



**INSTITUTO
SABATO**

UNIVERSIDAD NACIONAL
DE GENERAL SAN MARTÍN
COMISION NACIONAL
DE ENERGIA ATOMICA
COMISION NACIONAL
DE ENERGIA ATOMICA

MAESTRIA
en CIENCIA Y TECNOLOGIA
de MATERIALES

RESISTENCIA A LA CORROSIÓN DE ACEROS INOXIDABLES PARA REPOSITORIOS NUCLEARES

Pablo A. Martínez

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

Resistencia a la corrosión de aceros inoxidables para repositorios nucleares (*)

Por Ing. Pablo A. Martinez

Director

Dr. Martín A. Rodríguez

Co-Director

Mag. Edgar C. Hornus

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

República Argentina

2015

COMISION NACIONAL DE ENERGIA ATOMICA
CENTRO DE INFORMACION CAC

Agradecimientos

- ⇒ Al Instituto de Tecnología "Profesor Jorge A. Sabato".
- ⇒ A la Comisión Nacional de Energía Atómica por la beca otorgada para realizar la Maestría.
- ⇒ A mis Directores, Dr. Martín Rodríguez y Mag. Edgar Hornus, por el apoyo recibido durante la realización de esta tesis.
- ⇒ Al Dr. Ricardo Carranza, por el apoyo recibido tanto durante el tramo de cursado de materias como durante el trabajo de tesis.
- ⇒ A Mabel Giordano por la colaboración y amistad recibidas durante la realización de esta tesis.
- ⇒ Al Dr. Raúl Rebak que facilitó el material utilizado en los ensayos de esta tesis, brindando su apoyo a la realización de este proyecto.
- ⇒ A todo el personal del Instituto de Tecnología "Profesor Jorge A. Sabato" y de la Gerencia de Materiales del Centro Atómico Constituyentes, por la colaboración recibida a lo largo los dos años de realización de la maestría.
- ⇒ A los jurados Dr. Mariano Kappes, Dra. María José Cancio e Ing. Liliana Berardo, por la dedicación en la revisión, la crítica constructiva y la ayuda que permitieron lograr un mejor trabajo de tesis.
- ⇒ A mi Familia por el apoyo constantemente recibido a lo largo de todo este proyecto.
- ⇒ A todos mis compañeros de la Maestría, del Laboratorio Corrosión y becarios de la Gerencia de Materiales por la colaboración y amistad recibidas durante mi estadía en el Centro Atómico Constituyentes.

Resumen

Los repositorios geológicos se componen de un conjunto de barreras naturales e ingenieriles cuyo fin es mantener aislados los residuos radioactivos de la biosfera durante cientos de miles de años. La principal barrera ingenieril será el contenedor de residuos. Los aceros inoxidable son una opción promisorio para este tipo de aplicaciones ya que sufren corrosión generalizada en estado pasivo. Sin embargo, las aleaciones pasivas son proclives a sufrir corrosión localizada lo que limitará la vida útil de los contenedores. Por lo tanto resulta de sumo interés su estudio.

En el presente trabajo se aplicaron técnicas electroquímicas tales como polarización potenciodinámica, monitoreos del potencial de corrosión y espectroscopía de impedancia electroquímica (EIS), sumadas a la observación microscópica en el estudio del comportamiento frente a la corrosión de los aceros austeníticos altamente aleados 254SMO y 654SMO, y del grado superdúplex 2507 en soluciones de NaCl de 10000 y 100000 ppm de cloruros a las temperaturas de 30, 60 y 90 °C.

La susceptibilidad a la corrosión en rendijas de los grados mencionados se obtuvo mediante la determinación del correspondiente potencial de repasivación, aplicando los métodos PD-GS-PD (Potenciodinámico-Galvanostático-Potenciodinámico) y PD-PS-PD (Potenciodinámico-Potenciostático-Potenciodinámico). El comportamiento frente a la corrosión generalizada se evaluó mediante la determinación de la velocidad de corrosión por ensayos de EIS al potencial de corrosión. Adicionalmente se estudiaron las características de la película pasivante mediante ensayos de Mott-Schotky.

El acero inoxidable 654SMO presentó una resistencia a la corrosión en rendijas muy superior a las de los grados 254SMO y 2507 a 30 °C. Sin embargo el acero 654SMO presentó una importante disminución en su potencial de repasivación conforme aumentó la temperatura de 30 a 60 °C. En el rango de 60 a 90°C, todas las aleaciones estudiadas presentaron una susceptibilidad a la corrosión localizada similar en ambas concentraciones de cloruros.

No se observó una dependencia importante de la resistencia a la corrosión en rendijas de las aleaciones estudiadas con la concentración de cloruros en el rango de estudio. El grado dúplex 2507 no mostró una dependencia clara en su resistencia a la corrosión en rendijas con la temperatura, mientras que en los grados austeníticos 254SMO y 654SMO la tendencia fue decreciente.

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

Las velocidades de corrosión generalizada obtenidas a 60 °C y 100000 ppm de cloruros fueron bajas; entre 0,3 y 0,7 $\mu\text{m/año}$. Las mediciones de EIS presentaron un comportamiento fuertemente capacitivo con dos o tres constantes de tiempo.

Los estudios de los respectivos *films* pasivantes revelaron un comportamiento semiconductor tipo n con densidades de portadores en el orden de los 10^{20} cm^{-3} .

Palabras Clave: Aceros inoxidable – Cloruros – Corrosión – Rendijas – Pasividad – Dúplex – Austenítico – Molibdeno – Repositorios geológicos

Abstract

Geological repositories are composed of a set of natural and engineering barriers whose purpose is to keep radioactive waste isolated from the biosphere for hundreds of thousands of years. The main engineering barrier will be the waste container. Stainless steels are a promising option for such applications since they suffer general corrosion in the passive state. However passive alloys are prone to suffer localized corrosion which may limit the lifetime of the containers. Consequently, their study is of great interest.

In this work electrochemical techniques such as potentiodynamic polarizations, corrosion potential monitoring and electrochemical impedance spectroscopy (EIS) were applied, combined with microscope observations in the study of the corrosion behavior of highly alloyed austenitic stainless steels 254SMO and 654SMO and superduplex 2507, in NaCl solutions of 10000 and 100000 ppm chloride concentrations at temperatures of 30, 60 and 90 °C. The crevice corrosion susceptibility of the mentioned steels was obtained by determining the corresponding repassivation potentials, applying the Potentiodynamic-Galvanostatic-Potentiodynamic (PD-GS-PD) and Potentiodynamic-Potentiostatic-Potentiodynamic (PD-PS-PD) methods. General corrosion of these alloys was evaluated by determining the corrosion rate by EIS tests at the corrosion potential. Semiconducting properties of the passive film were studied by Mott-Schotky technique.

654SMO stainless steel showed a crevice corrosion resistance far superior to those of 254SMO and 2507 stainless steels at 30 °C. However 654SMO stainless steel showed a significant decrease in repassivation potential by increasing temperature from 30 to 60 °C. In the 60-90 °C range all studied alloys showed similar localized corrosion susceptibilities for both chloride concentrations.

A significant dependence of the crevice corrosion resistance of the studied alloys with the chloride concentration in the studied range was not observed. The crevice corrosion resistance of duplex stainless steel 2507 did not show a clear dependence with temperature, while the austenitic steels 654SMO and 254SMO showed a decreasing resistance with increasing temperature and chloride concentration.

Corrosion potentials of creviced specimens showed a significant increase at 24 hour of immersion associated with improved passivity, but generally remained below or very close to their respective repassivation potentials for each system.

General corrosion rates obtained at 60 °C in 100000 ppm chloride solutions were low: from 0.3 to 0.7 $\mu\text{m}/\text{year}$. EIS tests showed a strong capacitive behavior with two or three time constants.

The passive film of the three tested alloys showed an n-type semiconductor behavior. The donor densities were about 10^{20} cm^{-3} .

Keywords: Stainless steels – Chloride – Corrosion – Crevice – Passivity – Duplex – Austenitic – Molybdenum – Geological repositories

TABLA DE CONTENIDOS

1 - INTRODUCCIÓN A LA PROBLEMÁTICA DE LOS RESIDUOS RADIOACTIVOS DE NIVEL ALTO	1
1.1 Introducción.....	3
1.2 La opción de Energía Nuclear	4
1.3 Residuos Radioactivos de Nivel Alto.....	6
1.4 Gestión de Residuos Radioactivos	7
1.5 Repositorios de Residuos Radioactivos	10
1.5.1 Tipos de Repositorios Geológicos.....	11
1.6 Actualidad y Perspectivas futuras	12
1.7 Factores Que Pueden Incidir en el programa de disposición Geológica	13
2 - INTRODUCCIÓN A LA CORROSIÓN EN ACEROS INOXIDABLES	17
2.1 Introducción a los Aceros inoxidables	19
2.2 Clasificación de los Aceros inoxidables.....	19
2.3 Aceros Inoxidable Austeníticos	20
2.3.1 Serie 300 (Ni)	21
2.3.2 Aceros Inoxidable Austeníticos de Mayor Aleación	22
2.4 Aceros Inoxidable Dúplex	23
2.4.1 Inoxidable Superdúplex	25
2.5 Corrosión Electroquímica en Aceros Inoxidable	25
2.5.1 Corrosión Generalizada.....	26
2.5.2 Corrosión Localizada.....	29
2.5.3 Requisitos del material para contenedor del RGP Argentino.....	33
2.5.4 Referencias de Estudios Previos.....	34
3 - OBJETIVOS	37
4 - DESCRIPCIÓN EXPERIMENTAL.....	39
4.1 Introducción.....	41
4.2 Equipamiento y probetas utilizados.....	41
4.3 Ensayos de corrosión en rendijas	44
4.3.1 Ensayos PD-GS-PD.....	44
4.3.2 Ensayos PD-PS-PD	45
4.3.3 Ensayos PD-GS _{24h} -PD.....	46
4.4 Ensayos de velocidad de corrosión generalizada	47
4.4.1 Impedancia eléctrica en régimen senoidal permanente	47
4.4.2 Impedancia Electroquímica.....	48
4.4.3 Cálculo de la velocidad de corrosión	52
4.4.4 Técnica de Espectroscopía de Impedancia Electroquímica.....	53
4.5 Caracterización de la película pasiva	54
4.5.1 Diagramas de Mott- Schottky.....	54
4.5.2 Ensayos de Mott- Schottky.....	57
5 - RESULTADOS Y DISCUSIÓN	59
5.1 Polarizaciones Anódicas.....	61
5.1.1 Polarización anódica.....	61
5.1.2 Polarización anódica a potenciales elevados.....	63

5.1.3 Discusión polarizaciones anódicas	68
5.2 Corrosión en rendijas	71
5.2.2 Ensayos PD-GS-PD	71
5.2.3 Ensayos PD-PS-PD.....	115
5.2.4 Ensayos PD-GS _{24h} -PD	167
5.2.5 Monitoreo de potenciales de corrosión.....	183
5.2.6 Observación de las Probetas PCA en Microscopio	186
5.2.7 Sumario General Corrosión en Rendijas	194
5.3 Velocidad de corrosión Generalizada	210
5.3.1 Superdúplex 2507	211
5.3.2 Superaustenítico 254SMO	215
5.3.3 Superaustenítico 654SMO	219
5.3.4 Sumario ensayos EIS	223
5.4 Caracterización de la Película Pasiva	225
6 - CONCLUSIONES.....	231
7 - TRABAJOS A FUTURO.....	233
8 - PRODUCCIÓN CIENTÍFICA.....	235
9 - PROYECTOS VINCULADOS.....	237
10 - REFERENCIAS	239

CAPÍTULO 1

**INTRODUCCIÓN A LA PROBLEMÁTICA DE LOS
RESIDUOS RADIOACTIVOS DE NIVEL ALTO**

1.1 Introducción

Las aplicaciones pacíficas de la radioactividad han formado parte de nuestra vida casi desde su descubrimiento a fines del siglo XIX. Los isótopos radiactivos son utilizados en diferentes campos como la generación de energía eléctrica, las mediciones, investigación, el estudio y tratamiento de enfermedades, por citar algunos.

Al igual que cualquier otra actividad humana, el uso de elementos radiactivos genera desechos. El problema que plantean los residuos radiactivos es su emisión de radiaciones ionizantes, las cuales representan un importante riesgo para cualquiera de los seres vivos que pudieran ser alcanzados por ellas. La protección ante estas radiaciones puede lograrse mediante el uso de barreras especiales [1].

De acuerdo a la Ley 25.018 de Argentina, “se entiende por residuo radiactivo todo material radiactivo, combinado o no con material no radiactivo, que haya sido utilizado en procesos productivos o aplicaciones, para los cuales no se prevean usos inmediatos posteriores en la misma instalación, y que, por sus características radiológicas no puedan ser dispersados en el ambiente de acuerdo con los límites establecidos por la Autoridad Regulatoria Nuclear” [2].

Si bien existen diferentes tipos de residuos radiactivos éstos se clasifican normalmente en grandes grupos, de acuerdo a sus características y forma de gestión [1, 2]. En Argentina se ha optado por un criterio de clasificación por niveles de acuerdo al tipo de radiación y decaimiento de los elementos que los constituyen. De esta manera, se tiene los residuos de nivel bajo, medio y alto [13] que se resumen en la Figura 1.1.

Nivel	Tipo	Característica	Aislamiento
B	Nivel Bajo ($T_{1/2} < 30$ años)	Concentración de actividad < 37GBq. Concentración de emisores $\alpha < 370\text{MBq}$	50 Años
M	Nivel Medio. ($T_{1/2} < 30$ años)	Concentración de actividad > 37GBq pero < 3,7TBq Concentración de emisores $\alpha < 370\text{MBq}$	300 Años
A	Nivel Alto ($T_{1/2} > 30$ años)	Concentración de actividad > 3,7TBq Concentración de emisores $\alpha > 370\text{MBq}$	>300 Años

Figura 1.1 Clasificación de residuos radiactivos adoptada en Argentina [42]

Los residuos de nivel bajo y medio son la mayoría de los generados en todo el mundo. Los residuos de nivel alto son un grupo compuesto mayormente por el combustible gastado de las centrales nucleares. Estas características de los residuos radiactivos resultan decisivas para establecer el proceso de gestión y el sistema de disposición adecuado en cada caso.

1.2 La opción de Energía Nuclear

La alternativa de generación eléctrica a partir de reacciones nucleares ha sido una de las respuestas ligadas a la necesidad de satisfacer la creciente demanda energética mundial.

Durante la primera década del siglo XX, Einstein postuló que la materia podía convertirse en enormes cantidades de energía, lo cual fue verificado posteriormente por otros científicos. Luego en diciembre del 1942, Enrico Fermi lograría la primera reacción nuclear auto-sostenida, dando inicio a la entonces llamada "era atómica" [3].

Al finalizar la segunda guerra mundial (1945) comienza una promoción generalizada de la energía nuclear para usos pacíficos como los medicinales y en especial la producción de energía eléctrica.

En la actualidad, existe el temor en buena parte de la población, con respecto a los usos pacíficos de la tecnología nuclear. Las mayores reservas al respecto tienen que ver con la seguridad de las instalaciones y la disposición final de los residuos radiactivos. Este temor generalizado ha causado que algunos países de Europa hayan disminuido e incluso discontinuado el desarrollo de sus programas nucleares [4].

En contraposición a estos temores, a favor de la actividad nuclear existen argumentos técnico económicos tales como:

- La energía nuclear es mucho más "limpia" que otras formas térmicas de generación porque presenta muy baja emisión de dióxido de carbono [4, 27]
- No depende de recursos no renovables, como los combustibles fósiles; siendo su materia prima abundante
- La cantidad de residuos que se producen es baja
- El costo de producción resulta conveniente y mucho menor actualmente al de las formas renovables de generación como son la hidroeléctrica, eólica y solar [27, 28]
- Gran capacidad de generación concentrada en un solo lugar [5], pero también posibilidad de plantear centrales de menor magnitud (importante para países con redes de baja capacidad de transporte)

El dióxido de carbono (CO_2) es el gas que más ha perjudicado a la biosfera terrestre desde la Revolución Industrial. Las emisiones anuales de este gas aumentaron cerca de un 80% entre 1970 y 2004, siendo el gas de efecto invernadero cuya emisión más se ha incrementado [25]. La producción de electricidad mediante centrales térmicas de base fósil agravaría notablemente la acumulación atmosférica de este gas.

Las formas de reducir su contenido de la biosfera son, por un lado bajando el consumo energético y por otro lado fijar al CO_2 como materia orgánica en proceso de descomposición en los suelos de los bosques y los procesos de fotosíntesis [87]. Sin embargo el volumen de actividades industriales en las últimas décadas sumado a la deforestación disminuyó drásticamente la capacidad de las plantas para fijar todo el CO_2 generado [25, 87].

Según la Agencia Internacional de Energía (AIE) en su *World Energy Outlook 2009*, el consumo de energía se incrementaría en un 1,5% anual hasta el año 2030 y la energía de base fósil seguirá siendo mayoritaria [88]. Ese aumento en el consumo de las

energías de origen fósil “podría conllevar un incremento de 0,5 a 0,9 gigatoneladas adicionales de CO₂ en 2035, lo que compromete las posibilidades de limitar el aumento de 2 grados de la temperatura para finales de siglo” [26].

La preocupación sobre la seguridad del abastecimiento energético, la contaminación del aire y el calentamiento global son fuertes motivos para seguir considerando la participación de la tecnología nuclear en la matriz energética de un país.

El ímpetu de la energía nuclear ha experimentado altibajos luego del incidente de Chernobyl de 1986, lo que ocasionó una gran baja en la construcción de nuevos reactores de 12 a 2 por año [6]. Sin embargo, en los años subsiguientes la creciente necesidad de energía a escala mundial sumada al aumento y volatilidad del precio de los combustibles fósiles y la percepción del retraso del calentamiento global que brinda condujo a que los países comenzaran a volver a la energía nuclear, ya sea ampliando su capacidad instalada o instalando su primera central nucleoelectrica [6].

