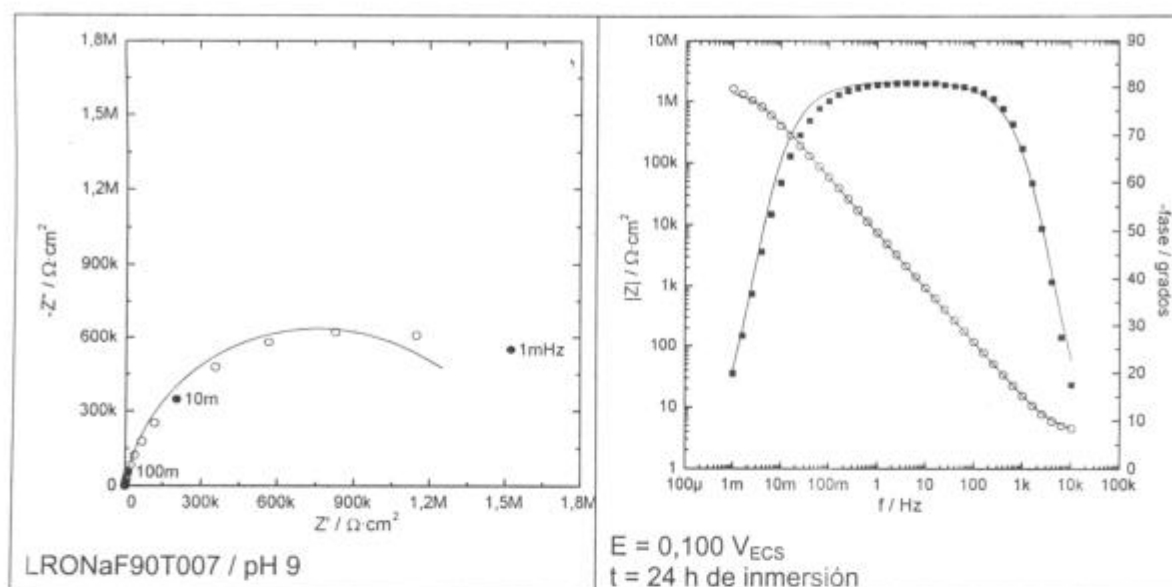
$E_{CORR} = -0,156 V_{ECS}$
 $t = 6 \text{ h de inmersión}$



LRONaF90T006 / pH 9

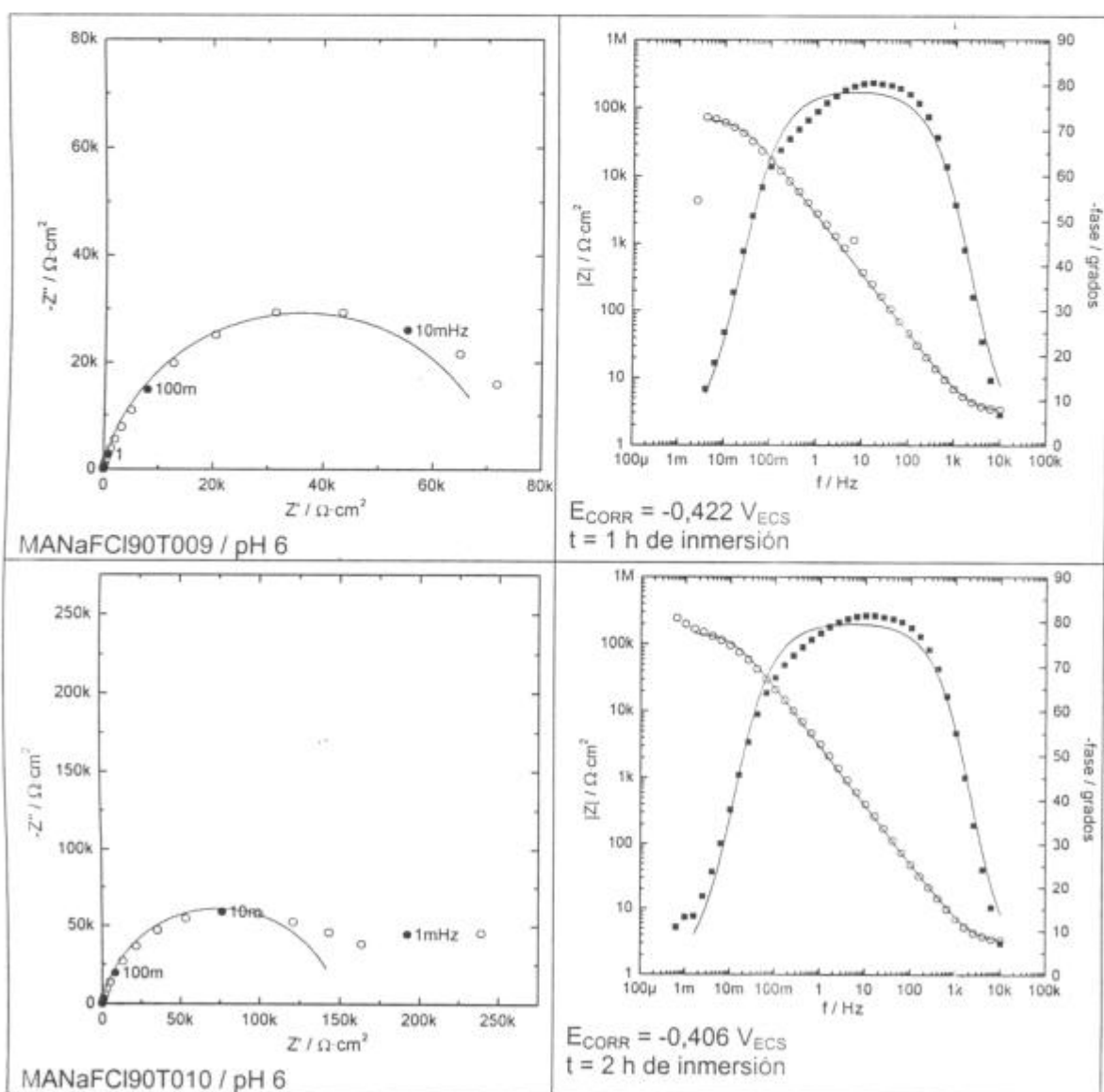


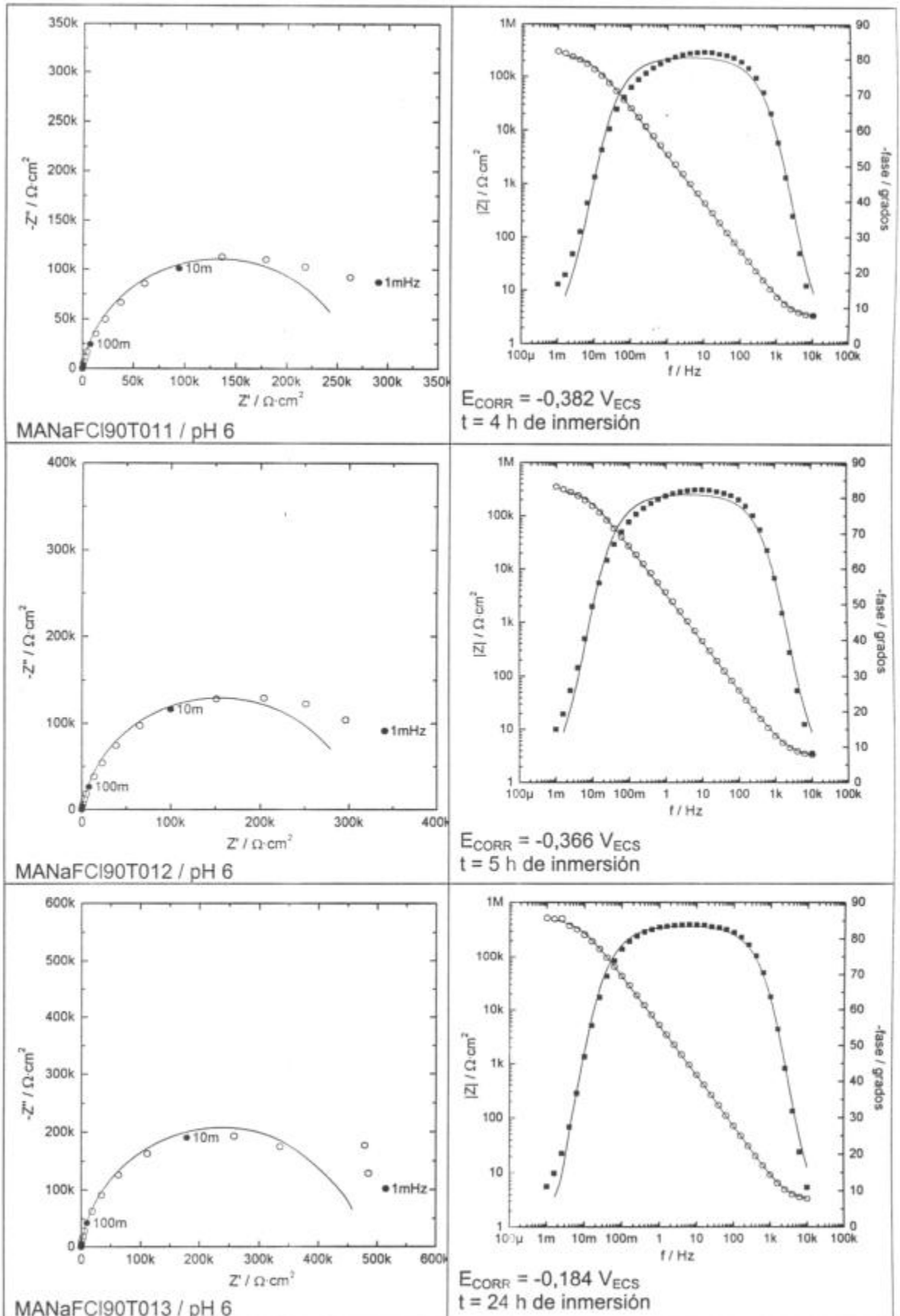
$E_{CORR} = -0,084 V_{ECS}$
 $t = 24 \text{ h de inmersión}$

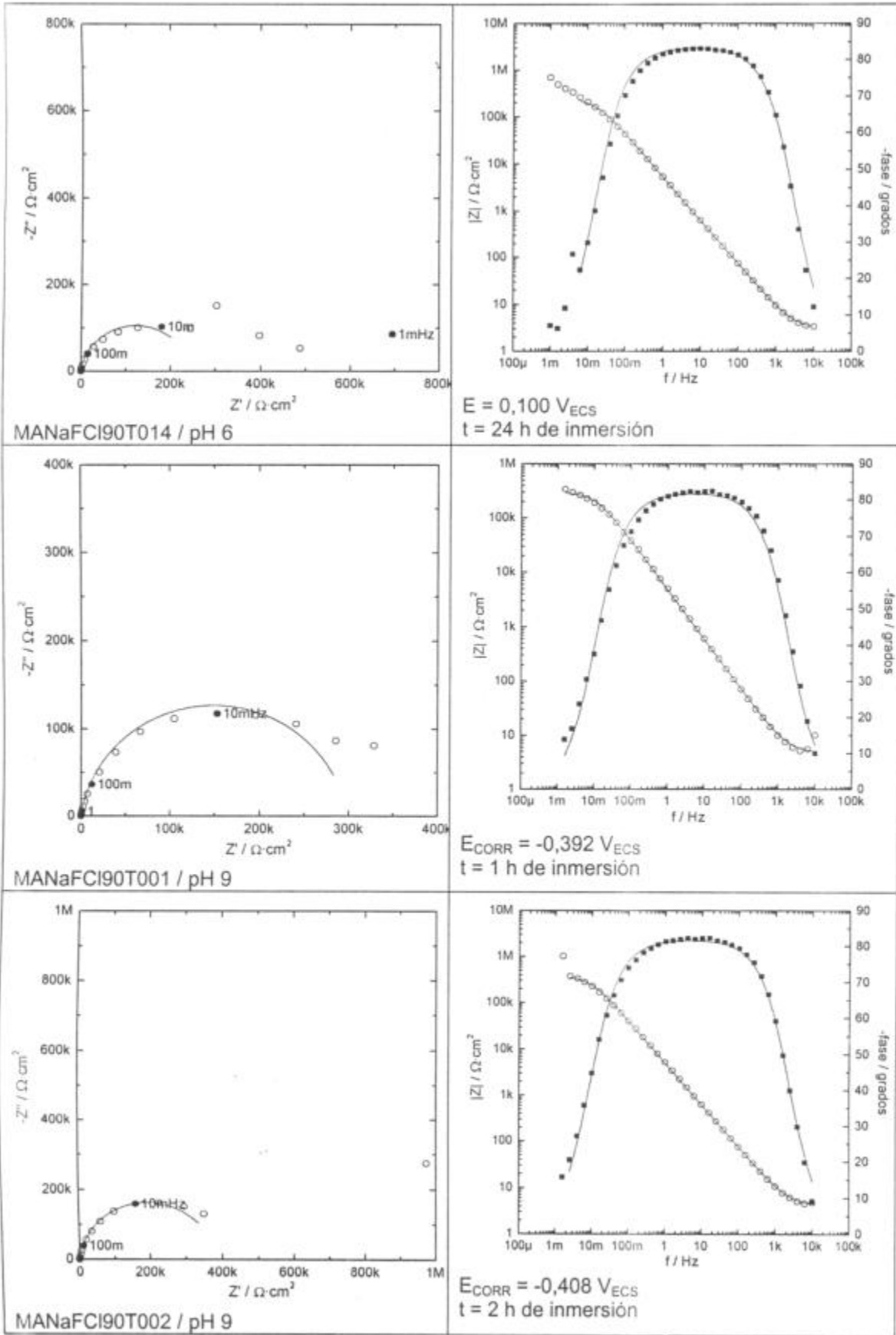


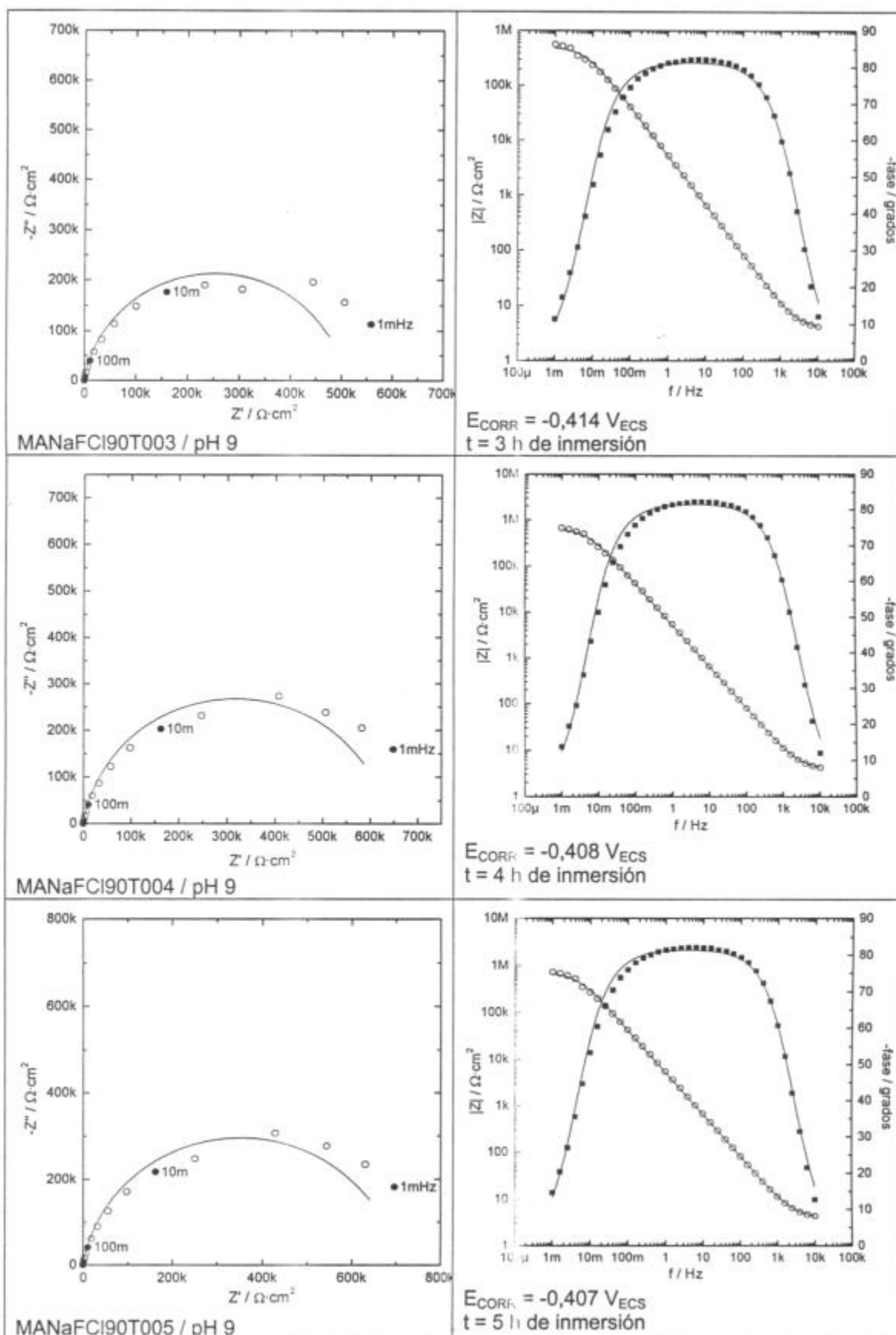
NaCl 0,5M + NaF 0,5M

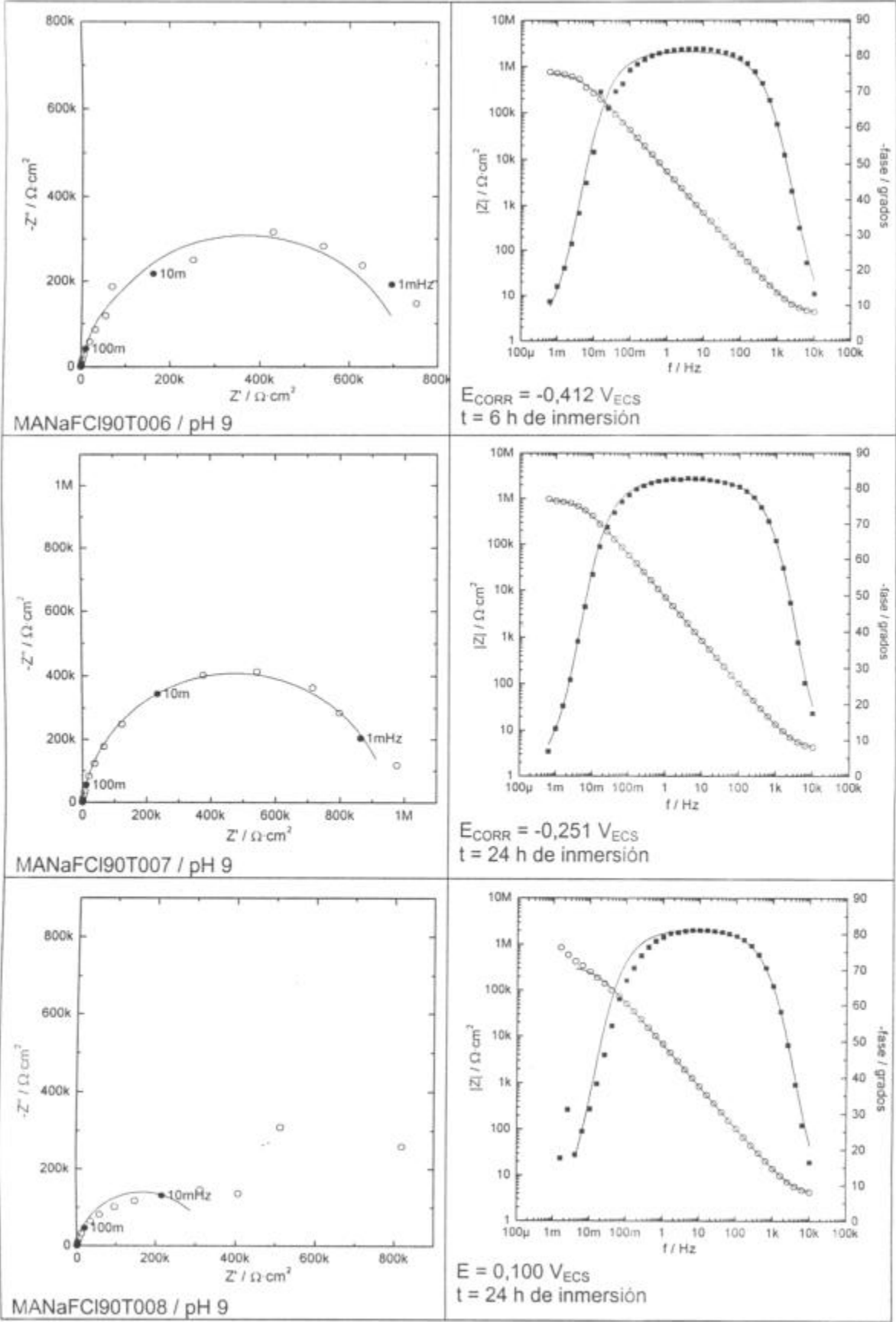
Probetas MA



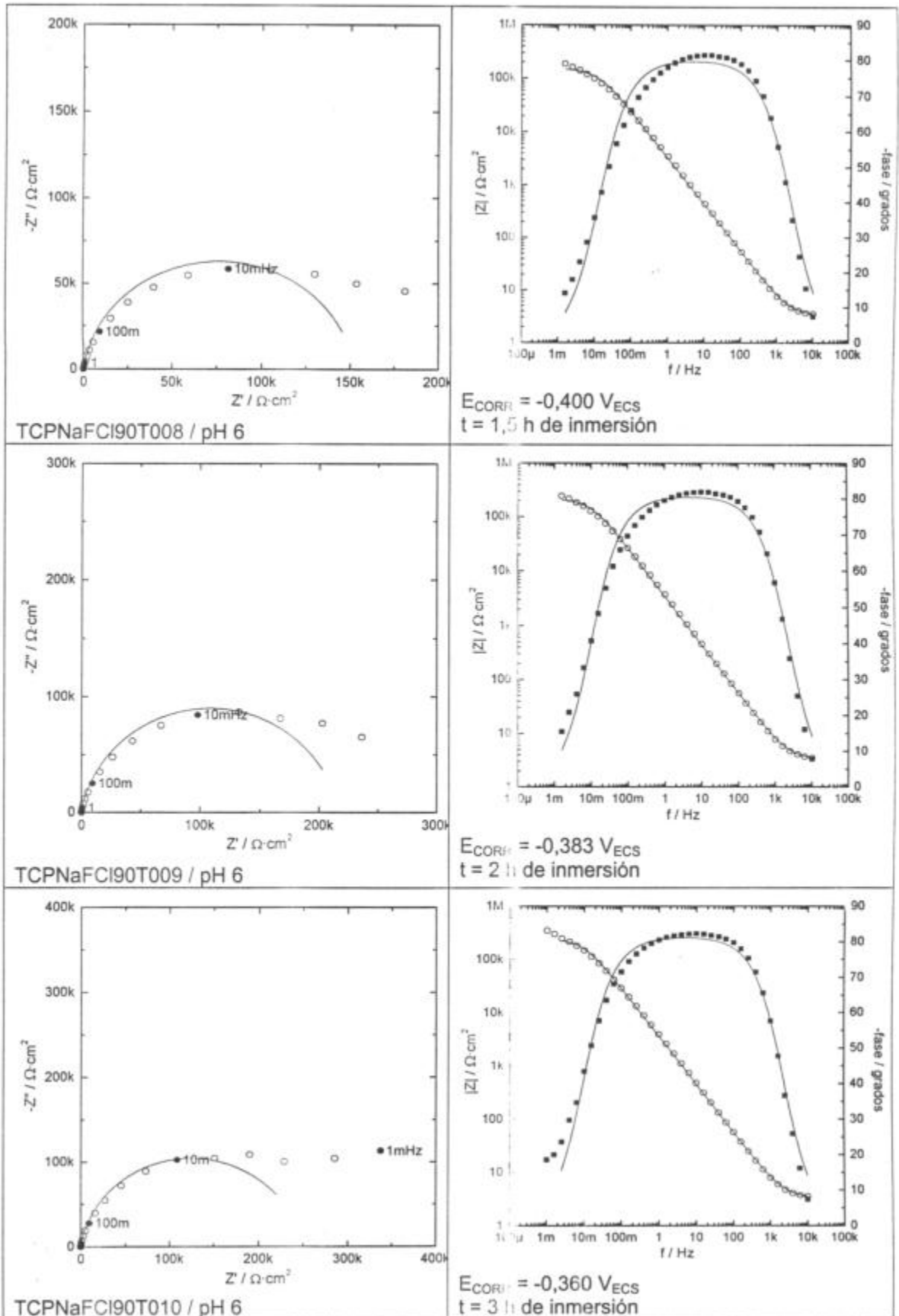


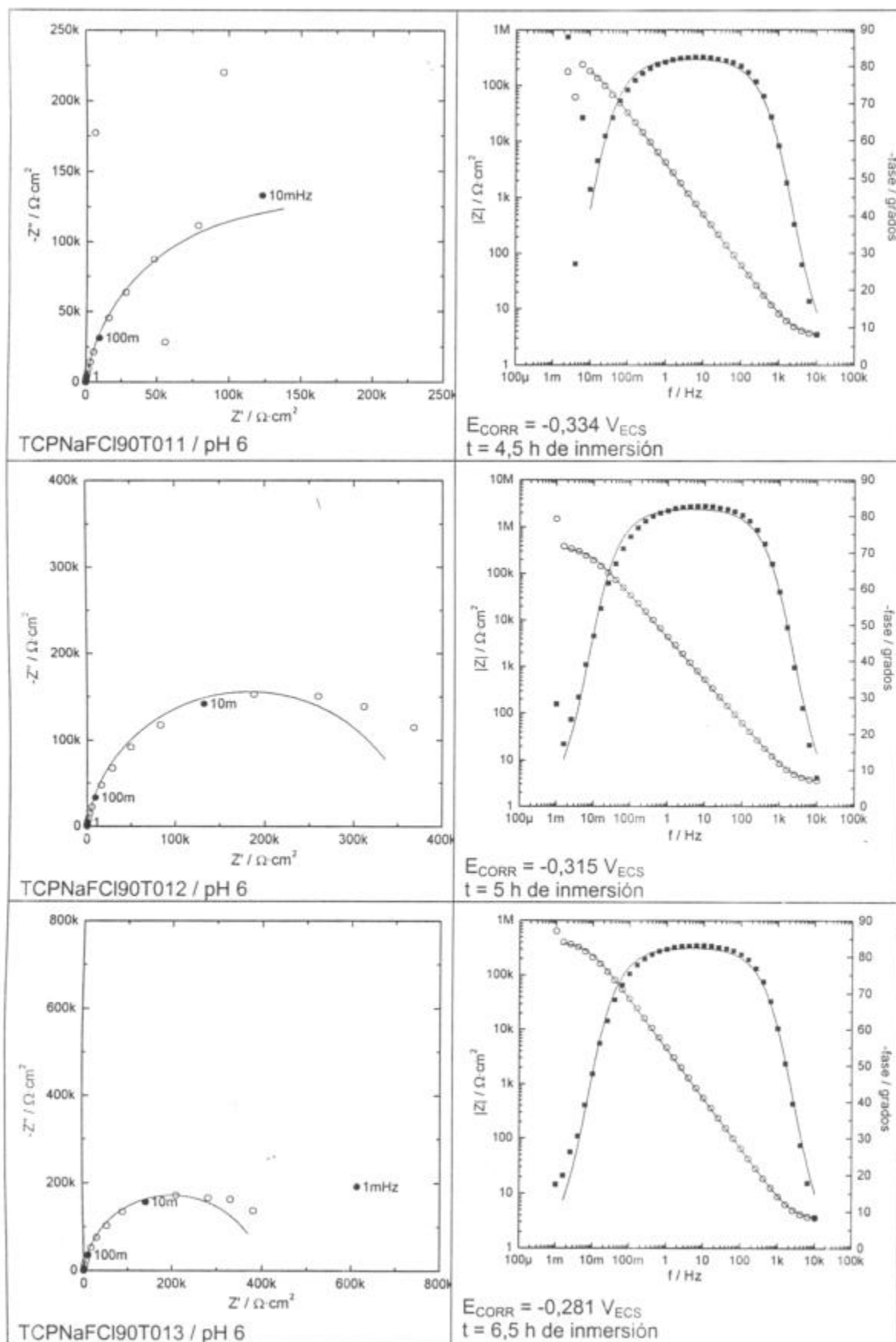


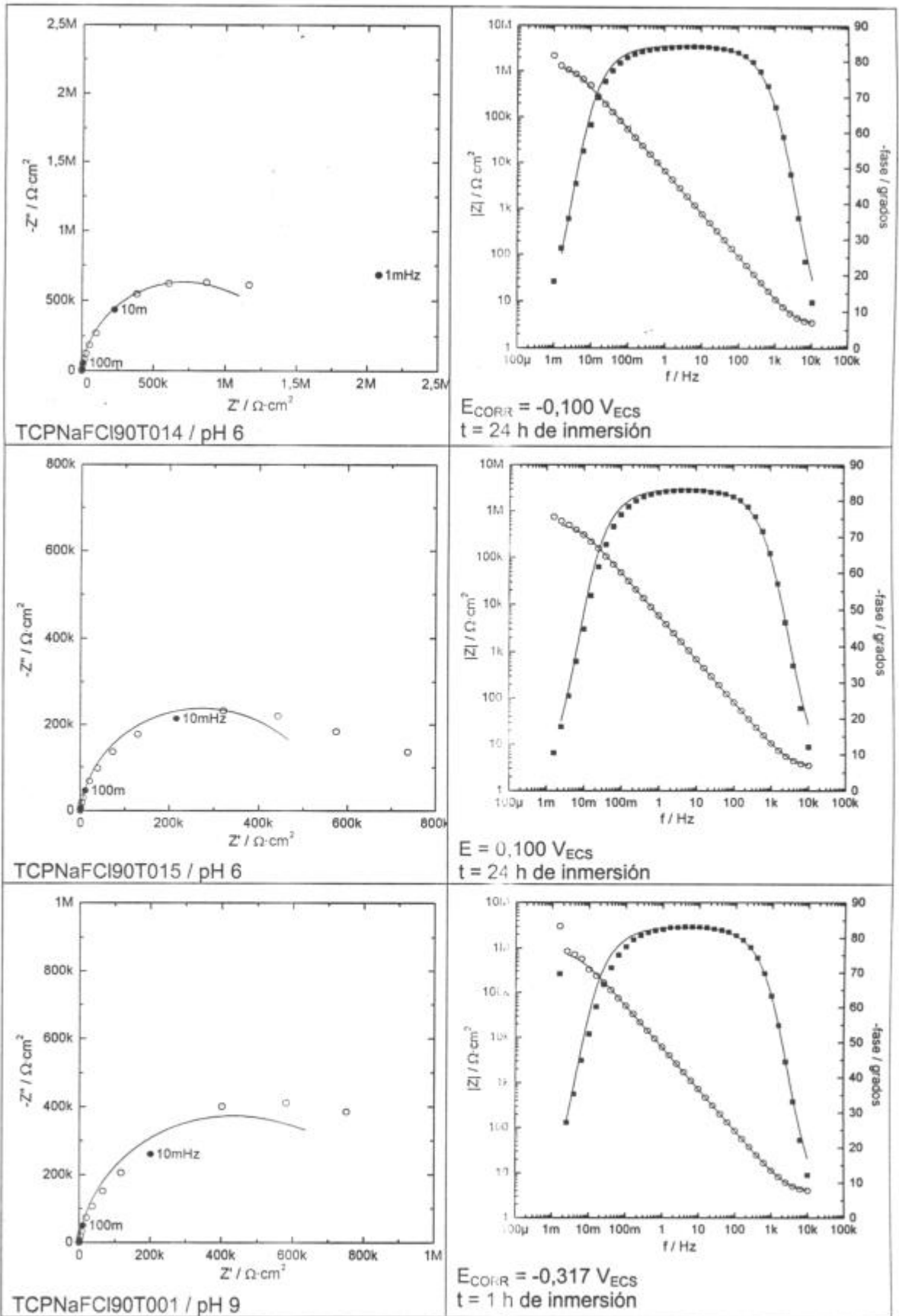


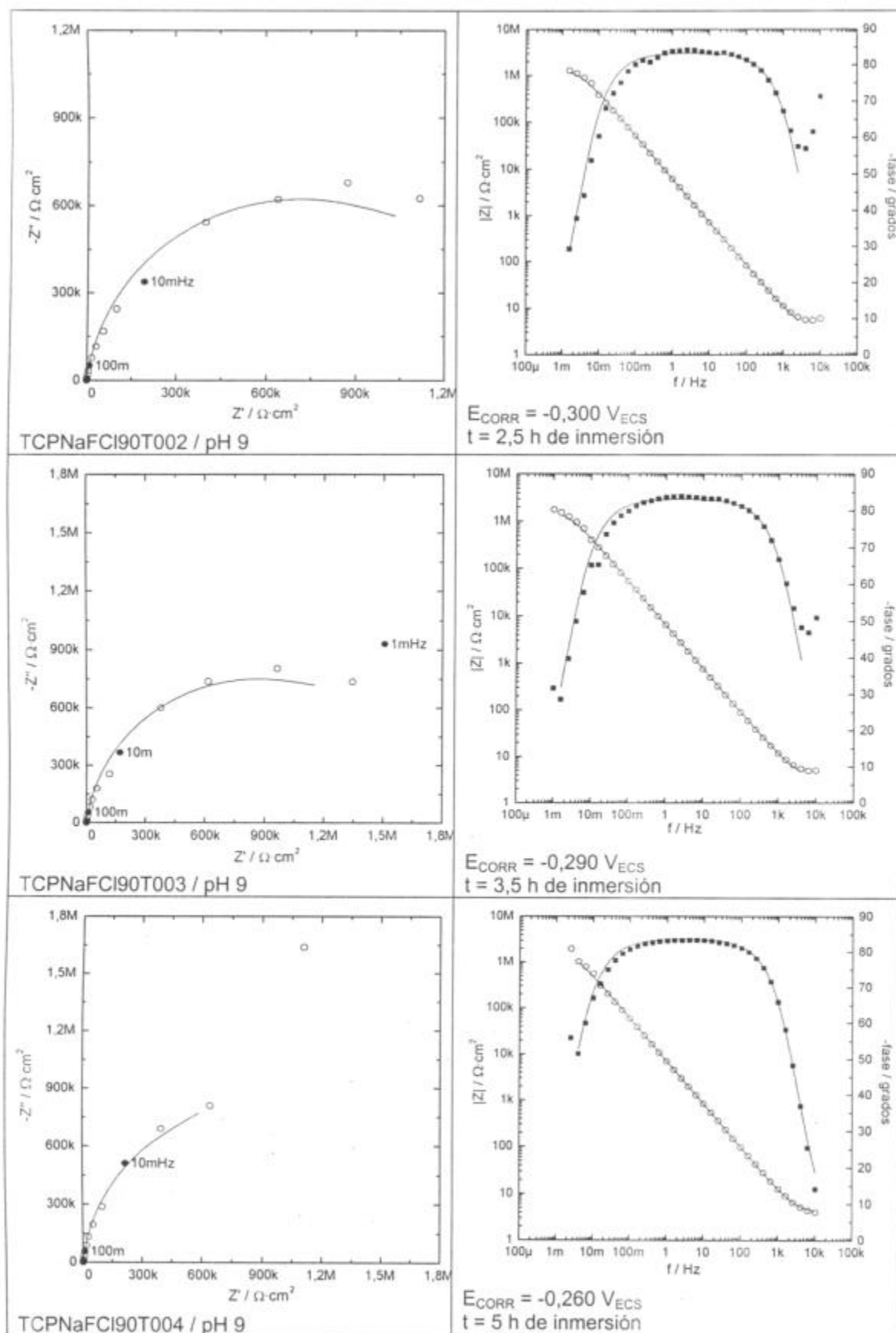


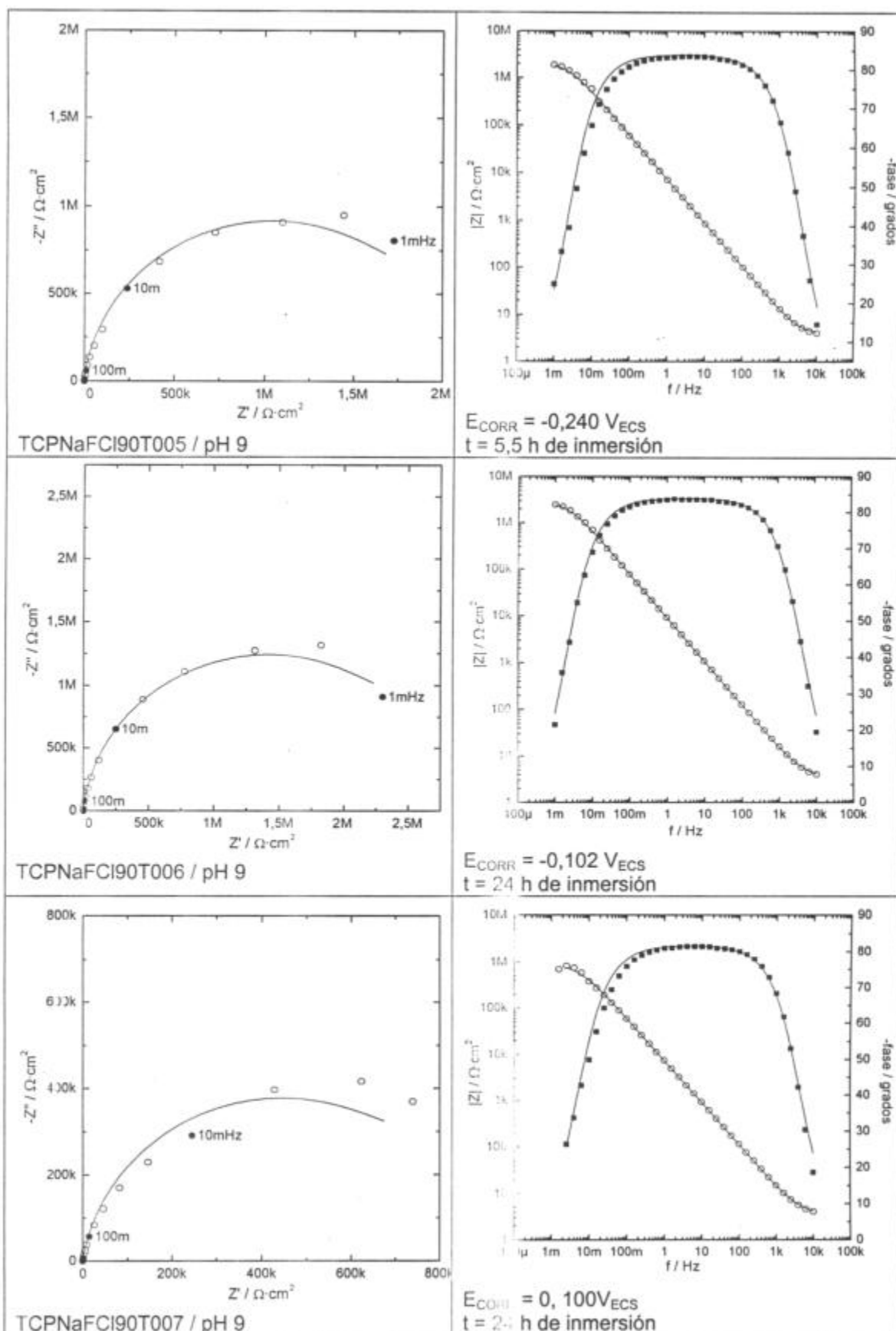
Probetas TCP



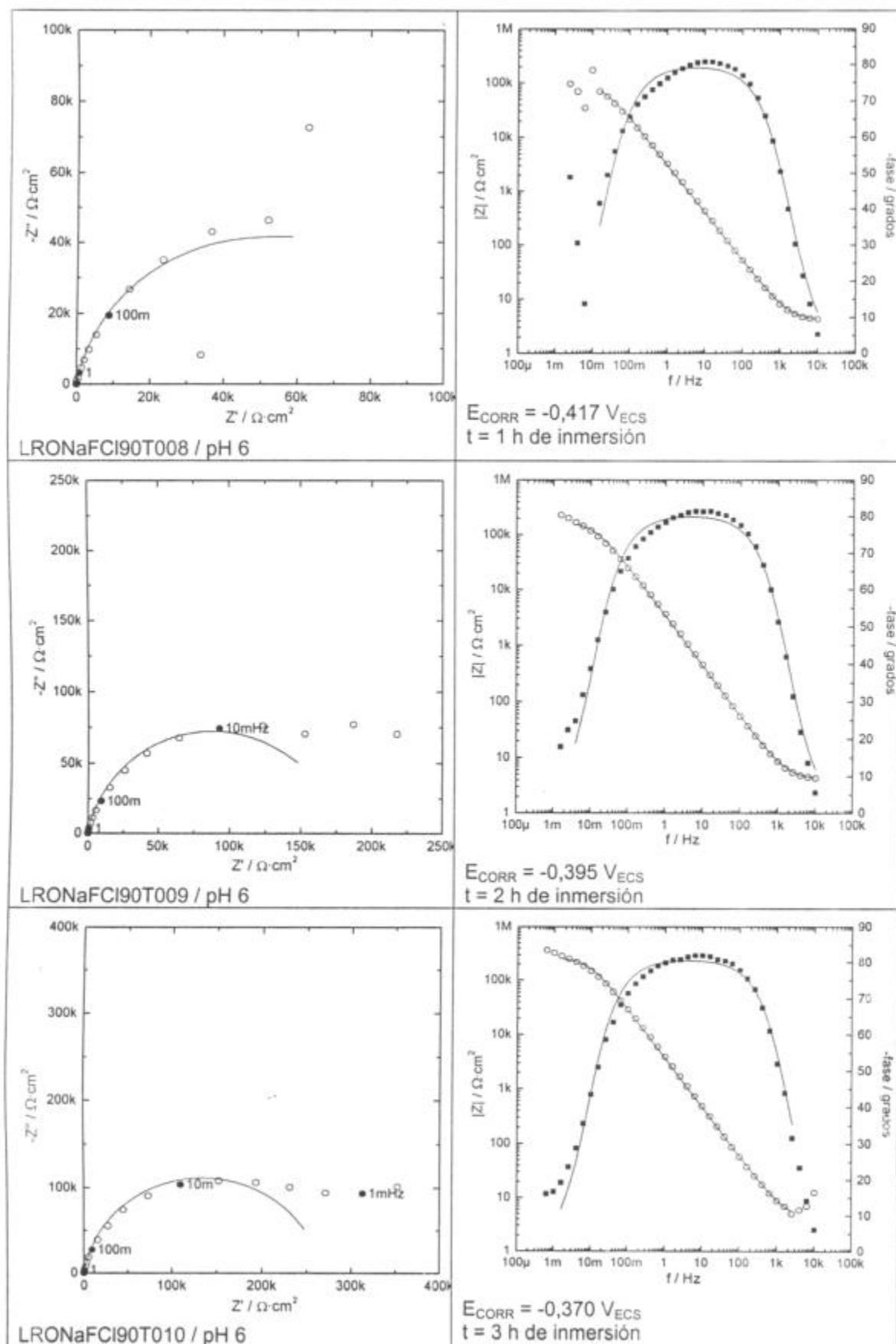


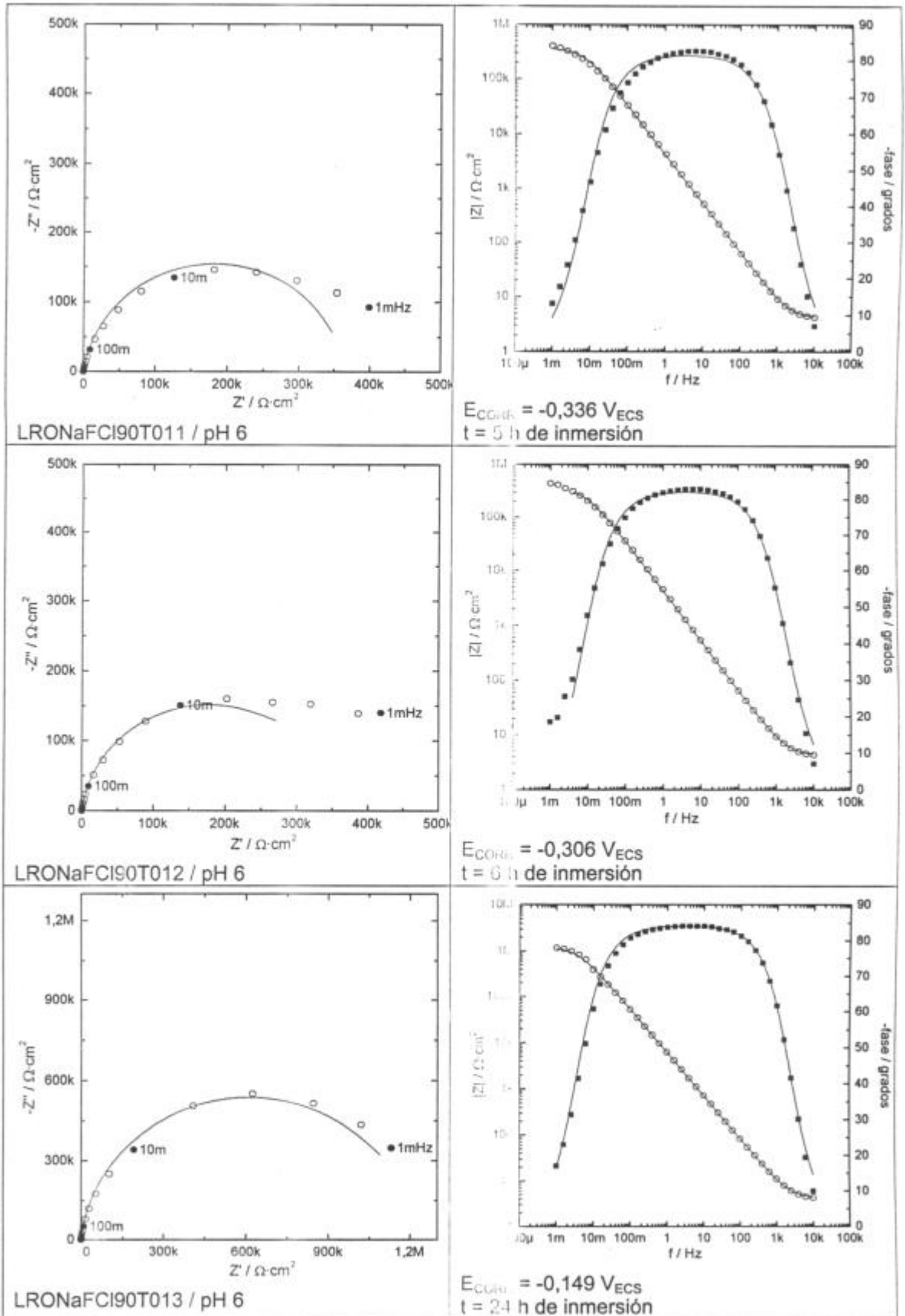


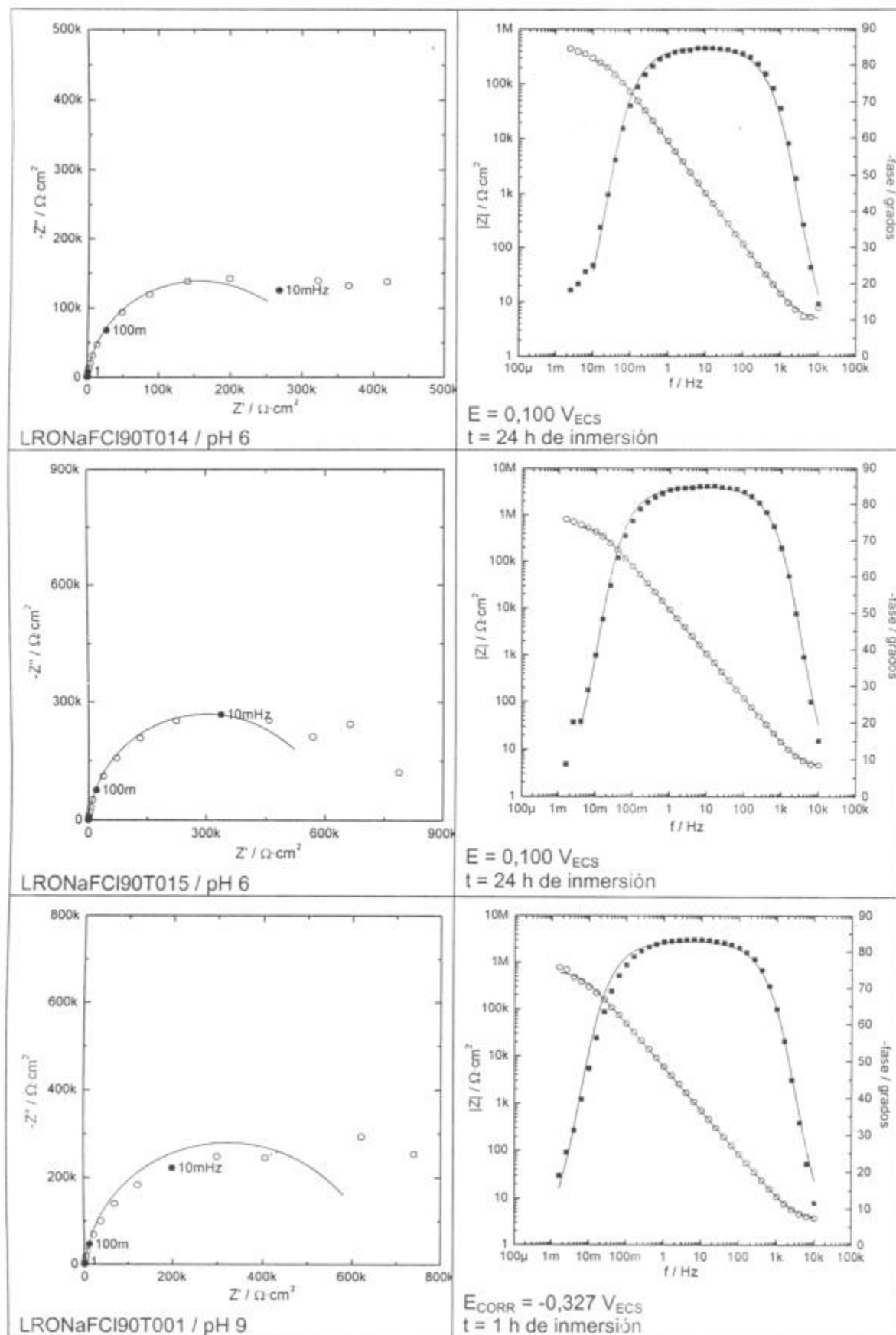


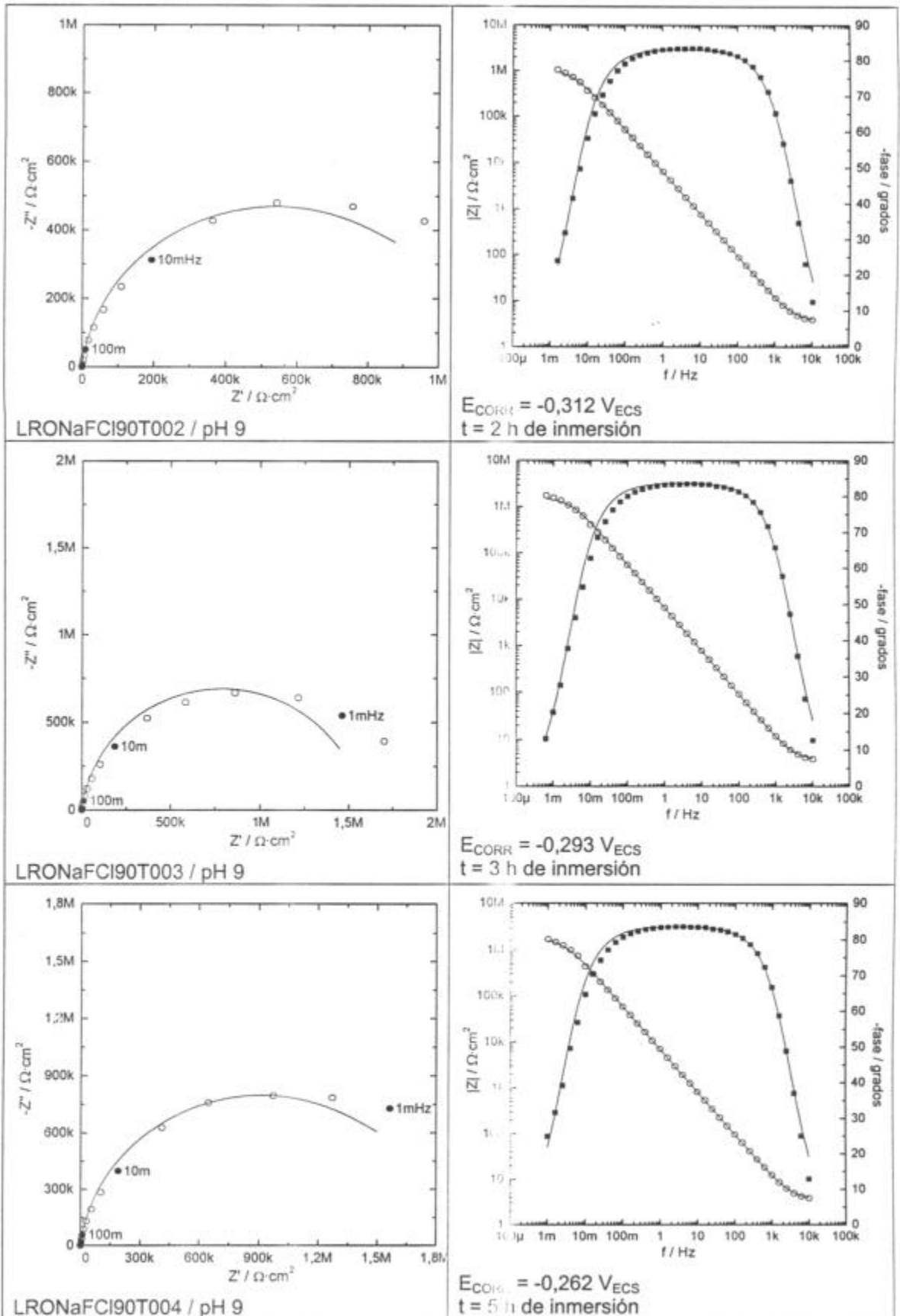


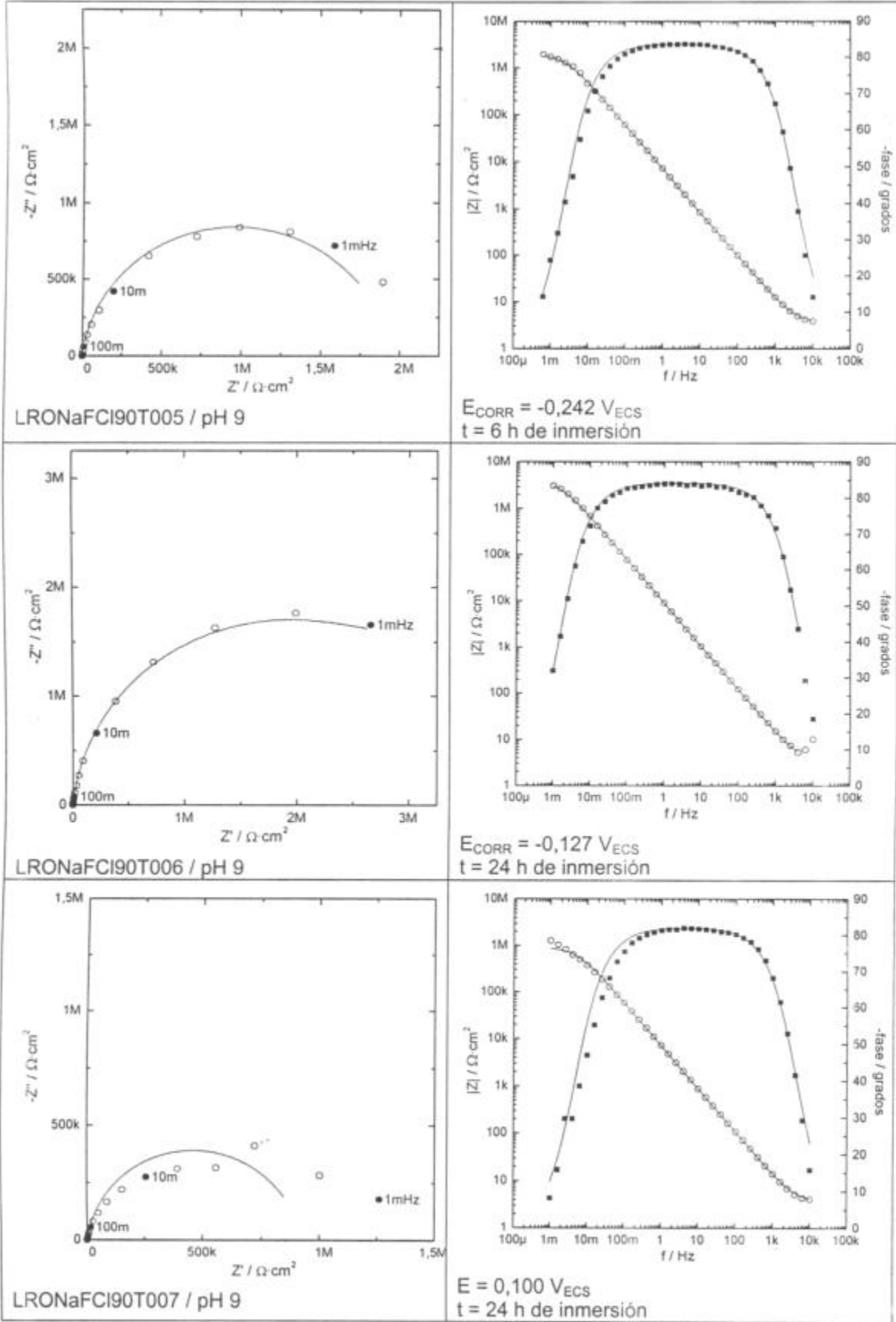
Probetas LRO











B.2.1 Parámetros obtenidos del ajuste a los datos experimentales

Circuito con una constante de tiempo (tabla 11a, Cap. 2.1.2)

NaCl 1M

Probetas MA

Experiencia	pH	t, h	E, V _{ECS}	R _O (Ω.cm ²)	R _P (Ω.cm ²)	C _{BF} (μF/cm ²)	n	V _{CORR} (μm/año)
MANaCl90T026	2	2,5	-0,032	3,7	2,20E+05	74,4	0,91	1,04
MANaCl90T027	2	3	0,020	3,8	3,42E+05	62,7	0,92	0,67
MANaCl90T028	2	24	0,230	3,8	2,51E+06	39,3	0,93	0,09
MANaCl90T029	2	24	0,100(*)	3,8	2,12E+06	51,7	0,92	0,11
MANaCl90T001	6	16	-0,064	2,5	3,40E+06	31,7	0,92	0,07
MANaCl90T002	6	17	-0,064	2,6	3,07E+06	30,4	0,92	0,07
MANaCl90T003	6	18	0,100(*)	2,5	1,80E+06	34,0	0,91	0,13
MANaCl90T004	6	20	0,100(*)	2,5	3,57E+06	31,6	0,91	0,06
MANaCl90T005	6	1	-0,285	3,3	3,75E+05	41,5	0,89	0,61
MANaCl90T006	6	2	-0,290	3,3	6,16E+05	41,5	0,90	0,37
MANaCl90T007	6	3	-0,276	3,4	8,04E+05	39,5	0,90	0,28
MANaCl90T008	6	5	-0,245	3,4	1,19E+06	36,2	0,91	0,19
MANaCl90T009	6	24	-0,169	3,5	1,80E+06	26,7	0,92	0,13
MANaCl90T010	6	24	0,100(*)	3,3	8,51E+05	36,7	0,90	0,27
MANaCl90T012	6	3	-0,350	2,8	3,59E+05	65,4	0,89	0,64
MANaCl90T013	6	5	-0,205	2,6	4,41E+05	39,4	0,91	0,52
MANaCl90T014	6	24	-0,093	2,9	1,38E+06	29,1	0,92	0,17
MANaCl90T015	6	24	0,100(*)	2,8	9,49E+05	36,3	0,91	0,24
MANaCl90T019	6	5	-0,300	3,7	7,07E+05	52,1	0,88	0,32
MANaCl90T020	6	24	-0,131	3,9	1,11E+06	27,2	0,91	0,20
MANaCl90T021	6	24	0,100(*)	3,6	9,68E+05	37,2	0,90	0,24
MANaCl90T022	6	0	-0,723	3,4	5,26E+02	60,7	0,80	434
MANaCl90T032	9	0,5	-0,350	2,3	1,06E+05	54,8	0,91	2,16
MANaCl90T033	9	1	-0,353	2,3	2,14E+05	57,9	0,90	1,06
MANaCl90T034	9	2	-0,366	2,4	3,68E+05	60,1	0,90	0,62
MANaCl90T035	9	4	-0,290	2,4	4,91E+05	50,2	0,90	0,47
MANaCl90T036	9	5,5	-0,235	2,5	3,71E+05	41,9	0,91	0,62
MANaCl90T037	9	24	-0,137	2,5	8,00E+05	29,8	0,92	0,29
MANaCl90T038	9	24	0,100(*)	2,5	8,97E+05	36,3	0,91	0,25
MANaClV001	6	0,5	0,100(*)	3,9	4,74E+05	31,3	0,93	0,48
MANaClV002	6	2	0,100(*)	4,0	1,08E+06	33,8	0,92	0,21
MANaClV003	6	3,5	0,100(*)	4,0	2,84E+06	34,5	0,93	0,08
MANaClV004	6	5	0,100(*)	4,0	3,73E+06	34,2	0,93	0,06
MANaClV005	6	6	0,100(*)	4,0	4,07E+06	33,8	0,93	0,06
MANaClV006	6	7,5	0,100(*)	4,1	4,57E+06	33,5	0,93	0,05
MANaClV007	6	24	0,100(*)	4,0	1,00E+07	33,6	0,93	0,02
MANaClV008	6	26	0,100(*)	4,1	1,01E+07	33,7	0,92	0,02
MANaClEcorr	6	30	-0,280	4,0	2,06E+06	57,6	0,89	0,11

(*) Experiencias no realizadas al potencial de corrosión.En negrita: experiencias con burbujeo de N₂.

Probetas TCP

Experiencia	pH	t, h	E, V _{ECS}	R _a ($\Omega \cdot \text{cm}^2$)	R _p ($\Omega \cdot \text{cm}^2$)	C _{BF} ($\mu\text{F}/\text{cm}^2$)	n	V _{CORR} ($\mu\text{m}/\text{año}$)
TCPNaCl90T021	2	0,5	-0,190	no ajusta				
TCPNaCl90T022	2	1	-0,180	no ajusta				
TCPNaCl90T026	2	24	0,104	3,3	2,08E+06	59,8	0,93	0,11
TCPNaCl90T027	2	24	0,230(*)	3,2	6,20E+05	60,8	0,92	0,37
TCPNaCl90T028	2	0	-0,275	no ajusta				
TCPNaCl90T001	6	1	-0,260	3,0	2,40E+05	40,8	0,91	0,95
TCPNaCl90T002	6	2	-0,256	3,0	4,32E+05	42,3	0,91	0,53
TCPNaCl90T003	6	3	-0,244	3,1	4,39E+05	39,9	0,91	0,52
TCPNaCl90T004	6	24	-0,148	3,1	2,45E+06	34,6	0,91	0,09
TCPNaCl90T005	6	24	-0,104	no ajusta				
TCPNaCl90T006	6	24	-0,153	3,1	5,41E+06	38,2	0,91	0,04
TCPNaCl90T007	6	24	0,100(*)	3,1	8,57E+05	36,2	0,90	0,27
TCPNaCl90T008	6	24	0,100(*)	3,1	2,02E+06	36,5	0,90	0,11
TCPNaCl90T009	6	1	-0,209	2,0	1,39E+05	43,8	0,89	1,64
TCPNaCl90T010	6	4	-0,143	2,3	4,20E+05	37,7	0,90	0,54
TCPNaCl90T011	6	6	-0,135	2,3	1,27E+06	36,9	0,91	0,18
TCPNaCl90T012	6	24	-0,079	2,7	6,10E+06	32,7	0,91	0,04
TCPNaCl90T013	6	24	0,100(*)	2,7	2,10E+06	39,5	0,90	0,11
TCPNaCl90T014	6	1	-0,430	2,5	3,46E+05	80,0	0,86	0,66
TCPNaCl90T015	6	2	-0,290	2,6	3,33E+05	43,9	0,89	0,69
TCPNaCl90T016	6	3	-0,190	2,7	4,90E+05	33,3	0,91	0,47
TCPNaCl90T017	6	4	-0,153	2,7	8,50E+05	29,9	0,91	0,27
TCPNaCl90T018	6	24	-0,059	2,8	3,84E+06	25,7	0,92	0,06
TCPNaCl90T019	6	24	0,100(*)	2,8	2,32E+06	41,9	0,89	0,10
TCPNaCl90T029	9	0	-0,320	3,5	4,60E+04	43,1	0,91	4,96
TCPNaCl90T030	9	1	-0,280	3,6	3,23E+05	42,8	0,91	0,71
TCPNaCl90T031	9	3	-0,259	3,6	5,03E+05	40,9	0,92	0,45
TCPNaCl90T032	9	4	-0,225	3,7	5,44E+05	37,8	0,92	0,42
TCPNaCl90T033	9	5	-0,197	3,7	5,77E+05	35,4	0,92	0,40
TCPNaCl90T034	9	24	-0,089	3,8	2,82E+06	28,8	0,93	0,08
TCPNaCl90T035	9	24	0,100(*)	3,8	1,88E+06	37,7	0,91	0,12

(*) Experiencias no realizadas al potencial de corrosión.

En negrita: experiencias con burbujeo de N₂.

Probetas LRO

Experiencia	pH	t, h	E, V _{ECS}	R _a ($\Omega \cdot \text{cm}^2$)	R _p ($\Omega \cdot \text{cm}^2$)	C _{BF} ($\mu\text{F}/\text{cm}^2$)	n	V _{CORR} ($\mu\text{m}/\text{año}$)
LRONaCl90T020	2	24	0,146	3,2	1,87E+06	47,2	0,94	0,12
LRONaCl90T021	2	24	0,100(*)	3,3	2,74E+06	51,6	0,94	0,08
LRONaCl90T001	6	1	-0,259	3,6	3,88E+05	45,8	0,92	0,59
LRONaCl90T002	6	2	-0,232	3,5	7,14E+05	43,1	0,92	0,32
LRONaCl90T003	6	4	-0,184	3,5	1,01E+06	37,6	0,92	0,23
LRONaCl90T004	6	5	-0,164	3,5	1,27E+06	35,5	0,93	0,18
LRONaCl90T005	6	24	-0,063	3,9	4,65E+06	29,3	0,93	0,05
LRONaCl90T006	6	24	0,100(*)	3,6	2,22E+06	38,2	0,91	0,10
LRONaCl90T007	9	1	-0,308	3,3	4,72E+05	49,4	0,90	0,48
LRONaCl90T008	9	2	-0,286	3,3	9,81E+05	47,6	0,91	0,23
LRONaCl90T009	9	4	-0,240	3,4	9,07E+05	41,2	0,91	0,25
LRONaCl90T010	9	5	-0,205	3,4	1,00E+06	36,7	0,92	0,23

LRONaCl90T011	9	6	-0,182	3,5	1,21E+06	34,4	0,92	0,19
LRONaCl90T012	9	24	-0,099	3,7	5,54E+06	28,5	0,92	0,04
LRONaCl90T013	9	24	0,100(*)	3,6	1,89E+06	37,6	0,91	0,12

(*) Experiencias no realizadas al potencial de corrosión.

NaF_{SAT} ~1M

Probetas MA

Experiencia	pH	t, h	E, V _{ECS}	R _{ct} ($\Omega \cdot \text{cm}^2$)	R _p ($\Omega \cdot \text{cm}^2$)	C _{BF} ($\mu\text{F}/\text{cm}^2$)	n	V _{CORR} ($\mu\text{m}/\text{año}$)
MANaF90T021	6	1	-0,340	3,9	7,99E+04	56,8	0,92	2,86
MANaF90T022	6	1,5	-0,323	4,0	1,27E+05	55,6	0,92	1,80
MANaF90T023	6	3	-0,299	4,0	1,53E+05	50,5	0,93	1,49
MANaF90T024	6	4	-0,275	3,9	2,12E+05	49,2	0,93	1,08
MANaF90T025	6	6	-0,246	3,9	3,34E+05	48,0	0,93	0,68
MANaF90T026	6	24	-0,024	4,3	5,76E+05	37,3	0,93	0,40
MANaF90T027	6	24	0,100(*)	4,4	3,65E+05	34,9	0,94	0,63
MANaF90T028	6	24	0,100(*)	4,4	5,16E+05	35,6	0,93	0,44
MANaF90T001	7,3	0,5	-0,435	4,2	2,51E+04	49,3	0,90	9,10
MANaF90T002	7,3	1	-0,469	4,2	8,66E+04	56,2	0,89	2,64
MANaF90T007	7,3	1	-0,457	3,7	4,28E+05	55,0	0,89	0,53
MANaF90T008	7,3	2	-0,458	3,7	6,42E+05	56,6	0,89	0,36
MANaF90T009	7,3	3	-0,447	3,7	8,09E+05	55,0	0,89	0,28
MANaF90T010	7,3	5	-0,420	3,7	9,96E+05	49,3	0,90	0,23
MANaF90T011	7,3	6	-0,397	3,8	1,16E+06	46,9	0,90	0,20
MANaF90T012	7,3	24	-0,112	3,8	8,36E+05	21,7	0,93	0,27
MANaF90T013	7,3	24	0,100(*)	3,7	9,43E+05	31,0	0,91	0,24
MANaF90T014	9	1	-0,437	3,6	2,68E+05	48,2	0,90	0,85
MANaF90T015	9	2	-0,456	3,7	3,28E+05	49,8	0,89	0,70
MANaF90T016	9	3	-0,449	3,7	4,54E+05	50,5	0,89	0,50
MANaF90T017	9	4	-0,437	3,7	6,75E+05	49,8	0,89	0,34
MANaF90T018	9	5,5	-0,399	3,8	1,25E+06	46,2	0,90	0,18
MANaF90T019	9	24	-0,134	3,7	1,17E+06	21,8	0,92	0,19
MANaF90T020	9	24	0,100(*)	3,6	1,23E+06	33,8	0,90	0,18

(*) Experiencias no realizadas al potencial de corrosión.

Probetas TCP

Experiencia	pH	t, h	E, V _{ECS}	R _a (Ω.cm ²)	R _p (Ω.cm ²)	C _{BF} (μF/cm ²)	n	V _{CORR} (μm/año)
TCPNaF90T008	6	1	-0,388	4,6	1,06E+05	68,4	0,91	2,15
TCPNaF90T009	6	2	-0,364	4,7	1,02E+05	55,4	0,92	2,24
TCPNaF90T010	6	2,5	-0,349	4,6	1,79E+05	60,8	0,92	1,28
TCPNaF90T011	6	4	-0,320	4,6	2,56E+05	56,9	0,92	0,89
TCPNaF90T012	6	5	-0,297	4,6	3,12E+05	54,0	0,92	0,73
TCPNaF90T013	6	6	-0,277	4,6	3,51E+05	52,1	0,93	0,65
TCPNaF90T014	6	24	-0,014	4,9	5,82E+05	33,6	0,94	0,39
TCPNaF90T015	6	24	0,100(*)	4,7	6,11E+05	37,3	0,94	0,37
TCPNaF90T001	9	1	-0,327	4,0	6,28E+05	38,8	0,92	0,36
TCPNaF90T002	9	2	-0,318	4,0	1,24E+06	38,1	0,92	0,18
TCPNaF90T003	9	4	-0,296	4,0	1,59E+06	36,1	0,92	0,14
TCPNaF90T004	9	5	-0,277	4,1	1,78E+06	34,3	0,92	0,13
TCPNaF90T005	9	6	-0,233	4,1	1,57E+06	31,8	0,93	0,15
TCPNaF90T006	9	24	-0,091	4,0	3,48E+06	23,6	0,93	0,07
TCPNaF90T007	9	24	0,100(*)	4,8	1,30E+06	23,8	0,90	0,18

(*) Experiencias no realizadas al potencial de corrosión.

Probetas LRO

Experiencia	pH	t, h	E, V _{ECS}	R _a (Ω.cm ²)	R _p (Ω.cm ²)	C _{BF} (μF/cm ²)	n	V _{CORR} (μm/año)
LRONaF90T008	6	1,5	-0,398	4,2	9,20E+04	74,5	0,90	2,48
LRONaF90T009	6	2,5	-0,374	4,3	1,29E+05	68,4	0,90	1,77
LRONaF90T010	6	4	-0,355	4,3	1,84E+05	66,2	0,91	1,24
LRONaF90T011	6	5	-0,335	4,4	1,90E+05	60,2	0,91	1,20
LRONaF90T012	6	6	-0,318	4,4	2,60E+05	60,1	0,92	0,88
LRONaF90T013	6	24	-0,094	5,1	6,74E+05	43,9	0,93	0,34
LRONaF90T014	6	24	0,100(*)	5,2	2,26E+05	47,0	0,92	1,01
LRONaF90T001	9	1,5	-0,313	4,1	7,10E+05	35,3	0,93	0,32
LRONaF90T002	9	2,5	-0,287	4,1	1,58E+06	33,9	0,93	0,14
LRONaF90T003	9	4	-0,238	4,1	1,41E+06	31,3	0,93	0,16
LRONaF90T004	9	5	-0,200	4,1	1,47E+06	29,9	0,94	0,15
LRONaF90T005	9	6	-0,156	4,1	1,37E+06	28,4	0,94	0,17
LRONaF90T006	9	24	-0,084	4,2	5,85E+06	24,3	0,94	0,04
LRONaF90T007	9	24	0,100(*)	3,9	1,52E+06	38,8	0,90	0,15

(*) Experiencias no realizadas al potencial de corrosión.

NaCl 0,5M + NaF 0,5M

Probetas MA

Experiencia	pH	t, h	E, V _{ECS}	R _a (Ω.cm ²)	R _p (Ω.cm ²)	C _{BF} (μF/cm ²)	n	V _{CORR} (μm/año)
MANaFCI90T009	6	1	-0,422	3,1	7,20E+04	95,7	0,81	3,17
MANaFCI90T010	6	2	-0,406	3,1	1,49E+05	89,5	0,89	1,53
MANaFCI90T011	6	4	-0,382	3,1	2,66E+05	79,9	0,90	0,86
MANaFCI90T012	6	5	-0,366	3,1	3,09E+05	74,3	0,90	0,74
MANaFCI90T013	6	24	-0,184	3,2	4,75E+05	43,4	0,93	0,48
MANaFCI90T014	6	24	0,100(*)	3,2	2,42E+05	39,8	0,93	0,94
MANaFCI90T001	9	1	-0,392	4,8	2,98E+05	48,6	0,91	0,77
MANaFCI90T002	9	2	-0,408	4,2	3,84E+05	48,1	0,91	0,59
MANaFCI90T003	9	3	-0,414	4,0	5,07E+05	50,4	0,91	0,45

MANaFCI90T004	9	4	-0,408	4,0	6,34E+05	49,4	0,91	0,36
MANaFCI90T005	9	5	-0,407	4,0	7,01E+05	49,0	0,91	0,33
MANaFCI90T006	9	6	-0,412	4,0	7,34E+05	50,4	0,90	0,31
MANaFCI90T007	9	24	-0,251	4,0	9,51E+05	35,4	0,92	0,24
MANaFCI90T008	9	24	0,100(*)	3,9	3,34E+05	36,3	0,90	0,68

(*) Experiencias no realizadas al potencial de corrosión.

Probetas TCP

Experiencia	pH	t, h	E, V _{ECS}	R _P ($\Omega \cdot \text{cm}^2$)	R _P ($\Omega \cdot \text{cm}^2$)	C _{BF} ($\mu\text{F}/\text{cm}^2$)	n	V _{CORR} ($\mu\text{m}/\text{año}$)
TCPNaFCI90T008	6	1,5	-0,400	3,3	1,53E+05	80,2	0,89	1,49
TCPNaFCI90T009	6	2	-0,383	3,3	2,16E+05	73,2	0,90	1,06
TCPNaFCI90T010	6	3	-0,360	3,3	2,47E+05	66,7	0,91	0,92
TCPNaFCI90T011	6	4,5	-0,334	3,4	2,82E+05	58,0	0,92	0,81
TCPNaFCI90T012	6	5	-0,315	3,4	3,65E+05	58,1	0,92	0,63
TCPNaFCI90T013	6	6,5	-0,281	3,4	4,01E+05	53,0	0,92	0,57
TCPNaFCI90T014	6	24	-0,100	3,3	1,42E+06	34,6	0,94	0,16
TCPNaFCI90T015	6	24	0,100(*)	3,3	5,47E+05	39,6	0,93	0,42
TCPNaFCI90T001	9	1	-0,317	3,8	8,63E+05	39,4	0,92	0,26
TCPNaFCI90T002	9	2,5	-0,300	3,1	1,43E+06	39,4	0,93	0,16
TCPNaFCI90T003	9	3,5	-0,290	3,3	1,73E+06	38,1	0,93	0,13
TCPNaFCI90T004	9	5	-0,260	3,8	1,86E+06	34,2	0,93	0,12
TCPNaFCI90T005	9	5,5	-0,240	3,8	2,10E+06	33,0	0,93	0,11
TCPNaFCI90T006	9	24	-0,102	3,7	2,83E+06	25,8	0,93	0,08
TCPNaFCI90T007	9	24	0,100(*)	3,6	8,92E+05	34,6	0,91	0,26

(*) Experiencias no realizadas al potencial de corrosión.

Probetas LRO

Experiencia	pH	t, h	E, V _{ECS}	R _P ($\Omega \cdot \text{cm}^2$)	R _P ($\Omega \cdot \text{cm}^2$)	C _{BF} ($\mu\text{F}/\text{cm}^2$)	n	V _{CORR} ($\mu\text{m}/\text{año}$)
LRONaFCI90T008	6	1	-0,417	4,1	1,01E+05	79,7	0,89	2,26
LRONaFCI90T009	6	2	-0,395	4,2	1,75E+05	74,8	0,89	1,30
LRONaFCI90T010	6	3	-0,370	4,0	2,67E+05	69,3	0,90	0,85
LRONaFCI90T011	6	5	-0,336	4,1	3,65E+05	61,8	0,91	0,63
LRONaFCI90T012	6	6	-0,306	4,2	3,54E+05	54,0	0,92	0,64
LRONaFCI90T013	6	24	-0,149	4,1	1,22E+06	36,8	0,94	0,19
LRONaFCI90T014	6	24	0,100(*)	4,7	3,11E+05	22,1	0,95	0,73
LRONaFCI90T015	6	24	0,100(*)	4,1	6,03E+05	22,3	0,95	0,38
LRONaFCI90T001	9	1	-0,327	3,6	6,47E+05	40,6	0,92	0,35
LRONaFCI90T002	9	2	-0,312	3,6	1,08E+06	38,3	0,93	0,21
LRONaFCI90T003	9	3	-0,293	3,6	1,61E+06	37,2	0,93	0,14
LRONaFCI90T004	9	5	-0,262	3,6	1,82E+06	34,8	0,93	0,13
LRONaFCI90T005	9	6	-0,242	3,6	1,93E+06	33,4	0,93	0,12
LRONaFCI90T006	9	24	-0,127	3,6	3,87E+06	26,5	0,94	0,06
LRONaFCI90T007	9	24	0,100(*)	3,5	9,18E+05	35,1	0,91	0,25

(*) Experiencias no realizadas al potencial de corrosión.

Circuito con dos constantes de tiempo (tabla 11b, Cap. 2.1.2)

NaCl 1M

Probetas MA

Experiencia	pH	t, h	E, V _{ECS}	R _Ω (Ω.cm ²)	R _{BF} (Ω.cm ²)	C _{BF} (μF/cm ²)	η _{BF}
MANaCl90T023	2	0	-0,240	3,5	5,60E+04	655	0,85
MANaCl90T024	2	1	-0,170	3,6	9,55E+04	220	0,90
MANaCl90T025	2	2	-0,075	3,7	2,22E+05	185	0,91
MANaCl90T030	2	0	-0,286	3,1	3,39E+04	331	0,77
MANaCl90T031	2	1	-0,270	3,1	1,06E+05	2322	0,81
MANaCl90T011	6	1	-0,498	2,7	6,03E+05	169	0,85
MANaCl90T016	6	1	-0,444	3,5	5,40E+05	138	0,87
MANaCl90T017	6	2	-0,402	3,5	6,82E+05	105	0,86
MANaCl90T018	6	3	-0,370	3,5	7,82E+05	91	0,84
MANaCl90T039	9	0,5	-0,593	2,8	3,74E+05	581	0,82
MANaCl90T040	9	1	-0,596	2,9	7,86E+05	642	0,83

Experiencia	R _{AF} (Ω.cm ²)	C _{AF} (μF/cm ²)	η _{AF}	v _{CORR} (μm/year)
MANaCl90T023	1,68E+02	141	0,90	4,08
MANaCl90T024	6,57E+02	243	0,91	2,39
MANaCl90T025	3,96E+04	155	0,89	1,03
MANaCl90T030	6,89E+01	115	0,90	6,73
MANaCl90T031	1,30E+02	139	0,90	2,15
MANaCl90T011	3,76E+03	126	0,87	0,38
MANaCl90T016	4,43E+03	178	0,91	0,42
MANaCl90T017	1,82E+04	244	0,90	0,33
MANaCl90T018	1,05E+05	98	0,92	0,29
MANaCl90T039	6,90E+02	79	0,93	0,61
MANaCl90T040	7,80E+02	74	0,91	0,29

En negrita: experiencias con burbujeo de N₂.