Luego de la catástrofe de Fukushima (2011) el debate respecto a los riesgos de la energía nucleoelectrica se ha reavivado, especialmente en Europa [4,5]. Por citar algunos ejemplos, algunos países como Austria e Italia, no tienen actualmente una proyección de aumentar su producción nucleoelectrica, e incluso algunos países como Alemania y Suecia han proyectado la eliminación gradual de la producción de energía nuclear. Por otro lado, Finlandia y Francia, sostienen la idea de preservar una buena participación de la energía nuclear en sus matrices energéticas [4].

A pesar de eso en América Latina, cuya participación nuclear es muy marginal, existen varios proyectos de ampliación de la capacidad instalada asociados al deseo de la reafirmación de las soberanías nacionales mediante la independencia energética [5]. Las principales fuentes de energía eléctrica son la hidroeléctrica y la de origen fósil, mientras que la generación nuclear total es al presente inferior al 3% y se concentra en Argentina, Brasil y México [5]. Adicionalmente, se han anunciado planes para ampliar la capacidad nuclear de estos tres países y debido a las crisis energéticas de otras naciones de la región, diferentes gobiernos están considerando la alternativa nucleoelectrica para satisfacer sus crecientes necesidades. Por ejemplo Uruguay, donde actualmente rige la prohibición a la utilización de energía de origen nuclear, mostró interés en la evolución operativa de la central argentina Atucha II, recientemente entrada en servicio. Sergio Abreu, ex-ministro de Industria y actualmente senador de Uruguay, afirmó que en su opinión su país debiera revisar la actual prohibición y ponderar el contar con centrales nucleoelectricas “no muy grandes”, pero que “el gran problema sigue siendo la disposición de los residuos” [9].

Un proyecto de producción nucleoelectrica comparado a la generación térmica fósil, se caracteriza por un costo de instalación y puesta en marcha mucho mayor, pero el costo de operación es mucho menor. A eso debe sumarse que para un país que pretenda instalar su primera central nucleoelectrica el costo inicial será mayor ya que deberá procurar las condiciones científicas y técnicas nacionales apropiadas [5]. A cuenta de eso, una barrera para la vuelta a la agenda de las naciones de la alternativa nuclear fue la crisis financiera mundialⁱ. La falta del acceso al financiamiento, en especial para los países en desarrollo, ha limitado las posibilidades de los mismos a asumir el gran costo inicial por no obtener cierto tipo de proyectos el apoyo de los mercados de capitales [10].

ⁱ Entre el segundo semestre de 2008 y el primero de 2009

Especialistas en el tema como Irma Arguelloⁱⁱ, opinan que dado el escenario mundial actual, “América Latina debe llevar adelante una diversificación progresiva y ordenada” de sus actuales matrices energéticas, y sería deseable que “la expansión nuclear en la región siguiera su propio ritmo” y “manteniendo bajo control la diversidad de los riesgos nucleares inherentes” [6].

1.3 Residuos Radioactivos de Nivel Alto

Los residuos radioactivos de nivel alto (RRNA) poseen una gran cantidad de radionucleidos de alta actividad y largo periodo de decaimiento [12]. La mayoría de los residuos de este tipo lo constituyen los elementos combustibles gastados de las centrales nucleares. Durante la operación del elemento combustible se producen procesos de fisión y de captura neutrónica, durante los cuales se genera gran cantidad de energía utilizable, pero también productos de fisión, de activación y elementos transuránicos (mayoritariamente plutonio y en menor medida americio, curio y neptunio) [12].

El combustible nuclear quemado o gastado resulta entonces una mezcla compleja de isótopos estables y radiactivos de la cual su radiactividad y emisión de calor asociada irán disminuyendo con los años. Por ejemplo, la actividad a los 500 años de enfriamiento puede ser 700 veces menor y pasados 100.000 años, la radioactividad será estable. Respecto a su emisión de calor residual, ésta variará de 10.000 W/tU al año de su remoción, hasta 65 W/tU luego de diez siglos [12].

Una vez que el elemento combustible llega al fin de su vida útil, éste es removido del núcleo del reactor y en primera instancia se lo almacena dentro de piletas con agua (Figura 1.2). Este almacenamiento “húmedo” es necesario para el decaimiento y pérdida de calor del elemento. El agua es controlada especialmente para reducir la corrosión externa de la vaina del combustible [12].

En ciertos países, luego de un determinado tiempo de enfriamiento por vía húmeda, se ha implementado el almacenamiento temporal “en seco” de los elementos combustibles gastados (ECG) [12].

Para el almacenamiento “en seco” pueden utilizarse contenedores de aleaciones especiales, silos (Figura 1.3) o cámaras de hormigón. Para cualquiera de estas opciones puede utilizarse enfriamiento por circulación forzada o diseñarse a los contenedores especialmente para una buena convección natural [12].

Independientemente del tipo de almacenamiento temporal adoptado, la etapa posterior dependerá de la estrategia de gestión adoptada. El ECG tiene el potencial de ser utilizado para elaborar nuevas fuentes energéticas mediante el correspondiente reprocesado, cuyos productos serán un nuevo elemento combustible nuclear y un residuo líquido no



Figura 1.2 Pileta en Central Nuclear Atucha I

ⁱⁱ Presidente de la ONG Fundación No-proliferación para la Seguridad Global

aprovechable; éstos son los llamados residuos líquidos de alta actividad (RLAA) que será tomado como un residuo radioactivo de nivel alto [12].

Todo el circuito de combustible gastado descrito en el párrafo anterior se conoce como ciclo de combustible cerrado. Por el contrario, cuando la estrategia adoptada sea no reutilizar el ECG se considera directamente al mismo como RRNA, y el ciclo es llamado de combustible abierto [12]. Existe una tercera opción (que puede complementarse al ciclo de combustible abierto), que consiste en la separación de actínidos y productos de fisión de período largo para luego ser transformados en radionucleidos de períodos menos prolongados o directamente estables [12].

Esta modalidad se conoce como ciclo de combustible cerrado avanzado.

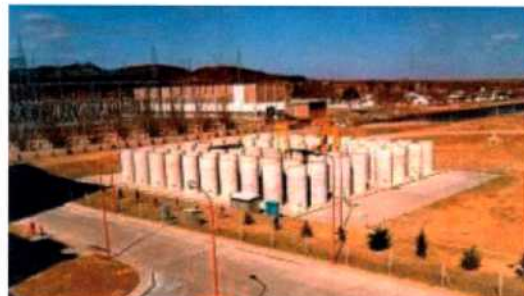


Figura 1.3 Silos en Central Nuclear Embalse

1.4 Gestión de Residuos Radioactivos

Según la Ley N° 25.018 de Argentina, la gestión de los RRNA “comprende el conjunto de actividades necesarias para aislar los residuos radiactivos de la biosfera derivados exclusivamente de la actividad nuclear efectuada en el territorio de la Nación Argentina, el tiempo necesario para que su radiactividad haya decaído a un nivel tal, que su eventual reingreso a la misma no implique riesgos para el hombre y su ambiente” [2]. La gestión segura y eficiente de los residuos radiactivos implica la minimización de dosis y costos durante todas las actividades técnicas, económicas y administrativas necesarias [13].

El modelo de seguridad mundialmente aceptado por los especialistas requiere la aplicación de barreras múltiples, redundantes e independientes que aislen al RRNA del ambiente ocupado por el hombre [12]. La primera barrera (fisicoquímica) es el mismo RRNA adecuadamente inmovilizado, por ejemplo en matriz vítrea. La segunda barrera es el contenedor asociado, que se proyecta fabricarlo de material metálico. En tercer lugar está la barrera de ingeniería que estará constituida por los componentes del repositorio, principalmente los materiales de relleno y sellado. Finalmente, la cuarta es la barrera natural que es el medio geológico circundante [12]. Se ilustra el modelo de barreras múltiples en la Figura 1.4.

Por ejemplo, para los RLAA, la gestión consiste en transformar al residuo en una forma sólida, estable y menos dispersable aumentando la seguridad y optimizando la economía de su gestión [12]. Entre las opciones consideradas para la vitrificación se encuentra el vidrio borosilicato, muy conveniente por sus buenas propiedades mecánicas, térmicas, frente a la radiación y capacidad de amalgamar diferentes sustancias [12]. Otra opción es transformar a los RLAA en componentes minerales constituyentes de una roca sintética formada por una mezcla de óxidos, en lugar de incorporar a los mismos a una matriz vítrea; éste es el caso del proceso Synroc desarrollado en Australia [11, 12].

Cualquiera sea la técnica adoptada, las propiedades de los RLAA inmovilizados deberán garantizar la estabilidad tanto en el almacenamiento temporal como en el largo plazo en el repositorio.

En el caso del ciclo de combustible abierto, las barras de combustible gastado son consideradas RRNA sólido. El acondicionamiento de las mismas para su disposición tiene diferentes alternativas, como la simple modificación mecánica mediante maquinado. Otra opción es disolverlos para luego integrarlos a una matriz vítrea. Cualquier residuo secundario que se genere de estos procesos deberá también ser gestionado [12].

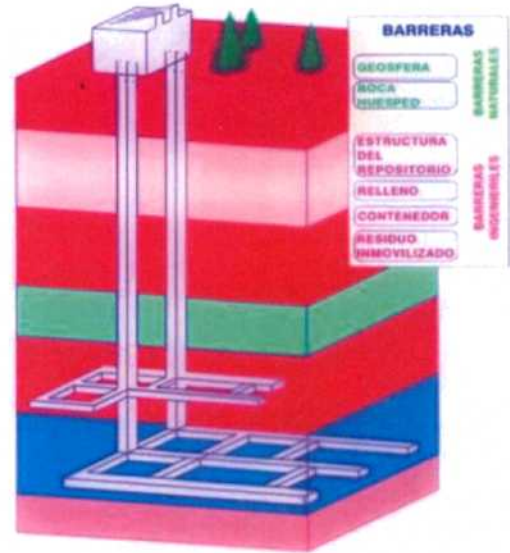
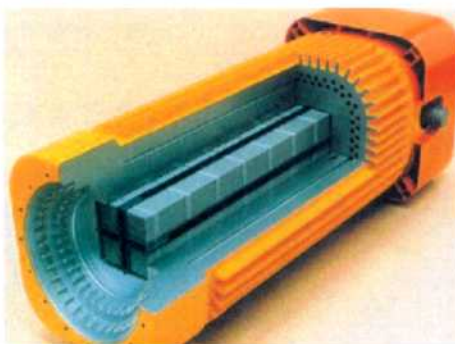


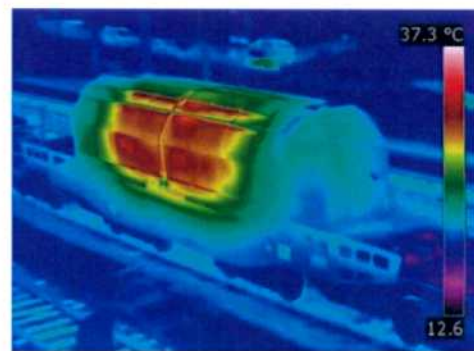
Figura 1.4 Barreras Múltiples de un RGP[12]

La segunda barrera, el recipiente contenedor del residuo inmovilizado, debe proporcionar la confiabilidad necesaria para soportar el transporte, estiba y las condiciones existentes durante su almacenamiento (temporal o final). Por otro lado, deberá ser capaz de mantenerse en condiciones de servicio dentro del repositorio geológico al menos durante el plazo necesario para que la actividad del RRNA haya decaído a niveles tolerables [12].

En el caso que sea necesario el transporte extendido, se utilizan suplementariamente a lo anterior, recipientes de transporte apropiados. La Figura 1.5 ilustra un recipiente tipo CASTOR (acrónimo inglés de Contenedor de Almacenamiento y Transporte Radioactivo). Este tipo de contenedor, apto para el transporte ferroviario y terrestre; es utilizado por Francia y Alemania en su logística de disposición provisoria de residuos radioactivos no reprocesados desde La Hagueⁱⁱⁱ Francia, hasta el cementerio nuclear de Gorleben^{iv} en Alemania [72]



(a)



(b)

Figura 1.5 Contenedor tipo Castor. (a) Vista en corte [12]. (b) Vista infrarroja del recipiente transportado [72]

ⁱⁱⁱ La Hague Site, es una planta de reprocesamiento de combustible nuclear gastado ubicada en la península francesa de Cotentin. Es operada por la compañía Areva NC y reprocesa combustibles de Francia, Japón y varios países europeos

^{iv} Gorleben, es un sitio de almacenamiento temporal a muy largo plazo (ATLP) alemán, ubicado en el municipio de Gartow. Es además uno de los dos sitios preseleccionados por Alemania para albergar uno de sus futuros repositorios geológicos profundos.

El contenedor de RRNA estará diseñado para el correcto posicionamiento del residuo en su interior y la buena convección natural del calor. Las exigencias al material estarán determinadas por la formación geológica elegida (características geoquímicas, temperatura y presión), pero es sabido que además de una buena resistencia mecánica y capacidad de conducción térmica, el material deberá presentar muy buena resistencia a la corrosión en las condiciones que existieran [12].

La disposición definitiva de los contenedores de los RRNA se llevará a cabo en cámaras instaladas a muchos metros de profundidad (de 300 a 1000 m), en formaciones geológicas estables y poco permeables como formaciones graníticas, volcánicas, o arcillosas [1, 12, 19]. Esto constituye la cuarta barrera (natural).

En la actualidad no existe ningún repositorio geológico profundo (RGP) en servicio, por razones que se mencionarán en apartados siguientes. Para la evaluación operativa de un RGP se utilizan diferentes herramientas:

- i. Laboratorios convencionales, radioquímicos y celdas calientes.
- ii. Laboratorios subterráneos, ubicados en la formación geológica candidata. Así se obtienen datos fehacientes sobre el comportamiento de los diversos componentes, viabilidad constructiva y operativa.
- iii. Estudio de los Reactores naturales, como el ubicado en el yacimiento uranífero de Oklo^v. Éstos permiten analizar fenómenos que podrán ocurrir en el RGP luego de cientos de miles de años [15].
- iv. La simulación mediante el empleo de modelos

La mayoría de los laboratorios subterráneos existentes se han implementado en Europa, entre ellos se encuentran: ASPO (granito) en Suecia; GRIMSEL (granito) y Mt. TERRI (arcilla) en Suiza; HADES (arcilla) en Bélgica; ASSE (sal) en Alemania; BURE (arcilla) en Francia y OLKILUOTO (granito) en Finlandia [12].

Por ejemplo ASPO (Figura 1.6) es operado por *The Swedish Nuclear Fuel and Waste Management Company* (SKB) y abarca al *Äspö Hard Rock Laboratory* (HRL), emplazado a 460 metros de profundidad y el *Bentonite Laboratory* (BL); ambos en la región de Oskarshamn, en la península Simpevarp, cerca de una de las tres centrales nucleares de Suecia [14].



Figura 1.6 Laboratorios de ASPO: BL y HRL

El HRL se encuentra en operación desde 1995 y está constituido por una instalación de superficie y el sistema de túneles que llega hasta los 460 metros de profundidad. Allí diferentes grupos de investigación internacionales evalúan tanto equipamiento como métodos en condiciones reales [16].

Dado que el material candidato por el modelo sueco para construir el recipiente de los residuos es el cobre, éste es asiduamente estudiado con diferentes métodos de maniobra y relleno de las camas de bentonita [16]. Otras de las líneas de investigación son: la difusión de los radionucleidos a través de los poros de la roca, el efecto de las

^v Oklo, Gabón (África Occidental). Lugar que alberga una veintena de yacimientos de uranio en los cuales tuvieron lugar reacciones de fisión nuclear sostenidas hace aproximadamente dos mil millones de años [15].

micro bacterias subterráneas sobre los contenedores de cobre, que si bien pueden producir iones sulfuro agresivos al cobre también tendrían el efecto de consumir el oxígeno alrededor del contenedor previniendo la corrosión [16].

1.5 Repositorios de Residuos Radioactivos

En este apartado se resumen de forma idealizada las diferentes etapas de operación de un RGP, considerando el repositorio construido de acero al carbono y el emplazamiento dotado de una cama de bentonita compactada que envuelve al contenedor. Se considera una formación granítica y los materiales de relleno bentonita y roca granulada más tapones de hormigón en diversos sectores [12].

i. Etapa inicial (20 años):

Abarca la elección de una formación geológica adecuada, con convenientes características hidráulicas, mecánicas y geoquímicas; y con adecuada estabilidad sísmica. Para nuestro país este hito está previsto para 2025 [90].

El agua subterránea sería el principal conductor de los radionucleidos que pudieran eventualmente liberarse, por lo que sus características son clave en la evaluación de la seguridad del repositorio [12]. A medida que alcance mayor profundidad, el agua subterránea irá cediendo oxígeno, se hará más reductora y poseerá gran concentración de sales solubles y elementos traza. Se estima que alcanzaría a los repositorios luego de miles de años y su temperatura rondará los 25 °C [12, 19].

ii. Excavación y construcción:

Esta etapa durará de 5 a 10 años y la importancia de los recaudos a tomar al llevarla a cabo radica en que se generarán perturbaciones en la zona que pudieran modificar el régimen hidráulico y las propiedades geomecánicas del sitio [12].

iii. Operación:

Esta etapa puede extenderse de 50 a 100 años. Abarca la ubicación de los contenedores hasta llenar las galerías y rodeándolos de bentonita compactada. La bentonita tiene gran capacidad de succión, esto es una gran predisposición de absorber y retener agua. Por otro lado, presenta gran capacidad de intercambio iónico, uno de los procesos responsables de la retención de radionucleidos por parte de la arcilla [12].