Probetas TCP

Experiencia	pH	t, h	E, V _{ECS}	R _Ω (Ω.cm ²)	R _{BF} (Ω.cm ²)	C _{BF} (μF/cm ²)	η _{BF}
TCPNaCl90T020	2	0	-0,200	3,11	8,42E+04	446	0,93
TCPNaCl90T021	2	0,5	-0,190	no ajusta			
TCPNaCl90T022	2	1	-0,180	se perdió	archivo		
TCPNaCl90T023	2	2	-0,160	3,251	2,05E+05	290	0,88
TCPNaCl90T024	2	4	-0,100	3,296	1,52E+05	146	0,94
TCPNaCl90T025	2	5	-0,030	3,336	1,24E+05	138	0,92

Experiencia	R _{AF} (Ω.cm ²)	C _{AF} (μF/cm ²)	η _{AF}	v _{CORR} (μm/year)
TCPNaCl90T020	6,90E+02	146	0,86	2,71
TCPNaCl90T021	no ajusta			
TCPNaCl90T022	se perdió	archivo		
TCPNaCl90T023	9,86E+02	213	0,90	1,11
TCPNaCl90T024	4,42E+03	234	0,87	1,50
TCPNaCl90T025	1,62E+04	181	0,91	1,84

Probetas LRO

Experiencia	pH	t, h	E, V _{ECS}	R _G ($\Omega \cdot \text{cm}^2$)	R _{BF} ($\Omega \cdot \text{cm}^2$)	C _{BF} ($\mu\text{F}/\text{cm}^2$)	n _{BF}
LRONaCl90T014	2	1	-0,154	3,2	1,82E+05	227	0,89
LRONaCl90T015	2	2	-0,134	no ajusta			
LRONaCl90T016	2	3	-0,103	3,3	2,63E+05	144	0,90
LRONaCl90T017	2	4	-0,080	3,1	3,66E+05	138	0,90
LRONaCl90T018	2	5	-0,055	3,3	4,06E+05	123	0,92
LRONaCl90T019	2	6	-0,030	3,4	4,78E+05	108	0,92

Experiencia	R _{AF} ($\Omega \cdot \text{cm}^2$)	C _{AF} ($\mu\text{F}/\text{cm}^2$)	n _{AF}	v _{CORR} ($\mu\text{m}/\text{year}$)
LRONaCl90T014	9,70E+02	218	0,91	1,25
LRONaCl90T015	no ajusta			
LRONaCl90T016	2,15E+03	292	0,94	0,87
LRONaCl90T017	1,04E+04	348	0,91	0,62
LRONaCl90T018	1,69E+04	240	0,91	0,56
LRONaCl90T019	2,26E+04	229	0,92	0,48

NaF_{SAT}

Probetas MA

Experiencia	pH	t, h	E, V _{ECS}	R _G ($\Omega \cdot \text{cm}^2$)	R _{BF} ($\Omega \cdot \text{cm}^2$)	C _{BF} ($\mu\text{F}/\text{cm}^2$)	n _{BF}
MANaF90T003	7,3	2	-0,520	4,3	1,81E+05	110	0,92
MANaF90T004	7,3	3	-0,513	4,3	3,29E+05	107	0,91
MANaF90T005	7,3	4	-0,524	4,3	3,97E+05	117	0,89
MANaF90T006	7,3	5	-0,516	4,3	4,83E+05	106	0,90

Experiencia	R _{AF} ($\Omega \cdot \text{cm}^2$)	C _{AF} ($\mu\text{F}/\text{cm}^2$)	n _{AF}	v _{CORR} ($\mu\text{m}/\text{year}$)
MANaF90T003	8,39E+02	94	0,87	1,26
MANaF90T004	9,40E+02	103	0,88	0,69
MANaF90T005	8,60E+02	102	0,89	0,57
MANaF90T006	1,03E+03	105	0,88	0,47

B.2.2 Parámetros de ajuste en función del potencial de corrosión

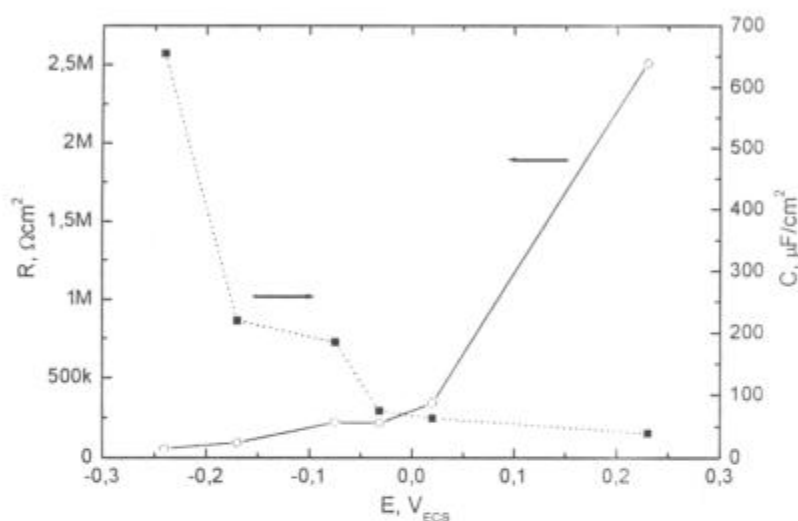
En el caso de los ajustes realizados con el circuito equivalente de dos constantes de tiempo, las resistencias y capacidades representadas corresponden a baja frecuencia.

Los puntos se unieron respetando el orden cronológico de las mediciones, que no necesariamente corresponde a un orden creciente de potenciales.

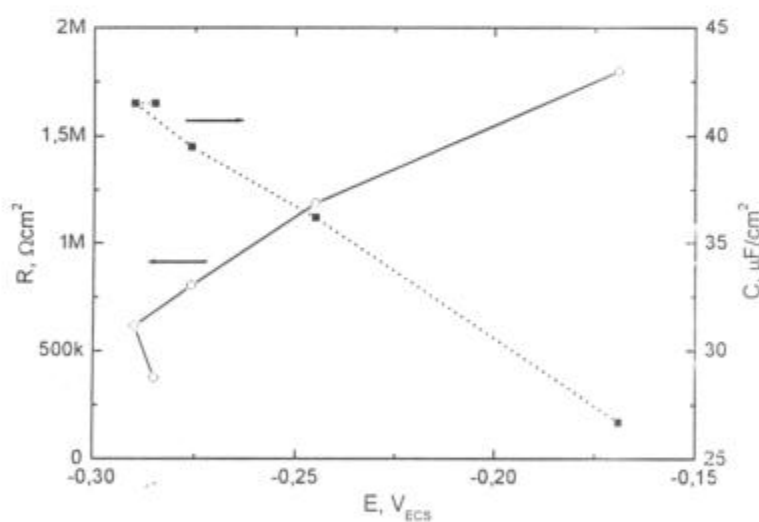
NaCl 1M

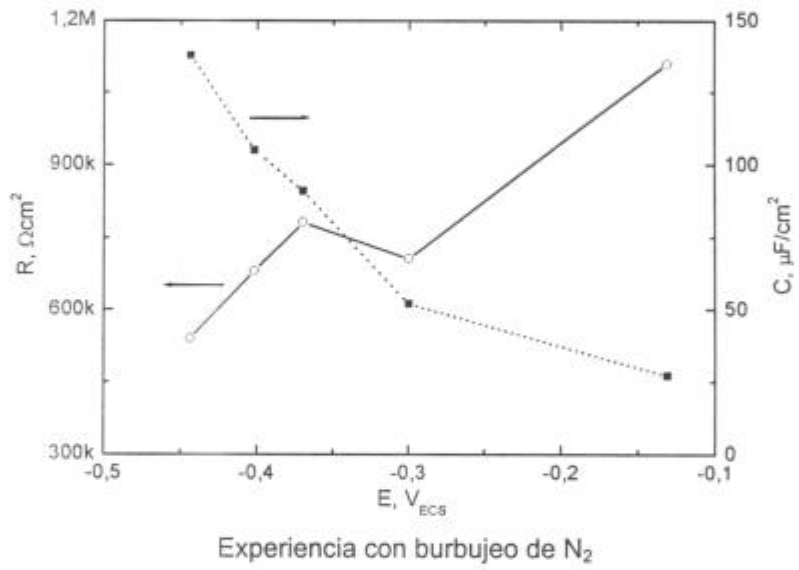
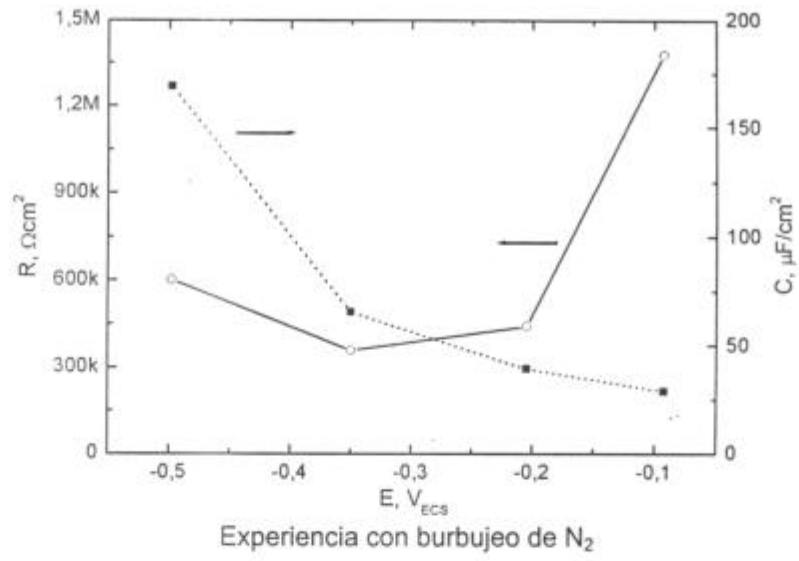
Probetas MA

pH 2

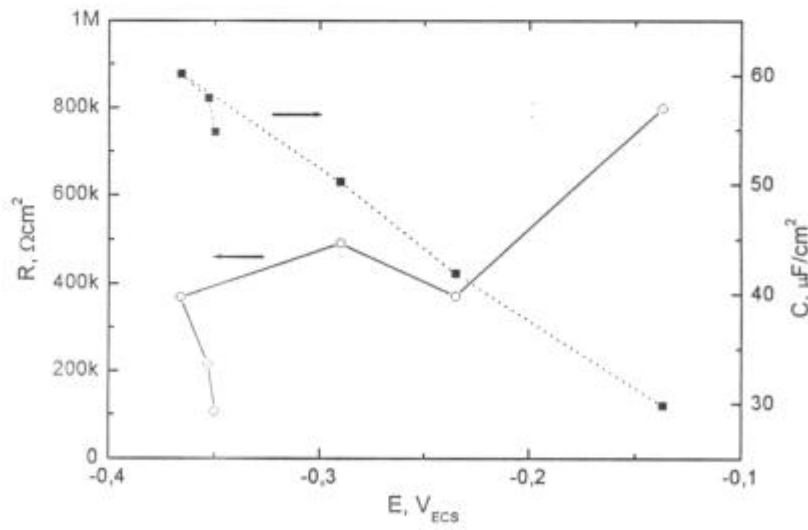


pH 6



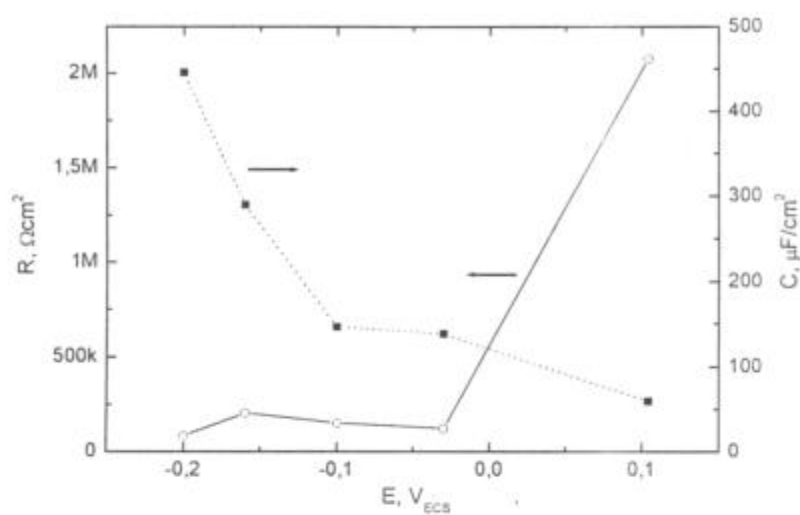


pH 9

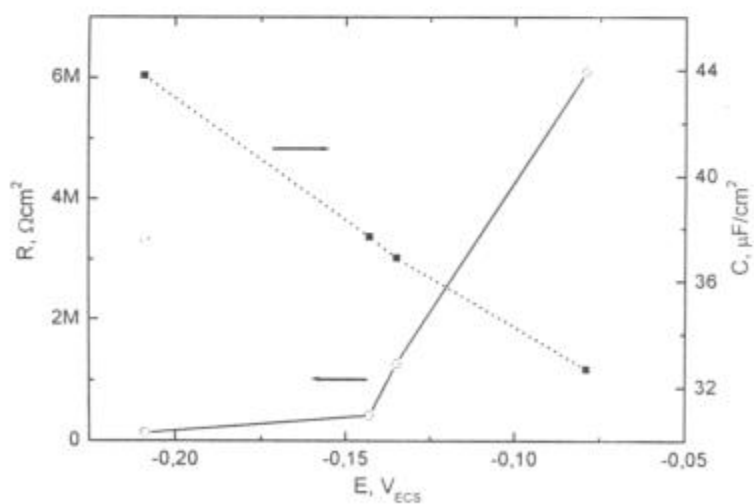
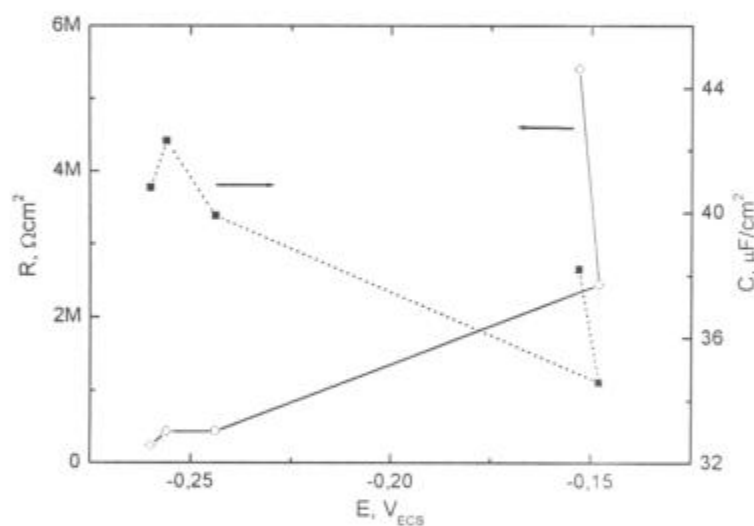


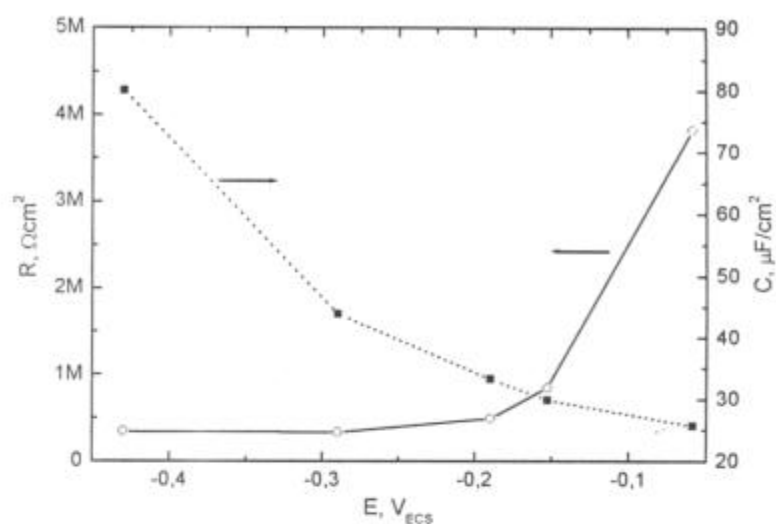
Probetas TCP

pH 2



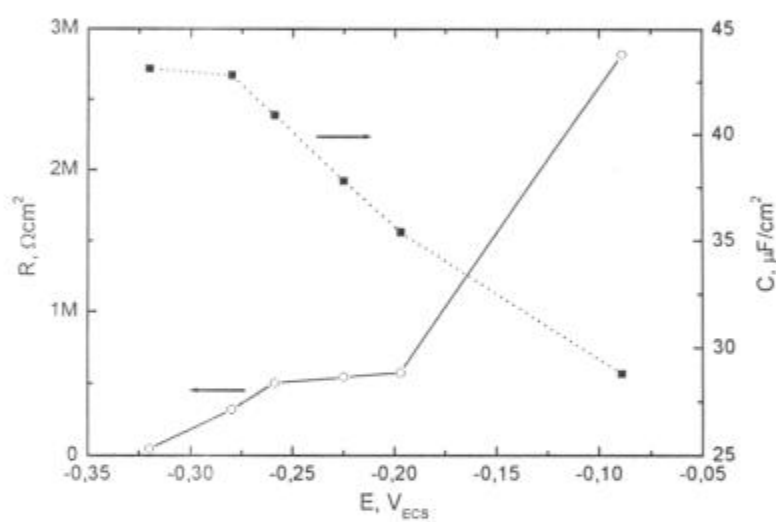
pH 6





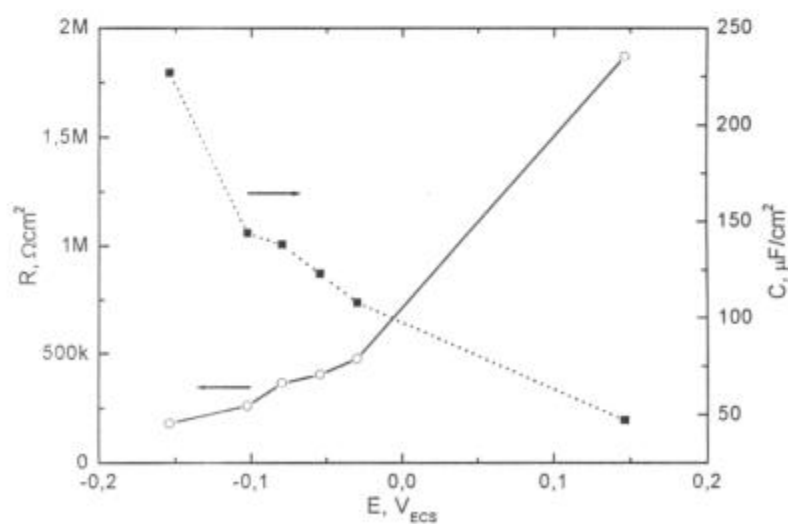
Experiencia con burbujeo de N_2

pH 9

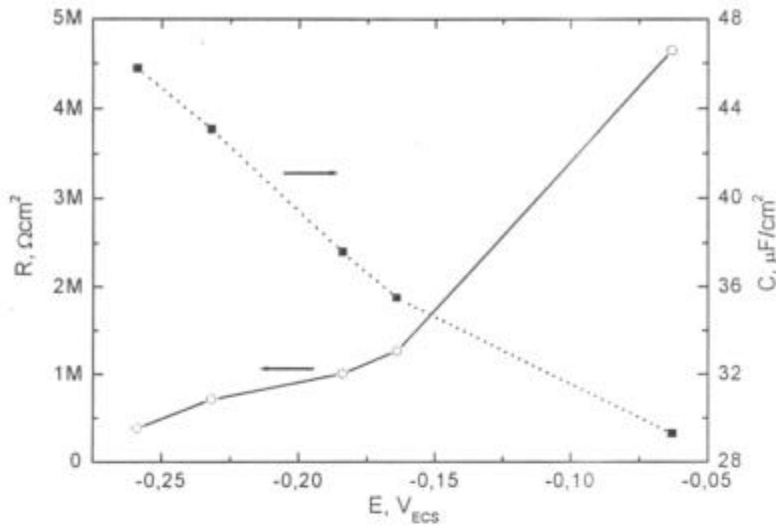


Probetas LRO

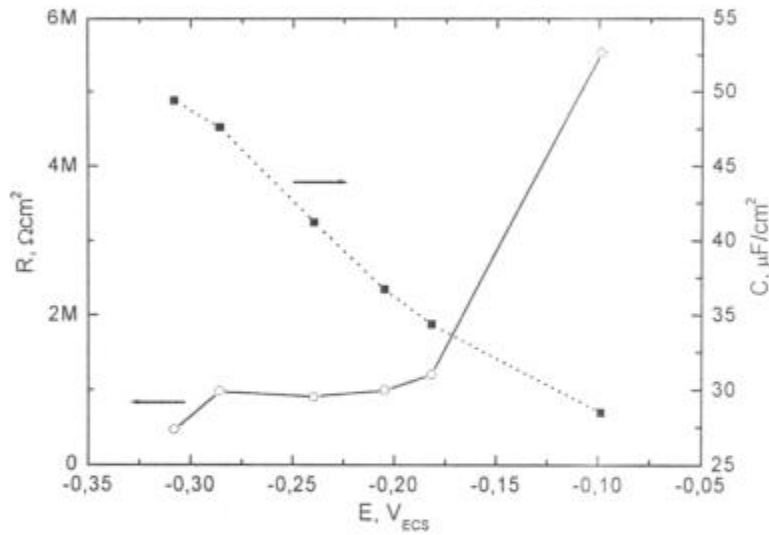
pH 2



pH 6



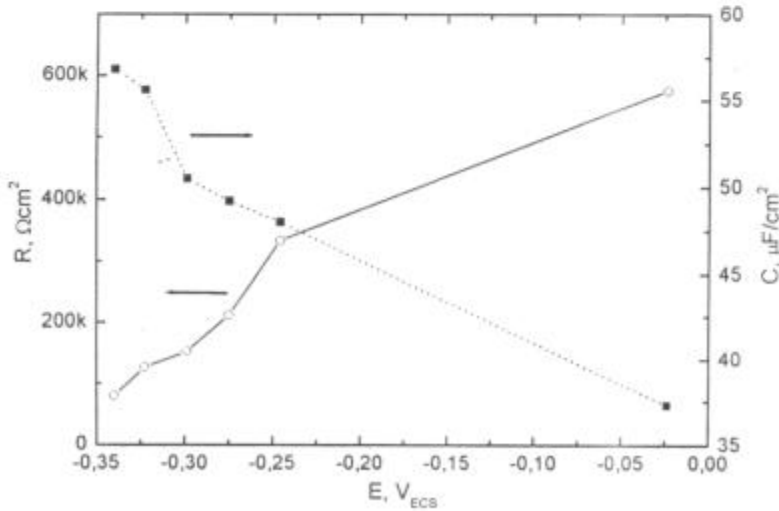
pH 9



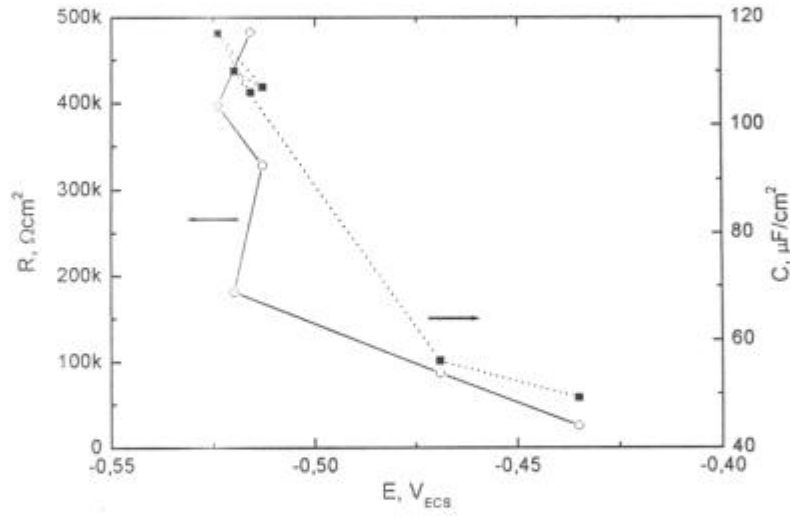
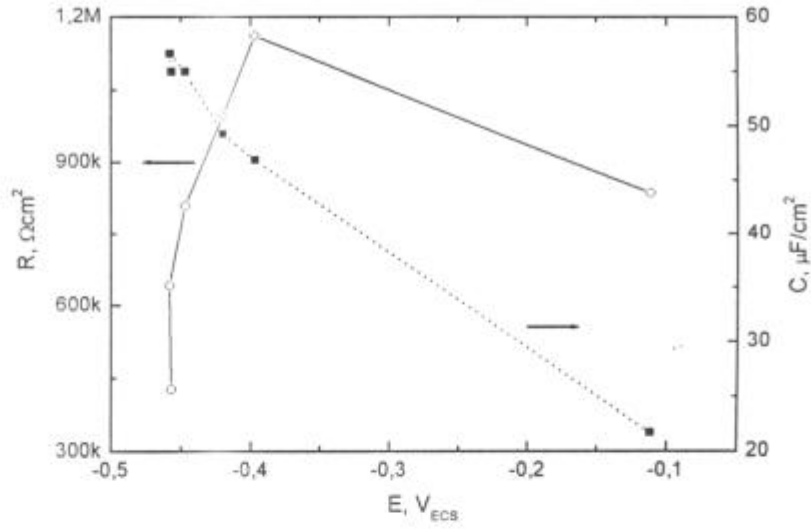
NaF_{SAT}

Probetas MA

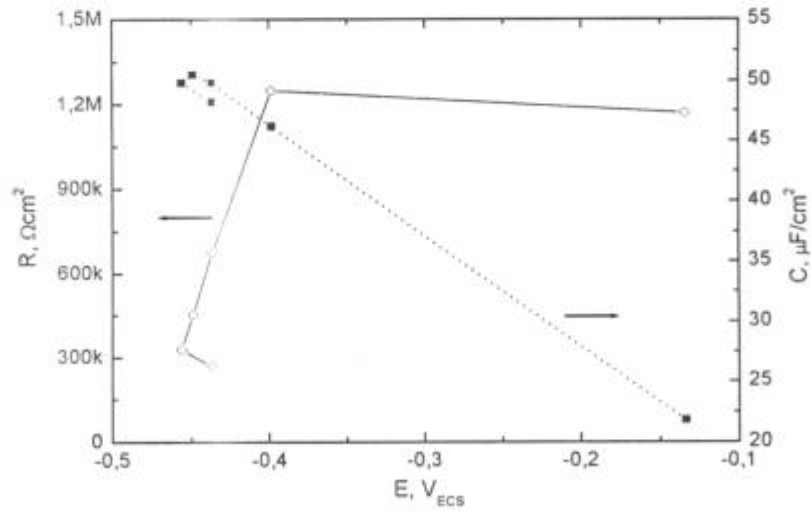
pH 6



pH 7,3

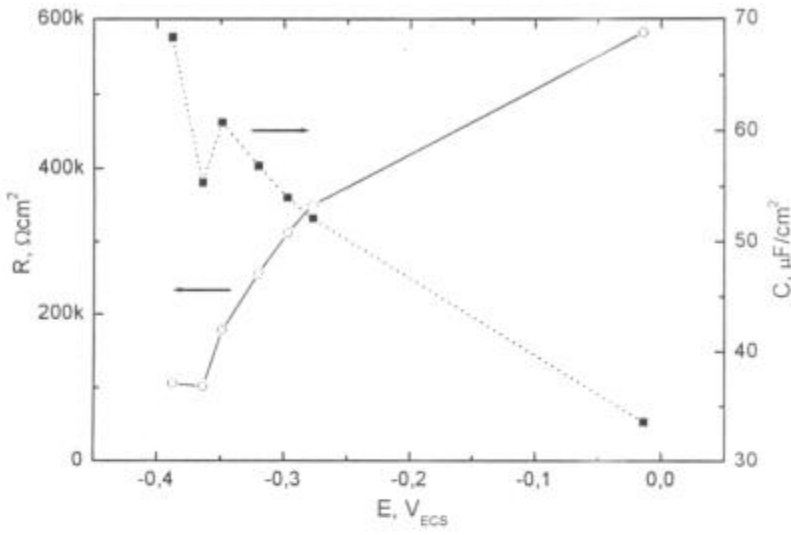


pH 9

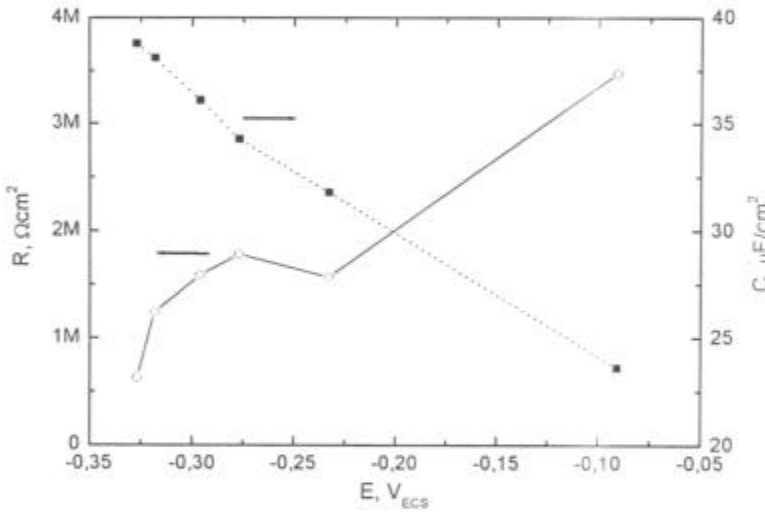


Probetas TCP

pH 6

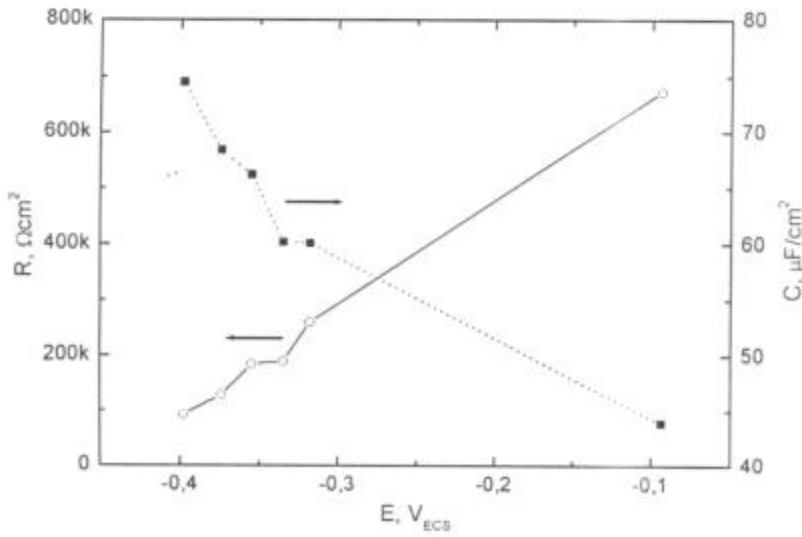


pH 9

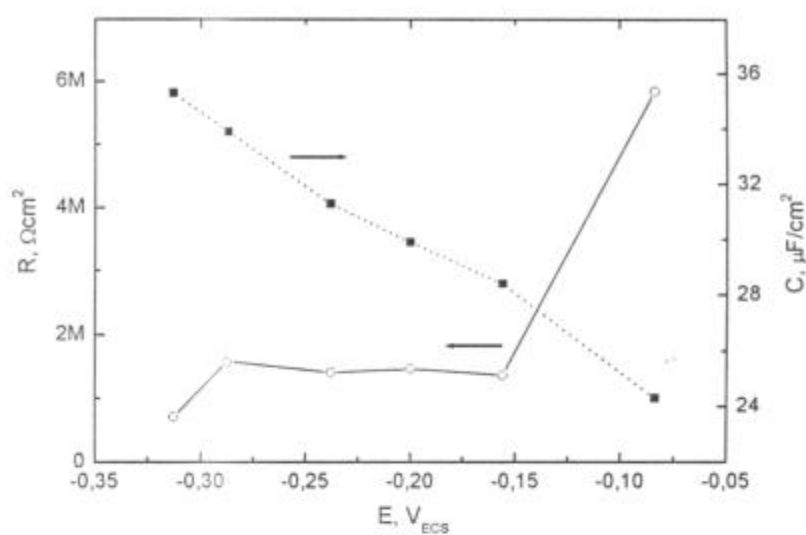


Probetas LRO

pH 6



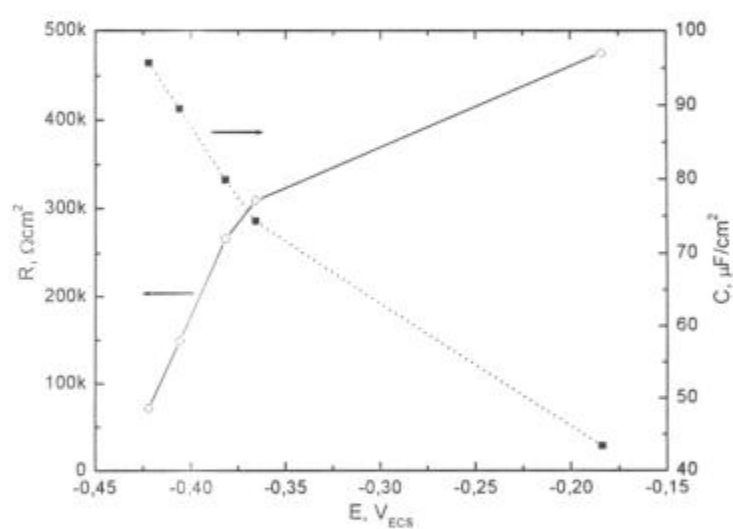
pH 9



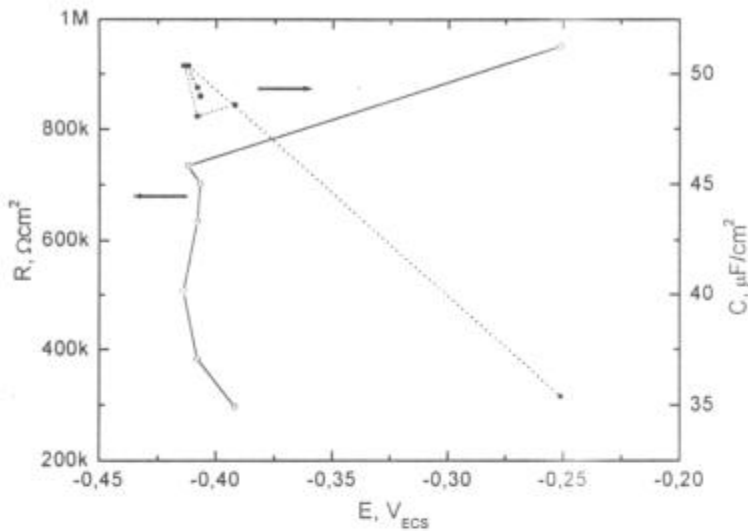
NaCl 0,5M + NaF 0,5M

Probetas MA

pH 6

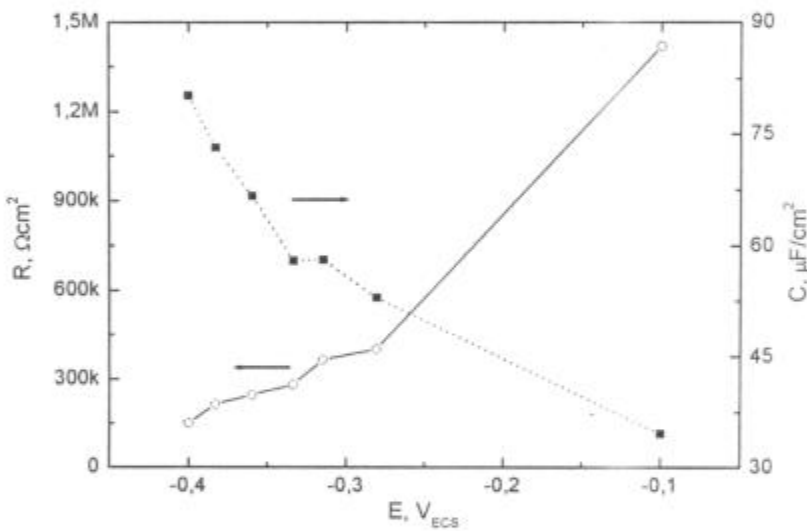


pH 9

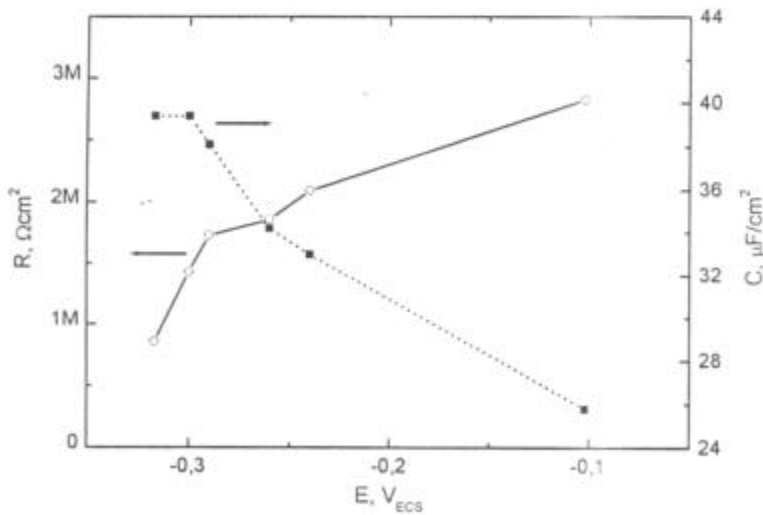


Probetas TCP

pH 6

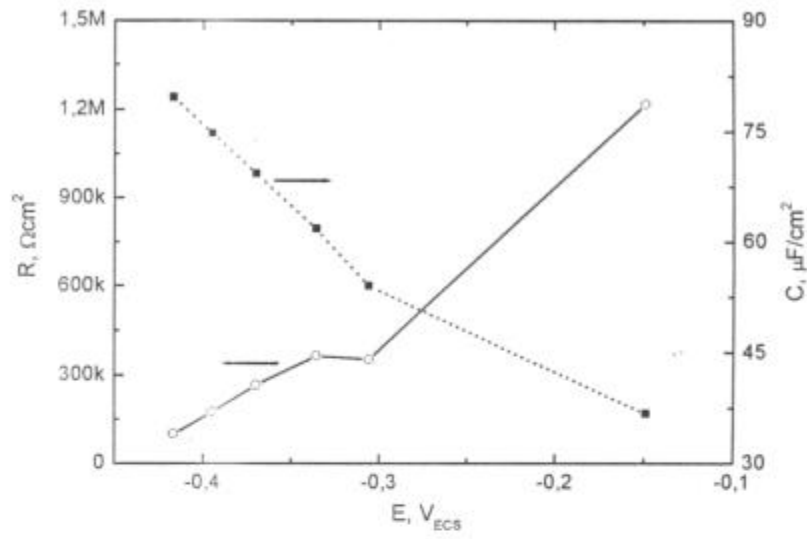


pH 9

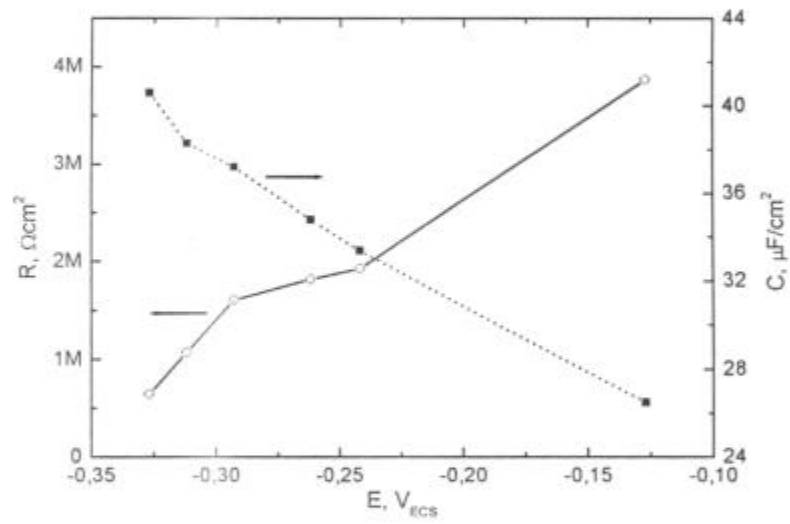


Probetas LRO

pH 6



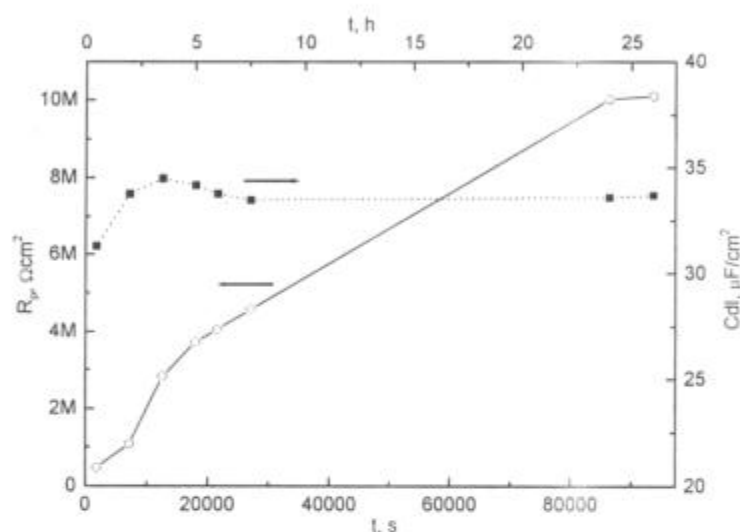
pH 9



B.2.3 Parâmetros de ajuste em função do tempo

Probeta MA em NaCl 1M, pH 6 – $E = 0,100 V_{ECS}$

Experiência realizada a potencial constante para avaliar a variação de los parâmetros de ajuste em função do tempo. En todos los casos se ajustó un circuito con una constante de tiempo a los datos experimentales (tabla 11 a, Cap. 2.1.2).