El agua subterránea comenzará a moverse hacia el relleno de bentonita por la gran capacidad de absorción que ésta posee. La arcilla compactada comenzará a hincharse y a sellar el repositorio. Debido a la liberación de calor de los residuos, el agua subterránea reaccionará con el agua embebida en arcilla y con los minerales presentes. Por otro lado, parte del agua en contacto con el contenedor empezará reaccionar con el material del mismo (acero al carbono en el ejemplo) [12].

iv. Procesos pos clausura

Luego de algunos siglos la bentonita se saturará y todo el repositorio será un recinto de menor permeabilidad que la formación geológica circundante. La bentonita presentará hinchamiento y ejercerá una presión sobre la roca, mientras que los residuos seguirán disipando calor a medida que continúa su decaimiento [12]. Comenzará la corrosión de los contenedores, cuya vida útil según estudios actuales alcanzaría al menos 10000 años [12].

Pasados varios miles de años el contenedor se habrá degradado, dando lugar a la liberación de una pequeña cantidad de radionucleidos. Los productos degradados del contenedor presentarán gran capacidad de reducción y retención por lo que serán muy pocos los radionucleidos que podrán atravesarlos, lo que les tomaría además períodos muy prolongados [12].

Luego de atravesar el contenedor degradado, los radionucleidos se encontrarán con la barrera de bentonita saturada cuya estructura posee tal complejidad que los tiempos de tránsito por difusión serán muy extensos y atravesar la bentonita requerirá decenas de miles de años [12].

La siguiente barrera es la matriz rocosa, donde también el paso de radionucleidos se daría por difusión. Aquí es donde tiene relevancia el impacto de la excavación sobre la matriz rocosa, dado que este proceso aumenta la permeabilidad original de la formación disminuyendo el retraso de la llegada del agua a las proximidades de la bentonita [12]. Igualmente, la capacidad de retardo de la matriz geológica será muy elevada y adicionará otro tanto de miles de años de retraso a la llegada de algún radionucleido al contacto con los seres humanos y la biosfera [12, 19].

1.5.1 Tipos de Repositorios Geológicos

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 [17]:

1. Ambiente reductor (ausencia de O_2) debajo de las napas de agua
2. Ambiente oxidante (presencia de O_2) sobre las napas de agua

En el primer grupo se hallan los modelos proyectados por los países europeos, asiáticos, Canadá y el modelo original de repositorio argentino [42]. Para este tipo se requiere el relleno de los túneles (bentonita o roca molida) para impedir el ingreso de oxígeno al repositorio y minimizar el ingreso de agua. Además la arcilla deberá soportar las tensiones mecánicas de la barrera geológica, retardar el transporte de radionucleidos y disipar adecuadamente el calor [17, 46].

Los contenedores para los repositorios de ambiente reductor se diseñarán de forma tal que la temperatura en su superficie no exceda los 150 °C para impedir alteraciones térmicas de las arcillas [42]. En ausencia de oxígeno, la reacción catódica que posibilitará la corrosión del contenedor es la reducción del agua contenida en los poros de la arcilla que rodea al contenedor.

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

- Materiales no consumibles: poseen una elevada resistencia a la corrosión, por lo cual requieren poco espesor de pared, pero en general presentan menor resistencia mecánica y deben ser soportados estructuralmente. Ejemplos: materiales pasivos tales como aceros inoxidables, aleaciones de titanio y aleaciones de níquel; y materiales termodinámicamente inmunes como el cobre en medios reductores [42].
- Materiales consumibles: su velocidad de corrosión generalizada es lenta y predecible y se requieren grandes espesores. Ejemplos: acero al carbono, fundiciones de hierro y cobre electrolítico y aleaciones de cobre en medios oxidantes [42].

Dentro del grupo de ambiente oxidante se hallaba el modelo norteamericano de Yucca Mountain que no preveía un material de relleno en contacto con el contenedor [17]. El diseño del contenedor de residuos consistía en un recipiente cilíndrico de doble pared, donde la pared interna era la responsable de proveer la resistencia mecánica y sería construida de acero inoxidable 316NG. Para la pared externa encargada de proveer la resistencia a la corrosión, la aleación preseleccionada era la C-22 (base níquel), muy resistente a la corrosión en medios tanto ácidos como básicos [46].

1.6 Actualidad y Perspectivas futuras

Actualmente existe el consenso internacional de la comunidad científica que los RGP representan una buena opción para la disposición final de los RRNA y que aun después de la degradación de las barreras ingenieriles seguirían proporcionando seguridad intrínseca para las generaciones futuras [12]. Sin embargo, las connotaciones de índole social, la viabilidad técnica y económica sobre diferentes tecnologías posibles, han dado como resultado la tendencia de las naciones a posponer cualquier decisión sobre las soluciones finales en pos de un análisis más profundo.

Dado que la actividad nuclear de varios países se ha desarrollado por décadas y el inventario de residuos nucleares se sigue incrementando, éstos han adoptado el almacenamiento temporal a muy largo plazo (ATLP), una opción económica y flexible que da el margen para abordar la solución definitiva con tranquilidad y sin apremio. Sin embargo, el ATLP no ofrece protección contra los riesgos a muy largo plazo y requiere de la estabilidad social de las generaciones futuras que deberían ejercer un control activo sobre estos residuos. El ATLP es necesario y complementario a la eventual implementación de la disposición geológica definitiva, cuya resolución es un compromiso ineludible y no deberá extenderse demasiado en el tiempo [19].

Desde hace varios años se está estudiando la posibilidad reducir el inventario de RRNA mediante tecnologías de separación y transmutación (S&T). Las mismas son una serie compleja de procesos químicos para extraer los actínidos minoritarios y algunos productos de fisión de período largo a fin de convertirlos a un estado más estable [12]. Luego los residuos remanentes deberán ser adecuadamente vitrificados y ubicados en el RGP; resultando su riesgo radiológico y volumen mucho menores. Sin embargo, el proceso de S&T que aun no está desarrollado sería complejo, riesgoso y los recursos económicos necesarios para alcanzar prototipos industriales resultarán muy altos [12].

Desde principios de este siglo se están llevando adelante programas de desarrollo de reactores de cuarta generación, que ofrecerían ventajas muy marcadas con respecto a las centrales nucleares actuales. Uno de los principales objetivos es lograr sistemas (reactor y ciclo de combustible) que superen los estándares de seguridad actuales, de competitividad económica; y que minimicen la producción de residuos. Actualmente, se encuentran en fase de diseño y su desarrollo plantea grandes desafíos, sobre todo en temas de materiales y combustibles. Se espera que puedan introducirse en el mercado dentro de unos 25 años [30].

1.7 Factores Que Pueden Incidir en el programa de disposición Geológica

Como se ha dicho en apartados anteriores, la opción de la energía nuclear acarrea opiniones muy disímiles en el mundo entero y la gestión del combustible gastado es por caso, no el mayor de los temores al respecto, pero si el problema ineludible de la actividad nuclear. Por otro lado, además de los desafíos tecnológicos que la gestión de los RRNA requiere, una barrera muy importante a afrontar por los responsables será la opinión pública, que depende de factores no cuantificables como son los de índole social y político. Uno de los mayores desafíos será mostrar a las sociedades que actualmente existen soluciones tecnológicas para disponer los residuos en un repositorio geológico profundo[12].

En Argentina, desde la promulgación de la Ley 25.018, la responsabilidad de la gestión de los RRNA la asume el Estado Nacional a través de los organismos de aplicación de dicha ley: Comisión Nacional de Energía Atómica (CNEA) y la Autoridad Regulatoria Nuclear (ARN), siendo los generadores de los residuos quienes “deben proveer los recursos necesarios para llevarla a cabo en tiempo y forma” [2]

La CNEA inició en el año 1980 el programa “Estudio de Factibilidad y Anteproyecto de Ingeniería – Repositorio de Residuos Radiactivos de Alta Actividad” [18], cuyo objetivo era estudiar las formaciones graníticas en el país. Se llevaron a cabo estudios sobre casi doscientas ubicaciones, de las que se preseleccionaron ocho, todas ellas en la Patagonia. La formación finalmente elegida fue Sierra del Medio, en la provincia de Chubut, a 70 km de la localidad de Gastre. En febrero de 1982, técnicos dependientes del Instituto de Investigaciones Mineras de la Universidad de San Juan, declaraban en medios de prensa de la región que “el macizo granítico de Sierra del Medio era el lugar ideal para alojar definitivamente los residuos” [8], noticia que tuvo un gran impacto en la población local.

En marzo de 1982, aparecería en Buenos Aires, un discreto debate público en torno a la implementación de los repositorios geológicos; en cierta medida iniciado por Jorge Sabato, ex Gerente de Tecnología de la CNEA [8]. En su artículo del diario Clarín, “Bases para un debate sobre los residuos nucleares”, declaraba que desde el punto de vista ético era necesario realizar un debate público porque “si usted quiere energía nuclear, va a tener que cargar con los residuos” y “no comparto medidas autoritarias” [21]. Sabato remarcaba que “hasta entonces no había una solución técnica para la disposición definitiva de este tipo de residuo radiactivo” y que además le preocupaba saber si el repositorio brindaría servicios además a otros países. “Los peligros de almacenamiento de cenizas radiactivas crecen con la cantidad de lo que se deposita, tanto en el transporte como en el depósito propiamente dicho” y “una cosa es

la instalación para servir a un programa de centrales nucleares modesto, como es el de la Argentina, con una reducida cantidad de centrales que van a producir una cantidad pequeña de residuos, y otra muy diferente si fuese a almacenar los residuos de países como Alemania, Suiza, Francia o Japón, donde se están instalando un gran número de centrales que van a producir cantidades considerables de estos desechos” [8].

Luego en 1986 Elías Palacios, en ese entonces gerente de Radiología de CNEA, afirmaba que Sierra del Medio ofrecía el mejor afloramiento granítico para construir el primer Repositorio de Desechos Radiactivos de Alta Actividad en el mundo y, entre otras consideraciones, que “se contempla arrendar el repositorio a otras naciones” [8]. La CNEA se esforzó por explicar las bondades y beneficios de un repositorio geológico profundo, pero la inexistencia de soluciones suficientemente probadas en esa época y la incorrecta gestión inicial de los *stakeholders*^{vi}, provocaron el fuerte rechazo de la población (Figura 1.7). Debido a esa falta de aceptación a finales de la década del 80, los estudios en Gastre se discontinuaron y el programa original fue cancelado. 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” [18].



Figura 1.7 Marchas en contra del repositorio de Gastre en Chubut [8]

También en los Estados Unidos, donde unas 72.000 toneladas de RRNA se apilan en las piscinas y almacenes temporales de 72 reactores por todo el país, la opinión pública ha paralizado el emplazamiento de un muy necesitado repositorio geológico. El Departamento de Energía norteamericano había apostado en la década de 1980 por la construcción de un repositorio geológico profundo en *Yucca Mountain*, en el desierto de Nevada. Sin embargo, en 2011 el proyecto fue paralizado por la administración Obama, en medio de un complejo laberinto burocrático [29].

Según Martin y Muro [22], una de las razones en la falta de acuerdo político y social en los países occidentales respecto a la gestión RRNA es que la responsabilidad ha sido asumida por una única organización que no ha ofrecido a los otros actores sociales la oportunidad de participar en la discusión de sus programas. Así, los casos mencionados de Argentina y Estados Unidos, se dieron también en países como Suecia, Francia y España.

Si se logase el apoyo público al sistema de RGP aumentaría la probabilidad de aceptación y confianza de potenciales comunidades anfitriones; pero es esperable que la opinión pública local manifieste su “*not in my back yard*”. Wolsink, en su artículo de la revista *Urban Studies* (1993), enuncia diferentes supuestos del fenómeno NIMBY^{vii} [24] entre los que más se resaltan:

^{vi} Stakeholder: Término que refiere a los actores sociales que, producto de las decisiones y acciones de una empresa o entidad se pueden ver afectados, ya sea de forma positiva o negativa. Por ejemplo, los dueños de una compañía, sus trabajadores, la comunidad donde ésta opera y sus proveedores, entre otros forman parte de este grupo

^{vii} NIMBY (Not In My Back Yard): término que se popularizó en los años 1980 tras la oposición de varios grupos locales a la instalación de elementos nocivos o peligrosos cerca de sus casas

- La decisión en el emplazamiento de un servicio o facilidad es una tarea compleja. Pero se puede mejorar la relación con los NIMBY a través de ejemplos exitosos.
- El NIMBY piensa que la facilidad o servicio en cuestión, es inútil para la comunidad local y obedece a intereses de otras comunidades.
- El NIMBY no quiere el servicio o facilidad en su comunidad, pero no le importa tanto si se instalara en otra zona; con lo que a lo largo del proceso de toma de decisión las opiniones pueden ir cambiando.

En Estados Unidos, donde la necesidad de emprender la construcción de repositorios es más apremiante, se han llevado diversos estudios sociológicos entre poblaciones en cuya proximidad se haya propuesto la instalación. Los resultados demuestran que uno de los factores determinantes del rechazo es la desconfianza que provocan las entidades responsables de la gestión [22].

Cualquiera sea la razón del rechazo, como se menciona en [1.6](#); algunos países están encarando el almacenamiento temporal a muy largo plazo (ATLP), que si bien es un recurso que brinda margen de tiempo, lamentablemente también puede resultar una excusa para eludir responsabilidades. Si bien la decisión final pudiera tener que dejarse abierta a las generaciones futuras, la responsabilidad primaria para procurar resolver el problema aún pertenece a la generación presente. [12]

Si se aspira a llegar a culminar un proyecto con la cuota de riesgo de la disposición final de los RRNA debe haber un marco legal con una clara distribución de responsabilidades. Para lograr la confianza de la sociedad lo más importante será la comunicación etapa por etapa, dando oportunidad para efectuar revisiones, teniendo siempre en cuenta las preocupaciones y el interés público.

CAPÍTULO 2

**INTRODUCCIÓN A LA CORROSIÓN EN
ACEROS INOXIDABLES**

2.1 Introducción a los Aceros inoxidables

Los aceros inoxidables son un grupo de aceros altamente aleados con cuyo diseño se busca obtener una baja susceptibilidad a la corrosión. Esta característica es alcanzada principalmente por su alto contenido de Cr (superior al 11% peso), gracias a lo cual se logra alta resistencia a la corrosión en diferentes condiciones agresivas. Para lograr además buenas propiedades mecánicas se utiliza una buena cantidad de otros aleantes formadores de carburos. Con algunos grados se logra mantener una buena resistencia a la oxidación a altas temperaturas, por lo que se utilizan mucho en aplicaciones con esa exigencia. Algunos grupos especiales conservan además una buena tenacidad a baja temperatura [35].

Si bien su producción mundial no supera el 2% del total [35], estos aceros altamente aleados son ampliamente utilizados. Sus aplicaciones son muy variadas; por citar algunas: Tuberías, cañerías, bombas, válvulas, componentes de turbinas, tubos de condensadores, elementos decorativos, resortes, rodamientos, aplicaciones marinas, elementos de cocina, etc.

2.2 Clasificación de los Aceros inoxidables

Lo más usual es clasificarlos de acuerdo a su microestructura dado que ésta define muchas de las propiedades distintivas de cada familia. Se muestra una clasificación de este tipo en la Tabla 2.1

Austeníticos: (fcc)	-Comunes -Superausteníticos	Ferríticos: (bcc)	-Comunes -De extra-bajos intersticiales
Martensíticos: (bcc o bct)	-Comunes -Supermartensíticos	Endurecidos por precipitados	-Austeníticos -Superausteníticos -Martensíticos
Dúplex	-Comunes -Superdúplex		

Tabla 2.1 Clasificación de los aceros inoxidables por su microestructura

La clasificación por microestructura no es absoluta, ya que siempre existirá alguna proporción de otra estructura además de la principal. Por ejemplo, los aceros inoxidables austeníticos suelen presentar cierta proporción de ferrita o aún martensita; los inoxidables ferríticos pueden tener martensita y los martensíticos austenita retenida y/o ferrita de alta temperatura (ferrita δ). Los grados dúplex contienen austerita y ferrita ($\gamma + \alpha$), en similares proporciones (dependiendo de su historia térmica) [35].

Dentro de una misma familia de aceros inoxidables puede darse algún parámetro que permita caracterizar comparativamente a los distintos grados respecto a alguna propiedad en especial. Un parámetro muy importante y de sumo interés para este

trabajo es el *Pitting Resistance Equivalent* (PREN). El PREN, es una medida adimensional de la resistencia relativa del acero a sufrir corrosión localizada cuando es sometido a un entorno que contenga aniones cloruro (Cl^-).

La resistencia a la corrosión localizada de los aceros está principalmente determinada por su composición química. Los elementos de aleación que tienen mayor impacto son el Cr, Mo y N. La ec. 2.1 ilustra una de la fórmula del PREN, que cuantifica la contribución de esos aleantes [89] y es la usualmente aplicada para los grados bajo estudio en este trabajo.

$$\text{PREN} = \%_{\text{Cr}} + 3,3 \%_{\text{Mo}} + 16 \%_{\text{N}} \quad \text{ec. 2.1}$$

$$\text{PREN}_W = \%_{\text{Cr}} + 3,3 (\%_{\text{Mo}} + 0,5 \%_W) + 16 \%_{\text{N}} \quad \text{ec. 2.2}$$

El peso del aporte del N puede variar, en función del origen del acero; y en algunos tipos se incluye a la fórmula el aporte del W (ec. 2.2) [89]. Según muestran la ec. 2.1 y ec. 2.2, podría intuirse por ejemplo que el Mo tiene un impacto 3,3 veces superior al del Cr en la resistencia a la corrosión por picado del acero inoxidable, lo cual si bien es cierto debe tomarse con las limitaciones del caso. El Cr siempre debe estar presente en el inoxidable, por ser el aleante que provee la resistencia básica a la corrosión general de la aleación ya que es el elemento que constituye la película pasiva; cosa que no podría hacer el Mo [41].

2.3 Aceros Inoxidables Austeníticos

Dentro de las gamas de aceros inoxidables, los austeníticos son los más utilizados. Pese a no poseer una alta resistencia mecánica, son el tipo que mejor combina buenas propiedades mecánicas y tecnológicas con una excelente resistencia a la corrosión [35]. Los aceros austeníticos son amagnéticos por lo que resultan de especial interés para aplicaciones con esa exigencia. Por otro lado, no presentan transición dúctil-frágil en estado recocido; esto los hace aptos para el uso en aplicaciones a muy bajas temperaturas donde los metales de estructuras bcc o hcp no pueden usarse a causa de su comportamiento frágil [35]. Estos aceros poseen una estructura fcc con 12 sistemas de deslizamiento; por lo tanto cuentan con gran ductilidad lo que se traduce en una alta capacidad para el conformado plástico (formabilidad). Como desventaja, su tensión de fluencia es generalmente baja lo que obliga a sobredimensionar secciones para su uso estructural [35].

La estructura fcc posee mayor resistencia a la termofluencia (*creep*) que las bcc, debido a su menor energía de falla de apilamiento (EFA). La EFA es lo que suele controlar los procesos de recuperación dinámica que ocurren durante el *creep* y en consecuencia será lo que limite a la velocidad de deformación del material sometido a tensión y temperatura constantes [35]. Otra ventaja de la red fcc es que presenta mayor solubilidad y menor difusividad a los intersticiales dado que se trata de una red compacta cuyos intersticios son de mayor tamaño que los de una red bcc a igualdad de radios atómicos [35, 36, 37]. Es por esto que en estos aceros la precipitación de carburos resulta más lenta y por lo tanto evitable.

Debido a que el Cr (indispensable en inoxidable), es un aleante alfégeno, es necesario recurrir a elementos gamágenos que estabilicen la austenita a bajas temperaturas para fabricar este tipo de aceros. Uno de los gamágenos que cumple con las condiciones necesarias es el Ni que da origen a la serie 300. El mismo baja la temperatura *Martensite Start* (Ms), expandiendo el campo austenítico hasta menores temperaturas; por lo que la γ de estos aceros no transformará a martensita cuando son enfriados desde alta temperatura hasta temperatura ambiente. Un buen contenido de Ni en estos aceros, estabilizará a la γ frente a la transformación a martensita (sea activada térmicamente o por trabajado). El Ni incrementa en cierta medida la solubilidad del Cr en la fase austenita (γ). Finalmente, el Ni mejora todavía más la tenacidad de estos aceros y aumenta la resistencia a la corrosión en ciertos medios no muy oxidantes. El inconveniente del Ni es que es un aleante caro que impacta en el costo del acero. [35]

Existe un tipo de acero inoxidable austenítico donde se reemplaza parcialmente al Ni por ciertas combinaciones Mn y N dando origen a la serie 200. Su costo es menor, pero no poseen todas las bondades de los austeníticos Cr-Ni por lo que son menos aplicables [35]. Por un lado el Mn ayuda a bajar la temperatura Ms, extendiendo el campo de la austenita a bajas temperaturas, pero no aumenta la solubilidad al Cr de la misma; por lo que no podría ser usado como el gamágeno principal en aplicaciones que requieran alto Cr. Por otro lado, el N aumenta la solubilidad al Cr de la austenita, pero al bajar un poco la temperatura podría tener lugar la precipitación de nitruros de Cr, perjudicial para la resistencia a la corrosión del material [33].

Los aceros inoxidable austeníticos que más se usan son del tipo Cr-Ni con bajo C. Para mantener estabilidad de la γ la cantidad de Ni necesaria aumenta al incrementar la necesidad de contenido de Cr y de otros alfégenos. Por ejemplo, para aumentar la resistencia a la corrosión localizada (picado o corrosión en rendijas), deberán agregarse aleantes específicos como el Mo, Si y Al que son alfégenos; por lo que éstos deberán ser compensados con un mayor contenido de Ni. Para bajar un poco la cantidad de Ni, se suele recurrir al Mn [35].

2.3.1 Serie 300 (Ni)

Dentro de los aceros inoxidable austeníticos se destaca la serie 300, la cual es la evolución de la clásica 18%Cr-8%Ni. La misma es una de las categorías más producidas [33]. Algunos de los factores que mejoran su resistencia a la corrosión son:

- i. Agregado de Mo o Mo + Ni para mejorar la resistencia al picado y a la corrosión en rendijas
- ii. Disminución del contenido de C, o agregado de Ti o Nb + Ta para evitar sensibilización, disminuyendo así la posibilidad de corrosión intergranular.
- iii. Mayores porcentajes de Ni y Cr para mejorar tanto la resistencia a la oxidación en alta temperatura como la resistencia mecánica.
- iv. Aumento del %Ni para mejorar la resistencia a corrosión bajo tensión.

Dentro de esta serie, un grado muy popular es el Tipo 316. El mismo cuenta con el agregado de Mo y presenta gran resistencia al picado por lo que es muy utilizado en ambientes marinos e industria química. La combinación de aleantes (tipos y porcentajes) de la serie 300 está balanceada en pos de minimizar la formación de ferrita delta durante la solidificación [32]. La presencia de ferrita delta (δ) dificulta el trabajado

en caliente y además disminuye la resistencia al picado. Sin embargo, cuando se halla en granos aislados y en gran cantidad (p.e. aceros dúplex) mejora la resistencia a la sensibilización y a la fractura por corrosión bajo tensión. Por el contrario, cuando la δ se encuentra en bordes de grano formando una red empeora la resistencia a la sensibilización [33]. La exposición prolongada a las altas temperaturas de la δ puede llevarla a transformar en fase sigma (σ), reduciendo ductilidad, dureza y resistencias a corrosión en rendijas y al picado.

Existen estudios [32] que revelan que la exposición combinada a alta temperatura (cercas a 288°C) y a radiación en aceros tipo 304 puede causar segregación inducida por radiación, provocando empobrecimiento en Cr en ciertas zonas de la austenita, pero sin precipitación de carburos de Cr. Esto se debe a que durante la irradiación algunos de los constituyentes de la aleación migrarán hacia los sumideros de defectos (p.e. bordes de grano o dislocaciones) y otros se alejarán. En aceros inoxidables austeníticos esta segregación provoca empobrecimiento localizado de Cr y enriquecimiento en Ni, cerca de los bordes de grano; mientras que los aleantes minoritarios pueden redistribuirse de diferentes formas. Estos cambios, que se dan en una región angosta lindera a los bordes de grano (en el orden de los 10 nm), aumentan la sensibilidad a la corrosión intergranular del material [32, 33].

La precipitación de fases secundarias indeseadas (p.e. Chi, Sigma o Laves) para los inoxidables tipo 316 requiere la exposición prolongada (más de 100 h.) a altas temperaturas. El S en el tipo 316 está limitado al 0,03%. Las inclusiones sulfúricas (mayormente de Mn, pero también Cr, Fe, etc.) generalmente disminuyen la resistencia al picado y a la corrosión en rendijas. [33]

2.3.2 Aceros Inoxidables Austeníticos de Mayor Aleación

Este tipo de aceros inoxidables austeníticos poseen menos del 50% de Fe y al estar tan fuertemente aleados se caracterizan por su mayor resistencia a la corrosión [33]. Para el presente trabajo, resultan de particular interés los grados designados como 254SMO y 654SMO, ambos superausteníticos de alto Mo, cuyos valores de PREN resultan de 43 y 55 respectivamente [33]. En la Tabla 2.2 se presentan las composiciones químicas de los grados mencionados:

Nombre	UNS	Composición química [%peso]									
		Cr	Ni	C	Mn	Si	P	S	N	Mo	Cu
654SMO	S32654	24-25	21-23	0,02	2-4	0,29	0,021	0,001	0,45-0,55	7-8	0,3-0,6
254SMO	S31254	19,5-20,5	17,5-18,5	0,02	1,0	0,8	0,03	0,01	0,18-0,22	6-6,5	0,5-1,0

Tabla 2.2 Composiciones químicas de los grados austeníticos de interés. El balance para alcanzar el 100% corresponde a Fe

El acero 654SMO tiene mayor contenido de N en solución sólida por las altas concentraciones de Cr y Mo y el agregado de Mn, el cual incrementa la solubilidad del N en la austenita minimizando la precipitación de nitruro de cromo (lo que sensibilizaría al material). Así pues, posee alta resistencia a la corrosión intergranular. Presenta además muy buena resistencia al picado y a la corrosión en rendijas por los altos contenidos de Cr y Mo más el contenido de N [33].

El N (aleante gamágeno), además de retrasar la formación de martensita provoca granos de austenita más finos, aumentando la resistencia mecánica del material recristalizado [33, 35].

Debe resaltarse que debido al alto contenido de Mo se reduciría notablemente el tiempo de exposición a altas temperaturas para precipitación de fases indeseadas. Por ejemplo, para un acero con 4,5%Mo comienza a precipitar la fase Chi luego de 6 min a 950 °C; mientras que para un acero 316 (2,5%Mo) la precipitación se produce luego de 100 h. Esto se evitaría agregando Ni, N o una mezcla de tierras raras. Para el 254SMO y el 654SMO, se opta por utilizar alto contenido de Ni e incrementar el N. Las fases secundarias pueden eliminarse en tratamientos térmicos posteriores [33].

2.4 Aceros Inoxidables Dúplex

Como su nombre indica, se caracterizan por poseer una microestructura bifásica compuesta por granos de ferrita (α) y austenita (γ), en proporciones variables entre el 30 % y el 70 %; lo que les confiere una alta resistencia a la sensibilización [34]. La composición química en general es de entre 18 y 28 %Cr, entre 4 y 6 %Ni y entre 1,5 y 3 %Mo. La microestructura dependerá principalmente de la composición química, de los tratamientos térmicos y del trabajado mecánico a los que se haya sometido al material [34]. Si bien su uso está menos extendido que el de los austeníticos, son de especial interés en aplicaciones que requieran buena soldabilidad, elevadas características mecánicas y resistencia a la corrosión en ambientes agresivos [34]. Debido a su estructura de granos finos, el límite elástico suele estar cerca del doble que el de los aceros austeníticos (características superelásticas) en el material recocido y sin pérdida de tenacidad de importancia [33]. Superan ampliamente a los grados austeníticos en su comportamiento frente a la corrosión bajo tensión, intergranular y por picaduras [33]. Un factor de importancia es su bajo contenido de Ni (no mayor al 7%) a comparación de los superausteníticos mencionados, lo que impacta directamente en el precio debido al alto costo del Ni; resultando para ciertas aplicaciones más económicos los aceros inoxidables dúplex que los austeníticos. [34].

Se debe señalar, sin embargo, que los aceros inoxidables dúplex son menos convenientes que los austeníticos para el servicio a temperaturas por debajo de -50 °C o por encima de 250 °C, debido al comportamiento frágil de la ferrita en esos rangos. Además, la presencia de gran cantidad de ferrita puede, en ciertos casos, afectar las buenas propiedades del dúplex. Siendo una fase de alta difusión para los aleantes por su estructura bcc [34, 37], ésta puede sufrir fácilmente transformaciones de fase al someterse a alta temperatura provocando la aparición de fases no deseadas. En tal caso se verá disminuida la resistencia a la corrosión del material y se alterarán sus propiedades mecánicas. Además del carburo $M_{23}C_6$, los aceros dúplex pueden presentar otros precipitados e intermetálicos, siendo la fase secundaria más importante la llamada fase Sigma que aparece por exposición prolongada a temperaturas de 450 a 970 °C y por su proporción, afecta marcadamente a las propiedades mecánicas del material [34]. Su composición es en general FeM, siendo M alguno de los metales aleantes. Es frágil y quebradiza, y su presencia en el inoxidable dúplex provoca la disminución de la tenacidad y ductilidad e incrementa la dureza del material [34]. La fase intermetálica Chi, menos importante que Sigma, es también frágil, quebradiza y precipita en ciertos aceros dúplex al ser sometidos a temperaturas de entre 700 y 900 °C por períodos de entre 6 y 10 h [34]. Su efecto sobre las propiedades no es fácil de

determinar y cuantificar debido a que coexiste con la fase Sigma en menor proporción a ésta [34].

Entre otros precipitados en los aceros dúplex pueden destacarse:

- Carburo M_7C_3 : sobre todo en dúplex con alto C.
- Nitruros de Cr: del tipo CrN y Cr_2N , debidos al aumento del uso de N como aleante.
- Austenita secundaria (γ^2): se forma mediante la descomposición de parte de la ferrita inicial. A causa de esto el contenido de ferrita puede llegar a disminuir un 70%, ya que γ^2 se forma con relativa facilidad bajo cierto tipo de tratamientos térmicos [34].
- Alfa primaria (α'): Aparece entre 300 y 530 °C. Está asociada a la precipitación de Cr_2N . Cuando se descompone a baja temperatura la ferrita del dúplex da como resultado una fase rica en Cr y otros aleantes (α'); y la fase α rica en Fe [34].

A modo de ejemplo se muestra en la Figura 2.1 un diagrama Temperatura-Tiempo-Precipitados de un acero inoxidable dúplex convencional. En este diagrama se pueden apreciar dos zonas perfectamente diferenciadas: (1ª) Entre 875 y 1325 K, donde se favorece la precipitación de austenita secundaria, fase Sigma (σ), fase Chi (χ), fase R, carburos y nitruros. (2ª) Entre 575 y 875 K, donde se favorece la formación de fases G, π , ϵ , y fase α' .

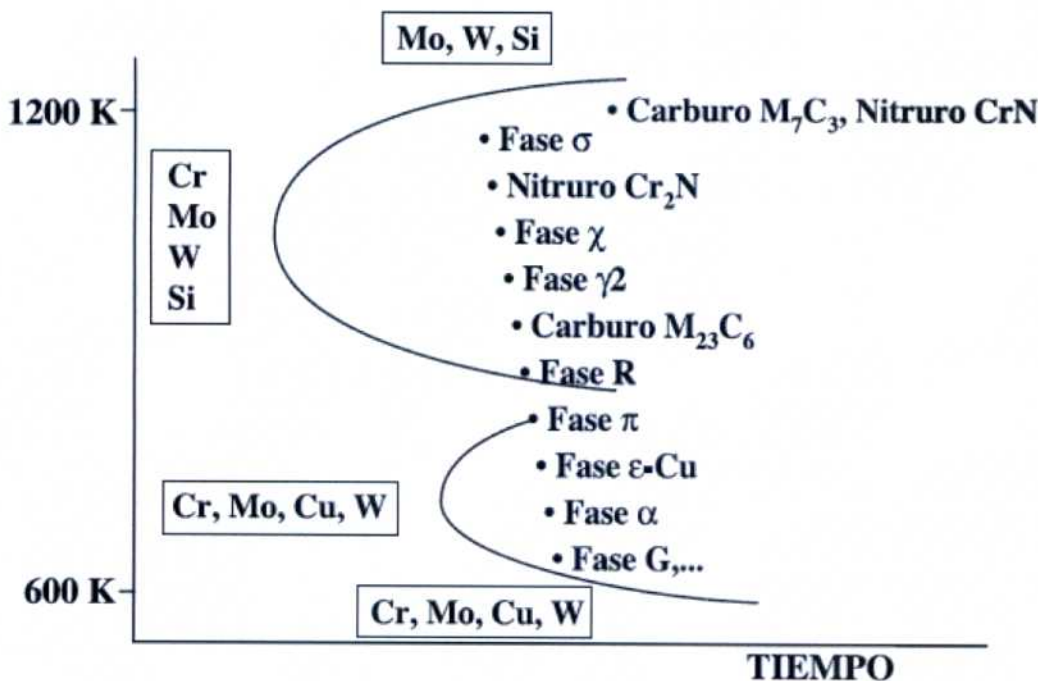


Figura 2.1 Diag. Temperatura – Tiempo – Precipitación (TTP) de un Inoxidable Dúplex [34]

2.4.1 Inoxidables Superdúplex

Esta calificación se refiere a aquellos aceros inoxidables dúplex con PREN igual o superior a 40 [33]. Los materiales dentro de esta categoría son los de mayores contenidos de Cr, Mo y N (ec. 2.1). Los grados superdúplex fueron ampliamente requeridos para aplicaciones en plataformas off-shore en especial en los mares del norte [34]. Para el presente estudio, resulta de particular interés el 2507 cuya composición se detalla en la Tabla 2.3.

Nombre	UNS	Composición química [%peso]									
		Cr	Ni	C	Mn	Si	P	S	N	Mo	Cu
2507	S32750	24-26	6-8	0,03	1,2	0,8	0,035	0,020	0,24-0,32	3-5	-

Tabla 2.3 Composición química del grado dúplex de interés. El balance para alcanzar el 100% corresponde a Fe

Para el superdúplex 2507 el correspondiente valor de PREN resulta de 41, muy similar al superaustenítico 254SMO y ambos por debajo del 654SMO. Algunos autores discriminan el valor del PREN para cada fase en este tipo de aceros para señalar en cuál de ellas iniciaría (según criterio PREN) preferencialmente la corrosión localizada. Por ejemplo para un grado superdúplex 2507 tratado térmicamente durante 2 h y enfriado en agua, se ha reportado para la austenita un $PREN_{\gamma} = 40,02$ y para la ferrita $PREN_{\alpha} = 40,98$; lo que indicaría en ese caso que no existiría una gran diferencia de sensibilidad a la corrosión localizada entre las fases [65].