B.3 Curvas de polarización potenciodinámica

B.3.1 Curvas de polarización catódica

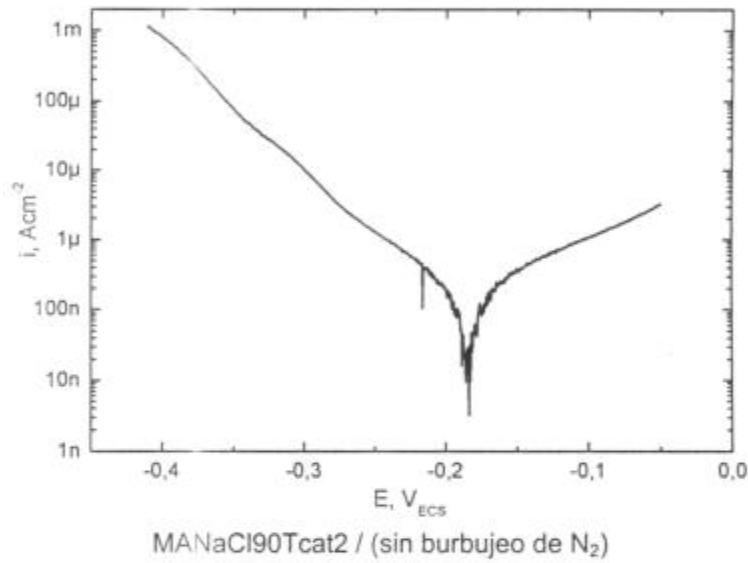
El barrido de potenciales se realizó partiendo desde un potencial más anódico que el potencial de corrosión hacia potenciales catódicos, y se finalizó al alcanzarse una densidad de corriente catódica de 1 mA/cm^2 .

Para cada medición se indican el nombre del archivo con el que se identifica el ensayo y detalles experimentales relevantes.

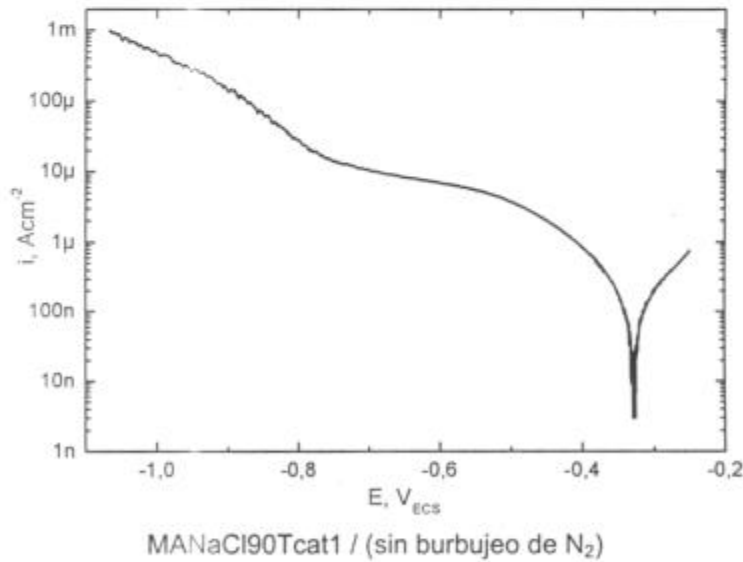
NaCl 1M

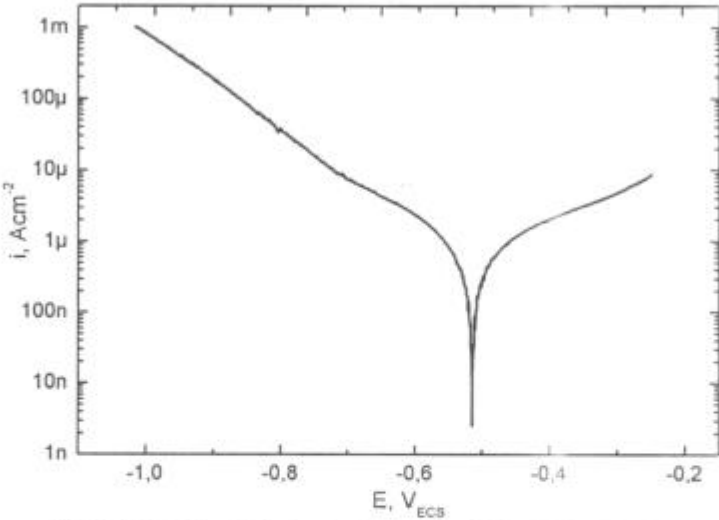
Probetas MA

pH 2



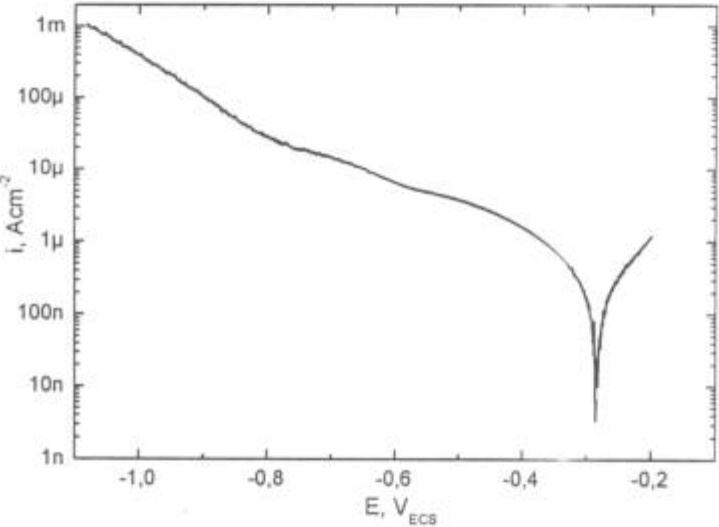
pH 6



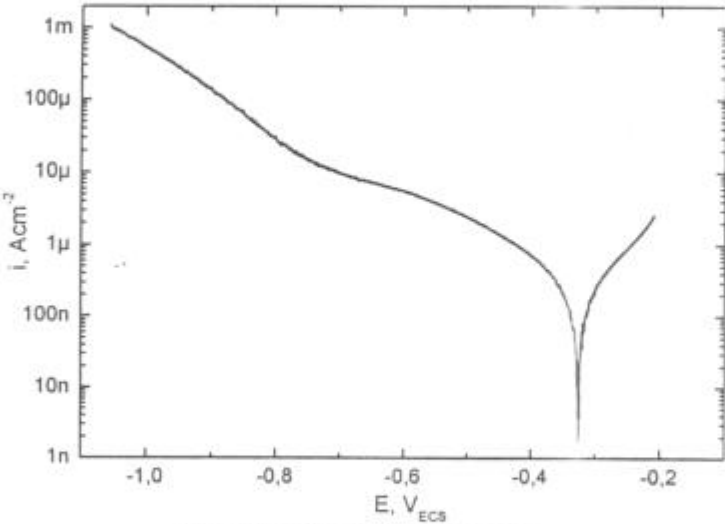


MANaCI90Tcat5 / sin burbujeo de N_2 / pH final 7,1

pH 9



MANaCI90Tcat3



MANaCI90Tcat4 / pH final 7,4

B.3.2 Curvas de polarización anódica

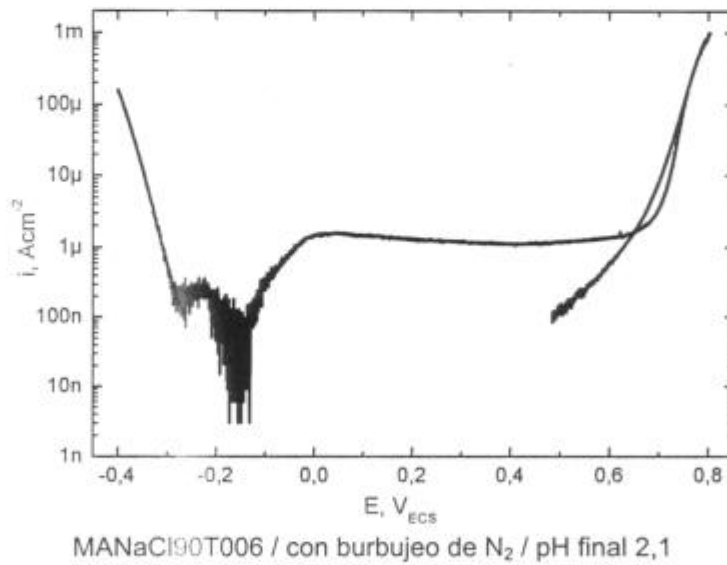
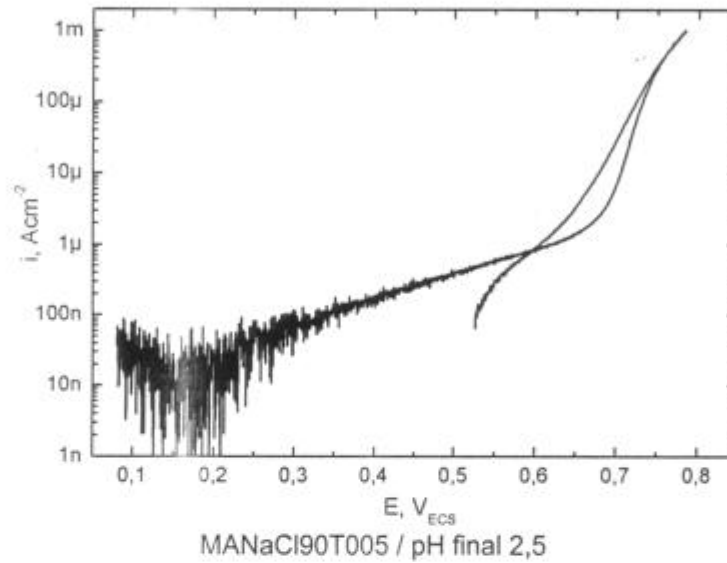
Para cada medición se indican el nombre del archivo con el que se identifica el ensayo y detalles experimentales relevantes.

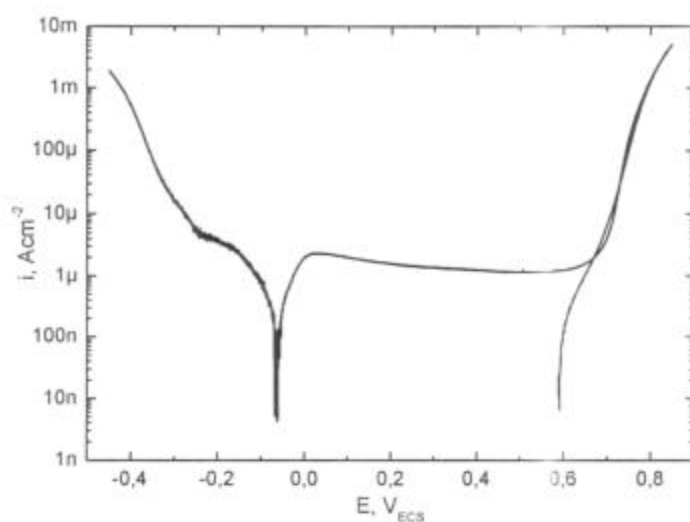
Los parámetros extraídos de cada experiencia se detallan en la sección siguiente (Cap. B.3.2.1).

NaCl 1M

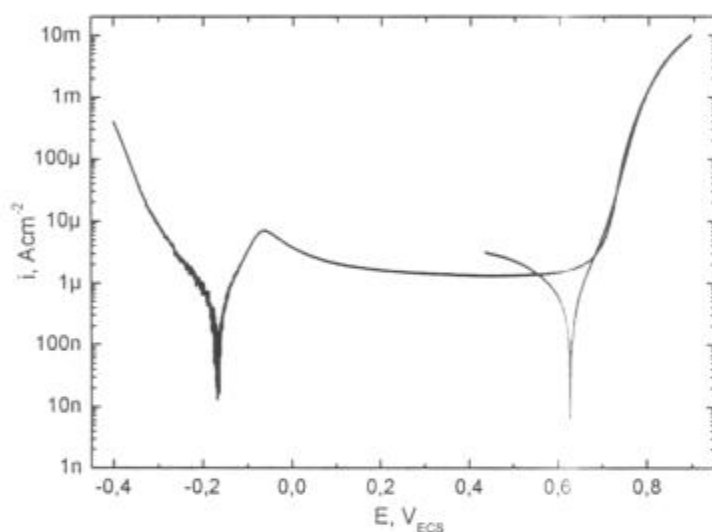
Probetas MA

pH 2



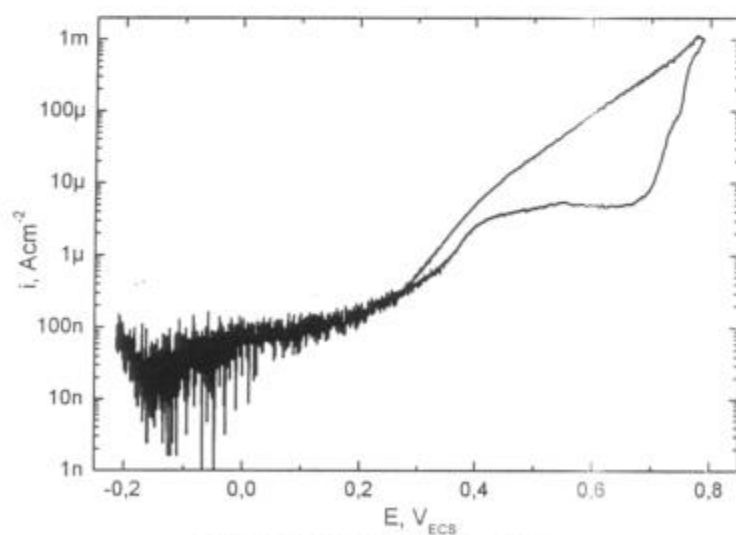


MANaCl90T014 / con burbujeo de N_2 / pH final 2,1

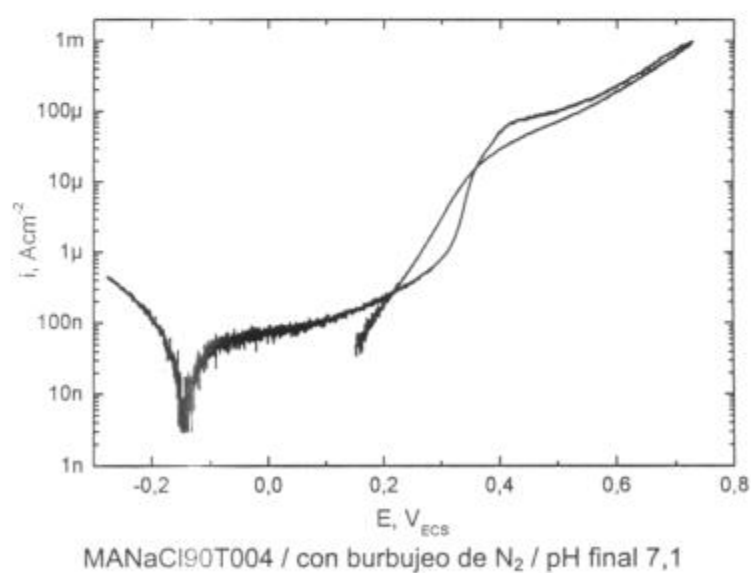
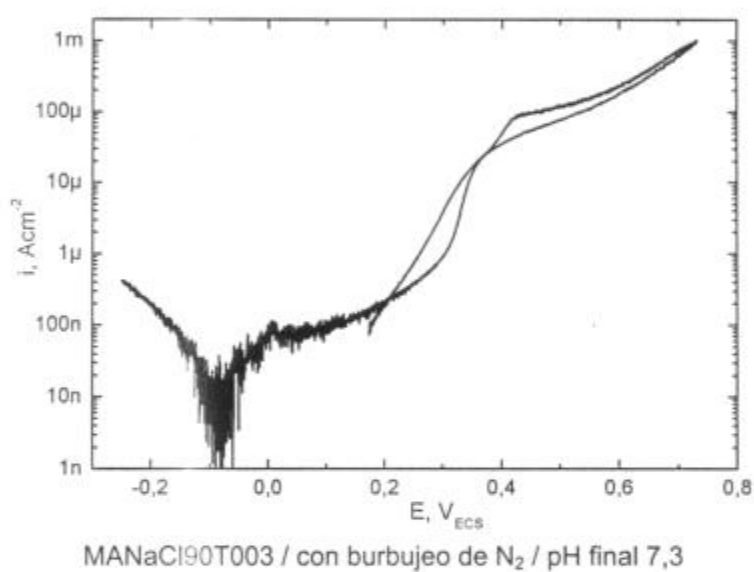
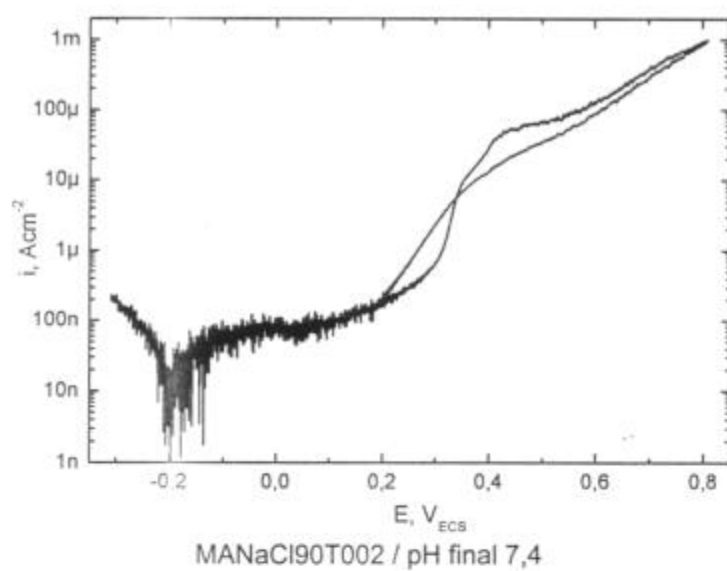


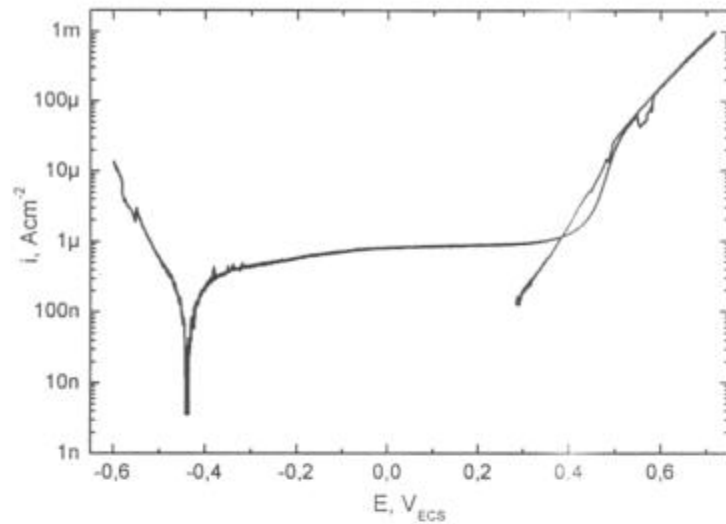
MANaCl90T015 / con burbujeo de N_2 / pH final 2,2

pH 6

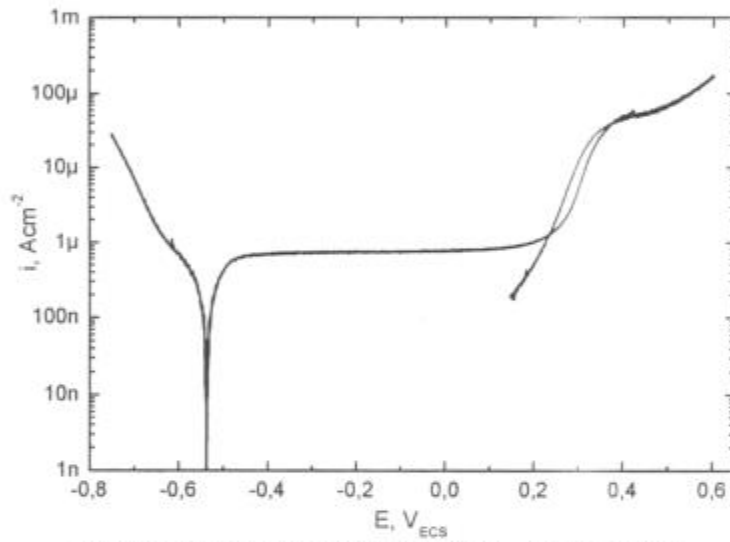


MANaCl90T001 / pH final 6,5

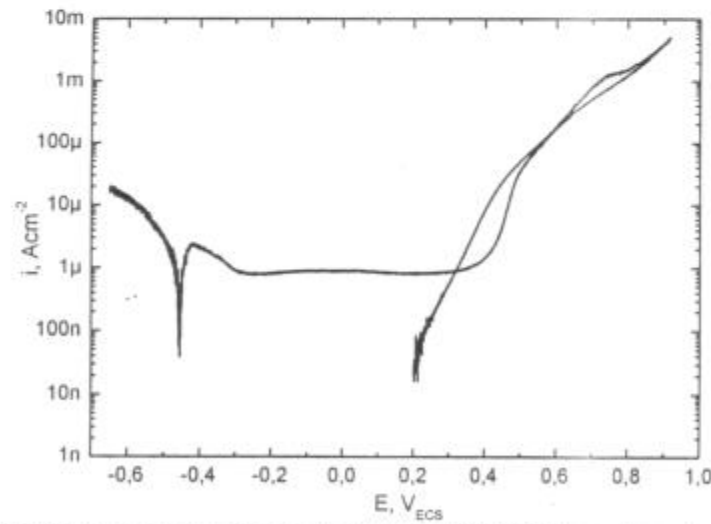




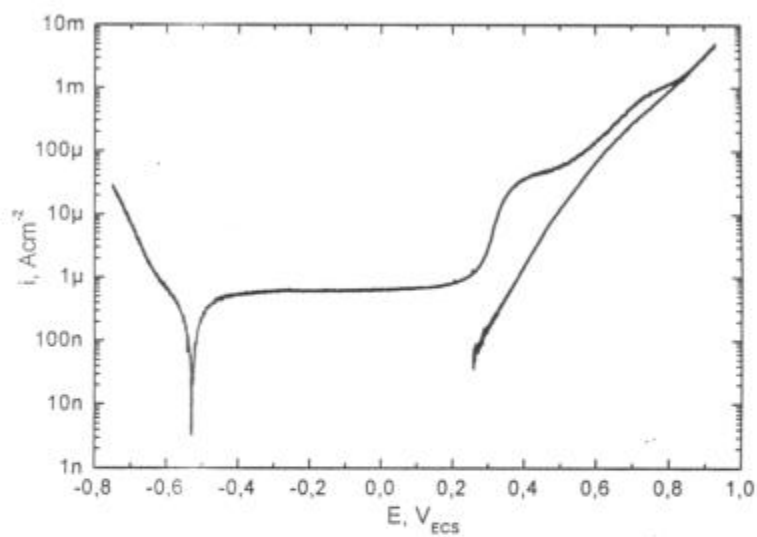
MANaCI90T010 / con burbujeo de N_2 / pH final 5,8



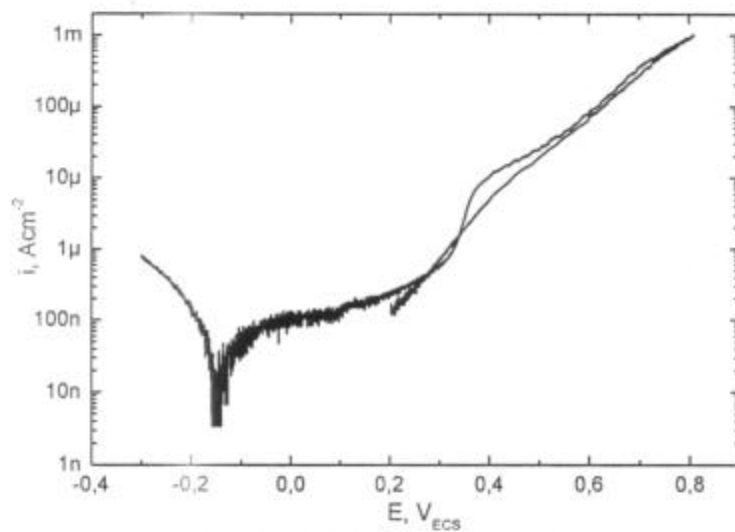
MANaCI90T011 / con burbujeo de N_2 / pH final 7,6



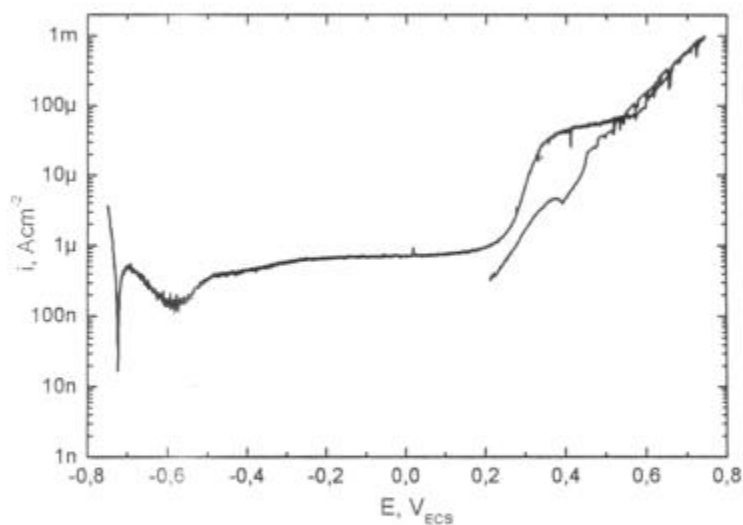
MANaCI90T016 / con burbujeo de N_2 / pH final 6,3 / óxido pulverulento marrón

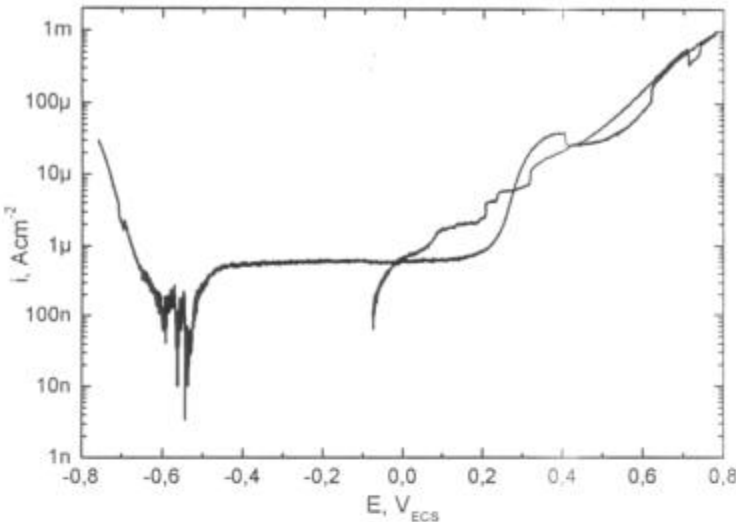
MANaCl90T018 / con burbujeo de N_2 / pH final 6,1 / óxido pulverulento marrón

pH 9

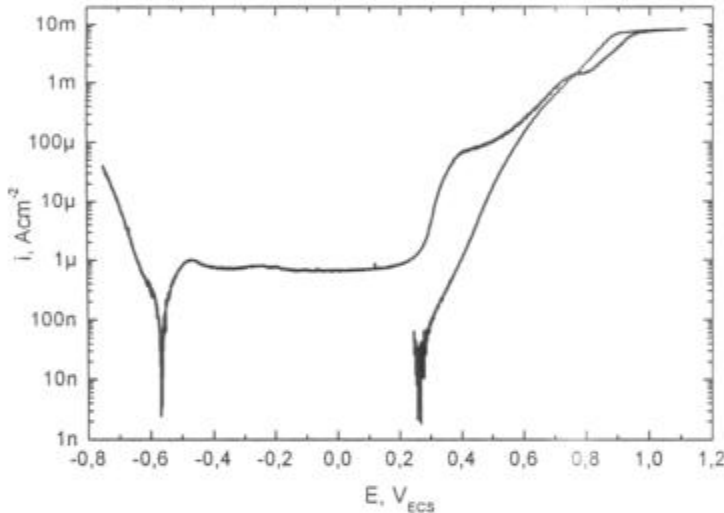


MANaCl90T007 / pH final 6,9

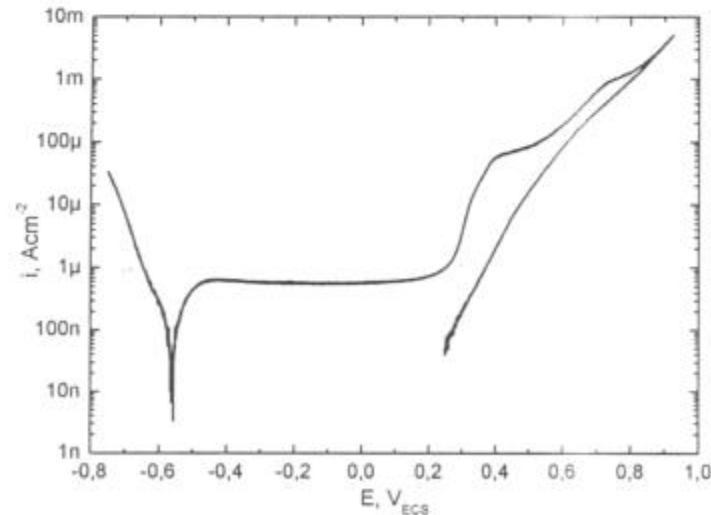
MANaCl90T008 / con burbujeo de N_2 / pH final 6,7



MANaCl90T009 / con burbujeo de N₂ / pH final 7,1 / hay corrosión en rendijas



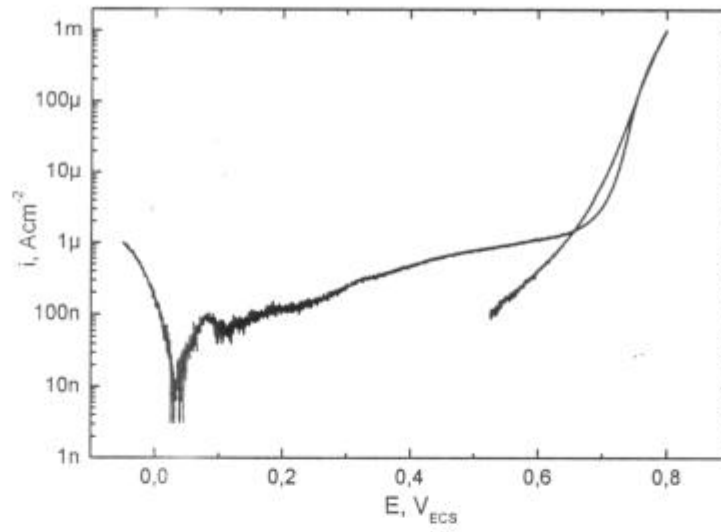
MANaCl90T012 / con burbujeo de N₂ / óxido pulverulento marrón / se saturó la escala de corriente



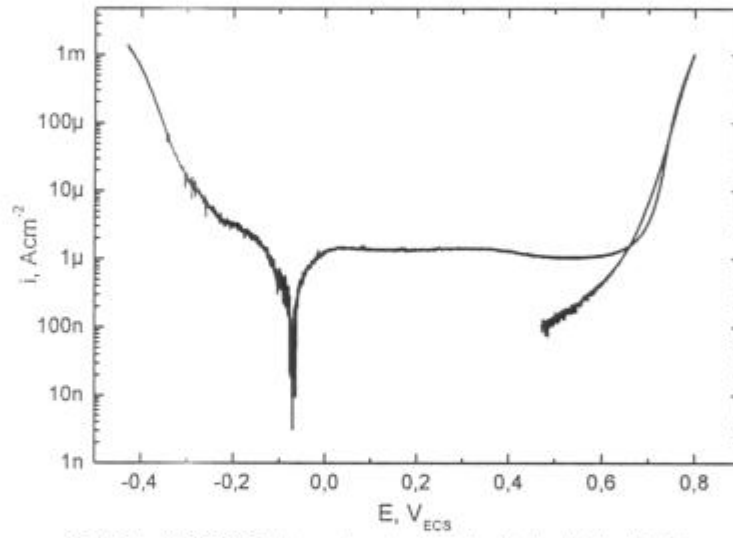
MANaCl90T017 / con burbujeo de N₂ / pH final 6 / óxido pulverulento marrón

Probetas TCP

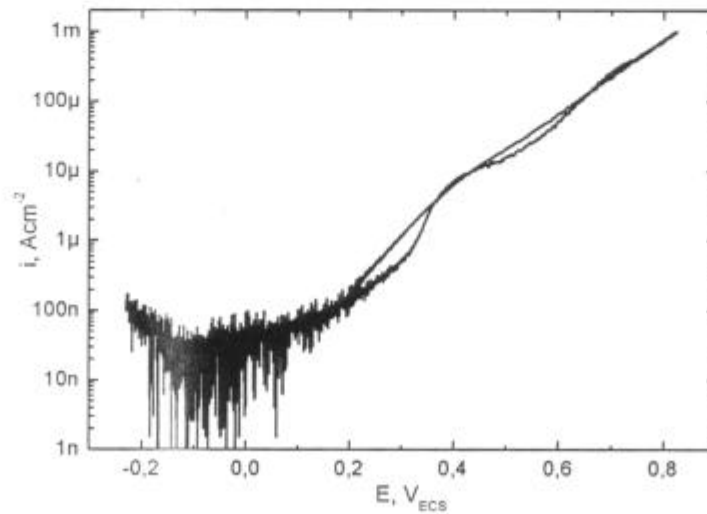
pH 2



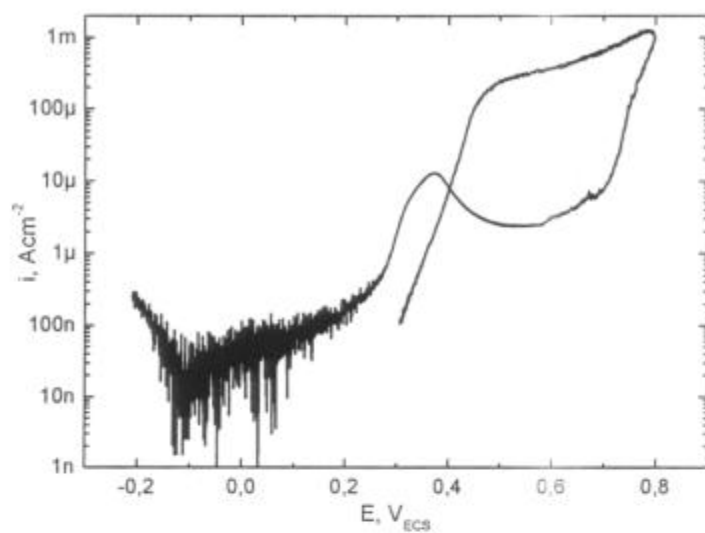
TCPNaCl90T004 / pH final 2,1

TCPNaCl90T005 / con burbujeo de N_2 / pH final 2,2

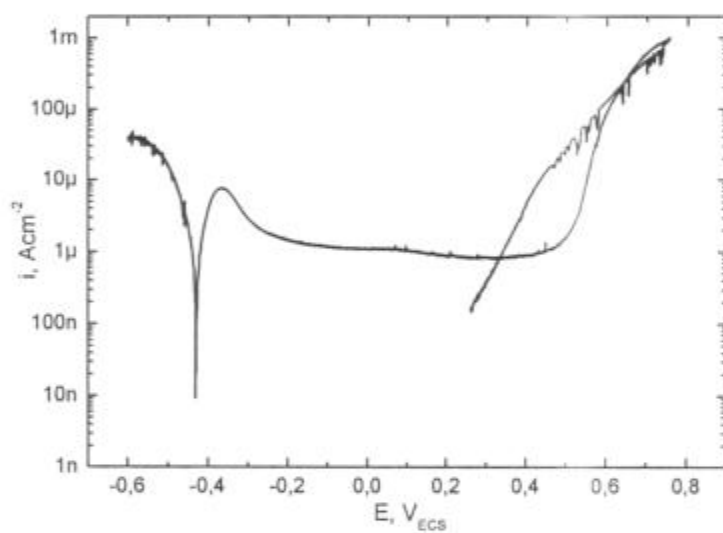
pH 6



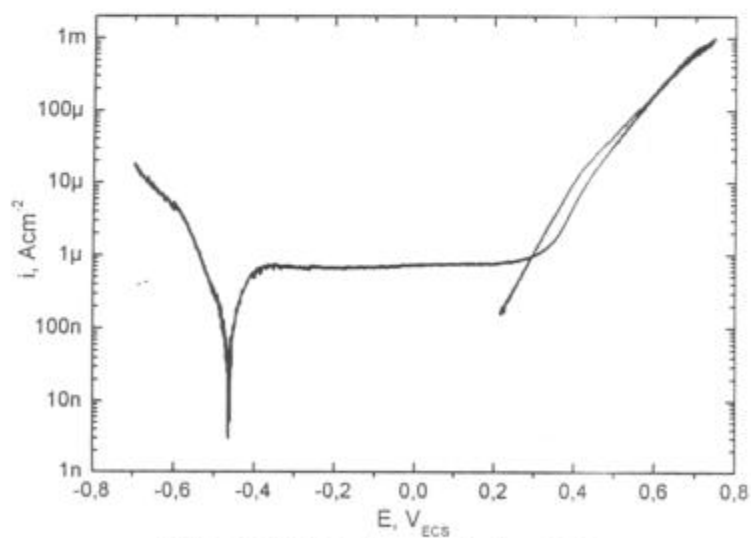
TCPNaCl90T002



TCPNaCl90T003 / con burbujeo de N_2 / pH final 8,2

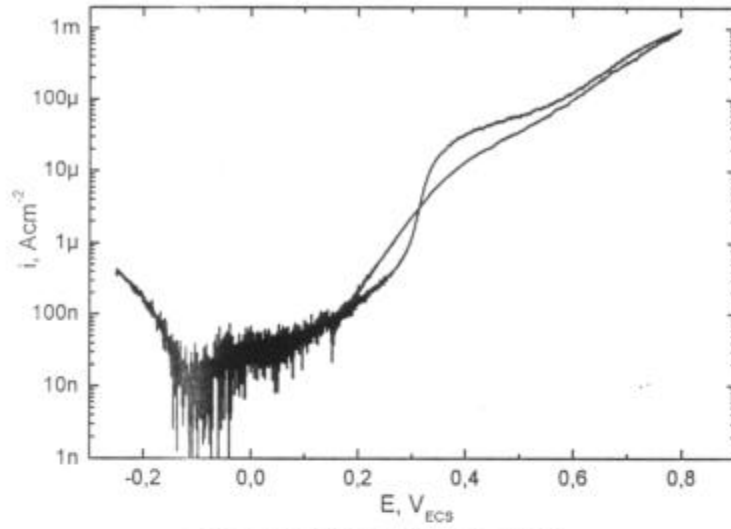


TCPNaCl90T006 / con burbujeo de N_2 / pH final 5,6

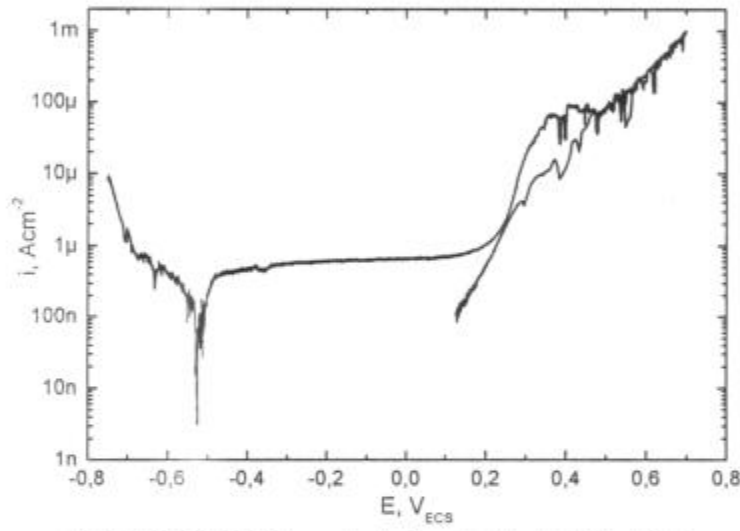
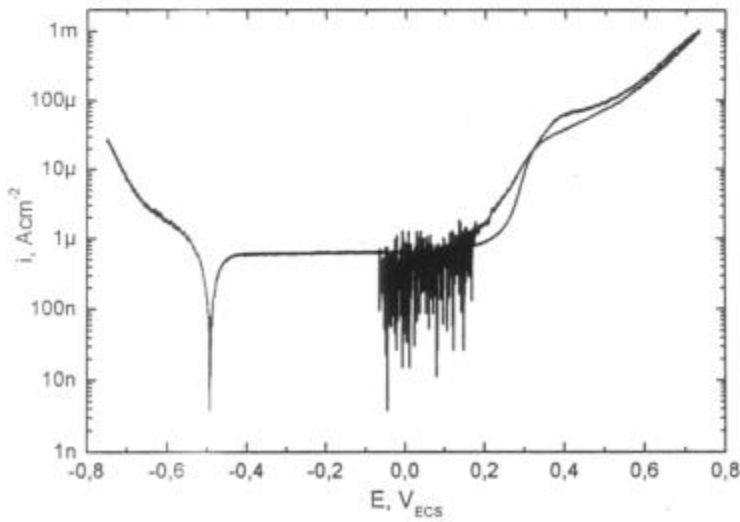