2.5 Corrosión Electroquímica en Aceros Inoxidables

La corrosión electroquímica implica una aleación metálica expuesta a un electrolito a través del cual circulan iones [39]. Existen diferentes formas en la que puede ocurrir la corrosión electroquímica de una aleación. La corrosión uniforme es la más común y la que genera mayores pérdidas de material. Sin embargo, al ser de tipo superficial es también la más fácil de monitorear y controlar; por lo tanto resulta la que menor cantidad de fallas provoca. La corrosión localizada se manifiesta como un ataque preferencial en ciertas zonas que crece rápidamente hacia el interior del material y que puede generar daños catastróficos [39]. Existen diferentes tipos de corrosión localizada: corrosión por picado, corrosión en rendijas, corrosión galvánica, corrosión intergranular, dealeado, corrosión bajo tensión, corrosión fatiga; y otros mecanismos que se dan por la dinámica de los procesos que tienen lugar como la corrosión erosión, corrosión cavitación y *fretting corrosion*, etc. En la Figura 2.2 se ilustra a los tipos de ataque mencionados.

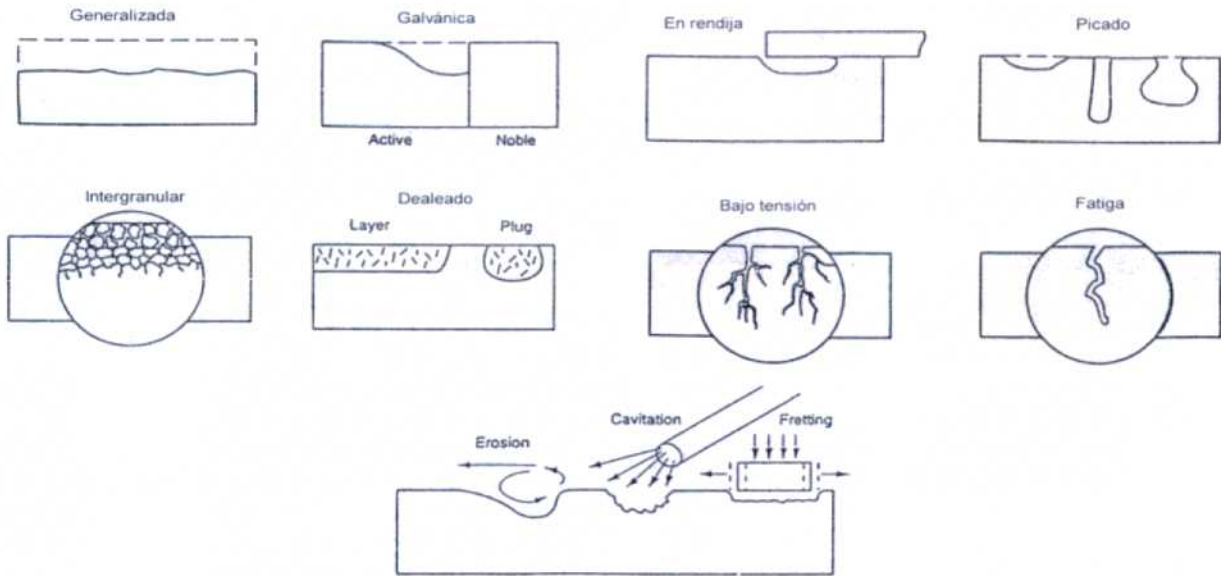


Figura 2.2 - Diferentes mecanismos de corrosión electroquímica [38]

Por motivos que se presentan en la sección [2.5.3](#), los mecanismos de particular interés para este trabajo son la corrosión generalizada, por picado y en rendijas. Se realizará una breve descripción de los mismos en los apartados siguientes.

2.5.1 Corrosión Generalizada

Se caracteriza por la remoción regular y casi uniforme de material en la superficie expuesta al ambiente corrosivo. La corrosión general o uniforme es la forma más benigna en la que puede presentarse la corrosión, ya que este tipo de ataque permite calcular fácilmente la vida útil del material corroído. Debido a esta forma de ataque homogénea, se produce un adelgazamiento uniforme de la pared del metal [39].

Si lograra determinarse la velocidad de corrosión uniforme, sería posible luego calcular por ejemplo, el espesor de penetración (x) como el producto de la velocidad de corrosión (v_{CORR}) y el tiempo (t) durante el cual el material está expuesto al medio corrosivo; según se muestra en la ec. 2.3 [40].

$$X = v_{\text{CORR}} \cdot t \quad \text{ec. 2.3}$$

Existen diferentes métodos para determinar la velocidad de corrosión de un metal o aleación en un medio corrosivo; dentro de éstos se encuentran principalmente los métodos gravimétricos (o directos) y los electroquímicos. De los métodos directos, podemos mencionar: pérdida de peso y análisis del metal disuelto en la solución. De estas técnicas lo que se obtiene es un valor promedio de v_{CORR} . En general, estas técnicas necesitan de tiempos muy largos de ejecución. Además, estos métodos son sólo aplicables a sistemas que no forman capas adherentes de productos de corrosión [40]. Los métodos electroquímicos (o rápidos) brindan un valor instantáneo de v_{CORR} y poseen dos grandes ventajas frente a los directos: tiempos de ejecución mucho menores y gran sensibilidad gracias a que la instrumentación electrónica actual permite medir y controlar intensidades de corriente del orden del nA. Para el presente trabajo se han llevado a cabo estudios de velocidad de corrosión mediante la técnica de espectroscopía de impedancia electroquímica, que será descrita en el apartado [4.4](#)

En aplicaciones industriales, los aceros inoxidable sufren corrosión generalizada en estado pasivo. La pasividad de los metales es un fenómeno que se conoce desde hace más de un siglo y medio, cuando fue postulado por Faraday y se debe a la formación de una película de óxido sobre la superficie de un material expuesto a un medio agresivo, protegiéndolo. Para metales que presentan una transición activo/pasiva en su polarización potenciodinámica anódica, la pasividad se presenta a partir de un potencial conocido como potencial de Flade (E_{FLADE}), que variará según el metal y el medio corrosivo considerados [39].

En la Figura 2.3 se ilustra una curva densidad de corriente versus potencial, de polarización potenciodinámica anódica genérica de un metal que presenta una transición activo/pasiva. Como puede observarse, en primera instancia existe un aumento significativo de la densidad corriente al incrementarse el potencial (1), esto muestra la disolución activa del metal en el medio. Luego se observa un pico denominado transición activo/pasiva (2), seguido por la caída de densidad de corriente que determina el E_{FLADE} y el metal entra en estado pasivo. La zona siguiente (3) corresponde al rango de potenciales de pasividad, en el cual se observa que la densidad de corriente es aproximadamente constante y muy baja. Luego la última zona (4), presenta un aumento de la densidad de corriente [42].

La extensión del rango de pasividad (zona 3) dependerá de las características del sistema metal/electrolito bajo estudio. En el caso que el *film* pasivante formado permita el paso de electrones, se registrará un aumento en la corriente debido a la evolución de oxígeno por la reacción de oxidación del solvente. En algunos casos (Cr, Ni, etc.) antes de la oxidación del solvente puede ocurrir la disolución transpasiva del óxido con un consecuente aumento de la corriente y destrucción de la pasividad. En el caso de los metales como el Zr o Ti llamados "válvula", la pasividad se puede extender por varios volts hasta la ruptura del *film* pasivante [43]. En algunos sistemas es posible que se presente antes la ruptura de la pasividad en forma localizada (corrosión por picado o en rendijas), dando lugar al aumento de corriente de corrosión [39].

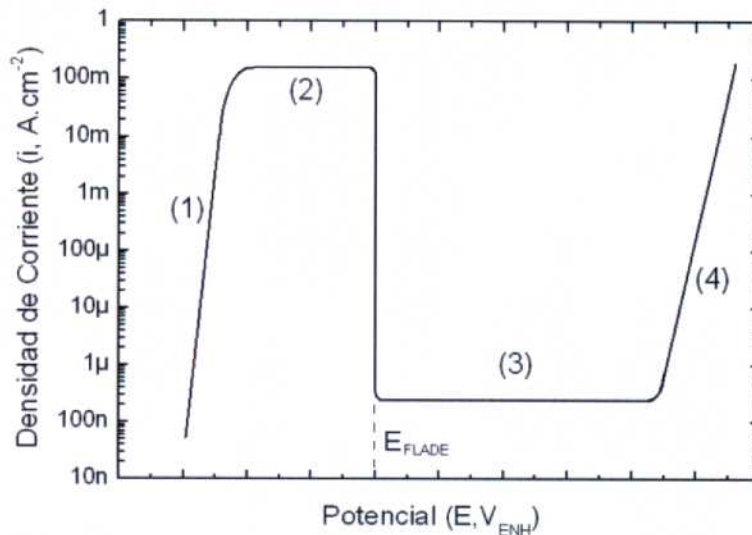


Figura 2.3 - Curva de polarización anódica de un metal o aleación que presenta transición activo/pasiva [42]

Una vez formado un *film* continuo de óxido, su aumento de grosor sólo podrá ocurrir por transporte de iones a través del mismo [39]. El crecimiento del óxido en las primeras etapas es un tema complejo no resuelto aún, existen diferentes modelos que intentan explicar y predecir este engrosamiento. Los modelos clásicos de evolución del *film* sólo

son válidos cuando ya se ha formado la primera capa de la película que cubra la totalidad de la superficie [42].

En la bibliografía suelen encontrarse leyes de engrosamiento del *film* tales como la ley parabólica (el cuadrado del espesor es directamente proporcional al tiempo) o la logarítmica directa (el espesor es directamente proporcional al logaritmo del tiempo) [44]. La mayoría de los modelos existentes se obtienen a partir de la resolución de una ecuación diferencial que supone que la velocidad de engrosamiento del óxido es directamente proporcional al flujo de iones a través del *film*, conforme a la ec. 2.4 [44]. Donde x es el espesor de la película de óxido, Ω es el volumen del óxido por ion móvil, y J es el flujo iones.

$$\frac{dx}{dt} = \Omega \cdot J \quad \text{ec. 2.4}$$

Los aceros inoxidables presentan pasividad en diferentes tipos de soluciones diluidas. Si bien en estos aceros el aleante mayoritario y más importante en cuanto a la resistencia a la corrosión es el Cr, no se puede dejar de prestar atención a los demás aleantes. En el caso de los austeníticos el agregado de Ni por encima del 8% sirve para, además de estabilizar la austenita (fcc), reforzar la pasividad y con ello la resistencia a la corrosión generalizada [38]. Sin embargo, los cloruros restringen la estabilidad de la película de óxidos de Cr, lo que lleva a la corrosión localizada de estos aceros [38]. Con el agregado de Mo, la película pasiva, comienza a tener otras características. Según Hashimoto [45], el molibdeno contribuye a la película a partir de su óxido MoO_2 .

La estructura de la película pasiva de los aceros inoxidables que contienen molibdeno es del tipo bipolar [47, 52], al igual que en algunas aleaciones base Ni como la C-22 [46]. En el *film* pasivo se produciría la desprotonación del OH^- debido al elevado campo eléctrico generado por la estabilización del Mo^{6+} como MoO_4^{2-} en la capa exterior del óxido [47]. 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 la película pasivante le da a ésta un carácter selectivo catiónico [47]. Esto produciría una mayor resistencia a la corrosión localizada debido a que la carga fija negativa no permita el ingreso de aniones provenientes de la solución que pudieran desestabilizar localmente la película. Por otra parte, la bipolaridad del *film* se completa con una capa selectiva aniónica (carga fija positiva) en la parte interior de la película rica en Cr^{3+} que impediría el pasaje de cationes hacia la solución [47]. La Figura 2.4a muestra un esquema del modelo bipolar propuesto por Sakashita y Sato [48]; y la Figura 2.4b muestra el circuito equivalente que ofrece el *film* pasivante al paso de la corriente.

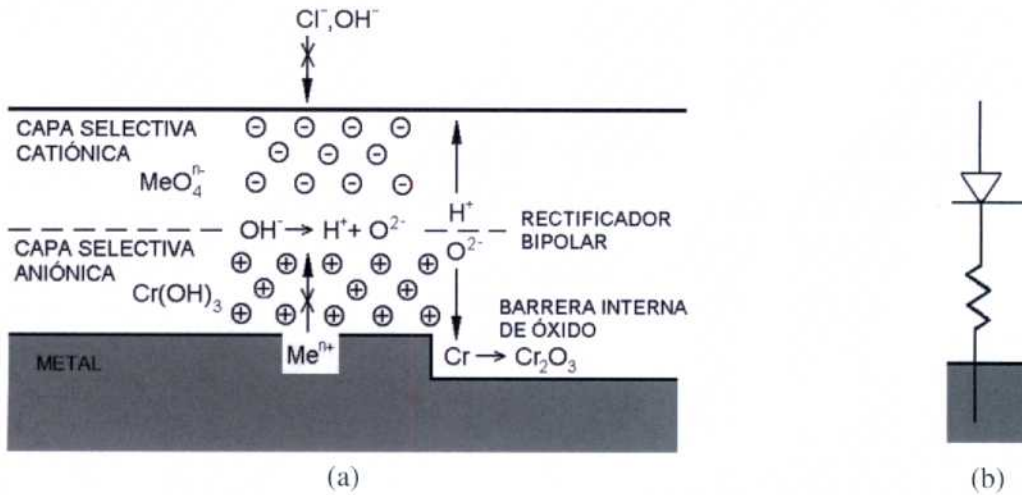


Figura 2.4 - Modelo bipolar aplicado a óxidos pasivos de aceros inoxidables con molibdeno
(a) esquema conceptual del modelo (b) circuito eléctrico equivalente

Para el presente trabajo se han llevado a cabo estudios de la característica de la película pasiva de los aceros superausteníticos 654SMO y 254SMO, y el grado superdúplex 2507 mediante el análisis de Mott-Schotcky, que será descrito en el apartado [4.5](#)

2.5.2 Corrosión Localizada

Este fenómeno suele producirse en materiales de elevada resistencia a la corrosión generalizada por su carácter pasivable, como son los aceros inoxidables. El ataque se localiza en zonas específicas y se propaga con gran rapidez, presentando altas velocidades de penetración, por lo que se considera más peligrosa que la de tipo generalizado. El resultado directo de la corrosión localizada es la ruptura permanente de la pasividad del material en sitios aislados sobre la película pasiva. En todos los casos de ataque localizado, la cantidad de material corroído no guarda relación con la magnitud de los inconvenientes que puede causar [42, 46].

Existe una gran variedad de tipos de corrosión localizada que pueden diferenciarse por la morfología del ataque (corrosión por picado, corrosión en rendija, corrosión intergranular, etc.). Algunas de las formas en la cuales se presenta la corrosión localizada se mostraron en la Figura 2.2. Para la presente tesis tiene particular interés la corrosión en rendijas que será ampliamente abordada en los grados de aceros estudiados; y la corrosión por picado, que será tomada en cuenta a lo largo del trabajo.

Desde el punto de vista electroquímico, la corrosión por picado y la corrosión en rendijas son el mismo fenómeno, y sólo difieren en aspectos geométricos [39]. Dado que el ataque localizado ocurre en metales que normalmente se encuentran pasivados, es necesario que se produzca una acidificación localizada en la interfase metal-solución para que ocurra corrosión localizada. Para ello es necesaria la presencia de ciertos aniones "agresivos" en el medio corrosivo. El anión calificado como agresivo depende del material considerado; por ejemplo para los aceros inoxidables algunos de los aniones considerados agresivos por la bibliografía son: Cl^- , Br^- , SCN^- [33, 38, 39]. Además, el nivel de agresividad de un anión considerado agresivo puede variar en función de la presencia de otras especies en el electrolito; diferentes estudios [46, 62,

63, 64] dan cuenta de eso. Por ejemplo, Bäck [62] reporta corrosión en rendijas en condiciones de agua destilada con cierta concentración de Cl^- para el acero inoxidable dúplex 2205, pero no en otra condición de mayor concentración de Cl^- , igual temperatura y tiempo de inmersión; pero con presencia adicional de otras especies en la solución. Por otro lado Rodríguez [46] resalta una cierta capacidad inhibidora del F^- a la corrosión en rendijas para la aleación C-22 en soluciones de Cl^- debido al aumento del potencial de repasivación de la corrosión en rendijas hallada para ciertos rangos de relaciones de concentración $[\text{F}^-]/[\text{Cl}^-]$.

i. Corrosión por Picado

La corrosión por picado se caracteriza por un ataque muy intenso en áreas muy pequeñas, del orden de las décimas de mm^2 , mientras que el resto del metal permanece con la película pasiva intacta; esto se denomina depasivación electroquímica [39]. Las picaduras pueden ser tan pequeñas que pueden fácilmente permanecer ocultas bajo productos de corrosión en la superficie del sistema atacado.

El picado se desarrolla sobre el metal pasivado y se caracteriza por tener asociado un potencial de picado (E_{Pit}). El ataque sólo ocurrirá por encima de este potencial, en tanto que la aleación permanece pasiva por debajo del mismo. Si el potencial se mantiene por debajo del potencial de picado, no ocurrirá corrosión por picado independiente del tiempo de exposición a la solución electrolítica. El E_{Pit} es función de la composición del medio electrolítico, de la temperatura, de la composición de la aleación, entre otros factores [39]. Se pudo observar que prácticamente en todos los metales el potencial de picado disminuye cuando se aumenta la agresividad del medio (aumento de la concentración de ion agresivo, aumento de la temperatura, etc.). En el caso de la concentración de iones agresivos, el comportamiento se describe por medio de la ec. 2.5 [39]; donde a y b son constantes que dependen de la temperatura y C_x es la concentración en mol/L del anión agresivo.

$$E_{\text{Pit}} = a - b \log[C_x] \quad \text{ec. 2.5}$$

Existen otros potenciales característicos relacionados con el fenómeno del picado; el primero fue descrito por Pourbaix y se trata del potencial de repasivación de la corrosión por picaduras (E_{Rpit}) [42]. Con este concepto, si luego de superar el E_{Pit} y producir corrosión por picaduras se procede a disminuir el potencial, las picaduras seguirán creciendo incluso por debajo del E_{Pit} ; y sólo dejarán de crecer cuando el potencial sea menor a un cierto valor de potencial al que llamó E_{Rpit} [39]. Este potencial está relacionado con el grado de oclusión de la picadura: cuanto más profundas sean las mismas, menor será el potencial de repasivación [39] o dicho de otra forma, menor será la capacidad de repasivar. En ciertos sistemas se presenta otro potencial característico, por encima del cual se repasivan las picaduras, denominado potencial de inhibición E_{inh} [39].