TCPNaCl90T009 / con burbujeo de N_2

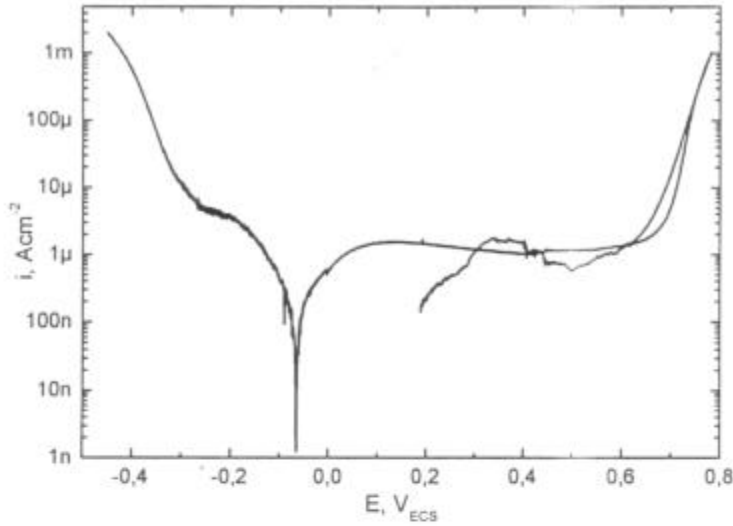
pH 9



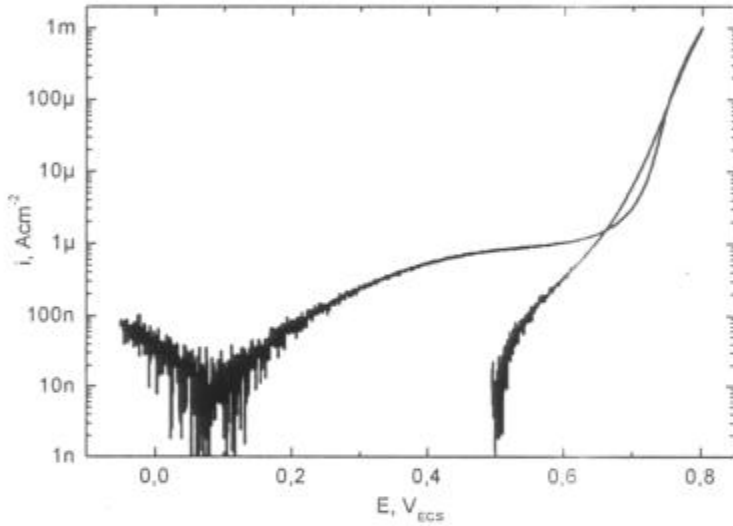
TCPNaCl90T007 / pH final 7,2

TCPNaCl90T008 / con burbujeo de N_2 / pH final 6,7TCPNaCl90T010 / con burbujeo de N_2 / hay corrosión en rendijas

pH 2

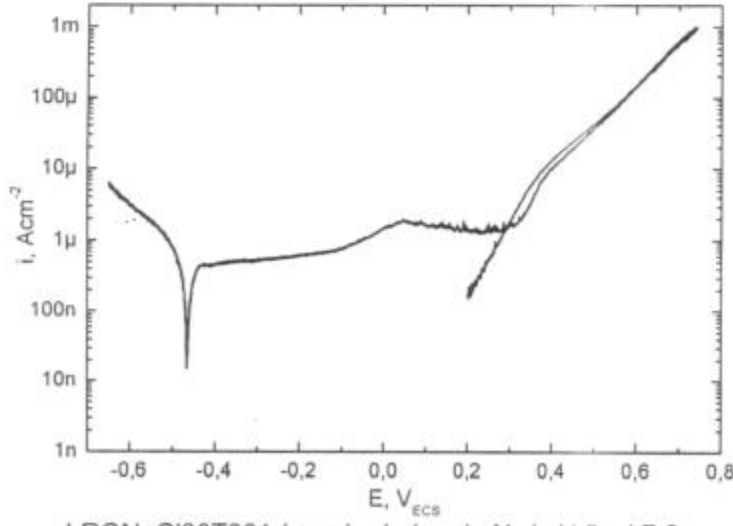


LRONaCl90T006 / con burbujeo de N_2 / pH final 2,2 / hay corrosión en rendijas

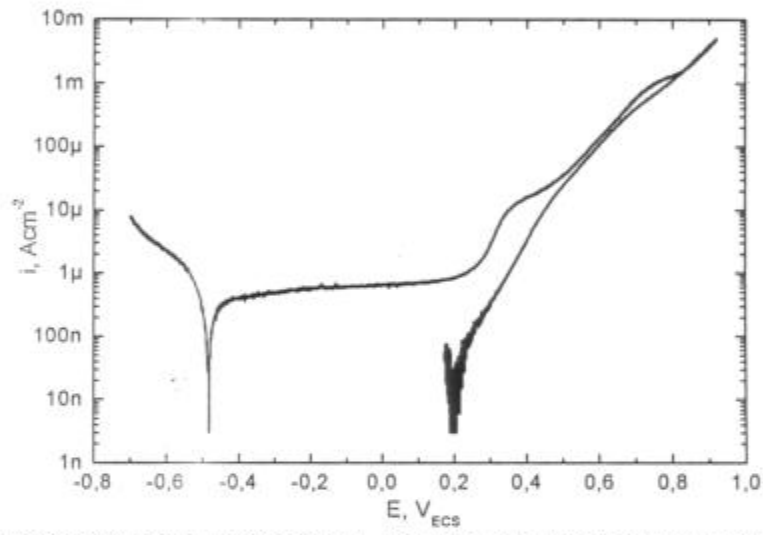
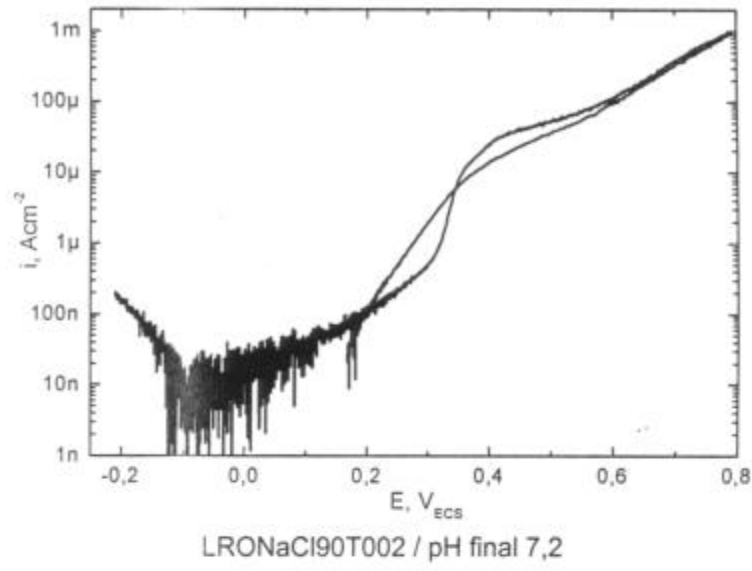


LRONaCl90T007 / pH final 2

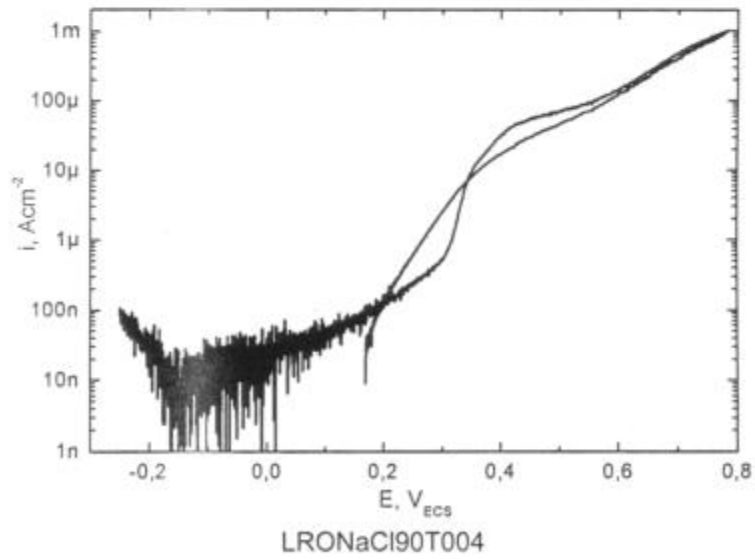
pH 6

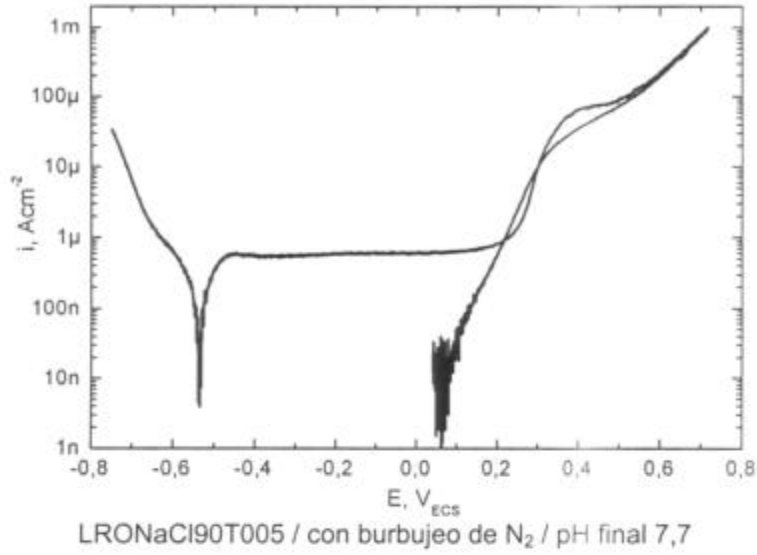


LRONaCl90T001 / con burbujeo de N_2 / pH final 7,6



pH 9

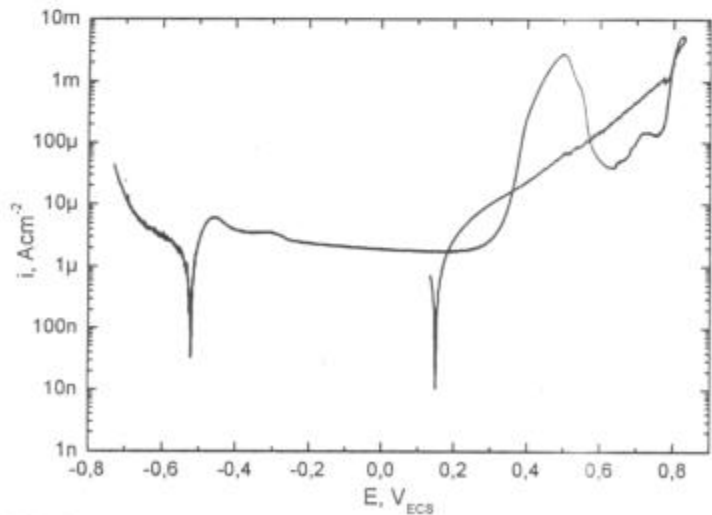
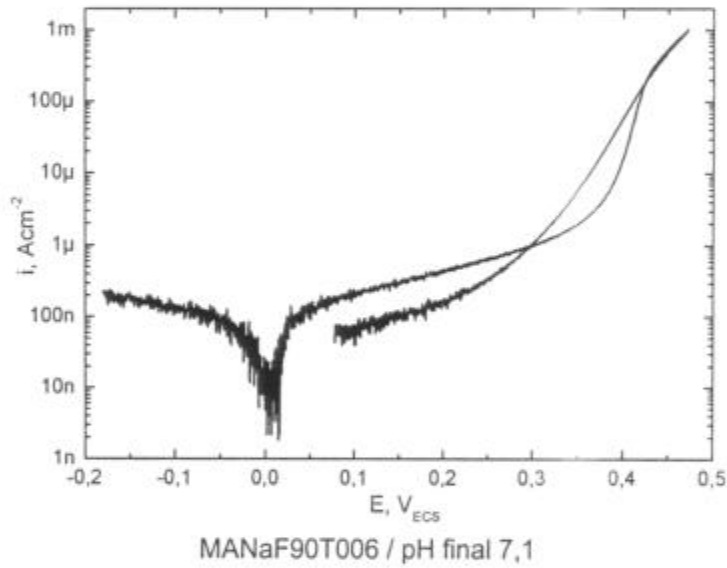




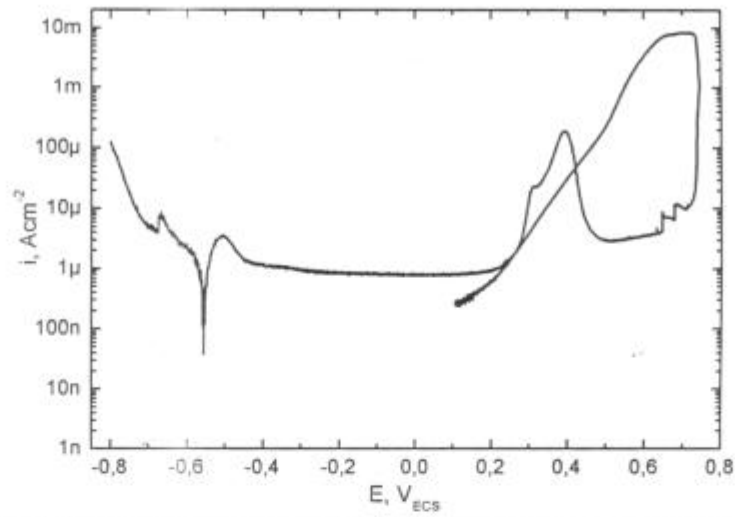
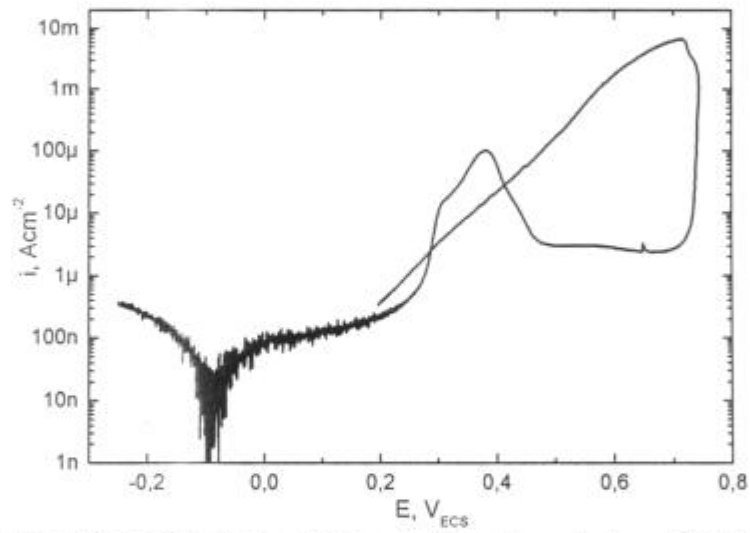
NaF_{SAT}

Probetas MA

pH 6

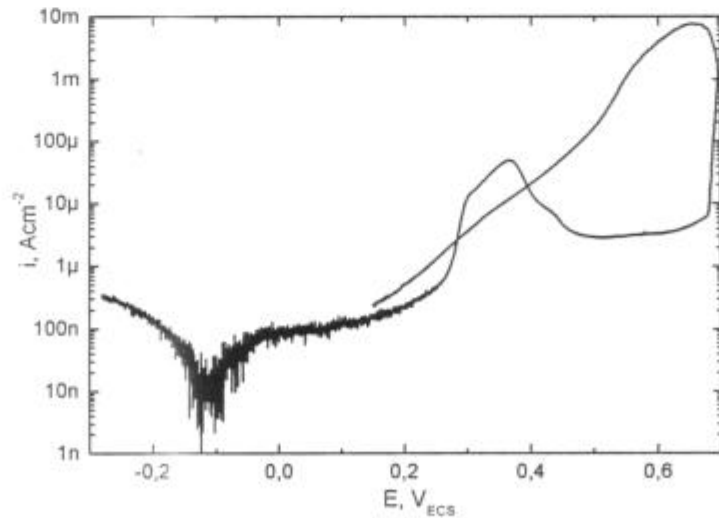


pH 7,3

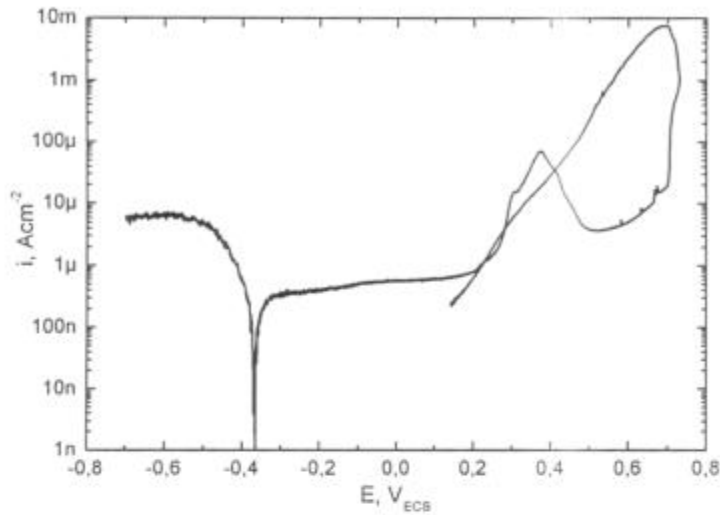
MANaF90T001 / con burbujeo de N_2 / pH final 8 / solución coloreada / precipitado

MANaF90T002 / pH final 8,3 / solución coloreada / precipitado

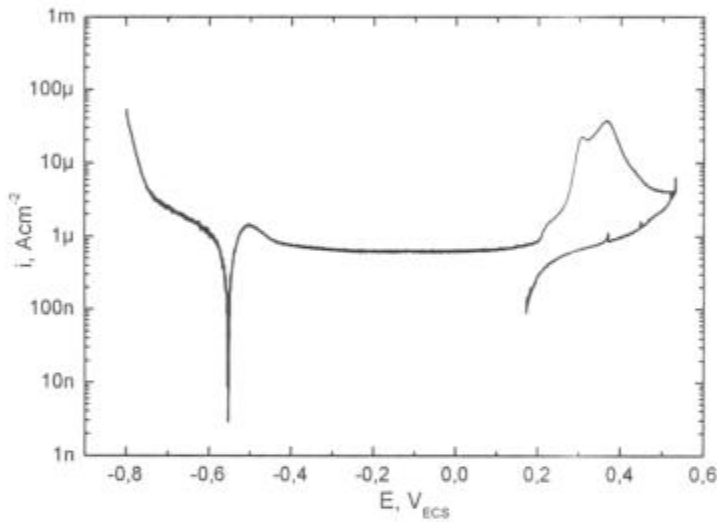
pH 9



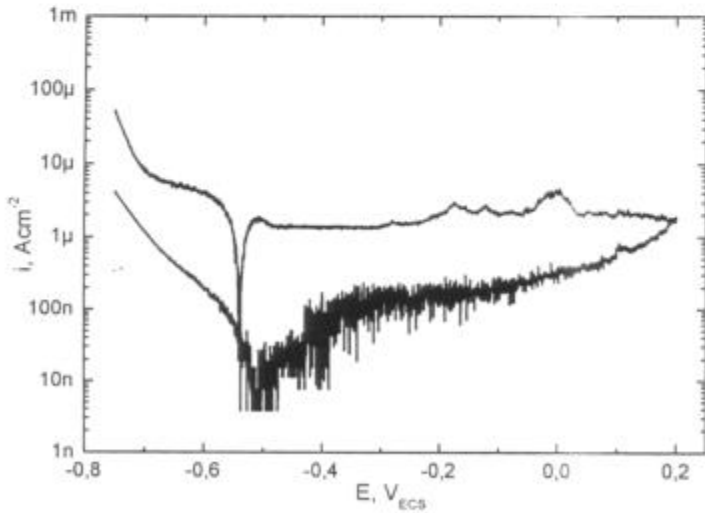
MANaF90T003 / pH final 8,6 / solución coloreada / precipitado



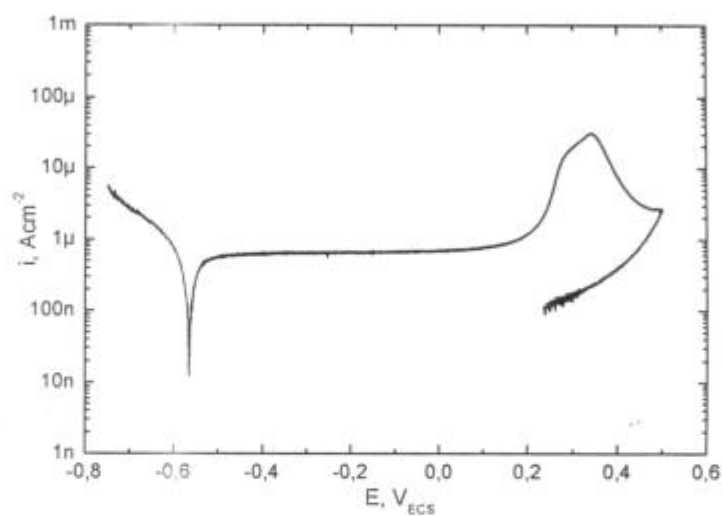
MANaF90T004 / con burbujeo de N_2 / pH final 8,6 / solución coloreada / precipitado



MANaF90T005 / con burbujeo de N_2 / pH final 8,7



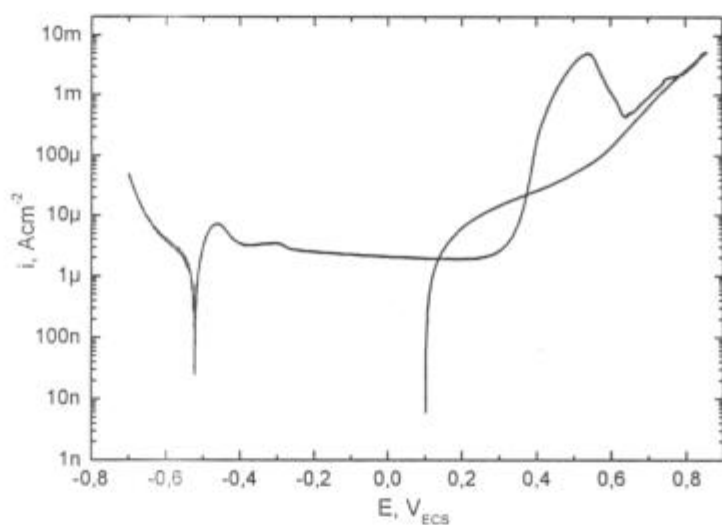
MANaF90T008 / con burbujeo de N_2 / pH final 8,7 / falla en conexión a tierra



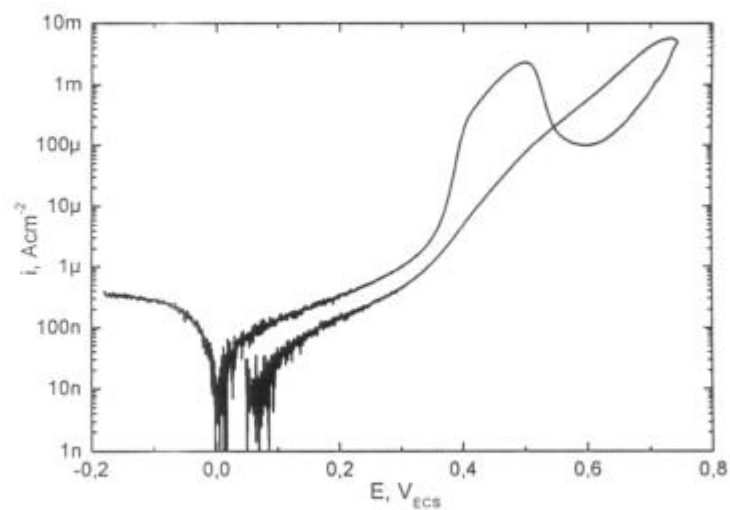
MANaF90T009 / con burbujeo de N_2

Probetas TCP

pH 6

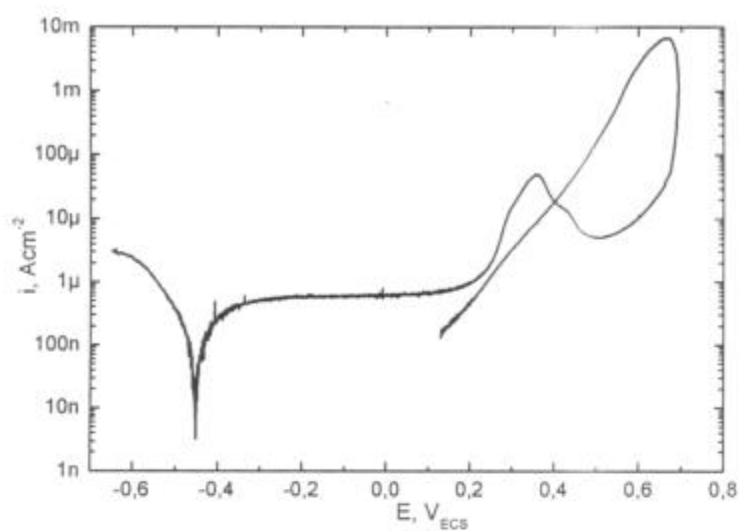


TCPNaF90T003 / con burbujeo de N_2 / pH final 7,3 / solución coloreada / precipitado

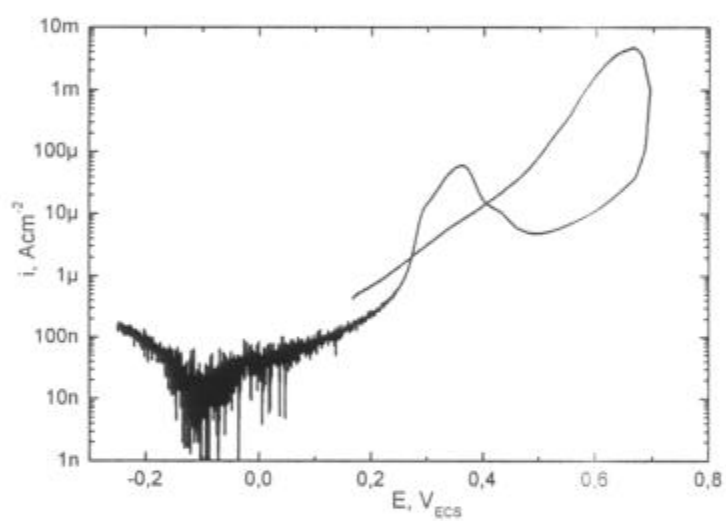


TCPNaF90T004 / pH final 7,3 / solución coloreada / precipitado

pH 9



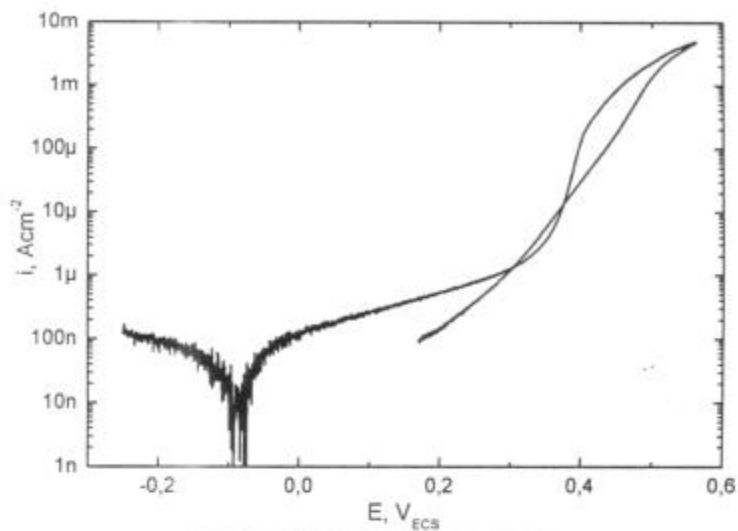
TCPNaF90T001 / con burbujeo de N_2 / pH final 8,5 / solución coloreada / precipitado



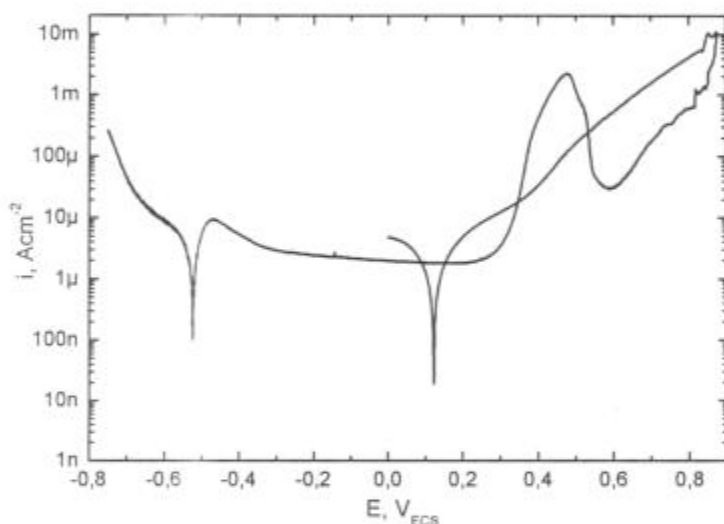
TCPNaF90T002 / pH final 8,6 / solución coloreada / precipitado

Probetas LRO

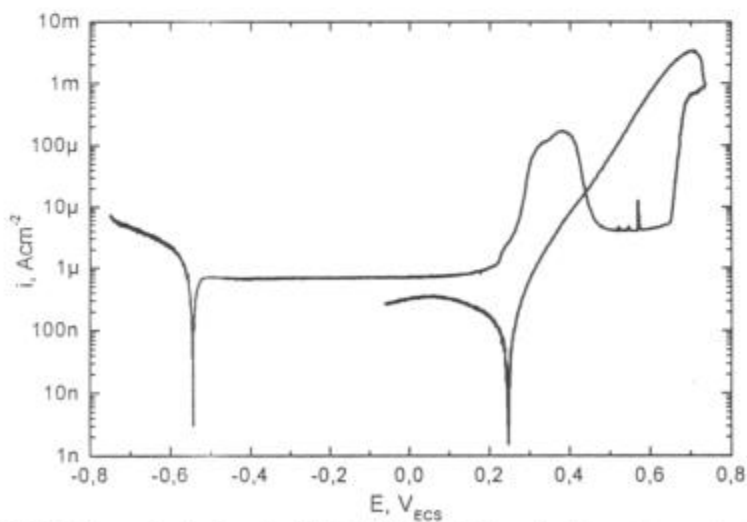
pH 6

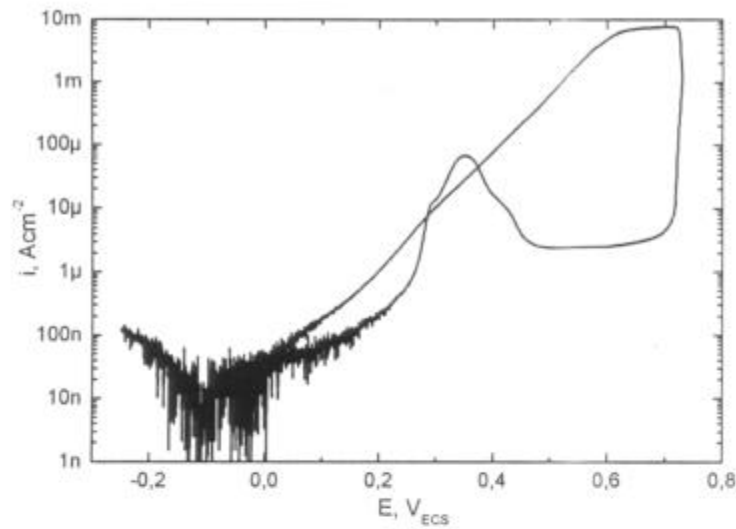


LRONaF90T003 / pH final 7,2

LRONaF90T004 / con burbujeo de N₂ / pH final 8,5 / solución coloreada / precipitado

pH 9

LRONaF90T001 / con burbujeo de N₂ / pH final 8,5 / solución coloreada / precipitado

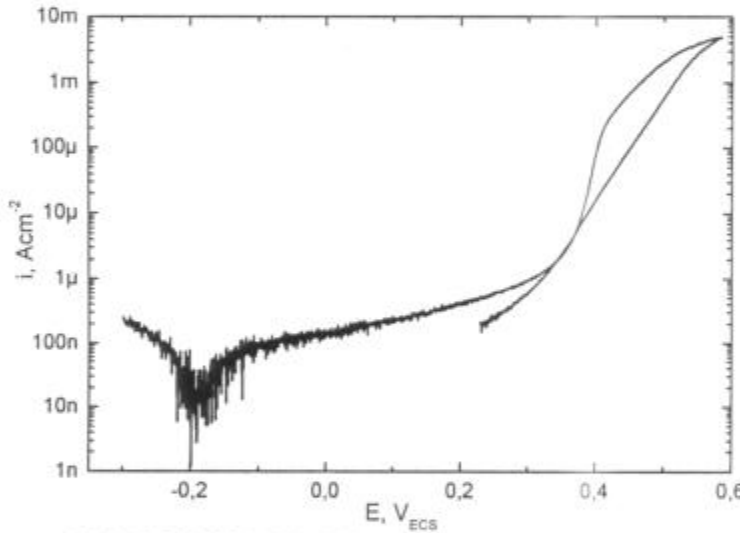


LRONaF90T002 / pH final 8,6 / solución coloreada / precipitado

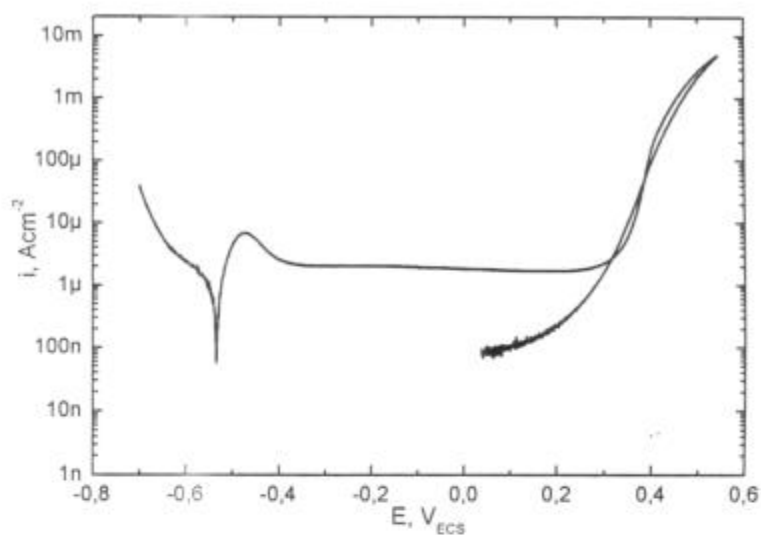
NaCl 0,5M + NaF 0,5M

Probetas MA

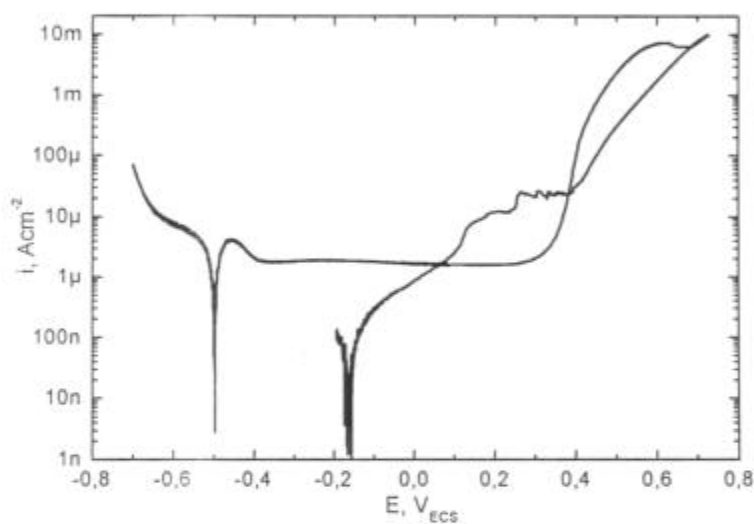
pH 6



MANaFCI90T003 / pH final 7,1 / solución coloreada

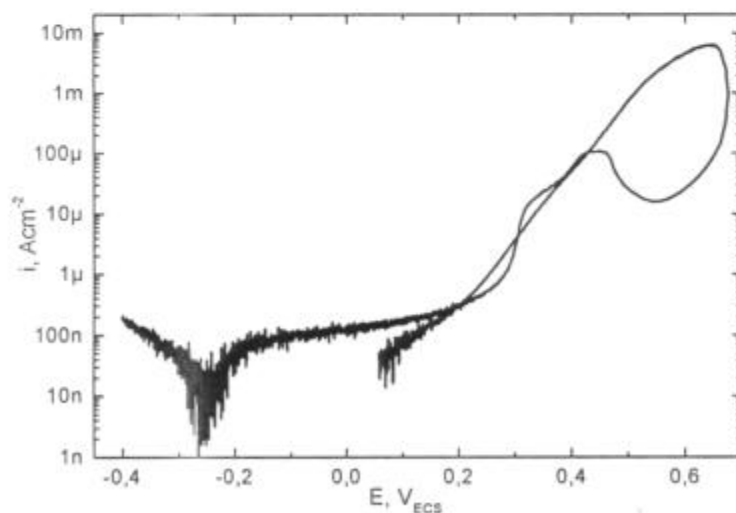


MANaFCI90T004 / con burbujeo de N_2 / pH final 7,2 / solución coloreada

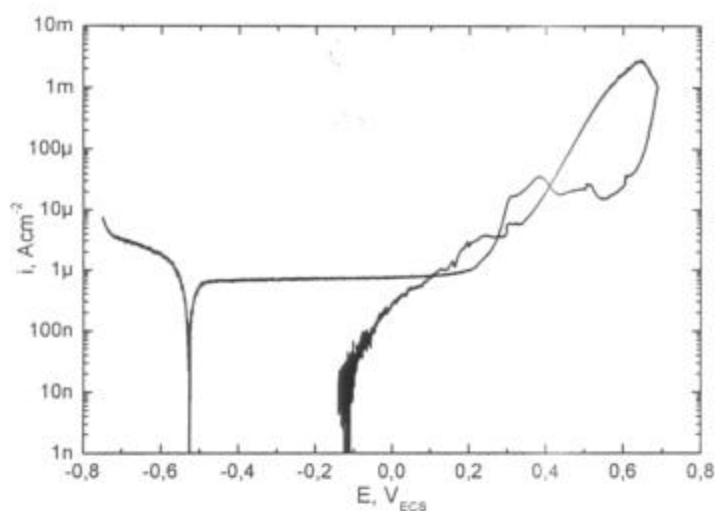


MANaFCI90T005 / con burbujeo de N_2 / pH final 7 / solución coloreada / precipitado / hay corrosión en rendijas

pH 9



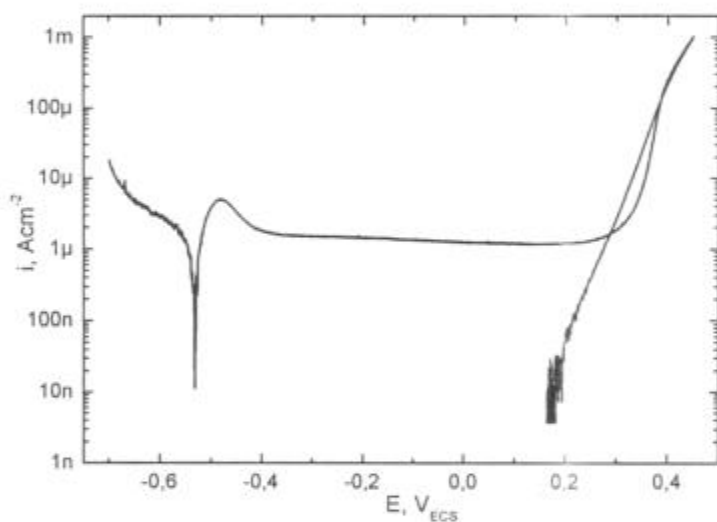
MANaFCI90T001 / con burbujeo de N_2 / pH final 8,3 / solución coloreada / precipitado



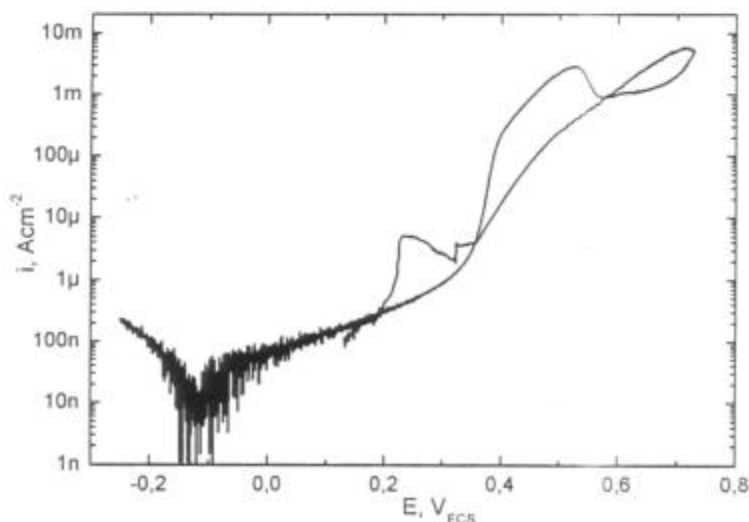
MANaFCI90T002 / con burbujeo de N_2 / pH final 8,5 / solución coloreada / precipitado / hay corrosión localizada

Probetas TCP

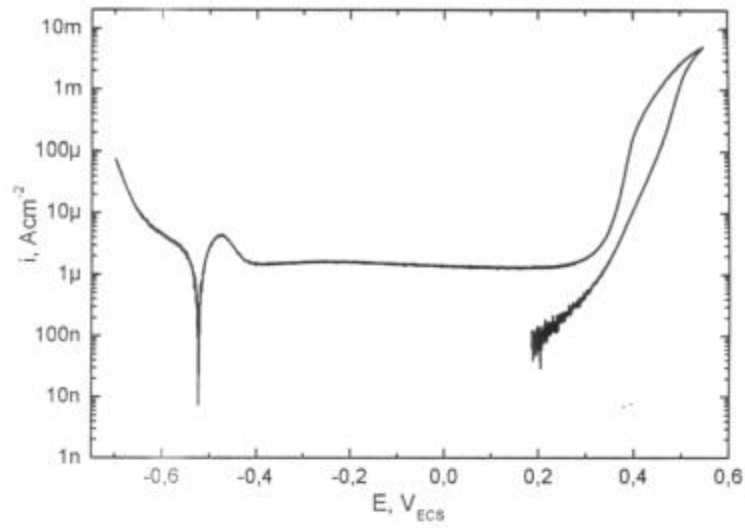
pH 6



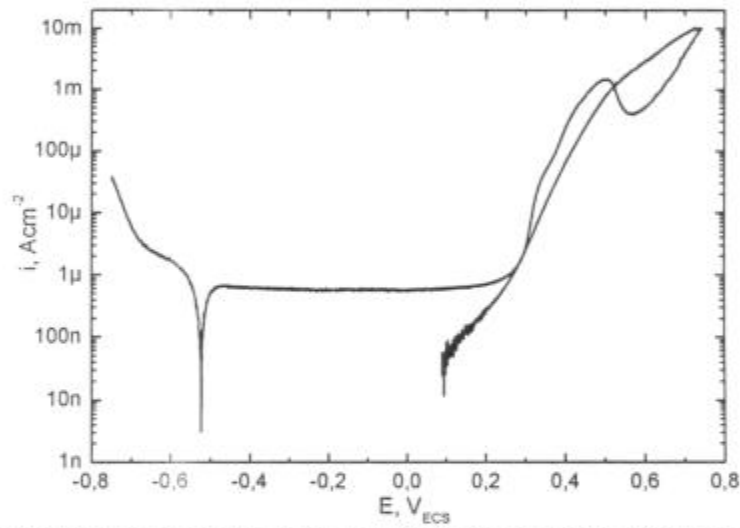
TCPNaFCI90T003 / con burbujeo de N_2 / pH final 7,2



TCPNaFCI90T004 / pH final 7,3 / solución coloreada / precipitado / hay corrosión localizada

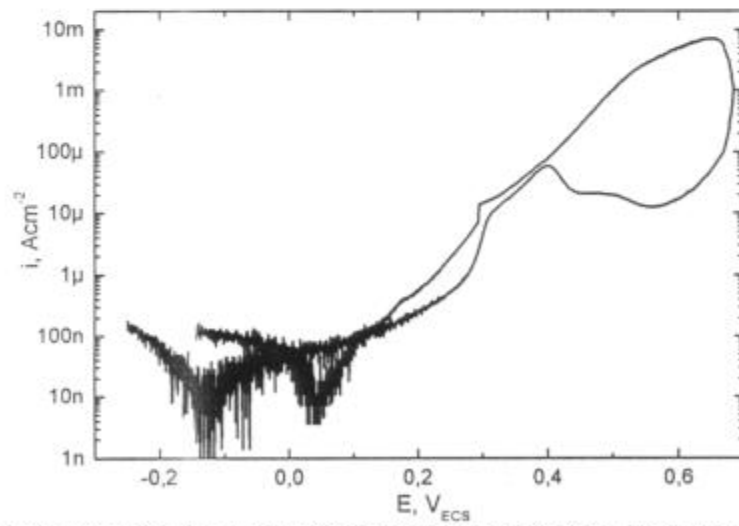


TCPNaFCI90T005 / con burbujeo de N_2 / pH final 7,2 / solución coloreada / precipitado

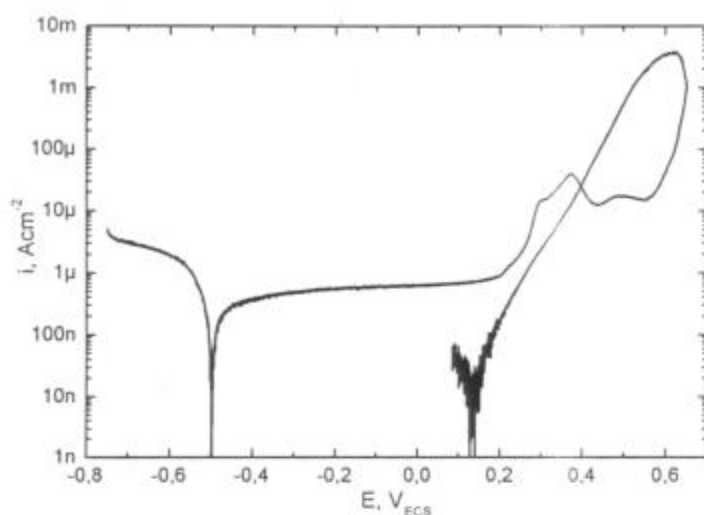


TCPNaFCI90T006 / con burbujeo de N_2 / pH final 6,1 / solución coloreada / precipitado

pH 9



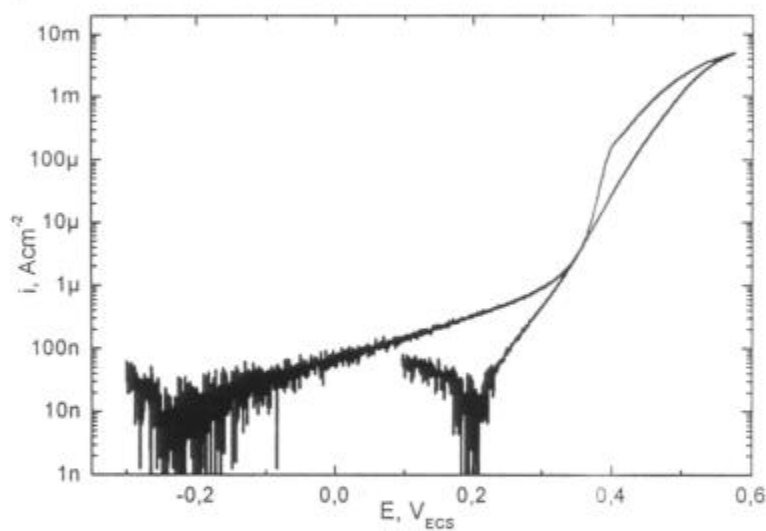
TCPNaFCI90T001 / pH final 8,4 / solución coloreada / precipitado / hay corrosión localizada



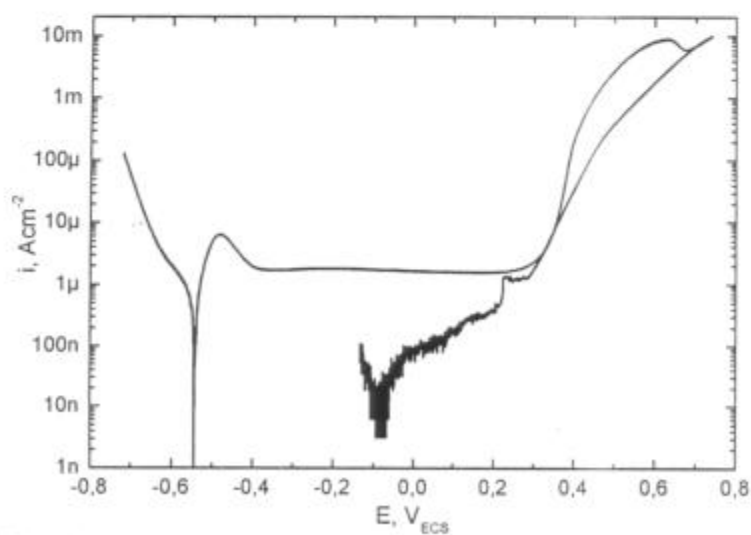
TCPNaFCI90T002 / con burbujeo de N_2 / pH final 8,6 / solución coloreada / precipitado

Probetas LRO

pH 6

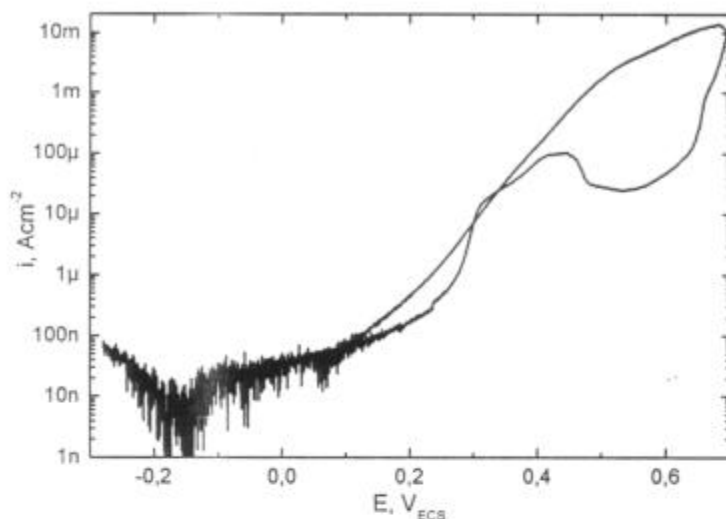


LRONaFCI90T003 / pH final 7,1 / solución coloreada

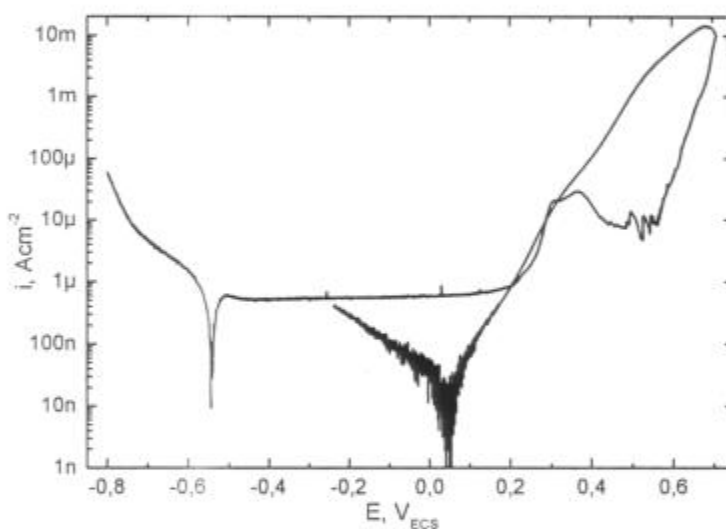


LRONaFCI90T004 / con burbujeo de N_2 / solución coloreada / precipitado / hay corrosión en rendijas

pH 9



LRONaFCI90T001 / pH final 7,6 / solución coloreada / precipitado

LRONaFCI90T002 / con burbujeo de N₂ / pH final 8,3 / solución coloreada / precipitado

B.3.2.1 Parámetros relevantes de las curvas de polarización anódica

NaCl 1M

Experiencia	pH	E_{20}, V_{ECS}	E_{R1}, V_{ECS}	E_{CORR}, V_{ECS}	$\Delta E_{SUSC}, V$	$\Delta E_{SEG}, V$
MANaCI90T005	2	0,713	0,606	0,230	0,107	0,376
MANaCI90T006	2	0,730	0,625	0,230	0,104	0,395
MANaCI90T014	2	0,725	0,648	0,230	0,077	0,418
MANaCI90T015	2	0,724	0,655	0,230	0,069	0,425
MANaCI90T001	6	0,715	0,327	-0,065	0,388	0,392
MANaCI90T002	6	0,386	0,267	-0,065	0,119	0,332
MANaCI90T003	6	0,362	0,260	-0,065	0,102	0,325
MANaCI90T004	6	0,366	0,265	-0,065	0,101	0,330
MANaCI90T010	6	0,500	0,378	-0,065	0,122	0,443
MANaCI90T011	6	se invirtió el barrido a 0,6 V _{ECS}				
MANaCI90T016	6	0,480	0,321	-0,065	0,159	0,386
MANaCI90T018	6	0,351	0,382	-0,065	-0,031	0,447
MANaCI90T007	9	0,469	0,318	-0,137	0,151	0,455

MANAFCI90T009(*)	9	0,316	0,062	-0,137	0,254	0,199
MANaCI90T012	9	0,335	0,396	-0,137	-0,061	0,533
MANaCI90T017	9	0,345	0,369	-0,137	-0,024	0,506
TCPNaCI90T004	2	0,732	0,64	0,104	0,092	0,536
TCPNaCI90T005	2	0,731	0,642	0,104	0,089	0,538
TCPNaCI90T001	6	se perdió el archivo / hay corrosión localizada				
TCPNaCI90T002	6	0,529	0,291	-0,059	0,238	0,350
TCPNaCI90T003	6	0,725	0,357	-0,059	0,368	0,416
TCPNaCI90T006	6	0,563	0,339	-0,059	0,224	0,398
TCPNaCI90T009	6	0,466	0,296	-0,059	0,170	0,355
TCPNaCI90T007	9	0,363	0,265	-0,090	0,098	0,355
TCPNaCI90T008	9	0,284	0,225	-0,090	0,059	0,315
TCPNaCI90T010(*)	9	0,324	0,118	-0,090	0,206	0,208
LRONaCI90T006(*)	2	0,720	0,296	0,146	0,424	0,150
LRONaCI90T007	2	0,734	0,645	0,146	0,089	0,499
LRONaCI90T001	6	0,452	0,274	-0,063	0,178	0,337
LRONaCI90T002	6	0,389	0,275	-0,063	0,114	0,338
LRONaCI90T003	6	0,433	0,349	-0,063	0,084	0,412
LRONaCI90T004	9	0,379	0,267	-0,099	0,112	0,366
LRONaCI90T005	9	0,320	0,220	-0,099	0,100	0,319

(*) Se registró corrosión localizada

Los potenciales de corrosión (E_{CORR}) corresponden a las 24 horas de inmersión

NaF_{SAT}

Experiencia	pH	E_{20}, V_{ECS}	E_{R1}, V_{ECS}	E_{CORR}, V_{ECS}	$\Delta E_{SUSC}, V$	$\Delta E_{SEG}, V$
MANaF90T006	6	0,402	0,296	-0,024	0,106	0,320
MANaF90T007	6	0,363	0,168	-0,024	0,195	0,192
MANaF90T001	7,3	0,305	0,232	-0,112	0,073	0,344
MANaF90T002	7,3	0,321	0,246	-0,112	0,075	0,358
MANaF90T003	9	0,319	0,238	-0,134	0,081	0,372
MANaF90T004	9	0,325	0,221	-0,134	0,104	0,355
MANaF90T005	9	se invirtió el barrido luego del pico				
MANaF90T008	9	se invirtió el barrido antes del pico				
MANaF90T009	9	se invirtió el barrido a 0,5 V_{ECS}				
TCPNaF90T003	6	0,374	0,122	-0,014	0,252	0,136
TCPNaF90T004	6	0,380	0,344	-0,014	0,036	0,358
TCPNaF90T001	9	0,309	0,239	-0,091	0,070	0,330
TCPNaF90T002	9	0,311	0,227	-0,091	0,084	0,318
LRONaF90T003	6	0,380	0,292	-0,094	0,088	0,386
LRONaF90T004	6	0,349	0,139	-0,094	0,210	0,233
LRONaF90T001	9	0,290	0,313	-0,084	-0,023	0,397
LRONaF90T002	9	0,311	0,198	-0,084	0,113	0,282

Los potenciales de corrosión (E_{CORR}) corresponden a las 24 horas de inmersión

NaCl 0,5M + NaF 0,5M

Experiencia	pH	E_{20}, V_{ECS}	E_{R1}, V_{ECS}	E_{CORR}, V_{ECS}	$\Delta E_{SUSC}, V$	$\Delta E_{SEG}, V$
MANaFCI90T003	6	0,388	0,320	-0,184	0,068	0,504
MANaFCI90T004	6	0,375	0,282	-0,184	0,093	0,466
MANaFCI90T005(*)	6	0,381	0,014	-0,184	0,367	0,198
MANaFCI90T001	9	0,340	0,253	-0,251	0,087	0,504
MANaFCI90T002(*)	9	0,336	0,123	-0,251	0,213	0,374
TCPNaFCI90T003	6	0,364	0,274	-0,100	0,090	0,374

TCPNaFCI90T004(*)	6	0,397	0,219	-0,100	0,178	0,319
TCPNaFCI90T005	6	0,372	0,330	-0,100	0,042	0,430
TCPNaFCI90T006	6	0,328	0,268	-0,100	0,060	0,368
TCPNaFCI90T001(*)	9	0,347	0,227	-0,102	0,120	0,329
TCPNaFCI90T002	9	0,331	0,264	-0,102	0,067	0,366
LRONaFCI90T003	6	0,377	0,321	-0,149	0,056	0,470
LRONaFCI90T004(*)	6	0,368	0,222	-0,149	0,146	0,371
LRONaFCI90T001	9	0,326	0,234	-0,127	0,092	0,361
LRONaFCI90T002	9	0,305	0,209	-0,127	0,096	0,336

(*) Se registró corrosión localizada

Los potenciales de corrosión (E_{CORR}) corresponden a las 24 horas de inmersión

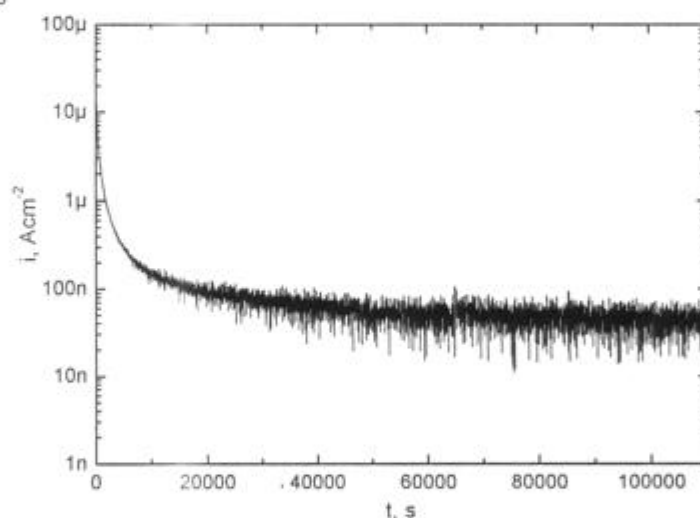
B.4 Amperometría

Para cada medición se indican el nombre del archivo con el que se identifica el ensayo y detalles experimentales relevantes.

Probetas MA en NaCl 1M, pH 6 – 90°C – burbujeo de N_2

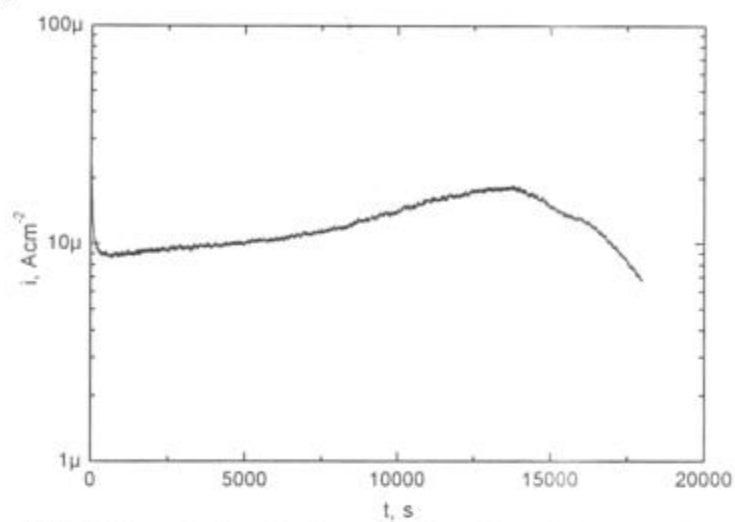
Tratamiento catódico previo de 120 segundos a $E = -0,800 V_{ECS}$

$E = 0,100 V_{ECS}$



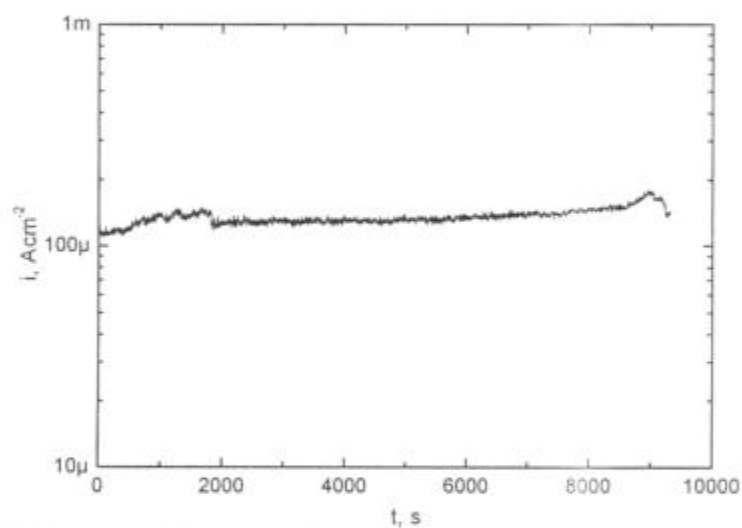
MANaClpas: Se observa la superficie de color metálico

$E = 0,400 \text{ V}_{\text{ECS}}$



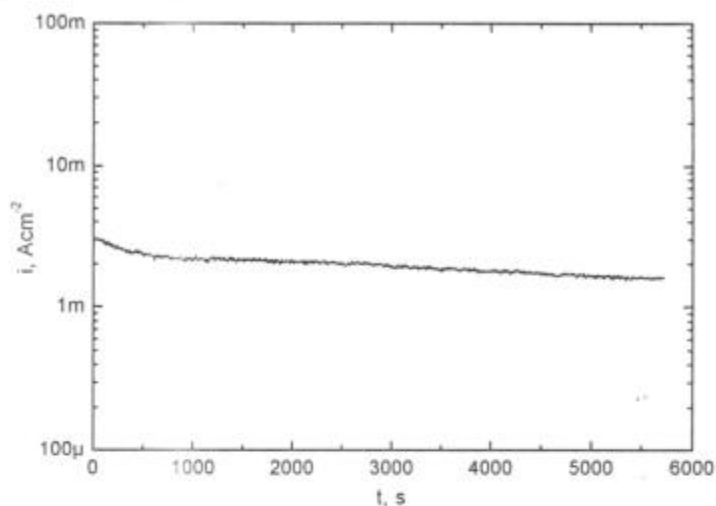
MANaCltrans1: Se detecta un óxido coloreado transpaso

$E = 0,600 \text{ V}_{\text{ECS}}$



MANaCltrans12: Hay corrosión en rendijas – Se detecta un óxido coloreado transpaso de diferentes tonalidades – Solución color amarillo

$$E = 0,800 \text{ V}_{\text{ECS}}$$



MANaCltrans2: Se detecta un óxido pulverulento no adherente color marrón que forma un precipitado. Debajo del mismo se observa la superficie color metálico – Solución color amarillo

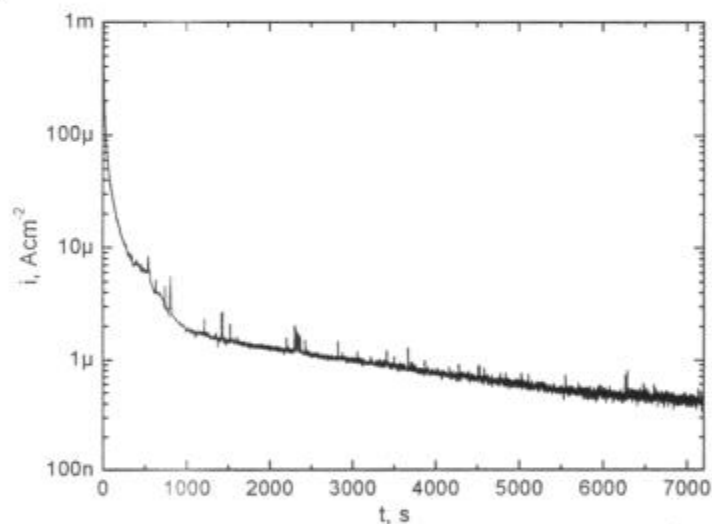
Probetas MA utilizadas en XPS – 90°C – burbujeo de N₂

Tratamiento catódico previo de 300 segundos a $E = -1,000 \text{ V}_{\text{ECS}}$

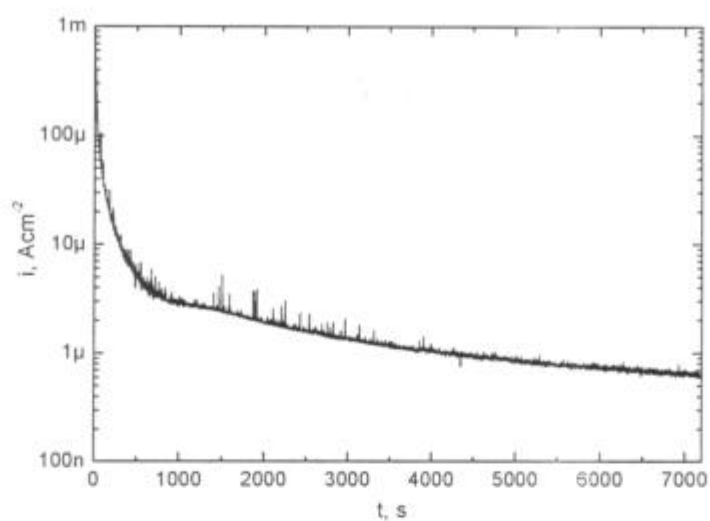
Duración de la experiencia: 7200 segundos al potencial indicado

Solución NaCl 1M – pH 9

$$E = 0,000 \text{ V}_{\text{ECS}}$$

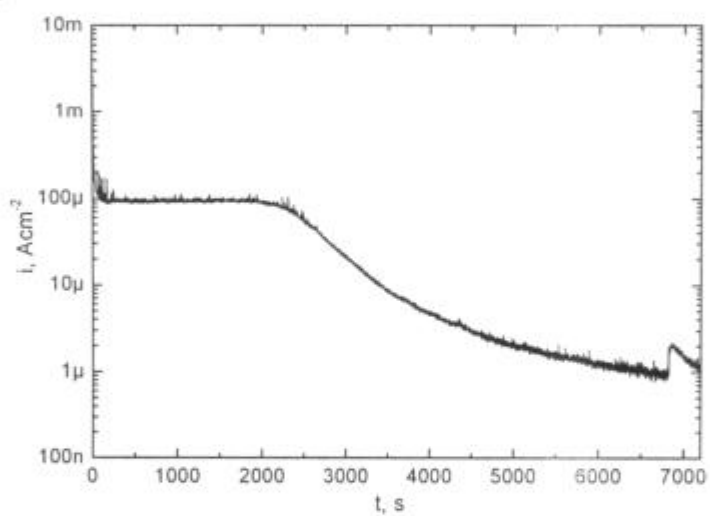


MANaClpH9pas1: carga circulada $Q = 30,22 \text{ mC/cm}^2$

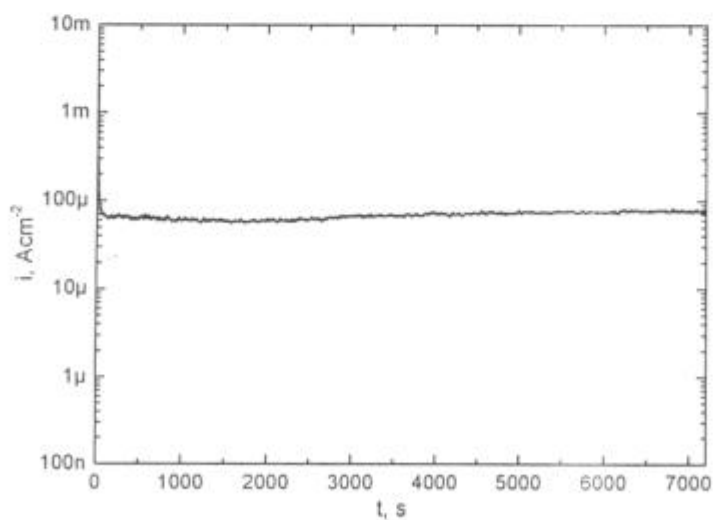


MANaClpH9pas2 (Muestra 1): carga circulada $Q = 35,47 \text{ mC/cm}^2$

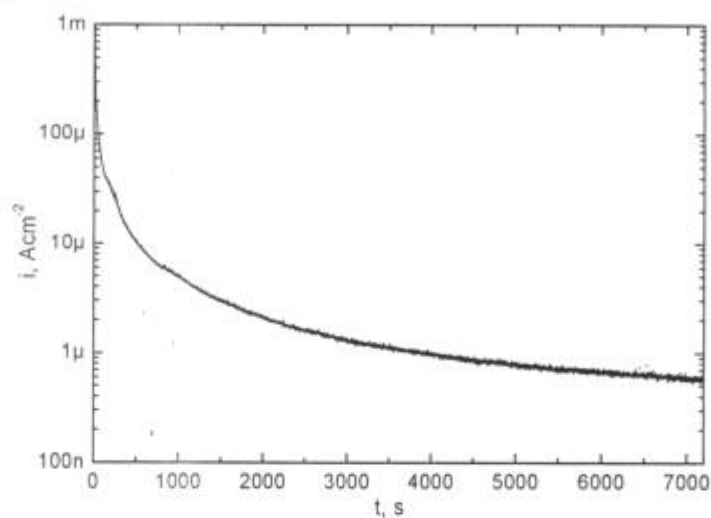
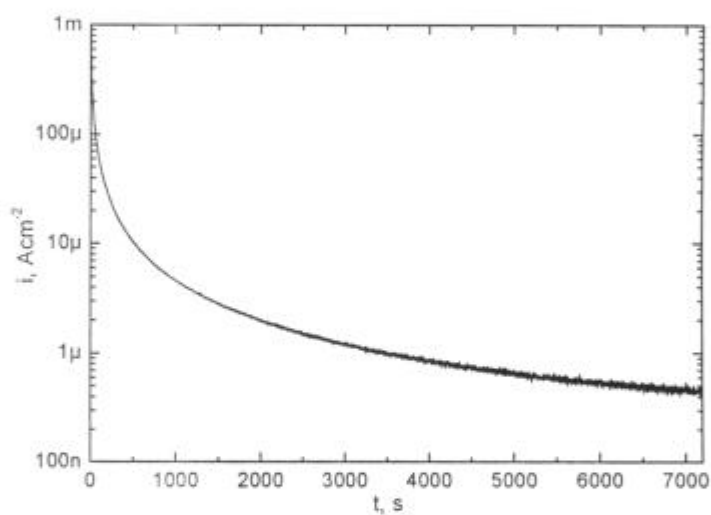
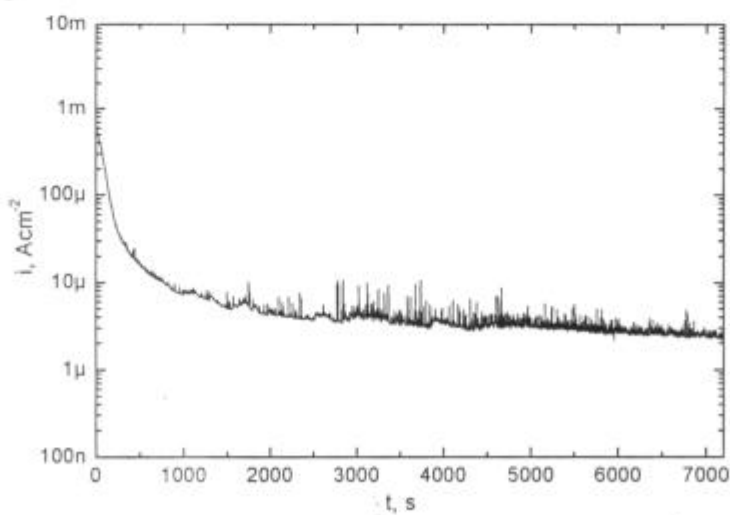
$E = 0,370 \text{ V}_{\text{ECS}}$

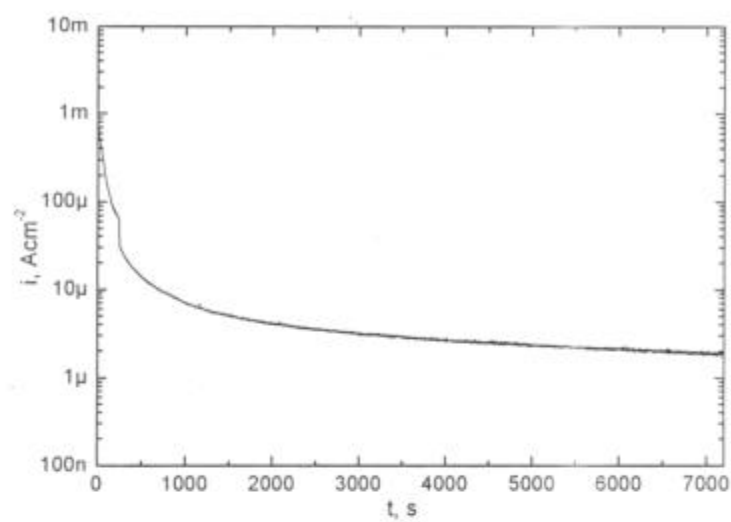


MANaClpH9tr1: carga circulada $Q = 278,23 \text{ mC/cm}^2$



MANaClpH9tr2 (Muestra 2): carga circulada $Q = 506,68 \text{ mC/cm}^2$

Solución NaF_{SAT} – pH 9 $E = 0,000 \text{ V}_{\text{ECS}}$ MANaFpH9pas1: carga circulada $Q = 44,75 \text{ mC/cm}^2$ MANaFpH9pas2 (Muestra 3): carga circulada $Q = 47,00 \text{ mC/cm}^2$ $E = 0,370 \text{ V}_{\text{ECS}}$ MANaFpH9tr1: carga circulada $Q = 102,08 \text{ mC/cm}^2$



MANaFpH9tr2 (Muestra 4): carga circulada $Q = 94,03 \text{ mC/cm}^2$

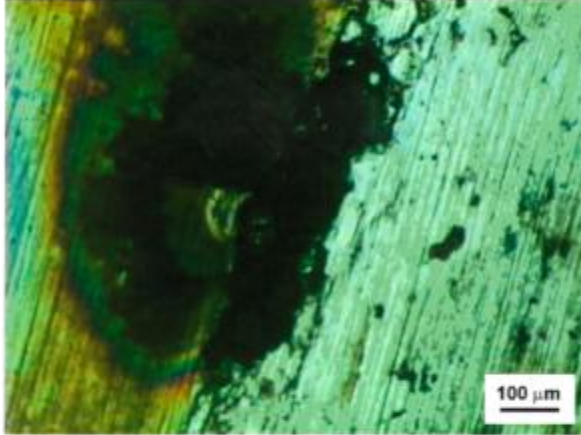
B.5 Observación microscópica

Para cada fotografía de microscopía óptica (MO) o de microscopía electrónica de barrido (MEB) se indican el nombre del archivo con el que se identifica la imagen, la magnificación utilizada y detalles experimentales relevantes.