Este tipo de ataque en aceros inoxidables se observa incluso en soluciones alcalinas o neutras que contienen cloruros o algún otro anión que contenga cloro [38]. Existen trabajos sobre la corrosión por picado que concluyen que la disolución activa del metal en la picadura sería el resultado de la composición de la solución del interior de la

misma, observándose en todos los casos que la solución dentro de la picadura se acidifica, cuando en el exterior la solución bien puede ser neutra o alcalina [38, 39]. Pueden presentarse diferentes morfologías de la corrosión por picado en aceros (Figura 2.5).

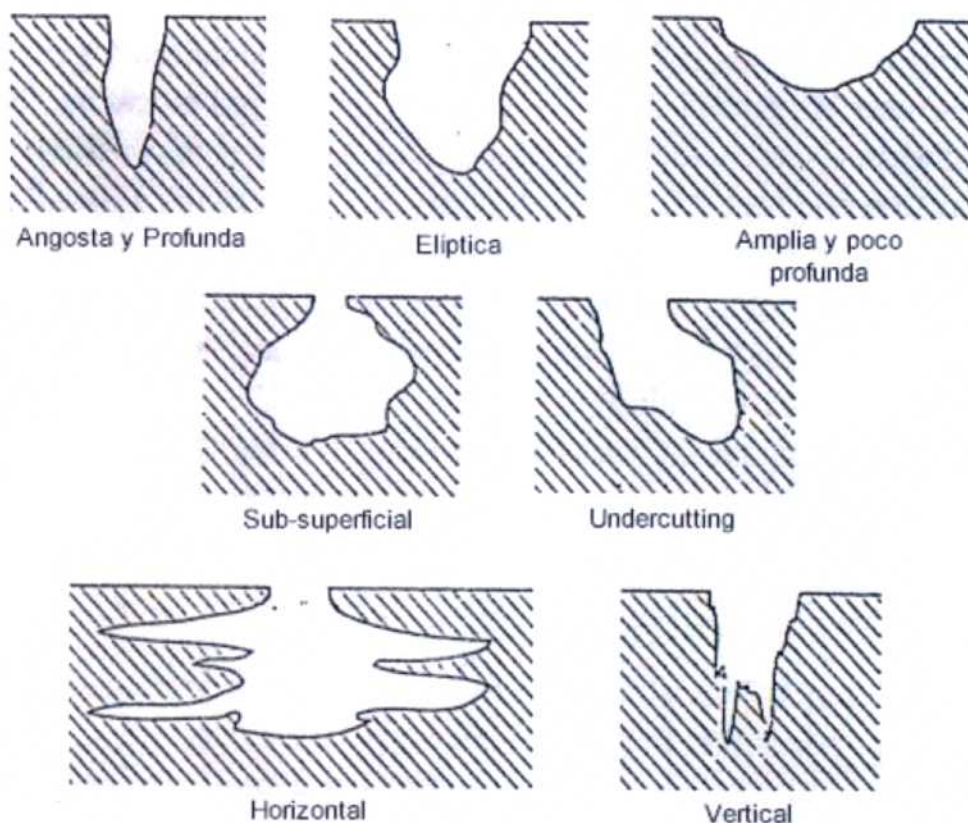


Figura 2.5 - Diferentes morfologías de corrosión por picado [38]

ii. Corrosión en Rendijas

La presencia de aberturas estrechas o de espacios entre dos componentes metálicos, o entre uno metálico y otro no metálico, y que contienen un líquido corrosivo, puede dar lugar a un ataque localizado que se denomina corrosión en rendijas. La Figura 2.6 ilustra un caso típico de sistema que da lugar a este tipo de ataque. Para funcionar como un sitio de corrosión, la rendija debe ser lo suficientemente ancha como para permitir el ingreso de la solución, pero lo suficientemente pequeña para establecer condiciones de estanqueidad [42]. Con la solución estancada dentro de la rendija, y en presencia de un medio corrosivo, se puede producir la acidificación de la solución ocluida y por consiguiente, se producirá el ataque localizado [39].

En ciertos casos el ataque por corrosión en rendijas puede ser confundido con corrosión por picado, porque la corrosión en rendijas producida bajo depósitos que luego se remueven por limpieza; pueden tener formas de picaduras [38]. La corrosión en rendijas puede tener diferentes morfologías, dependiendo del tipo de aleación y la agresividad de la solución. En el interior de la rendija puede existir penetración general o depresiones amplias y poco profundas; podría también haber picaduras pero generalmente sólo se

dan en las entradas de rendijas angostas [38]. El ataque en la rendija suele ser de aspecto más severo en la entrada, disminuyendo la severidad en el interior [38].

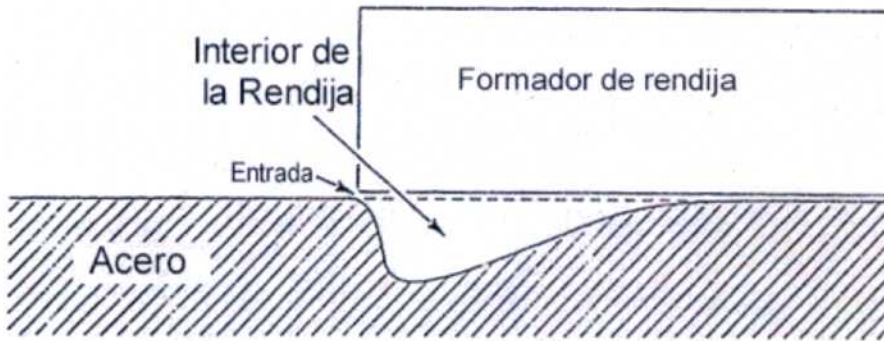


Figura 2.6 – Esquema de un ataque típico por corrosión en rendijas [38]

iii. Acidificación Localizada

Tal como ya se ha mencionado, la corrosión en rendijas y el picado son fenómenos similares que sólo difieren en el aspecto geométrico; esto puede observarse en la Figura 2.7. La ruptura sectorizada de la película pasivante ocurre por la acidificación localizada de la solución en la que el metal está inmerso.

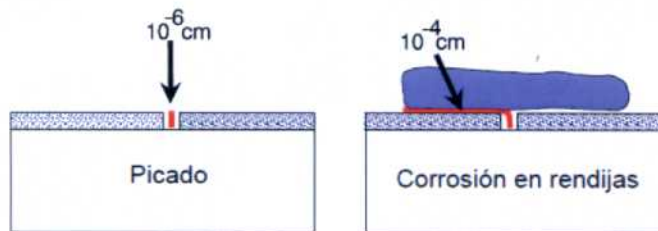


Figura 2.7 – Diferencias geométricas Corrosión en rendijas y Picado [39]

El desarrollo del modelo de mecanismo de acidificación localizada excede el alcance de este análisis introductorio; pero sí se hará mención del criterio de ocurrencia del fenómeno postulado por este modelo. Galvele [39] propuso un criterio basado en el mecanismo de acidificación localizada, que permite evaluar si se cumplen las condiciones necesarias para sostener el ataque localizado. El parámetro fundamental del criterio es el producto $x \cdot i$, siendo x el camino medio de difusión e i la densidad de corriente anódica en la picadura [39].

Según Galvele, para que ocurra la corrosión localizada se debe alcanzar un valor crítico de $x \cdot i$. Tal y como ilustra la Figura 2.7, en el proceso de picado el valor de x puede ser varios órdenes de magnitud más pequeño que en la corrosión en rendijas. 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 [42]. Según el modelo, a igualdad de aleación y electrolito el valor crítico de $x \cdot i$ será el mismo para ambos fenómenos; por lo tanto resulta claro que habrá una diferencia equivalente entre la corriente necesaria para iniciar picado y la necesaria para iniciar corrosión en rendijas. Así, la corriente para

iniciar el picado será varios órdenes de magnitud mayor que la necesaria para iniciar la corrosión en rendijas [39]. Por lo tanto, la acidificación localizada necesaria para que se produzca el ataque localizado se alcanzará a menores valores de i para el metal en la rendija.

Resulta intuitivo que para la mayoría de los sistemas la corriente es una función creciente del potencial; por lo tanto puede concluirse que la corrosión localizada se producirá a menores potenciales en la superficie ocluida (corrosión en rendija) que en la superficie libre (picado). De acuerdo a lo expresado, el parámetro más conservador para establecer un potencial crítico de diseño para el inicio de la corrosión localizada es el potencial de repasivación de una probeta que ha sufrido corrosión en rendijas (E_{RCrev}) [39, 42, 46].

Sin embargo, se debe tener en cuenta que las diferencias geométricas mostradas en la Figura 2.7 provocan además efectos opuestos en las evoluciones de los caminos de difusión (x) de ambos tipos de corrosión localizada conforme éstas propagan. Para la corrosión por picado el x se incrementará con el avance del ataque; mientras que en la corrosión en rendijas el camino de difusión efectivo disminuirá. Por lo tanto, el efecto del avance de la corrosión localizada en el respectivo valor de potencial de repasivación será opuesto para la corrosión por picado (disminución de E_{Rpit}) que por rendijas (aumento de E_{RCrev}) [50].

2.5.3 Requisitos del material para contenedor del RGP Argentino

El sitio anfitrión del RGP argentino aun no está definido y por ende no están determinados los tipos de formación y de ambiente en donde será emplazado. La designación de un sitio está prevista para 2025 luego de que hayan sido efectuados diversos estudios geológicos [90]. A pesar de esta falta actual de precisión acerca de las condiciones externas a las que estarán sometidos los contenedores, resulta necesario evaluar, paralelamente a los estudios de factibilidad geológicos, la posibilidad del uso de las diferentes aleaciones candidatas, especialmente en lo que respecta a su resistencia a la corrosión en aguas subterráneas, en las condiciones térmicas a las que a priori pueda estimarse que pudieran estar sometidas las aleaciones a causa de la propia disipación de los RRNA.

La temperatura máxima prevista en la superficie de los contenedores está por debajo de los 200 °C [46, 93], por lo que la corrosión seca no se considera un mecanismo de degradación de compromiso para esta aplicación. Debido a que es probable que la superficie de los contenedores esté en contacto con un electrolito acuoso, se prevén tres modos principales de degradación: corrosión general, corrosión localizada y corrosión bajo tensión (fisuración inducida por el medio) [46]. De acuerdo a esto, Gras [91] agrupó a los distintos materiales candidatos para la construcción de contenedores de acuerdo a los posibles modos de falla considerados en un RGP. Para los aceros inoxidables resaltó que los mecanismos que determinarán la degradación de estos materiales principalmente serán: Corrosión por picado, c. en rendijas, c. bajo tensión y c. microbiológica.

La corrosión bajo tensión está fuera del alcance del presente trabajo, al igual que el efecto de la microbiología, los tratamientos térmicos y los procesos de soldadura sobre la resistencia a los mecanismos de corrosión de las aleaciones estudiadas.

En este trabajo de tesis, se realizaron estudios sobre la cinética de corrosión de los aceros inoxidables superausteníticos 254SMO y 654SMO; y el superdúplex 2507. Debido a que aun no se conocen con mayor precisión las condiciones de interés, el grupo de corrosión de CNEA ha definido inicialmente un rango de temperaturas de 30 a 90 °C. Dado que el cloruro es un anión muy abundante y particularmente agresivo para las aleaciones pasivas, se ha optado por evaluar a estos aceros en soluciones de cloruros en concentraciones mucho mayores a las esperables en las aguas subterráneas. El mecanismo particularmente abordado fue la corrosión en rendijas en ambiente reductor; y en menor medida la corrosión generalizada en ambiente oxidante. Según es sabido, el mecanismo de corrosión localizada más probable será la corrosión en rendijas, dado que para una misma condición y aleación el potencial de inicio de la misma E_{Crev} será menor que el potencial de inicio del picado E_{Pit} [17, 82]. Lo mismo puede afirmarse para las temperaturas críticas de corrosión en rendijas y por picado [17, 82]. Por otro lado la velocidad de corrosión general decrecerá con el tiempo de exposición y la disminución del ambiente oxidante y la temperatura [92].

El criterio utilizado para el diseño del contenedor de residuos nucleares, se basa en la suposición fundamental de que el ataque localizado únicamente ocurre cuando el potencial de corrosión (E_{CORR}) de la aleación excede un cierto potencial crítico (E_{CRIT}) que será característico de cada aleación en determinadas condiciones metalúrgicas y ambientales [42, 46]. Tomando como válido este criterio, la principal dificultad sería determinar los valores de E_{CORR} y E_{CRIT} para las diferentes condiciones ambientales y metalúrgicas reales que podrían presentarse. Una opción sería tomar E_{Crev} como potencial crítico y así, mientras sea $E_{CORR} < E_{Crev}$, podría suponerse que la corrosión en rendijas no se iniciará. Sin embargo, resultaría aun más conservativo tomar como valor crítico al potencial de repasivación a la corrosión en rendijas ya que si $E_{CORR} < E_{RceV}$ se puede suponer con mayor probabilidad que la corrosión en rendijas no se iniciará [17].

2.5.4 Referencias de Estudios Previos

Existen algunos estudios realizados sobre los grados inoxidables 2507, 254SMO, 654SMO y similares respecto a su comportamiento frente la corrosión localizada que fueron tenidos en cuenta durante el presente trabajo.

Wálén & col. [70] realizaron estudios de corrosión general y localizada para estos tres grados, comparativamente con dos aleaciones base Ni (625 y C-276) en medios ácidos, oxidantes y con altos contenidos de cloruros. Ellos determinaron que la resistencia de estas aleaciones a la corrosión localizada no sólo depende de la composición química sino de los tratamientos térmicos y la terminación de las superficies expuestas al medio. También comprobaron que en ese tipo de medios los comportamientos frente la corrosión localizada de los grados 254SMO y 2507 fueron similares y de *performance* inferior a la del 654SMO, el cual se asemejó a las aleaciones base Ni analizadas.

Salinas et al. [81] determinaron las temperaturas críticas de picado (CPT) y de repasivación de la corrosión por picado (T_r) de aceros inoxidables en soluciones de cloruro férrico. Para explicar la histéresis entre los valores CPT y T_r postularon la existencia de dos tipos de densidades de corriente: a) la corriente anódica limitada por

difusión (i_{Lim}) y b) la corriente crítica de repasivación en la solución de la picadura (i_{crit}). Según los autores el valor de i_{crit} se incrementa con la temperatura más rápidamente que la i_{Lim} . Además i_{crit} es independiente de la morfología de las picaduras, mientras que i_{Lim} no lo es. Podría suponerse que CPT es la temperatura donde $i_{Lim} = i_{crit}$; y en un escenario de temperatura creciente cuando se supere el valor CPT se daría la propagación de las picaduras estables controlada por la difusión de las especies disueltas Fe^{2+} y Cr^{3+} fuera de las picaduras. Luego cuando la temperatura disminuye los coeficientes de difusión de los mencionados cationes también disminuyen; pero como a su vez se habían incrementado los caminos medios de difusión, menores densidades de corriente serán suficientes para sostener el crecimiento estable de las picaduras (factor xi) que ocurrirá hasta alcanzar valores de temperatura por debajo de un cierto T_r que será menor que CPT. Mientras más cerca esté el valor de T_r respecto de CPT, la aleación será más propensa a repasivar.

Bo Deng & col. [65] estudiaron el comportamiento frente a la corrosión por picado respecto de la temperatura para los grados dúplex 2205 y 2507 en NaCl 1 mol/L. Ellos reportaron que el grado 2507 presenta mayor CPT y mayor facilidad a la repasivación (mayor T_r) debido a su mayor contenido de Mo y Cr en la fase ferrita, y mayor N en la fase austenita. Otra observación fue la proliferación de picaduras metaestables a temperaturas por debajo de la CPT para ambas aleaciones. Estos autores enuncian que las picaduras estables en el grado 2507 tienden a tener un aspecto rugoso en el interior y forma de plato, sin vestigios de ferrita. El crecimiento de las picaduras fue limitado en la fase ferrita, que debido a su composición química posee un $PREN_\alpha$ levemente mayor al $PREN_\gamma$ de la austenita. Basándose en el modelo propuesto por Salinas et al. [81], los autores explican la diferencia de aproximadamente 20 °C entre las respectivas CPT y T_r de los dos grados dúplex estudiados.

Malik & col. [71] estudiaron el comportamiento ante la corrosión localizada en agua de mar a 50 °C de algunos grados austeníticos convencionales y otros de alta aleación; entre ellos los grados 254SMO y 654SMO. En ese trabajo reportaron que los elementos de aleación Cr, Mo y N tienen influencia positiva en la resistencia a la corrosión localizada; y encontraron relaciones lineales entre el potencial de picado y el PREN de cada grado convencional y superaleado. Otra de las conclusiones fue que en los grados de mayor PREN, en las condiciones consideradas, la corrosión por picaduras puede iniciar, pero la propagación puede ser limitada.