Fotografías correspondientes a la curva de polarización MANaCl90T009

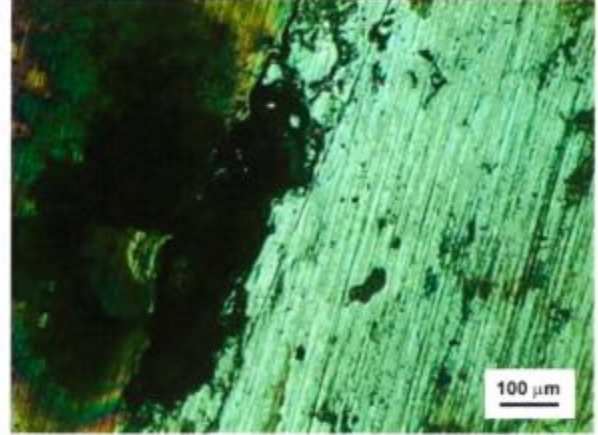
Probeta MA en NaCl 1M, pH 9, 90°C

MA009-05x1



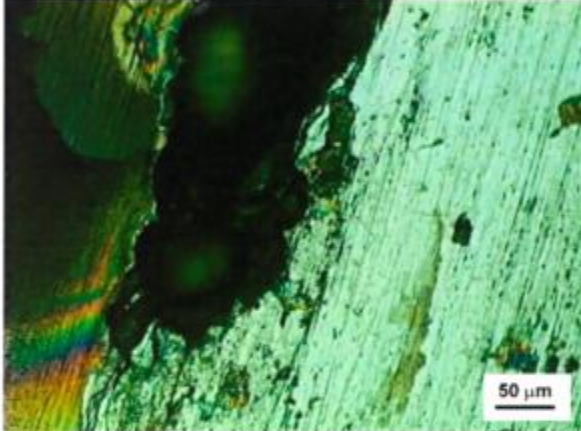
MO - Aumento: 5x - Corrosión en rendijas (zona ocluida del lado derecho)

MA009-05x2



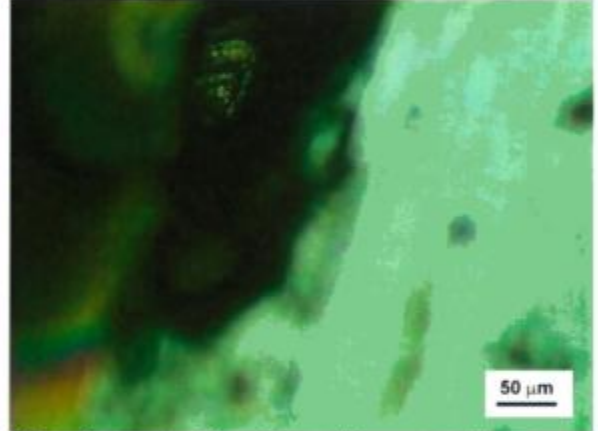
MO - Aumento: 5x - Corrosión en rendijas (zona ocluida del lado derecho)

MA009-10x1



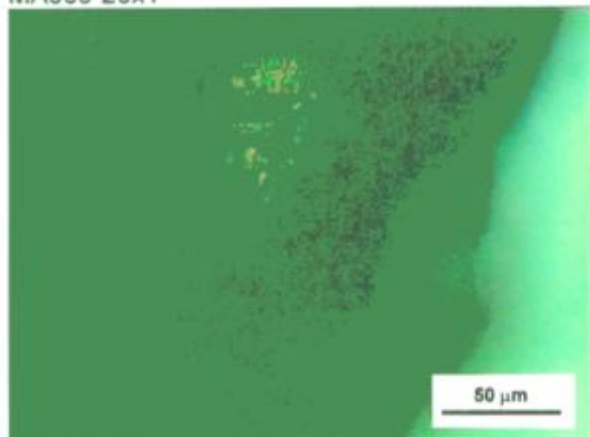
MO - Aumento: 10x - Corrosión en rendijas (zona ocluida del lado derecho) – foco en la superficie

MA009-10x2



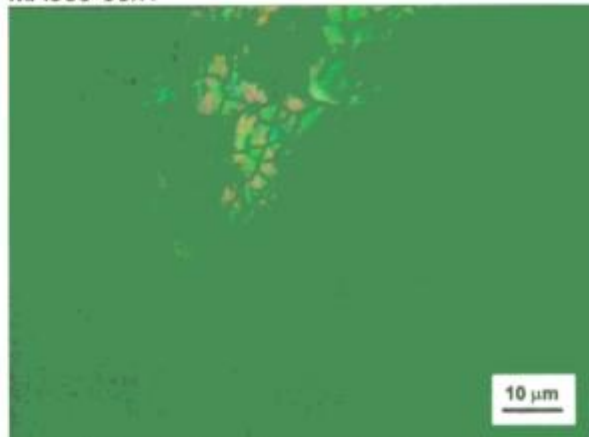
MO - Aumento: 10x - Corrosión en rendijas (zona ocluida del lado derecho) – foco en el fondo

MA009-20x1



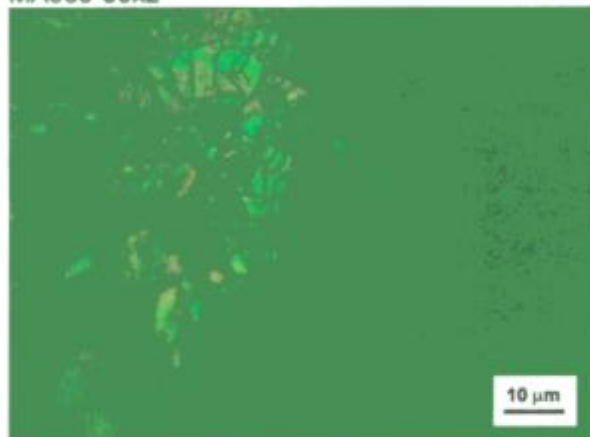
MO - Aumento: 20x - Corrosión en rendijas – foco en el fondo

MA009-50x1



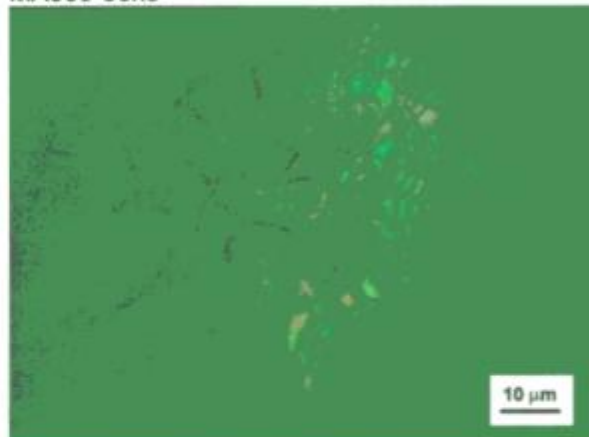
MO - Aumento: 50x - Corrosión en rendijas – foco en el fondo

MA009-50x2



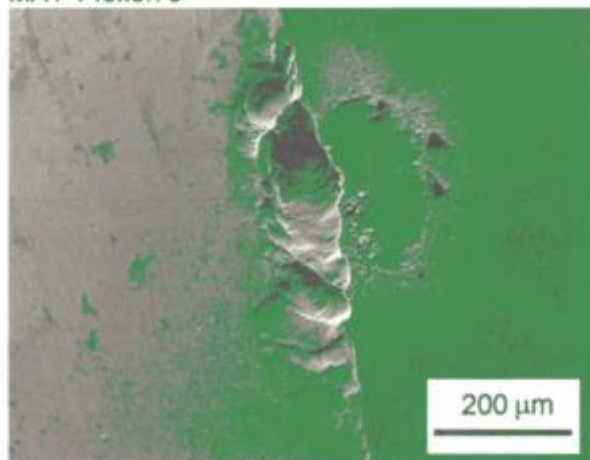
MO - Aumento: 50x - Corrosión en rendijas – foco en el fondo

MA009-50x3



MO - Aumento: 50x - Corrosión en rendijas – foco en el fondo

MA1-140x0.70

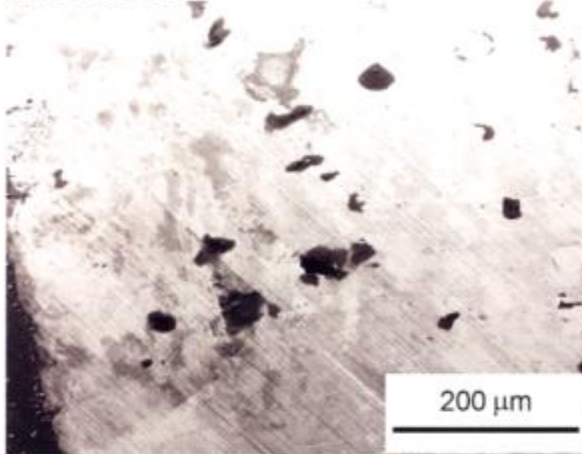


MEB - Aumento: $140 \times 0,70 = 98x$
Corrosión en rendijas (zona ocluida del lado izquierdo)

Fotografías correspondientes a la curva de polarización MANaF90T001

Probeta MA en NaF_{SAT} , pH 7,3, 90°C

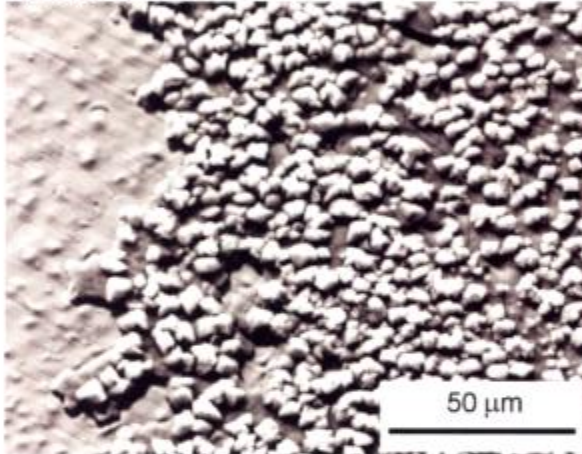
Maf01-200x0.95



MEB - Aumento: 200 x 0,95 = 190x

Superficie de la probeta

Maf08-800x0.95



MEB - Aumento: 800 x 0,95 = 760x

Precipitado sobre la probeta

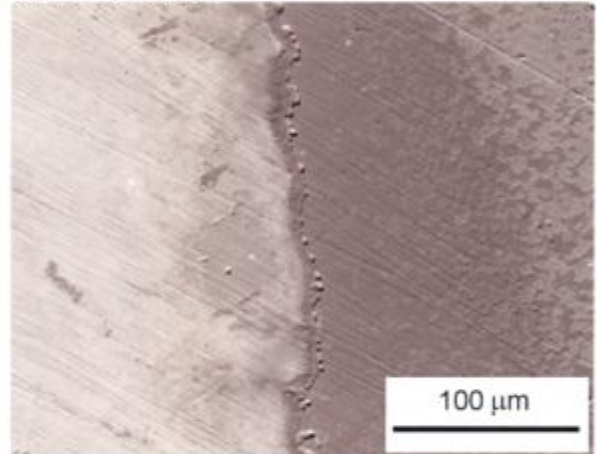
Maf04-200x0.95



MEB - Aumento: 200 x 0,95 = 190x

Superficie de la probeta

Maf10-400x0.95

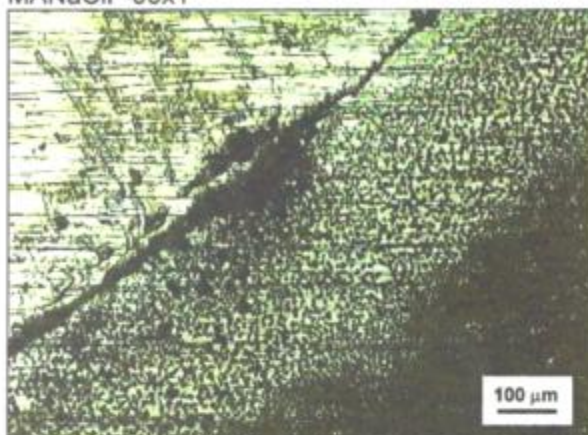


MEB - Aumento: 400 x 0,95 = 380x

Superficie de la probeta: izquierda: rendija;
derecha: zona expuesta a la solución.

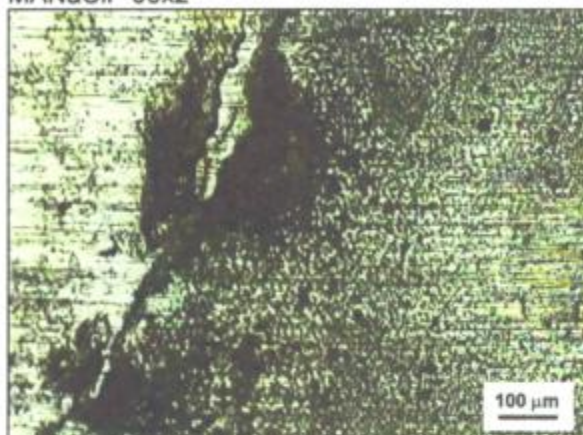
Fotografías correspondientes a la curva de polarización MANaFCI90T002
 Probeta MA en NaCl 0,5M + NaF 0,5M, pH 9, 90°C

MANaCIF-05x1



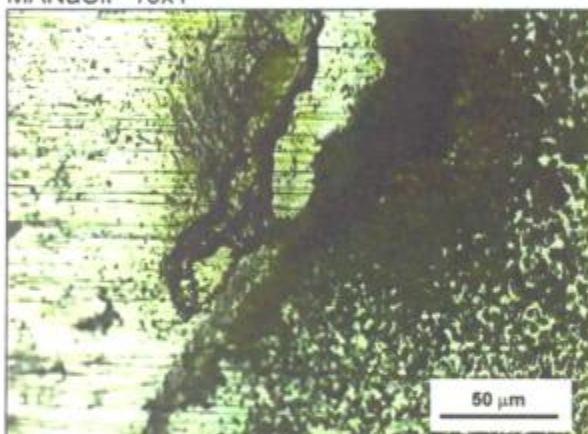
MO - Aumento: 5x - Corrosión en rendijas (zona ocluida del lado superior izquierdo) - Precipitado de color oscuro

MANaCIF-05x2



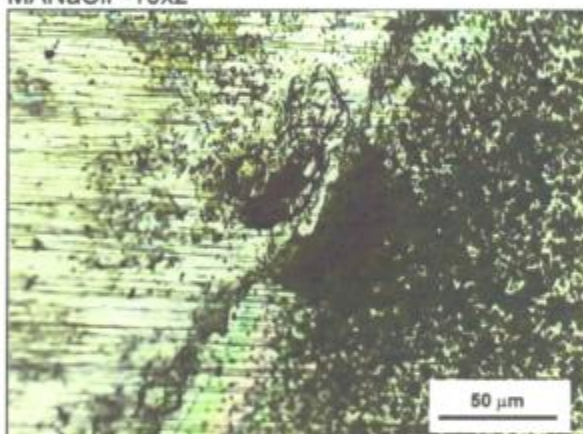
MO - Aumento: 5x - Corrosión en rendijas (zona ocluida del lado superior izquierdo) - Precipitado de color oscuro

MANaCIF-10x1



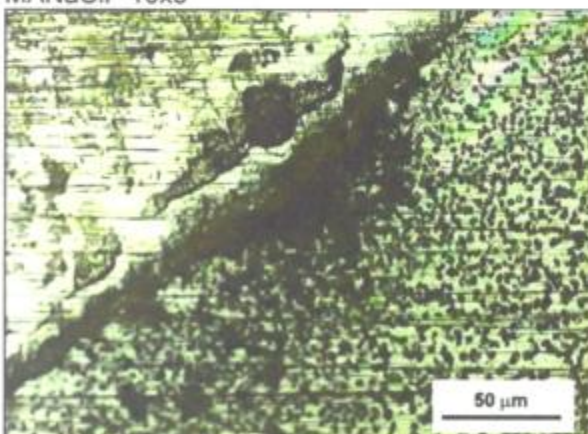
MO - Aumento: 10x - Corrosión en rendijas (zona ocluida del lado superior izquierdo) - Precipitado de color oscuro

MANaCIF-10x2



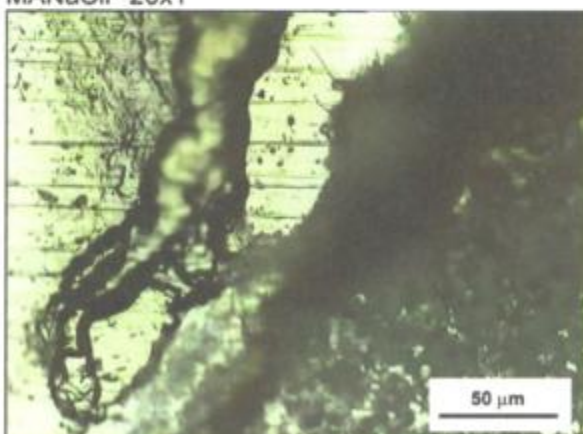
MO - Aumento: 10x - Corrosión en rendijas (zona ocluida del lado superior izquierdo) - Precipitado de color oscuro

MANaCIF-10x3



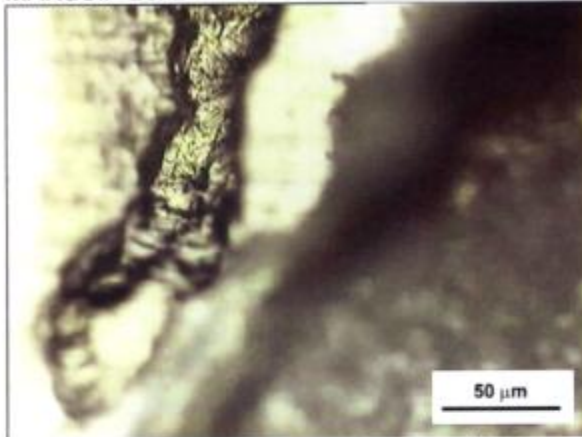
MO - Aumento: 10x - Corrosión en rendijas (zona ocluida del lado superior izquierdo) - Precipitado de color oscuro

MANaCIF-20x1



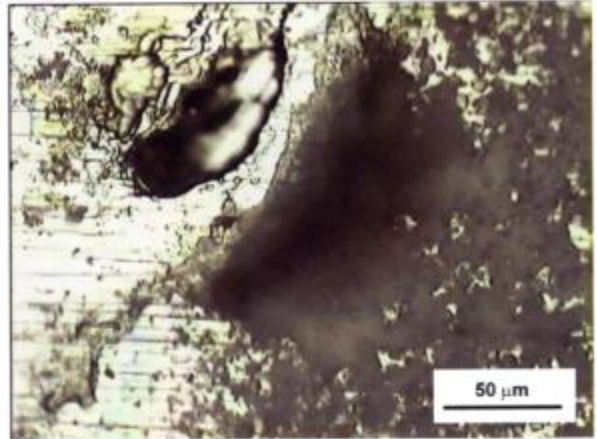
MO - Aumento: 20x - Corrosión en rendijas (zona ocluida del lado superior izquierdo) - foco en la superficie - Precipitado de color oscuro

MANaClF-20x2



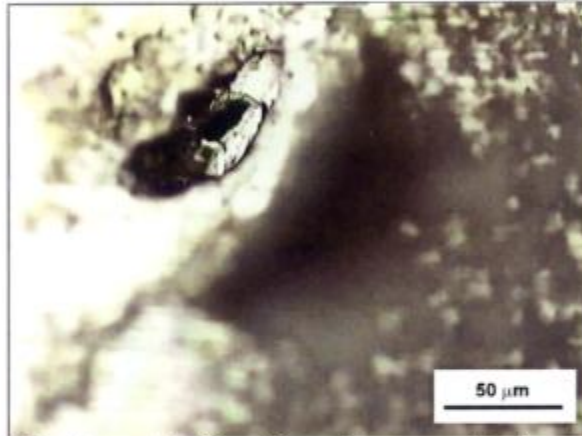
MO - Aumento: 20x - Corrosión en rendijas (zona ocluida del lado superior izquierdo) – foco en el fondo

MANaClF-20x3



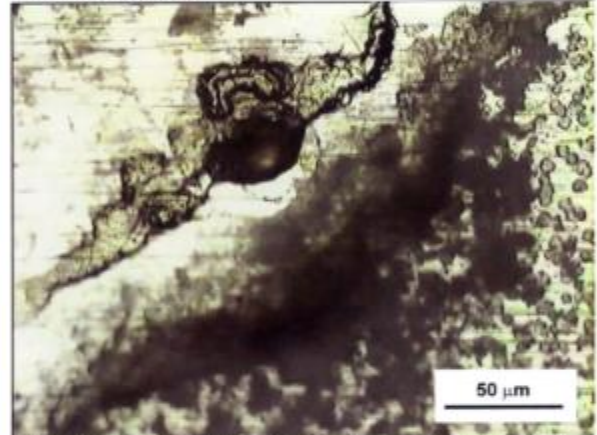
MO - Aumento: 20x - Corrosión en rendijas (zona ocluida del lado superior izquierdo) – foco en la superficie

MANaClF-20x4



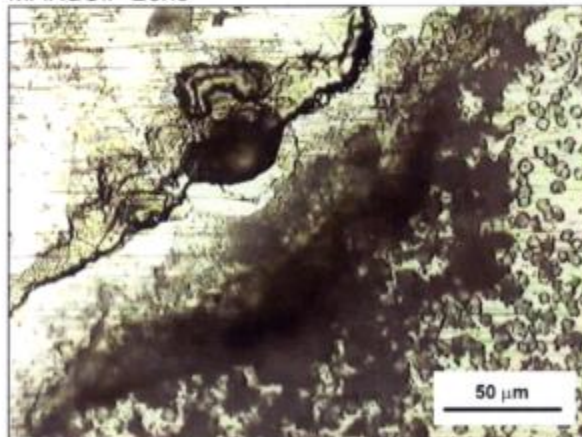
MO - Aumento: 20x - Corrosión en rendijas (zona ocluida del lado superior izquierdo) – foco en la superficie

MANaClF-20x5



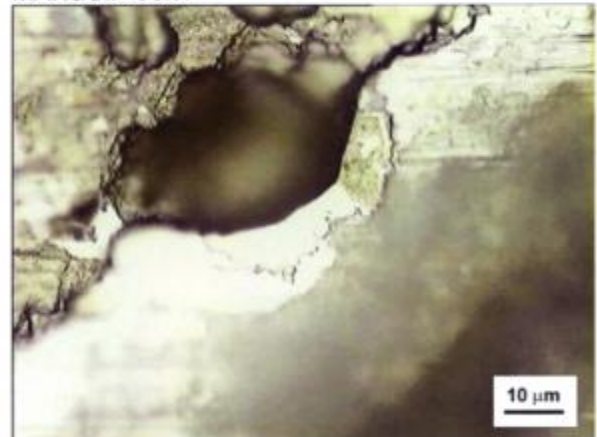
MO - Aumento: 20x - Corrosión en rendijas (zona ocluida del lado superior izquierdo) – foco en la superficie

MANaClF-20x6



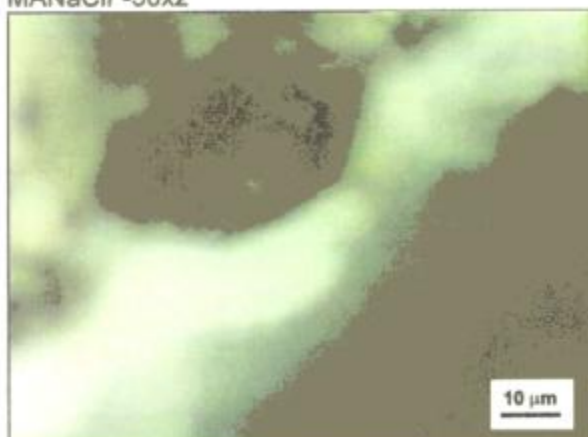
MO - Aumento: 20x - Corrosión en rendijas (zona ocluida del lado superior izquierdo) – foco en la superficie

MANaClF-50x1



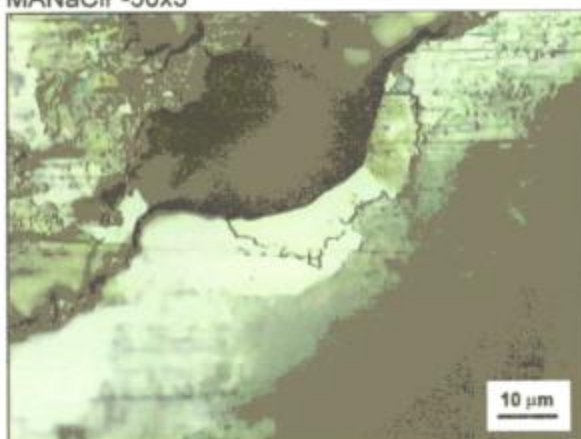
MO - Aumento: 50x - Corrosión en rendijas – foco en la superficie

MANaClF-50x2



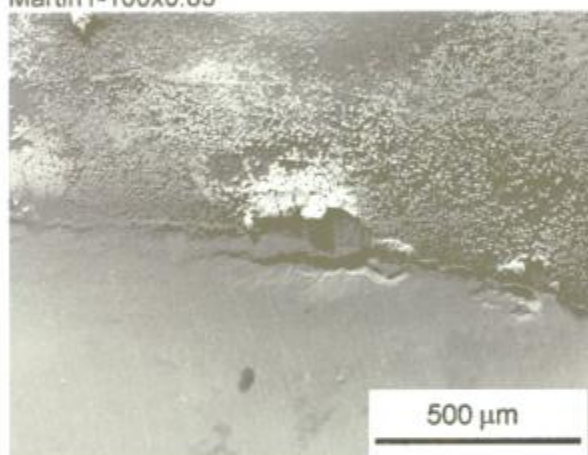
MO - Aumento: 50x - Corrosión en rendijas – foco en el fondo

MANaClF-50x3



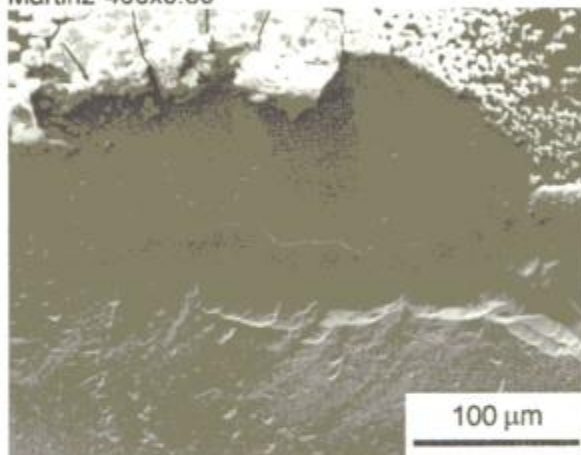
MO - Aumento: 50x - Corrosión en rendijas – foco en la superficie

Martin1-100x0.85



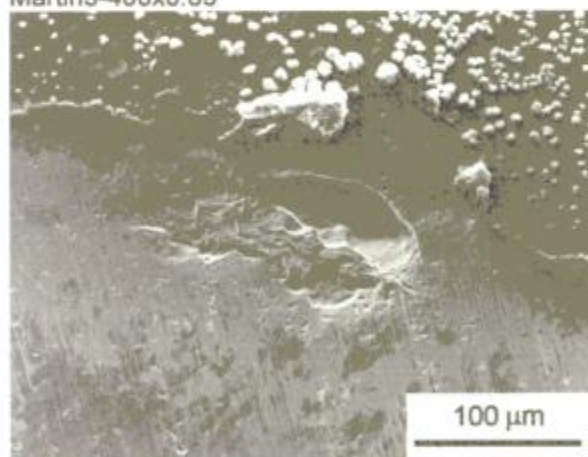
MEB - Aumento: $100 \times 0,85 = 85x$
Corrosión en rendijas – precipitado sobre la zona expuesta a la solución.

Martin2-400x0.85



MEB - Aumento: $400 \times 0,85 = 340x$
Corrosión en rendijas – precipitado sobre la zona expuesta a la solución.

Martin3-400x0.85



MEB - Aumento: $400 \times 0,85 = 340x$
Corrosión en rendijas – precipitado sobre la zona expuesta a la solución.

Fotografías correspondientes a la curva de polarización MANaFCI90T005
 Probeta MA en NaCl 0,5M + NaF 0,5M, pH 6, 90°C

MANaCIF5-05x1



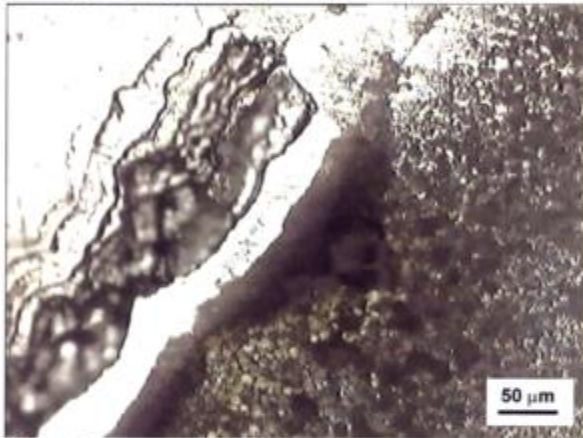
MO - Aumento: 5x - Corrosión en rendijas

MANaCIF5-05x2



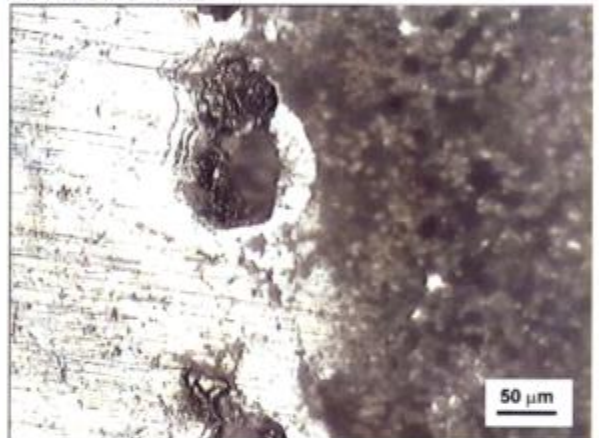
MO - Aumento: 5x - Corrosión en rendijas

MANaCIF5-10x1



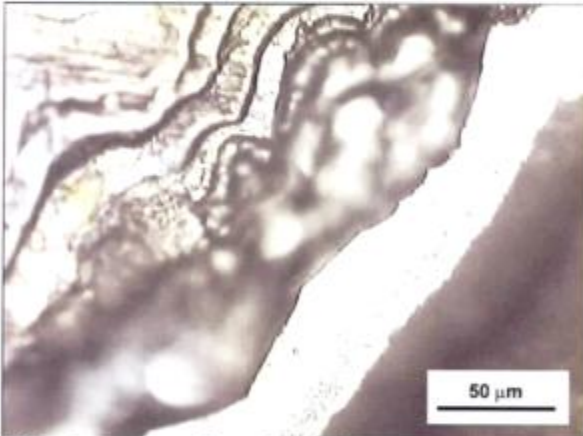
MO - Aumento: 10x - Corrosión en rendijas

MANaCIF5-10x2



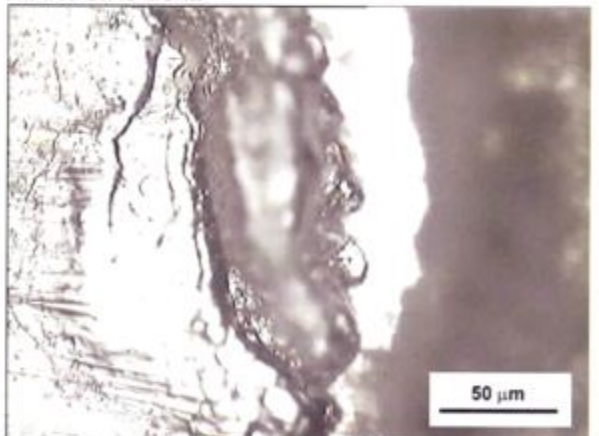
MO - Aumento: 10x - Corrosión en rendijas

MANaCIF5-20x1



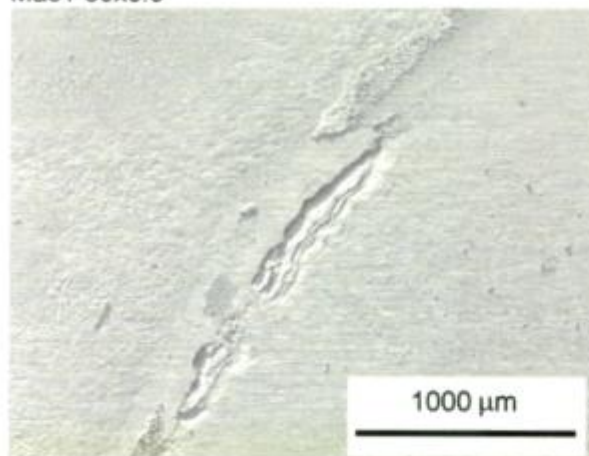
MO - Aumento: 20x - Corrosión en rendijas –
 foco en la superficie

MANaCIF5-20x2



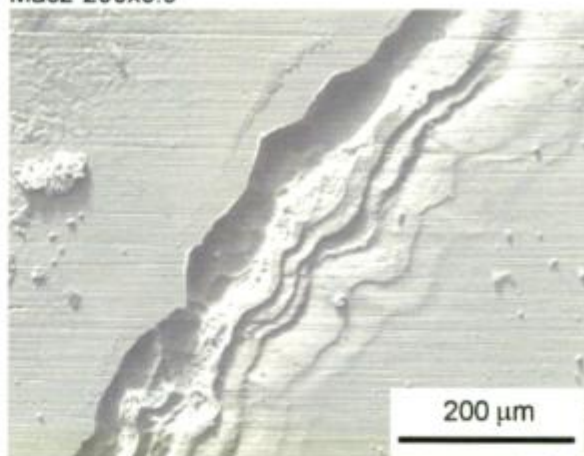
MO - Aumento: 20x - Corrosión en rendijas –
 foco en la superficie

Mac1-50x0.9



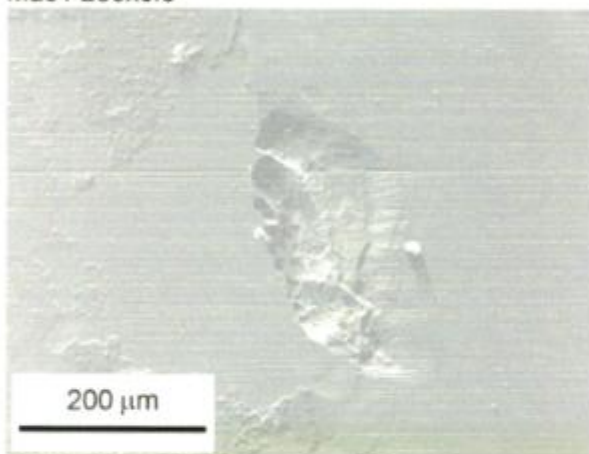
MEB - Aumento: $50 \times 0,9 = 45x$ – Corrosión en rendijas (zona ocluida del lado derecho) – restos del precipitado

Mac2-200x0.9



MEB - Aumento: $200 \times 0,9 = 180x$ – Corrosión en rendijas (zona ocluida del lado derecho) – restos del precipitado

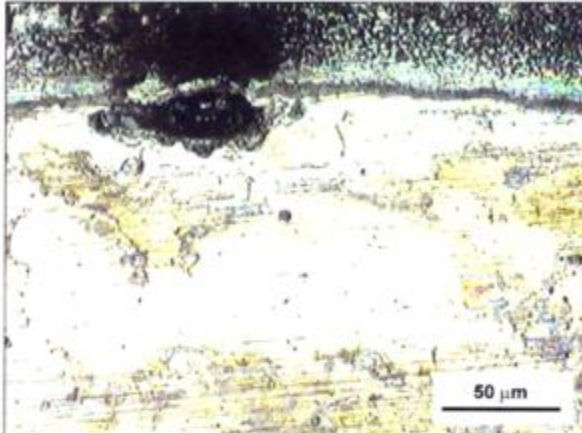
Mac4-200x0.9



MEB - Aumento: $200 \times 0,9 = 180x$ – Corrosión en rendijas (zona ocluida del lado derecho) – restos del precipitado

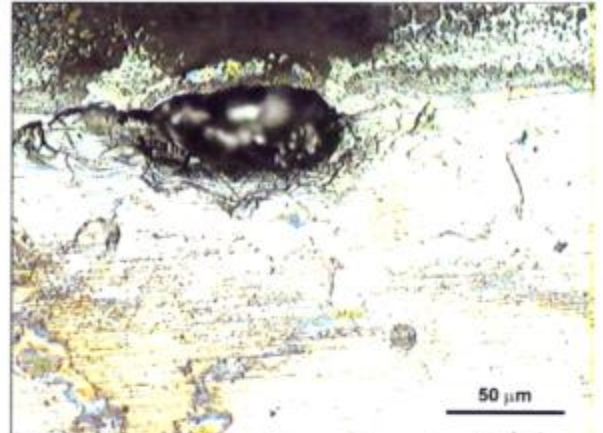
Fotografías correspondientes a la curva de polarización TCPNaFCI90T004
 Probeta TCP en NaCl 0,5M + NaF 0,5M, pH 6, 90°C

TCPNaFCI-05x01



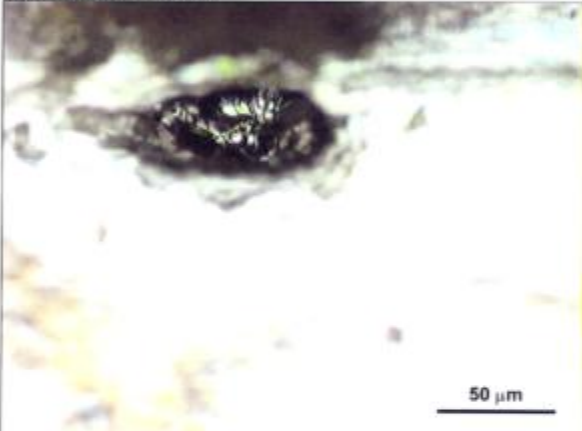
MO - Aumento: 5x – Corrosión en rendijas (zona ocluida del lado inferior) – Precipitado de color oscuro

TCPNaFCI-10x01



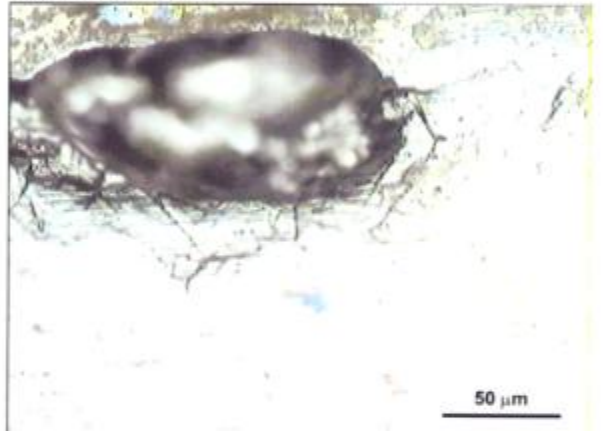
MO - Aumento: 10x – Corrosión en rendijas (zona ocluida del lado inferior) – foco en la superficie – Precipitado de color oscuro

TCPNaFCI-10x02



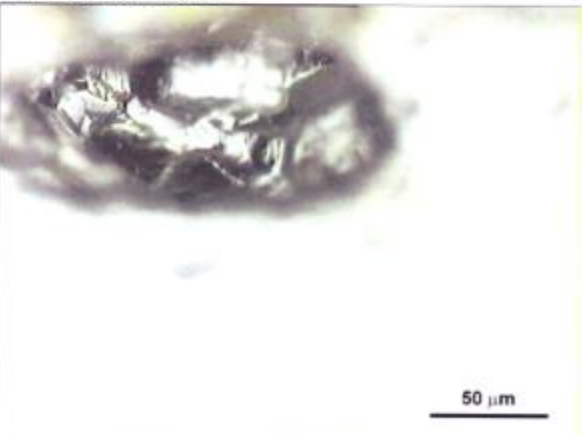
MO - Aumento: 10x – Corrosión en rendijas (zona ocluida del lado inferior) – foco en el fondo

TCPNaFCI-20x01



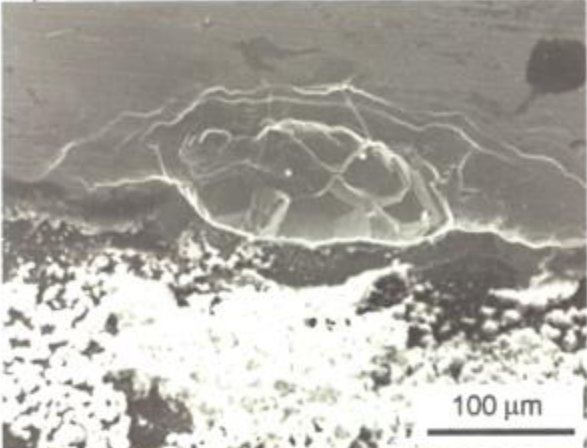
MO - Aumento: 20x – Corrosión en rendijas – foco en la superficie

TCPNaFCI-20x02



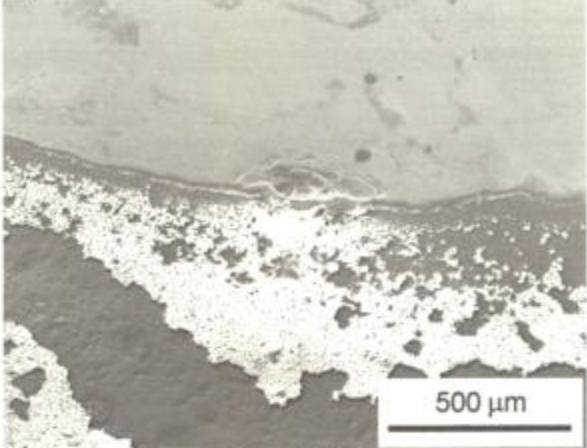
MO - Aumento: 20x – Corrosión en rendijas – foco en la superficie

Tcp1-400x0.75



MEB - Aumento: $400 \times 0,75 = 300x$
Corrosión en rendijas – Precipitado del lado expuesto a la solución

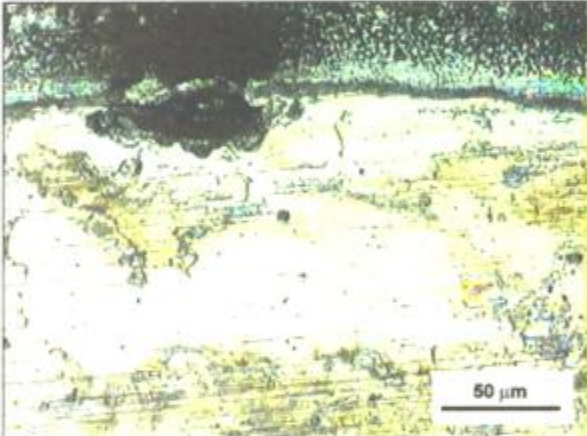
Tcp3-100x0.75



MEB - Aumento: $100 \times 0,75 = 75x$
Corrosión en rendijas – Precipitado del lado expuesto a la solución

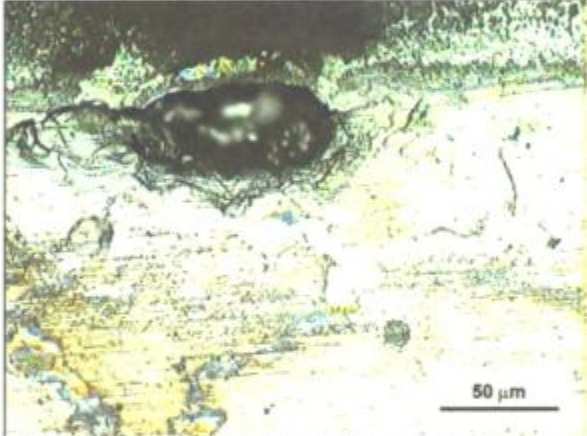
Fotografías correspondientes a la curva de polarización TCPNaFCI90T004
Probeta TCP en NaCl 0,5M + NaF 0,5M, pH 6, 90°C

TCPNaFCI-05x01



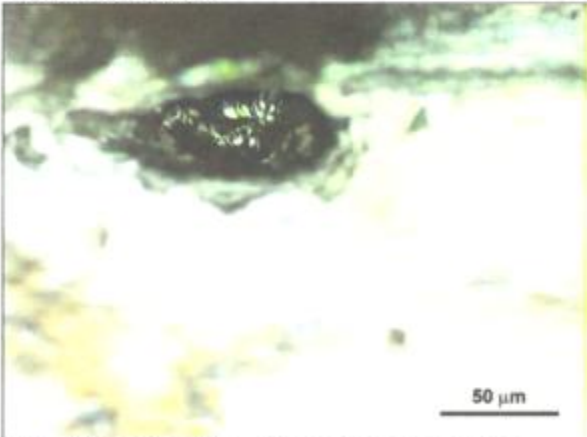
MO - Aumento: 5x – Corrosión en rendijas (zona ocluida del lado inferior) – Precipitado de color oscuro

TCPNaFCI-10x01



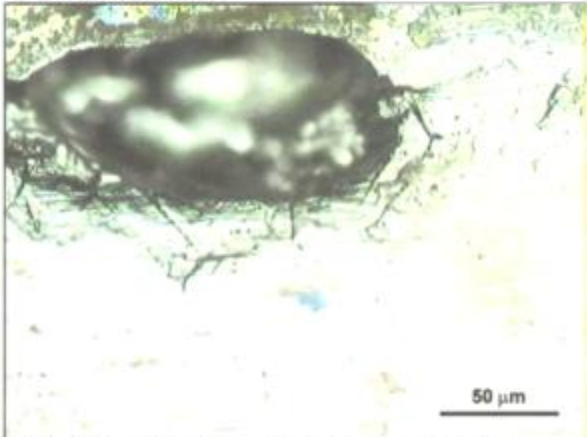
MO - Aumento: 10x – Corrosión en rendijas (zona ocluida del lado inferior) – foco en la superficie – Precipitado de color oscuro

TCPNaFCI-10x02



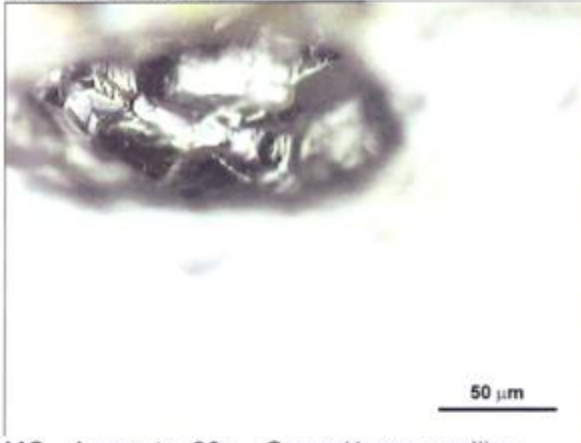
MO - Aumento: 10x – Corrosión en rendijas (zona ocluida del lado inferior) – foco en el fondo