Bäck and Singh [74] estudiaron el comportamiento frente a la corrosión en rendijas de diferentes grados inoxidables en plantas de blanqueo de ClO_2 . Estos autores reportaron que la resistencia de menor a mayor (de las aleaciones que se estudian en este trabajo) resulta: 2507 – 254SMO – 654SMO. También resaltan que la iniciación de la corrosión en rendijas fue más probable en el grado dúplex que en los austeníticos. Sin embargo, los grados dúplex tienden a sufrir corrosión localizada menos profunda que los austeníticos. La temperatura y el potencial son las variables que más impacto tienen sobre la corrosión localizada.

Abd El Meguid y Abd El Latif [79] estudiaron la corrosión localizada del Superaustenítico 254SMO en soluciones de NaCl 4% a diferentes temperaturas. Estos autores reportaron las temperaturas crítica y de repasivación a la corrosión en rendijas (CCT y T_{CR}) de 55 °C y 52 °C respectivamente para la aleación. También reportan que los potenciales críticos asociados a la corrosión en rendijas decrecen linealmente con el logaritmo de la concentración de cloruros.

Arab et al. [80] reportaron para el grado 254SMO ensayado en solución de NaCl 22% a 30 °C, que la corriente de corrosión en rendijas decrece con el potencial aplicado, mientras que el período de inducción de la corrosión en rendijas se incrementa.

López González [82] reportó para los grados superdúplex S32760 (símil 2507) y el superaustenítico 654SMO que las respectivas CPT disminuyen al aumentar la concentración de cloruros y el pH. Además, para ambos aceros disminuyen los respectivos potenciales de picado (E_{Pit}) y de repasivación (E_{RPit}) con el aumento de la temperatura, la concentración de cloruros y el pH. Por otro lado, ambos grados presentaron elevada capacidad de repasivación a la corrosión por picado. Para ambos grados las correspondientes temperaturas críticas de corrosión en rendijas (CCT) resultaron inferiores a las CPT en las mismas concentraciones de cloruros y pH, resultando ambos más sensibles a sufrir corrosión en rendijas. Al igual que para el picado, las respectivas CCT disminuyen con la concentración de cloruros y el pH; y los potenciales de inicio y repasivación de la corrosión en rendijas disminuyen con el aumento de la temperatura, la concentración de cloruros y el pH. La presencia de fluoruros en las soluciones de cloruros favorece tanto la corrosión por picado como la corrosión en rendijas para ambos grados. El grado 654SMO en líneas generales presentó mayor resistencia a la corrosión localizada que el S32760.

3 - OBJETIVOS

Los contenedores de residuos radioactivos de nivel alto constituyen la principal barrera ingenieril para aislar los residuos radioactivos del medio ambiente por períodos de cientos a miles de años. Para la construcción de los contenedores se seleccionan materiales metálicos que cumplan con los requisitos de resistencia a la corrosión, resistencia mecánica, buena disipación del calor y estabilidad frente al calor y la radiación. Dentro de estos materiales se hallan aleaciones pasivas tales como las aleaciones de níquel, los aceros inoxidable y las aleaciones de titanio.

En este contexto 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. Este tipo de estudios requiere la obtención de gran cantidad de datos experimentales para realizar una extrapolación a largo plazo de los resultados.

El objetivo general del presente trabajo es evaluar el comportamiento frente a la corrosión uniforme, las propiedades de la película pasiva y la susceptibilidad a la corrosión en rendijas de los aceros inoxidable austeníticos 254SMO y 654SMO, y el dúplex 2507, en soluciones de cloruros a diferentes temperaturas.

Objetivos particulares:

- Determinar la velocidad de corrosión uniforme de los aceros inoxidable seleccionados en soluciones de cloruros mediante la técnica de espectroscopía de impedancia electroquímica.
- Adquirir información sobre las propiedades semiconductoras de la película pasiva formada sobre los grados estudiados mediante ensayos de Mott-Schottky.
- Determinar el potencial de repasivación de la corrosión en rendijas de los aceros inoxidable seleccionados en soluciones de cloruros, a diferentes temperaturas, mediante técnicas específicas.
- Establecer un ranking de susceptibilidad a la corrosión en rendijas de los aceros inoxidable estudiados conforme a su valor de potencial de repasivación.
- Evaluar si el PREN (Pitting Resistance Equivalent Number) se correlaciona adecuadamente con la resistencia a la corrosión localizada para los grados estudiados.
- Validar la aplicabilidad de las técnicas electroquímicas utilizadas en este trabajo, en la determinación de la resistencia a la corrosión en rendijas de las aleaciones bajo estudio en las condiciones consideradas.

Este trabajo de Tesis de Maestría se enmarca dentro del Plan Estratégico del Programa Nacional de Gestión de Residuos Radioactivos, CNEA, líneas OEs 4.4 M10.

CAPÍTULO 4

DESCRIPCIÓN EXPERIMENTAL

4.1 Introducción

El estudio de la corrosión general y localizada requiere la utilización de diversas técnicas, fundamentalmente electroquímicas. En esta sección se describirán los fundamentos y las condiciones experimentales particulares de la aplicación de cada técnica electroquímica dentro del alcance de este trabajo. En algunas ocasiones, los ensayos realizados consisten en una combinación de dos o más técnicas electroquímicas en forma consecutiva.

Respecto a la corrosión localizada, en este trabajo se estudió específicamente la corrosión en rendijas, ya que de existir corrosión por picado en estos sistemas ésta ocurriría a potenciales mayores que la corrosión en rendijas, según se explicara en 2.5.2, y su respectivo potencial de repasivación E_{Rpit} sería igual o mayor al de la corrosión en rendijas E_{RCrev} [50].

4.2 Equipamiento y probetas utilizados

Las probetas utilizadas fueron fabricadas a partir de planchas forjadas y recocidas. Se ensayaron en la misma condición en que se recibieron (*as received*), sin ningún tipo de tratamiento adicional, más que un pulido mecánico. En la Tabla 4.1 se listan los grados estudiados, junto con sus composiciones químicas y respectivos parámetros PREN.

Nombre	UNS	Composición química [%peso]										PREN
		Cr	Ni	C	Mn	Si	P	S	N	Mo	Cu	
654SMO	S32654	24-25	21-23	0,02	2-4	0,29	0,021	0,001	0,45-0,55	7-8	0,3-0,6	55
254SMO	S31254	19,5-20,5	17,5-18,5	0,02	1,0	0,8	0,03	0,01	0,18-0,22	6-6,5	0,5-1,0	43
2507	S32750	24-26	6-8	0,03	1,2	0,8	0,035	0,020	0,24-0,32	3-5	-	41

Tabla 4.1 Composiciones químicas de los aceros estudiados. El balance para alcanzar el 100% corresponde a Fe

Para el estudio de la corrosión generalizada y la caracterización de la película pasiva, se utilizaron probetas prismáticas (Figura 4.1a). Las mismas poseen la forma de un paralelepípedo de dimensiones aproximadas 12 mm x 12 mm x 15 mm y con una superficie expuesta al medio de aproximadamente 11 cm² descontando el área cubierta por el portaprobeta. Este tipo de espécimen es una variación de los que corresponden a la norma ASTM G5-94. En la cara superior posee un agujero roscado para su sujeción al portaprobetas.



(a)



(b)

Figura 4.1 – Probeta Prismática
a) Probeta individual b) Probeta en portaprobetas

Para los ensayos de corrosión en rendijas se utilizaron probetas PCA (*Prism Crevice Assembly*) (Figura 4.2a). Las mismas son un paralelepípedo de dimensiones aproximadas 19 mm x 19 mm x 9,5 mm, con un orificio central circular de 7 mm de diámetro, y son fabricadas conforme a la norma ASTM G 48, especialmente diseñadas para el estudio de la corrosión en rendijas. A las probetas PCA se les agregan dos formadores de rendijas de material cerámico cubierto con cinta de Politetrafluoretileno (PTFE o Teflón®) de 70 µm de espesor, que se fijan a la probeta mediante un sistema de tornillo y tuerca, con un ajuste de 5 N.m de torque (Figura 4.2b). La superficie expuesta al medio de la probeta PCA así armada es de aproximadamente 12 cm². El formador de rendijas utilizado en los ensayos posee un diámetro externo de 16 mm y un diámetro interno de 7 mm. Cada formador posee un total de 12 dientes. De esta forma, el material entra en contacto con el formador de rendijas a través de 24 dientes (12 dientes de cada lado). El tornillo de agarre se envuelve con cinta de PTFE para evitar el contacto eléctrico con la probeta.



(a)



(b)



(c)

Figura 4.2 – Probetas PCA
a) Probetas individuales b) Probeta con formadores de rendijas
c) Probeta armada en portaprobetas

Se contó con tres especímenes de cada tipo de probeta para cada aleación estudiada, numeradas de 1 a 3. Las probetas fueron previamente pulidas con papel abrasivo de carburo de silicio número 600 y luego lavadas con alcohol y agua destilada. La preparación de la superficie se realizó 1 hora antes de cada ensayo.

Para la realización de los ensayos, la probeta se rosca a una varilla metálica que se utiliza como contacto eléctrico, la cual se introduce en un portaprobeta de vidrio y es

aislada de la solución mediante una puntera espaciadora de PTFE y aplicando un ajuste suficiente para evitar el ingreso de líquido. La interfaz puntera-probeta determina una rendija de aproximadamente $0,75 \text{ cm}^2$ de superficie (Figura 4.1b y Figura 4.2c).

Las experiencias se realizaron en soluciones de NaCl correspondientes a 10000 ppm y 100000 ppm de concentración de cloruro ($0,282 \text{ mol/L}$ y $2,82 \text{ mol/L}$, respectivamente), a temperaturas de 30°C , 60°C y 90°C . Para la preparación de las soluciones se utilizó agua doblemente tratada mediante ósmosis inversa y sal de NaCl de calidad analítica. En cada tanda de preparación de solución se completó de 2 a 4 L, que se fueron consumiendo en ensayos sucesivos.

Se efectuó la medición del pH de la solución inmediatamente después de preparada cada tanda, mediante un pH-metro digital. Si bien añadiendo una sal como el NaCl, proveniente de ácido y base fuertes; lo esperable sería que el pH no varíe respecto del original (7 para agua muy pura), se han registrado valores de 7,2 para la solución más diluida y de 8,2 para la más concentrada. Esto pudo ser debido a la baja capacidad de buffer del agua pura y a que el NaCl aumente la fuerza iónica y como consecuencia disminuya la actividad de protones; entonces los iones Na^+ y Cl^- enmascararían a los protones que no podrían ser sentidos por el electrodo de vidrio del pH-metro dando la impresión del aumento del pH [95].

Todos los ensayos se realizaron al menos por triplicado para cada aleación y condición. Las experiencias se realizaron en una celda de un litro de capacidad, a la cual se le completó un poco más de la mitad de su volumen (aproximadamente 600 cm^3 de solución) que fue reemplazada luego de cada ensayo.

Para los ensayos de corrosión localizada, se realizó el desaireado de la solución mediante el burbujeo continuo de nitrógeno (N_2) desde una hora antes de la realización de cada ensayo y durante el completo desarrollo del mismo. La agresividad de la solución, además de la concentración de Cl^- dependerá del contenido de O_2 [94], si bien esto afectaría a la condición de inicio del ataque localizado en cada caso; se supuso que la condición de desaireado no afectará marcadamente a la repasivación de la corrosión en rendijas. No se efectuaron mediciones de desaireado de la solución.

El electrodo de referencia utilizado fue de calomel saturado (ECS), que tiene un potencial de electrodo de $+0,242 \text{ V}$ respecto al del electrodo normal de hidrógeno a temperatura ambiente. Todos los potenciales en este trabajo se reportan en la escala ECS. El control de la temperatura de la solución se realizó sumergiendo la celda en un baño termostático (Figura 4.3a) mantenido a temperatura constante. Las temperaturas en el punto de ajuste (*set point*) fueron de 31°C , 62°C y 92°C para lograr las temperaturas deseadas en la solución. Para evitar la evaporación del agua de la solución y mantener así constante la concentración, se utilizó un condensador refrigerado por agua. Los ensayos se realizaron a presión atmosférica. El electrodo de referencia se conectó a la solución a través de una sonda Luggin refrigerada por agua. Como contraelectrodo se utilizó una lámina de platino de gran superficie (50 cm^2 aproximadamente) soldada a punto a un alambre de platino que la vincula a la instrumentación (Figura 4.3b).



(a) Baño termostático



(b) Probeta en celda

Figura 4.3 – Celda electrolítica completamente armada en baño termostático

Al finalizar los ensayos, las probetas fueron fotografiadas, examinadas con lupa y microscopio óptico, y algunas de ellas se observaron en microscopio electrónico de barrido (SEM).

4.3 Ensayos de corrosión en rendijas

La forma más utilizada de establecer la susceptibilidad a la corrosión en rendijas de las aleaciones es la determinación del correspondiente potencial de repasivación (E_{RCrev}). Cuanto menor sea el valor de este parámetro mayor será la susceptibilidad a la corrosión en rendijas de un material en las condiciones evaluadas [51].

Para determinar los potenciales de repasivación de la corrosión en rendijas de cada aleación en las condiciones analizadas se utilizaron dos métodos (PD-GS-PD y PD-PS-PD).

Previamente a cada ensayo, se registró el potencial de circuito abierto durante 15 minutos, y luego se aplicó un pre-tratamiento de corriente catódica de $5 \mu A$ (aproximadamente $0,4 \mu A/cm^2$) durante 5 minutos a fin de asegurar la formación de un *film* pasivante homogéneo.

4.3.1 Ensayos PD-GS-PD

El método Potenciodinámico-Galvanostático-Potenciodinámico (PD-GS-PD) fue desarrollado por Mishra y Frankel [49] y es una modificación del método THE (ASTM G 192-08). El mismo consiste en tres etapas (Figura 4.4)

- 1) Polarización potenciodinámica anódica con una velocidad de barrido de 0,167 mV/s, hasta alcanzar un valor de densidad de corriente elegido ($i_{GS} = 2,5$ o $25 \mu A/cm^2$).
- 2) Polarización galvanostática durante 2 horas al mismo valor de densidad de corriente anódica preestablecido, con monitoreo y registro de los valores de potencial.
- 3) Polarización potenciodinámica catódica con una velocidad de barrido de -0,167 mV/s, hasta alcanzar una corriente catódica (negativa).

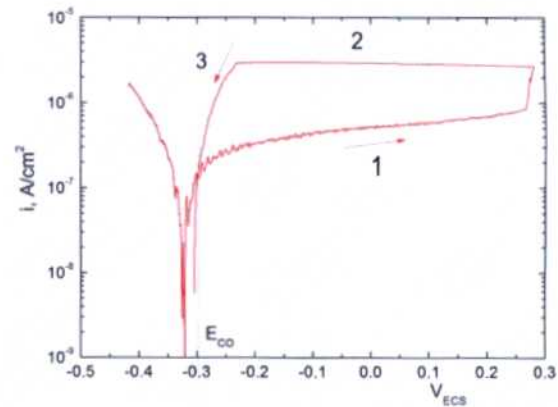


Figura 4.4 – Gráfico i vs E de ensayo PD-GS-PD

Mediante los ensayos PD-GS-PD pueden aplicarse dos criterios de estimación del potencial de repasivación a la corrosión en rendijas E_{RCrev} :

- Determinando el valor de potencial en donde ocurre el cruce de la curva del barrido catódico (3) con la del barrido anódico (1). Este potencial de cruce, llamado E_{co}^{GS} (potencial de *cross over* del método PD-GS-PD), se presupone como el valor de E_{RCrev} para la aleación bajo estudio en las condiciones consideradas. [49, 50]
- Tomando sólo la curva del barrido catódico (3) y determinar el potencial para el cual la densidad de corriente cae por debajo de $1 \mu A/cm^2$. Este potencial es llamado E_{R1} y puede ser usado también como otra estimación del potencial E_{RCrev} . [46]

4.3.2 Ensayos PD-PS-PD

Para validar los resultados de las experiencias PD-GS-PD del apartado anterior, se realizaron luego experiencias mediante el método PD-PS-PD (Potenciodinámico – Potenciostático – Potenciodinámico). Este método fue presentado por Cragnolino et al. [61], con el objeto de evitar la polarización a potenciales de transpasividad, y consiste en tres etapas (Figura 4.5):

- 1) Polarización potenciodinámica anódica con una velocidad de barrido de 0,167 mV/s, hasta alcanzar un valor de potencial de ensayo elegido (E_{PS}).
- 2) Polarización potenciostática durante 20 horas al mismo valor de potencial E_{PS} alcanzado en el paso anterior, con monitoreo y registro de los valores de corriente.
- 3) Polarización potenciodinámica catódica con una velocidad de barrido de -0,167 mV/s, hasta alcanzar una corriente catódica (negativa).

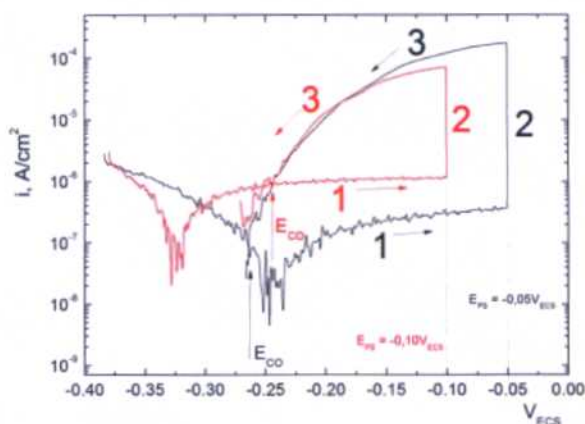


Figura 4.5 – Gráfico i vs E de dos ensayos PD-GS-PD

Se eligieron algunos valores de E_{PS} por debajo del E_{CO}^{GS} obtenido previamente, a fin de constatar que no se produzca corrosión en rendijas, resultando entonces éste una buena aproximación del potencial de repasivación. Se ensayaron luego potenciales E_{PS} por encima del E_{CO}^{GS} para verificar que se produzca la corrosión localizada. Para los valores de E_{PS} que sí produjeron corrosión en rendijas, se determinó el potencial de cruce de las curvas de los pasos 1 y 3 en una gráfica E vs. i , obteniéndose un nuevo potencial de cruce, E_{CO}^{PS} , (potencial de *cross over* del método PD-PS-PD). Este nuevo potencial se comparó con el obtenido en el apartado anterior.