TCPNaFCI-20x01



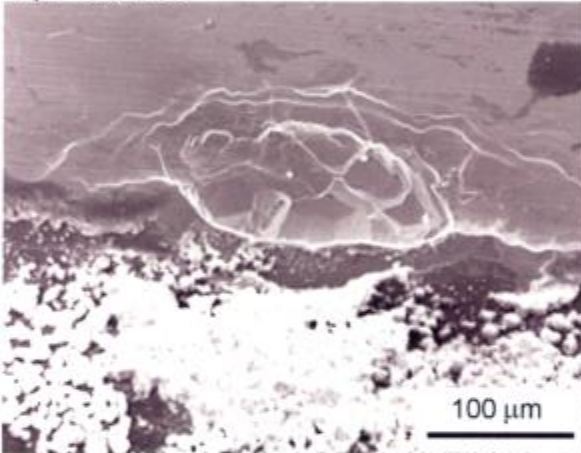
MO - Aumento: 20x – Corrosión en rendijas – foco en la superficie

TCPNaFCI-20x02



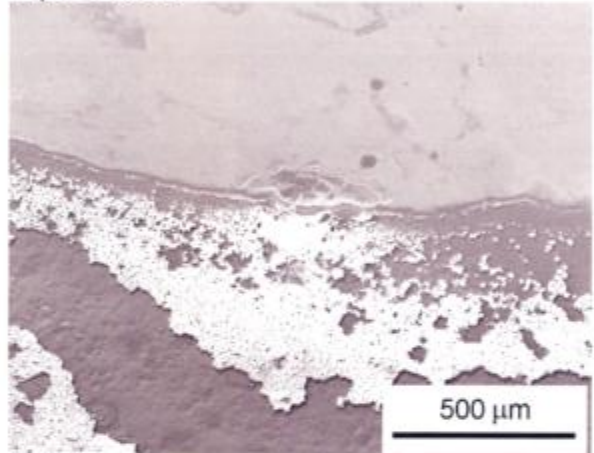
MO - Aumento: 20x – Corrosión en rendijas – foco en la superficie

Tcp1-400x0.75



MEB - Aumento: $400 \times 0,75 = 300x$
Corrosión en rendijas – Precipitado del lado expuesto a la solución

Tcp3-100x0.75

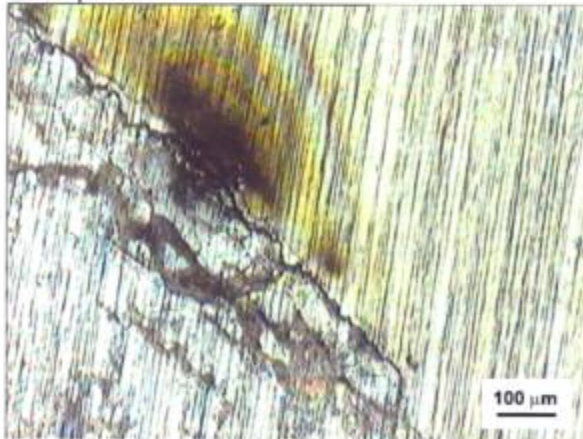


MEB - Aumento: $100 \times 0,75 = 75x$
Corrosión en rendijas – Precipitado del lado expuesto a la solución

Fotografías correspondientes a la curva de polarización LRONaCl90T006

Probeta LRO en NaCl 1M, pH 2, 90°C

LRO2ph-05x1



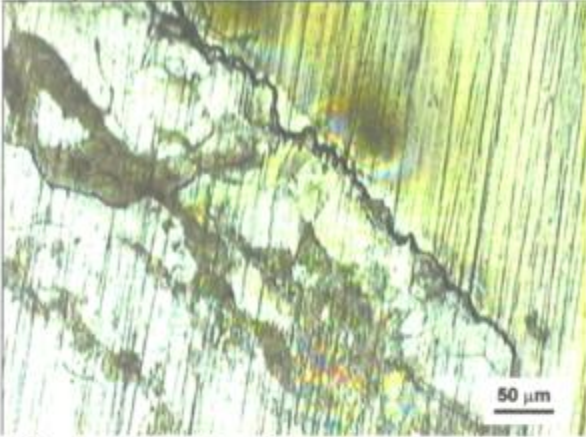
MO - Aumento: 5x – Corrosión en rendijas (zona ocluida del lado inferior izquierdo)

LRO2ph-05x2



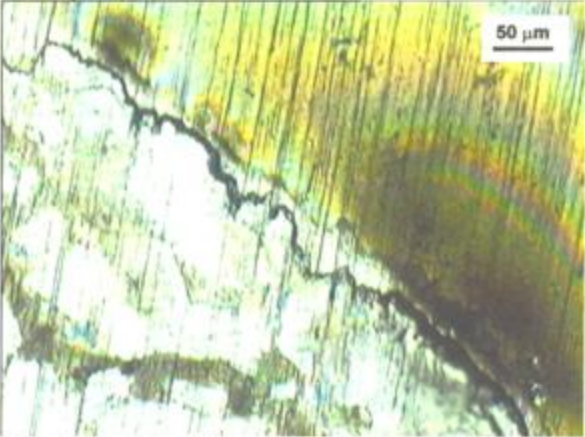
MO - Aumento: 5x – Corrosión en rendijas (zona ocluida del lado inferior izquierdo)

LRO2ph-10x1



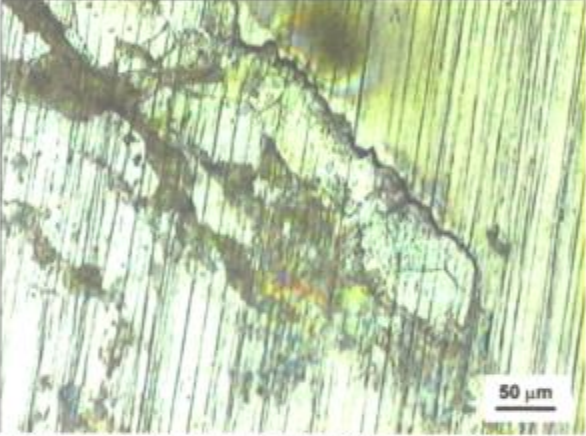
MO - Aumento: 10x – Corrosión en rendijas (zona ocluida del lado inferior izquierdo)

LRO2ph-10x2



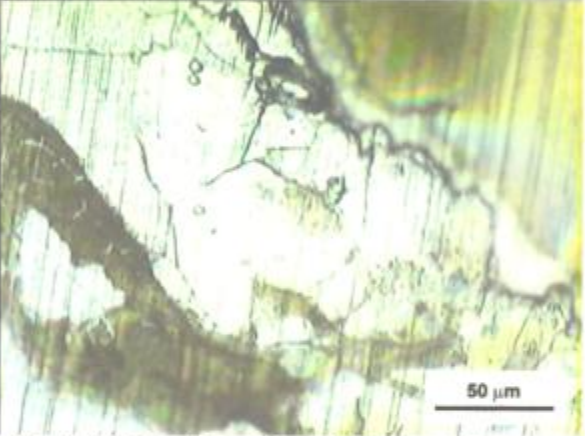
MO - Aumento: 10x – Corrosión en rendijas (zona ocluida del lado inferior izquierdo)

LRO2ph-10x3



MO - Aumento: 10x – Corrosión en rendijas

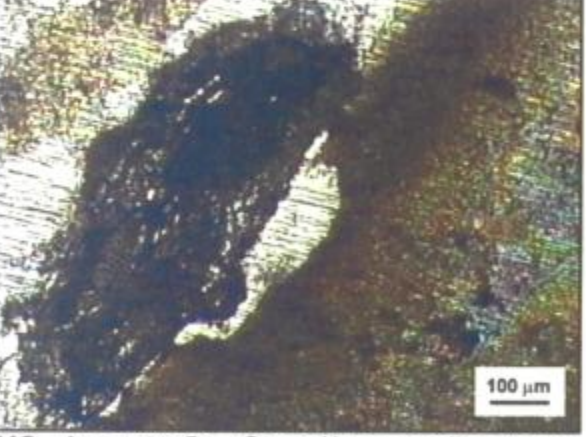
LRO2ph-20x1



MO - Aumento: 20x – Corrosión en rendijas

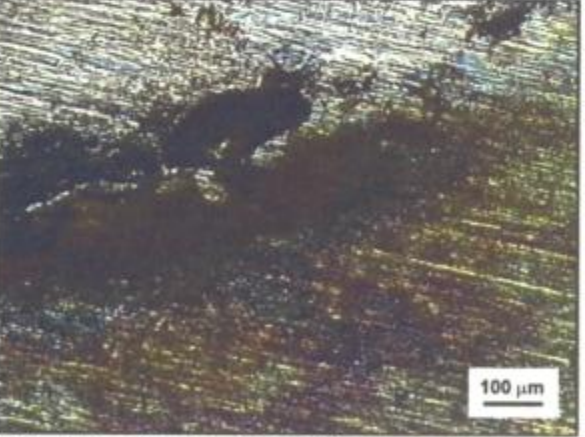
Fotografías correspondientes a la amperometría MANaCltrans12
Probeta MA en NaCl 1M, pH 6, 90°C

Amp12MA5x08



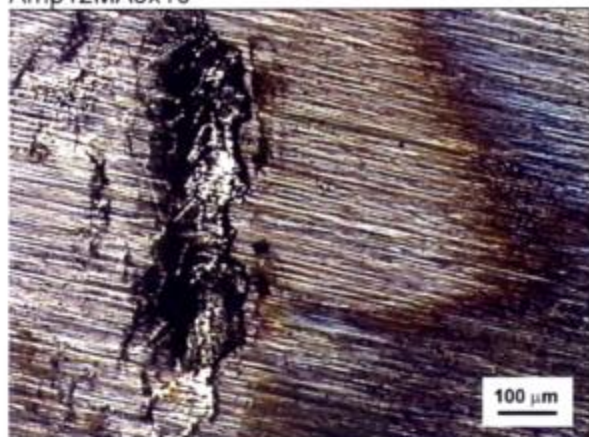
MO - Aumento: 5x – Corrosión en rendijas (zona ocluida del lado superior izquierdo)

Amp12MA5x09



MO - Aumento: 5x – Corrosión en rendijas - (zona ocluida del lado superior)

Amp12MA5x10



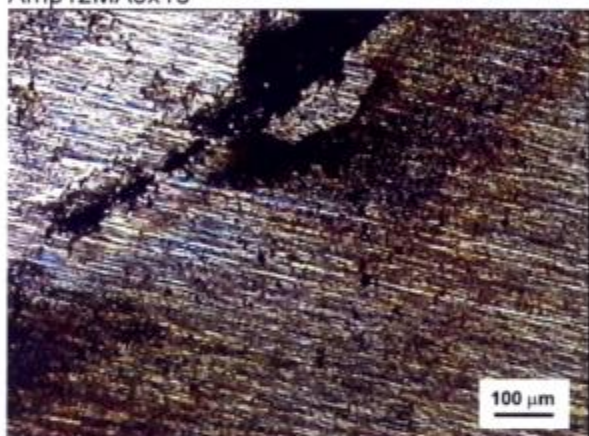
MO - Aumento: 5x – Corrosión en rendijas (zona ocluida del lado izquierdo)

Amp12MA5x11



MO - Aumento: 5x – Corrosión en rendijas (zona ocluida del lado izquierdo)

Amp12MA5x13



MO - Aumento: 5x – Corrosión en rendijas (zona ocluida del lado superior izquierdo)

B.6 Fluorescencia de rayos X (FRX)

Para calcular la concentración de iones disueltos (mmol/L), se sumaron los moles de cada elemento correspondientes a la solución (restándose el valor del blanco) y al precipitado (en el caso de que hubiera). Se tomó como base un volumen de 125 cm^3 de solución inicial.

La carga circulada ($Q_{\text{INTEGRADA}}$) se integró a partir de los datos de las curvas de polarización. La curva $i(t)$ se obtuvo transformando el potencial (E) en tiempo (t) de acuerdo a la velocidad de barrido ($0,167 \text{ mV/s}$).

Para calcular la carga circulada ($Q_{\text{CALCULADA}}$) a partir de los datos de FRX se debió suponer un estado de oxidación para cada uno de los cationes metálicos que se disuelven. Los mismos se detallan a continuación:

Elemento	Estado de oxidación (x)
Ni	2
Cr	6
W	6
Fe	3
Co	3

Luego se aplicó la ley de Faraday $Q_{\text{CALCULADA}} = \frac{x \cdot n \cdot F}{A}$

Donde:

x es el estado de oxidación del catión metálico

n es la cantidad de moles determinados por FRX (solución + precipitado)

F es la constante de Faraday

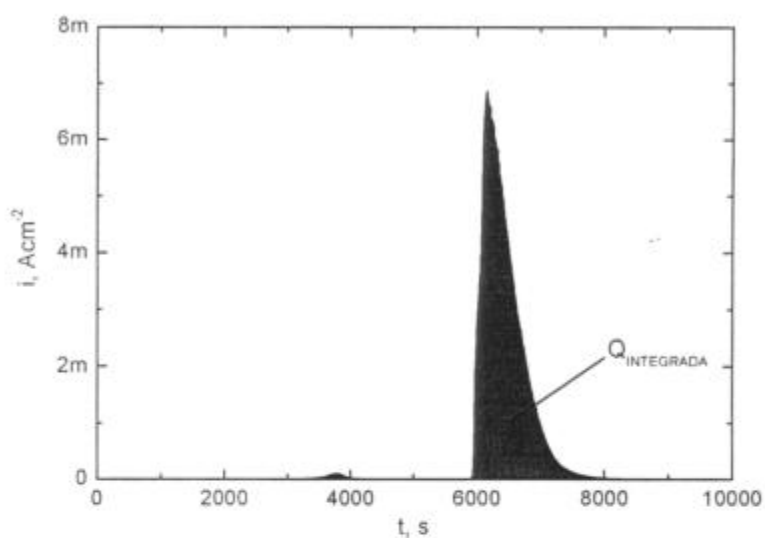
A es el área de la probeta

La carga integrada ($Q_{\text{INTEGRADA}}$) de la curva de polarización debe ser mayor o igual a la carga calculada ($Q_{\text{CALCULADA}}$) a partir de los datos de FRX si se supone que el proceso de disolución es puramente electroquímico.

Cada experiencia se identificó con el nombre del archivo de la curva de polarización correspondiente que se puede consultar en el Capítulo B.3.2.

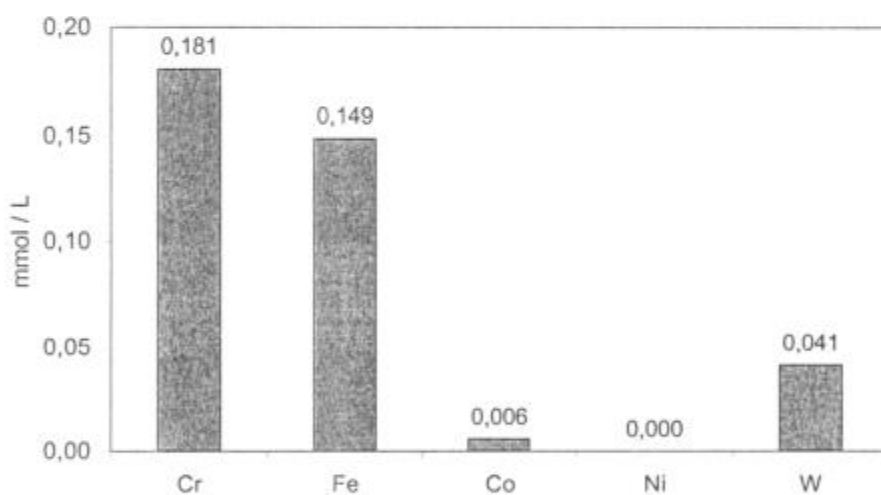
Curva de polarización MANaF90T002 – Probeta MA, NaF_{SAT}, pH 7,3
No se analizó cuantitativamente el precipitado

Gráfico i (t)



Carga circulada integrada: $Q_{\text{INTEGRADA}} = 4,22 \text{ coul/cm}^2$

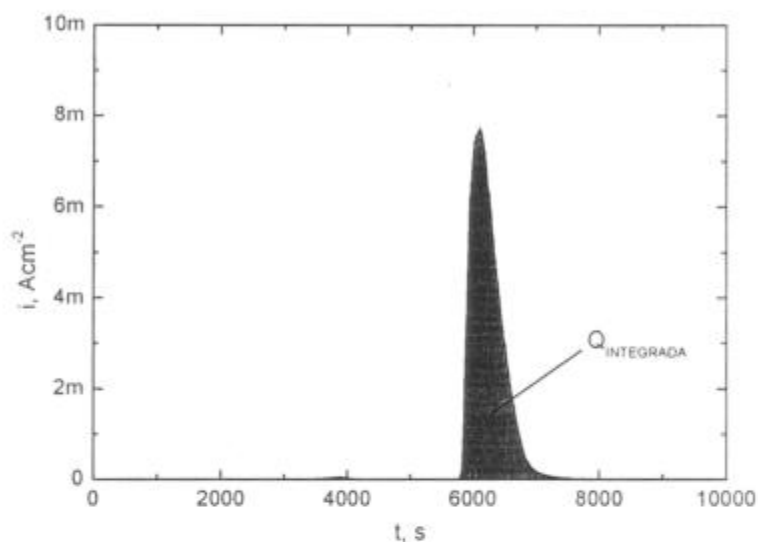
Concentración de iones disueltos al finalizar la curva de polarización (solución)



Carga circulada calculada: $Q_{\text{CALCULADA}} = 2,42 \text{ coul/cm}^2$

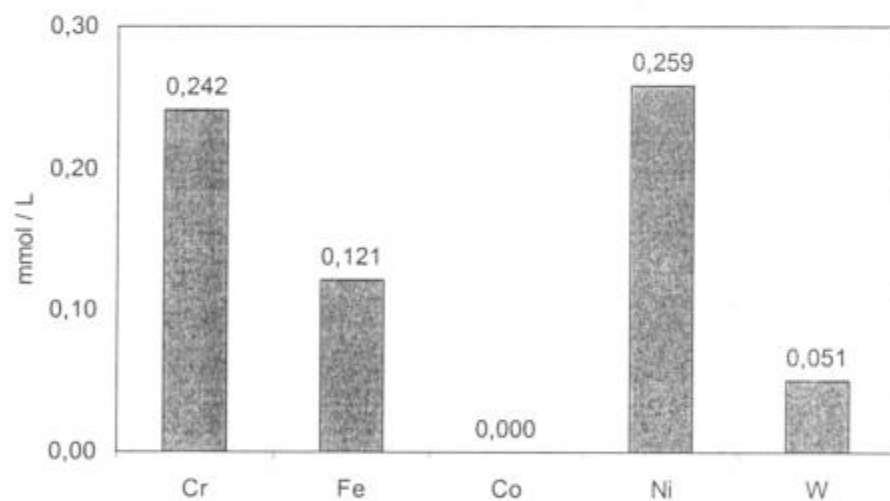
Curva de polarización MANaF90T003 – Probeta MA, NaF_{SAT}, pH 9
Se analizó cuantitativamente la solución y el precipitado

Gráfico i (t)



Carga circulada integrada: $Q_{\text{INTEGRADA}} = 4,76 \text{ coul/cm}^2$

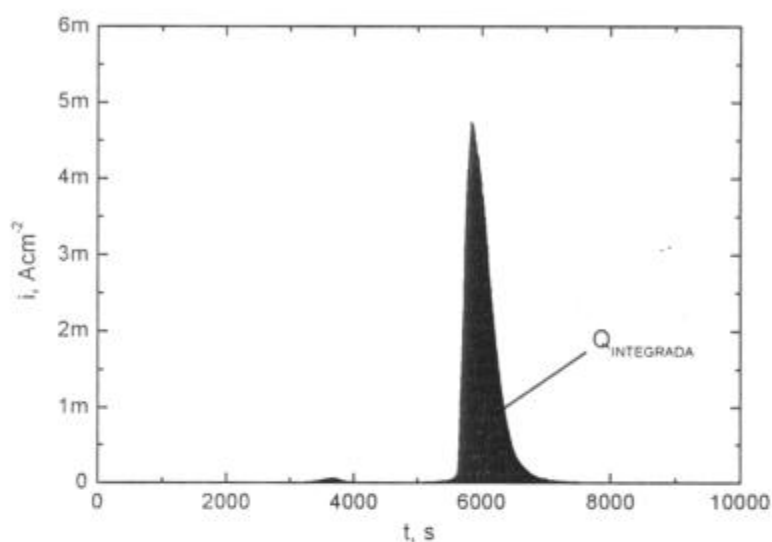
Concentración de iones disueltos al finalizar la curva de polarización (solución + precipitado)



Carga circulada calculada: $Q_{\text{CALCULADA}} = 3,73 \text{ coul/cm}^2$

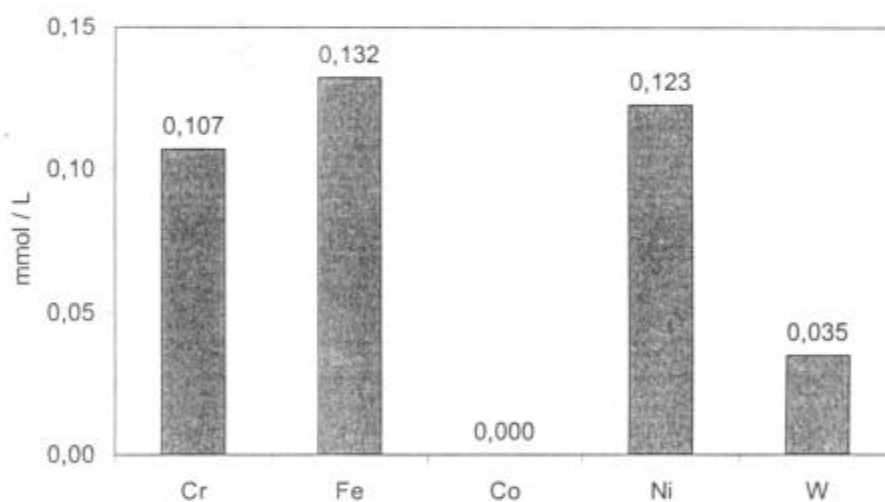
Curva de polarización TCPNaF90T002 – Probeta TCP, NaF_{SAT} , pH 9
Se analizó cuantitativamente la solución y el precipitado

Gráfico i (t)



Carga circulada integrada: $Q_{\text{INTEGRADA}} = 2,32 \text{ coul/cm}^2$

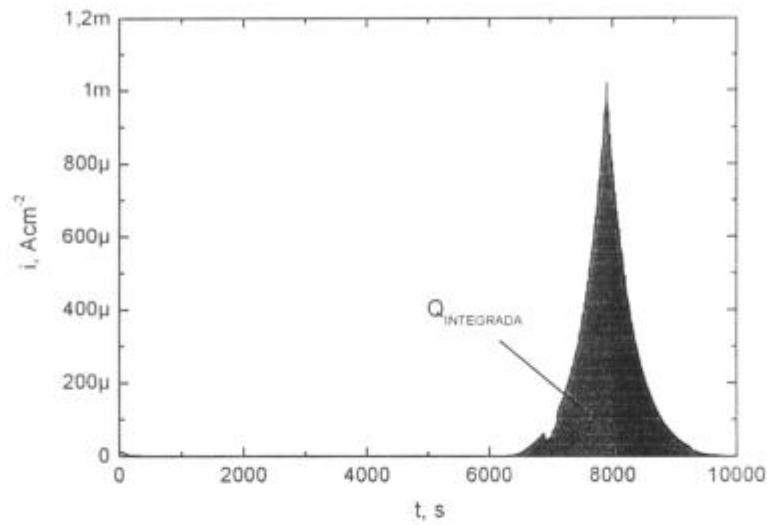
Concentración de iones disueltos al finalizar la curva de polarización (solución + precipitado)



Carga circulada calculada: $Q_{\text{CALCULADA}} = 1,91 \text{ coul/cm}^2$

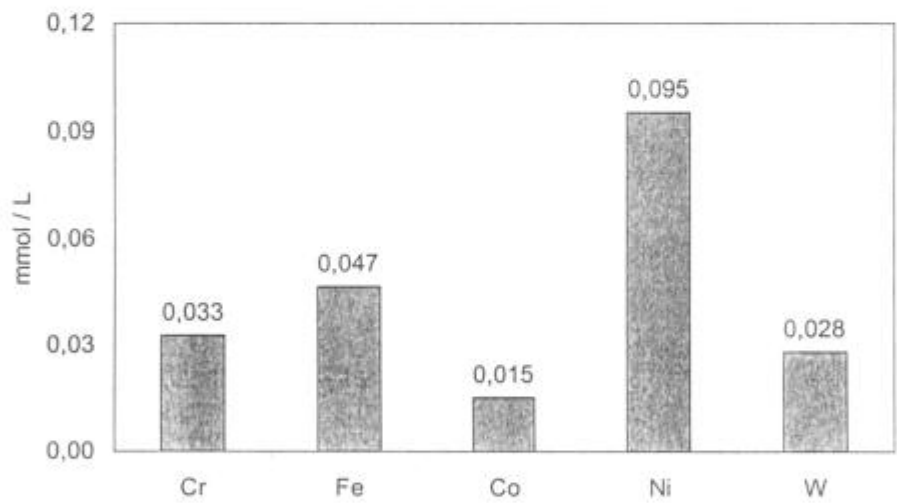
Curva de polarización MANaCl90T010 – Probeta MA, NaCl 1M, pH 6
Se analizó cuantitativamente la solución – No hubo precipitado

Gráfico i (t)



Carga circulada integrada: $Q_{\text{INTEGRADA}} = 0,76 \text{ coul/cm}^2$

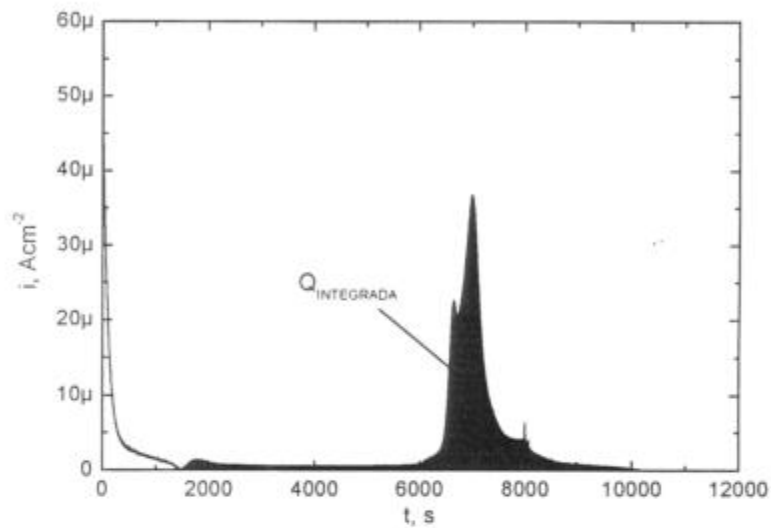
Concentración de iones disueltos al finalizar la curva de polarización (solución)



Carga circulada calculada: $Q_{\text{CALCULADA}} = 1,04 \text{ coul/cm}^2$

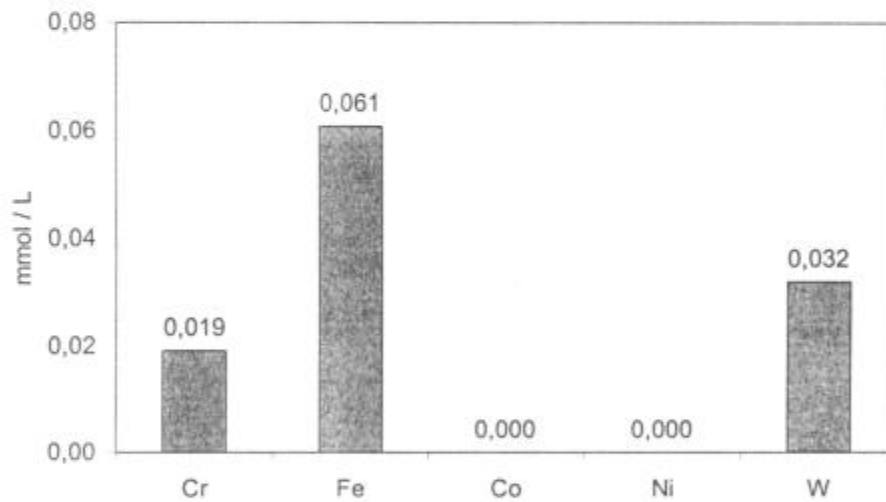
Curva de polarización MANaF90T005 – Probeta MA, NaF_{SAT}, pH 9
Se analizó cuantitativamente la solución – No hubo precipitado

Gráfico i (t)



Carga circulada integrada: $Q_{\text{INTEGRADA}} = 0,03 \text{ coul/cm}^2$

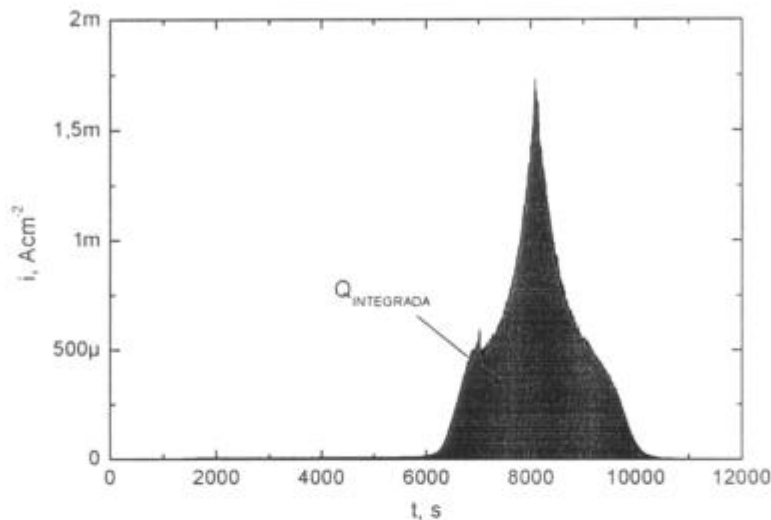
Concentración de iones disueltos al finalizar la curva de polarización (solución)



Carga circulada calculada: $Q_{\text{CALCULADA}} = 0,70 \text{ coul/cm}^2$

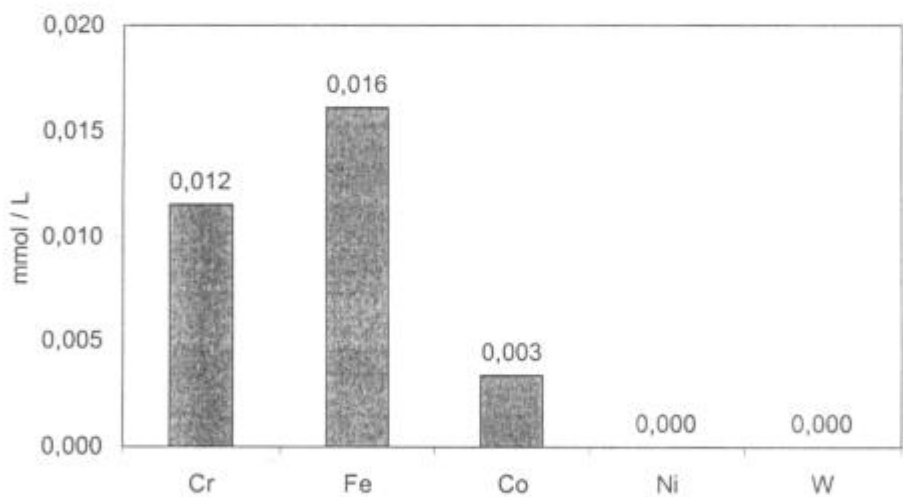
Curva de polarización MANaCl90T011 – Probeta MA, NaCl 1M, pH 6
Se analizó cuantitativamente la solución – No hubo precipitado

Gráfico i (t)



Carga circulada integrada: $Q_{\text{INTEGRADA}} = 2,31 \text{ coul/cm}^2$

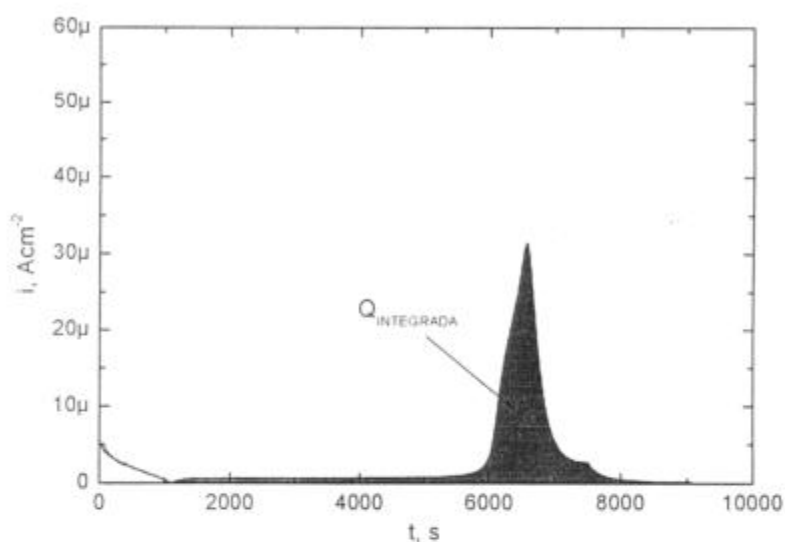
Concentración de iones disueltos al finalizar la curva de polarización (solución)



Carga circulada calculada: $Q_{\text{CALCULADA}} = 0,22 \text{ coul/cm}^2$

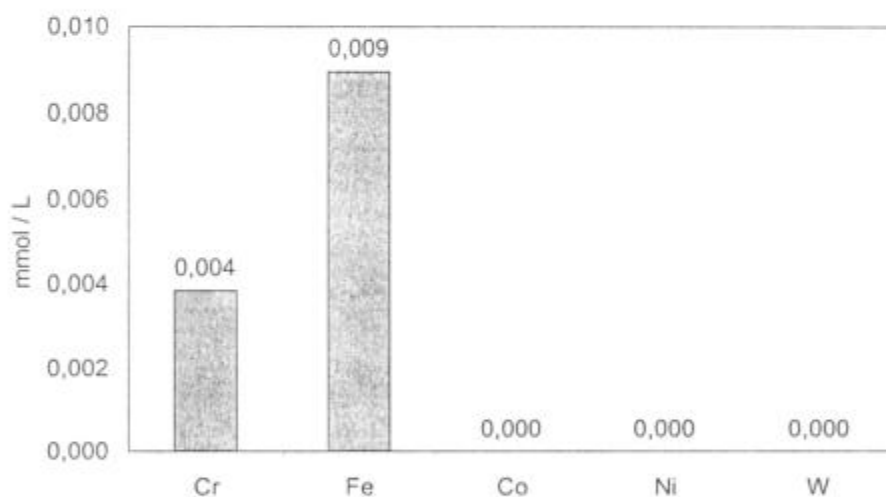
Curva de polarización MANaF90T009 – Probeta MA, NaF_{SAT}, pH 9
Se analizó cuantitativamente la solución – No hubo precipitado

Gráfico i (t)



Carga circulada integrada: $Q_{\text{INTEGRADA}} = 0,02 \text{ coul/cm}^2$

Concentración de iones disueltos al finalizar la curva de polarización (solución)



Carga circulada calculada: $Q_{\text{CALCULADA}} = 0,09 \text{ coul/cm}^2$

B.6.1 Concentración de elementos en soluciones y precipitados

Elemento	MANaF90T002		MANaF90T003		TCPNaF90T002	
	Solución	Precipitado	Solución	Precipitado	Solución	Precipitado
	$\mu\text{g}/\text{cm}^3$	μg	$\mu\text{g}/\text{cm}^3$	μg	$\mu\text{g}/\text{cm}^3$	μg
Cr	10,7	-	13,6	37	6,7	21
Fe	11,2	-	9,3	46	10	35
Co	0,65	-	0,0	0,0	0,0	0,0
Ni	0,0	-	0,0	1920	0,0	935
W	7,6	-	9,3	0,0	6,5	0,0

Elemento	MANaCl90T010	MANaF90T005	MANaCl90T011	MANaF90T009	Blanco NaCl	Blanco NaF
	Solución	Solución	Solución	Solución	Blanco NaCl	Blanco NaF
	$\mu\text{g}/\text{cm}^3$	$\mu\text{g}/\text{cm}^3$	$\mu\text{g}/\text{cm}^3$	$\mu\text{g}/\text{cm}^3$	$\mu\text{g}/\text{cm}^3$	$\mu\text{g}/\text{cm}^3$
Cr	2,5	2,3	1,4	1,5	0,8	1,3
Fe	4,5	6,3	2,8	3,4	1,9	2,9
Co	1,2	0,0	0,5	0,3	0,3	0,3
Ni	6,4	0,0	0,7	0,4	0,8	0,4
W	5,2	5,9	0,0	0,0	0,0	0,0

B.7 Espectroscopia fotoelectrónica de rayos X (XPS)

Elemento	Línea	Energía de enlace (eV)	Ancho de pico	Asimetría	Peso atómico	Valencia	Estequiometría del óxido.
Ni	2p3	853	2,579	1,395	58,69	2	1
Cr	2p3	574	1,544	1,459	52,00	3	3
Mo	3d	228	2,950	1,204	95,94	6	3
W	4f	31	2,320	1,031	183,85	6	3
Fe	2p3	707	2,039	1,451	55,85	3	3
O	1s	531	0,624	2,000	16,00	2	0
C	1s	285	0,225	2,000	12,01	4	2
Mn	2p3	639	1,789	1,460	54,94	4	2

Muestra 1: Amperometría MANaClpH9pas2 (NaCl 1M, pH 9, E = 0,000 V_{ECS})

Concentraciones atómicas porcentuales relativas de cada elemento

Inclinación(θ)	Barrido con Ar ⁺	Ni	Cr	Mo	W	Fe	O	C	Mn
30°	-	0,0	1,0	0,0	0,0	0,0	34,4	64,6	0,0
60°	-	0,5	4,3	0,4	0,0	0,3	40,1	54,3	0,0
60°	15 segundos (11 μA)	2,7	8,3	1,8	0,0	1,8	45,0	40,4	0,0

Concentraciones atómicas porcentuales relativas en base libre de carbono

Inclinación(θ)	Barrido con Ar ⁺	Ni	Cr	Mo	W	Fe	O	Mn
30°	-	0,0	2,8	0,0	0,0	0,0	97,2	0,0
60°	-	1,1	9,5	0,9	0,0	0,7	87,8	0,0
60°	15 segundos (11 μA)	4,5	13,9	3,1	0,0	3,0	75,5	0,0

Muestra 2: Amperometría MANaClpH9tr2 (NaCl 1M, pH 9, $E = 0,370 V_{ECS}$)

Concentraciones atómicas porcentuales relativas de cada elemento

Inclinación(θ)	Barrido con Ar^+	Ni	Cr	Mo	W	Fe	O	C	Mn
30°	-	0,4	1,3	0,0	0,0	2,3	27,8	68,2	0,0
60°	-	0,4	3,1	0,0	0,0	2,2	34,0	60,3	0,0
60°	15 segundos (12 μA)	1,6	6,3	0,0	0,0	5,6	47,6	39,0	0,0

Concentraciones atómicas porcentuales relativas en base libre de carbono

Inclinación(θ)	Barrido con Ar^+	Ni	Cr	Mo	W	Fe	O	Mn
30°	-	1,3	4,2	0,0	0,0	7,3	87,3	0,0
60°	-	1,0	7,9	0,0	0,0	5,4	85,7	0,0
60°	15 segundos (12 μA)	2,5	10,3	0,0	0,0	9,2	77,9	0,0

Muestra 3: Amperometría MANaFpH9pas2 (NaF_{SAT}, pH 9, $E = 0,000 V_{ECS}$)

Concentraciones atómicas porcentuales relativas de cada elemento

Inclinación(θ)	Barrido con Ar^+	Ni	Cr	Mo	W	Fe	O	C	Mn
30°	-	1,3	0,8	0,0	0,0	0,0	35,7	62,3	0,0
60°	-	1,7	2,6	0,0	0,0	0,0	41,8	53,9	0,0
60°	15 segundos (13 μA)	2,1	5,0	0,7	0,0	1,0	44,4	46,8	0,0

Concentraciones atómicas porcentuales relativas en base libre de carbono

Inclinación(θ)	Barrido con Ar^+	Ni	Cr	Mo	W	Fe	O	Mn
30°	-	3,3	2,1	0,0	0,0	0,0	94,5	0,0
60°	-	3,6	5,7	0,0	0,0	0,0	90,7	0,0
60°	15 segundos (13 μA)	4,0	9,4	1,3	0,0	1,8	83,5	0,0

Muestra 4: Amperometría MANaFpH9tr2 (NaF_{SAT}, pH 9, $E = 0,370 V_{ECS}$)

Concentraciones atómicas porcentuales relativas de cada elemento

Inclinación(θ)	Barrido con Ar^+	Ni	Cr	Mo	W	Fe	O	C	Mn
30°	-	0,9	0,0	0,3	0,0	1,0	43,9	47,0	6,9
60°	-	3,5	0,0	0,0	0,0	0,0	45,9	44,1	6,5
60°	15 segundos (10 μA)	2,1	0,0	0,0	0,0	1,2	42,5	47,4	6,8
60°	75 segundos (10 μA)	3,4	0,0	0,0	0,0	0,0	41,7	48,3	6,6

Concentraciones atómicas porcentuales relativas en base libre de carbono

Inclinación(θ)	Barrido con Ar^+	Ni	Cr	Mo	W	Fe	O	Mn
30°	-	1,8	0,0	0,6	0,0	1,9	82,8	13,0
60°	-	6,3	0,0	0,0	0,0	0,0	82,1	11,6
60°	15 segundos (10 μA)	4,0	0,0	0,0	0,0	2,3	80,7	13,0
60°	75 segundos (10 μA)	6,5	0,0	0,0	0,0	0,0	80,8	12,7