De los ensayos PD-PS-PD, no sólo se obtuvo el parámetro E_{CO}^{PS} , sino que también resulta relevante tomar registro del máximo potencial del paso potenciostático (E_{PS}) al cual no se produjo corrosión en rendijas en cada condición. Este parámetro, si bien no es el E_{CRIT} (2.5.3), puede tomarse como un potencial de protección frente a la corrosión en rendijas (E_{PROT}), teniendo como limitación la duración de 20 horas del paso potenciostático. Es decir, se debe considerar que la corrosión en rendijas podría producirse para mayores tiempos de polarización [46].

4.3.3 Ensayos PD-GS_{24h}-PD

En los casos en que se obtuvo una dispersión apreciable en los potenciales de repasivación, o bien se registraron notables diferencias entre E_{CO}^{GS} y E_{CO}^{PS} , se realizaron ensayos adicionales del tipo PD-GS-PD pero con el paso 3 (galvanostático) más prolongado. Estos ensayos se denominaron PD-GS_{24h}-PD y consisten en:

- 1) Polarización potenciodinámica anódica con una velocidad de barrido de 0,167 mV/s, hasta alcanzar un valor de densidad de corriente preestablecido ($i_{GS} = 2,5; 8,3$ o $16,3 \mu A/cm^2$).
- 2) Polarización galvanostática durante 24 horas al mismo valor de corriente anódica preestablecido, con monitoreo y registro de los valores de potencial.
- 3) Polarización potenciodinámica catódica con una velocidad de barrido de -0,167 mV/s, hasta alcanzar una corriente catódica (negativa).

De este ensayo se determina el valor de potencial de corte E_{CO}^{GS24} , (potencial de *cross over* del método PD-GS_{24h}-PD) correspondiente al cruce de la curva de la etapa 3 con la correspondiente a la etapa 1 en una gráfica E vs. i .

Finalmente, el potencial de repasivación representativo del método PD-GS-PD propuesto para una dada aleación en las condiciones analizadas se calculó como el promedio de los ensayos realizados por los métodos PD-GS-PD y PD-GS_{24h}-PD.

4.4 Ensayos de velocidad de corrosión generalizada

Una forma de determinar la densidad de corriente de corrosión generalizada de un sistema (i_{corr}) y a partir de ese valor la velocidad de corrosión, es conociendo la impedancia electroquímica del sistema. La espectroscopía de impedancia electroquímica (EIS) es una caracterización perturbativa de la dinámica de un proceso electroquímico. La misma representa una gran herramienta para la identificación e interpretación de procesos electroquímicos subyacentes en términos de elementos de la electrotecnia (componentes eléctricos). De esta manera permite distinguir los fenómenos de relajación propios del sistema bajo estudio que presentan diferentes constantes de tiempo [55].

4.4.1 Impedancia eléctrica en régimen senoidal permanente

Desde el punto de vista de la electrotecnia, una impedancia es una magnitud física que representa la oposición total que presenta un sistema (en atenuación y desfasaje) al paso de una corriente de régimen armónico permanente (sinusoidal). Dado un dipolo pasivo (circuito eléctrico de dos terminales) de configuración totalmente arbitraria, la impedancia del mismo está definida por el cociente entre el valor de tensión eléctrica entre bornes y la corriente que lo atraviesa, ec. 4.1 [58].

$$\bar{Z} = \frac{V_{(t)}}{I_{(t)}}$$

ec. 4.1

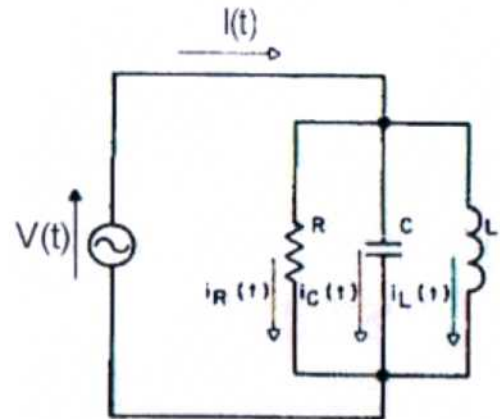


Figura 4.6 – Ejemplo de Dipolo pasivo: RLC paralelo

En la Figura 4.6 se muestra a modo de ejemplo un circuito eléctrico RLC paralelo, sometido al régimen senoidal permanente: tensión eléctrica instantánea $V_{(t)}$ entre bornes, y atravesado por una corriente eléctrica instantánea $I_{(t)}$. Al tratarse de señales armónicas, éstas pueden ser referidas por sus expresiones fasoriales. Adoptando por convención a la tensión eléctrica como origen de las fases [58] tendríamos la ec. 4.2 y ec. 4.3, donde ϕ que depende exclusivamente del circuito (topología y valores de los componentes) y de la pulsación angular ω , cuantifica al desfasaje que presenta la corriente $I_{(t)}$ respecto de la tensión $V_{(t)}$. Asumiendo que la perturbación al circuito la representa $V_{(t)}$, el valor de corriente “pico” ($\wedge$) dependerá del valor de tensión “pico” y al igual que ϕ , de los componentes del circuito y de ω .

$$V_{(t)} = \hat{V} e^{j\omega t} \quad \text{ec. 4.2}$$

$$I_{(t)} = \hat{I}_{(\omega; \hat{V}; circ)} e^{j(\omega t - \varphi_{(\omega; circ)})} \quad \text{ec. 4.3}$$

Aplicando la definición de impedancia de la ec. 4.1 a las ec. 4.2 y ec. 4.3, se obtiene la ec. 4.4 que representa la expresión fasorial (o polar) de la impedancia, que como puede verse es un número complejo. Asumiendo que los componentes del circuito no varían en valor durante el régimen senoidal permanente (circuito lineal), la ec. 4.4 nos dice que la impedancia no varía ni en módulo ni en fase con el tiempo cuando se trabaja a frecuencia (pulsación angular) constante.

$$\begin{aligned} \bar{Z}_{(j\omega)} &= \frac{\hat{V} e^{j\omega t}}{\hat{I}_{(\omega; \hat{V}; circ)} e^{j(\omega t - \varphi_{(\omega; circ)})}} \Rightarrow \\ \bar{Z}_{(j\omega)} &= |Z_{(\omega)}| e^{j\varphi_{(\omega)}} \quad \text{ec. 4.4} \end{aligned}$$

$$\bar{Z}_{(j\omega)} = R_{(\omega)} + jX_{(\omega)} \quad \text{ec. 4.5}$$

Nótese entonces que partiendo de las ec. 4.1 a ec. 4.3, todas en dominio del tiempo, se arriba a la ec. 4.4, independiente del tiempo y en el dominio frecuencia imaginaria ($j\omega$) [58].

Otra forma muy utilizada de expresar a la impedancia compleja (Z) es en su forma binómica (ec. 4.5), en donde se diferencian muy claramente la parte real y la parte imaginaria. La parte real de Z es llamada Resistencia y para circuitos pasivos es siempre un valor positivo, para cualquier valor de ω . La parte imaginaria de Z , es la llamada Reactancia, y dependiendo del tipo de circuito (valores de los componentes y topología) y la pulsación angular utilizada, puede resultar positiva (reactancia inductiva), negativa (reactancia capacitiva) o nula (circuitos resistivos puros o que se encuentran en resonancia). Tanto para la Resistencia, la Reactancia como para el módulo de Z (ec. 4.4) se utiliza la unidad Ohm (Ω).

4.4.2 Impedancia Electroquímica

La impedancia electroquímica (Z) será la respuesta de un sistema electroquímico a un potencial armónico aplicado al mismo. Utilizando señales senoidales para determinar la respuesta en frecuencia a las señales débiles de dicha impedancia se pueden identificar los procesos químicos del sistema. El equipo de ensayos aplica un potencial continuo (E_0) entre la probeta y el contraelectrodo a modo de polarización, superponiendo una señal armónica de muy baja amplitud (en el orden de los 10 mV eficaces) cuya frecuencia se irá variando a lo largo del ensayo.

La relación Potencial – Corriente de un sistema electroquímico suele ser no lineal, de ahí la necesidad de usar señales débiles en este tipo de ensayos. La Figura 4.7 ilustra el caso de la respuesta de un sistema no lineal, donde según puede observarse eligiendo convenientemente el potencial de polarización E_0 y aplicando una señal de tensión senoidal débil, se logra una respuesta de corriente prácticamente lineal.

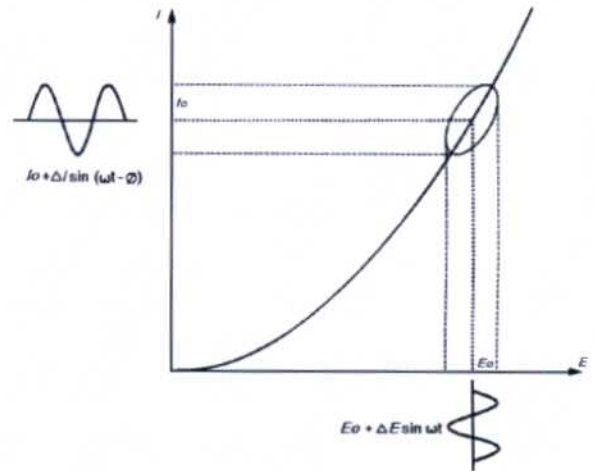


Figura 4.7 – Curva E-I de un sistema no lineal

Como permite intuir el gráfico de la Figura 4.7 la respuesta del sistema no lineal dependerá también del valor de polarización E_0 elegido; éste determinará la región de la curva en donde se superpondrá la señal de perturbación.

Suponiendo una experiencia electroquímica simple, en la cual se sumerge un electrodo metálico en una solución acuosa electrolítica (Figura 4.8); en este sistema una gran parte de la diferencia de potencial entre el electrodo y la solución estará concentrada en la interfase metal/electrolito en una región que se denomina doble capa eléctrica (1 y 2 en Figura 4.8) y que actúa como un capacitor eléctrico [39].

La corrosión de materiales metálicos en sistemas electrolíticos puede ser descrita mediante circuitos eléctricos equivalentes simples. Esta analogía permite establecer correlaciones entre los parámetros del sistema electroquímico y los elementos característicos de la impedancia equivalente. Los elementos de circuitos eléctricos tales como resistores, capacitores e inductores se utilizan para describir matemáticamente un sistema lineal.

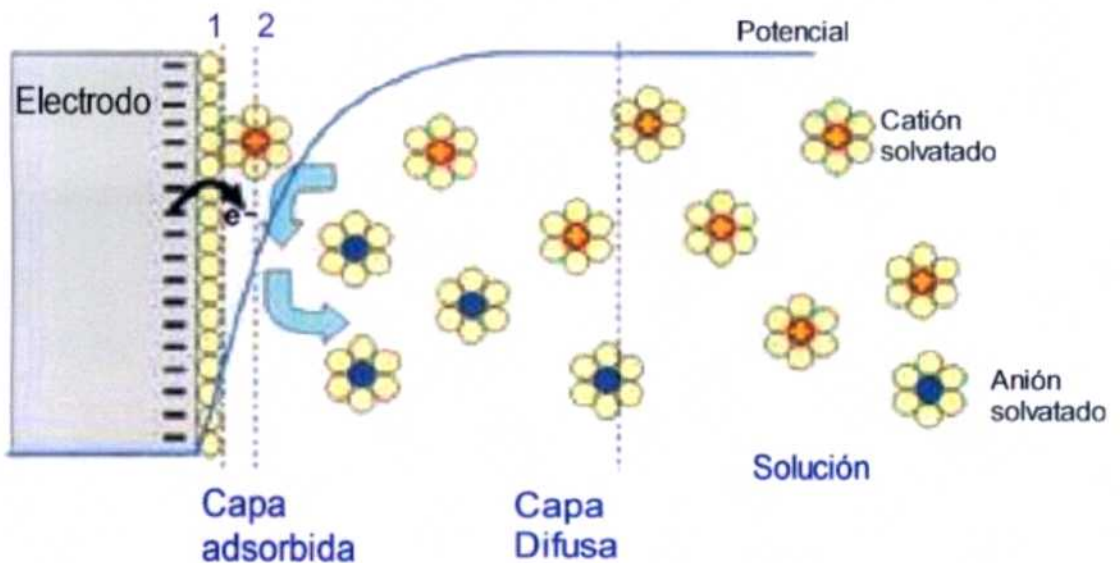


Figura 4.8 – Modelo de la doble capa eléctrica para una celda electroquímica

Asumiendo que el proceso de corrosión del electrodo es controlado sólo por activación, su comportamiento eléctrico puede considerarse en líneas generales similar al circuito equivalente de la Figura 4.9 del tipo $(R_s + R//C_d)$, donde:

R_s : Resistencia eléctrica de la solución

C_d : Capacitancia de doble capa electroquímica

R : Resistor de "fuga" de C_d , que representa la transferencia de electrones a través de la doble capa

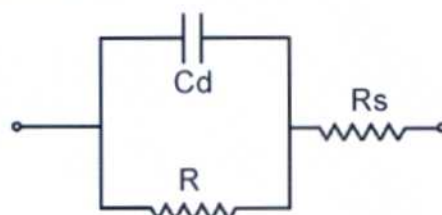


Figura 4.9 – Circuito equivalente simple

Este tipo de circuito se caracteriza por presentar en su respuesta una constante de tiempo (τ). Conceptualmente, τ nos da una idea de la velocidad con la cual la variable eléctrica "respuesta" tiende a su valor final cuando la excitación tiende a un valor final, o bien da una medida del desfase de la respuesta cuando la excitación es armónica [58].

Puede darse que la respuesta del sistema electrolítico presente más de un τ . En ese caso una opción es representarlo mediante varios circuitos como el de la Figura 4.9 en cascada o en serie, resultando del tipo: $(R_s + \sum R_i//C_{di})$; donde a la resistencia de la solución R_s se le adicionan tantos circuitos $R//C_d$ como constantes de tiempo presente el sistema [59].

Los procesos electroquímicos que además dependen de la difusión (control mixto) de reactivos hacia uno u otro lado de la interfase tienen una respuesta en baja frecuencia que no resulta fácil de representar con componentes eléctricos convencionales. Para salvar esa limitación se recurre a la impedancia Warburg [59]. El valor de la impedancia Warburg depende de la pulsación utilizada; a altas frecuencias el valor es pequeño ya que los reactivos que difunden no tienen que desplazarse muy lejos. Por el contrario, para frecuencias bajas, el camino medio de difusión de los reactivos será mayor por lo que el valor de la impedancia Warburg es alto. En la Figura 4.10 se muestra un circuito equivalente del sistema electrolítico de la Figura 4.8 con el uso de una impedancia Warburg (W). En la ec. 4.6 se muestra la expresión matemática del valor de la W , donde puede verse que es función de ω y del Coeficiente de Warburg (σ). Este tipo de circuito también presenta una constante de tiempo.

La definición del σ se muestra en la ec. 4.7, donde puede verse que depende de: la concentración en el seno de la solución (C^{*O} y C^{*R}) y los coeficientes de difusión de las especies oxidada y reducida (D_O y D_R), el área del electrodo (A) y la cantidad de electrones involucrada (n).

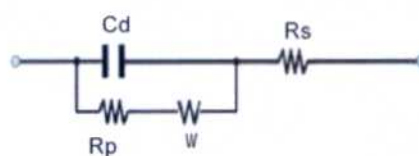


Figura 4.10 – Circuito equivalente Warburg

$$Z_w = \sigma(\omega)^{-1/2} (1 - j) \quad \text{ec. 4.6}$$

$$\sigma = \frac{RT}{n^2 F^2 A \sqrt{2}} \left(\frac{1}{C^{*O} \sqrt{D_O}} + \frac{1}{C^{*R} \sqrt{D_R}} \right) \quad \text{ec. 4.7}$$

En ocasiones en que el valor de C_d presenta apreciables variaciones con la frecuencia y a causa de eso φ manifiesta muy poca dependencia con las variaciones de ω (lo cual ha sido atribuido a la rugosidad y falta de homogeneidad de la superficie del sólido [55]), se logra un mejor ajuste a los datos experimentales con el reemplazo de la capacidad pura del circuito de la Figura 4.9 por otro elemento de circuito denominado elemento de fase constante (CPE: *Constant Phase Element*) que sí tiene en cuenta la variación de la capacidad con ω . En la Figura 4.11 se muestra el circuito de una constante de tiempo con CPE. Esta distribución de valores de capacidad en frecuencia se ha atribuido a heterogeneidades superficiales tales como rugosidad, variación de la constante dieléctrica, porosidad, etc. [60]. La expresión de la impedancia del CPE se presenta en la ec. 4.8. Las constantes Q y n se denominan factor pre-exponencial y exponente, respectivamente. El valor $n = 1$ corresponde al comportamiento de un capacitor puro [60].

$$\bar{Z}_{CPE} = \frac{1}{Q (j\omega)^n} \quad \text{ec. 4.8}$$

$$\bar{Z} = R_s + \frac{R}{1 + Q R (j\omega)^n} \quad \text{ec. 4.9}$$

En la ec. 4.9 se muestra la expresión de la impedancia total del circuito de la Figura 4.11 que utiliza un CPE.

Si el sistema presentase más de un τ se utilizarán para su representación tantos circuitos como el de la Figura 4.11 en cascada o serie como fueran necesarios. De esta forma resultaría una topología del tipo: $(R_s + \sum R_i // CPE_i)$.

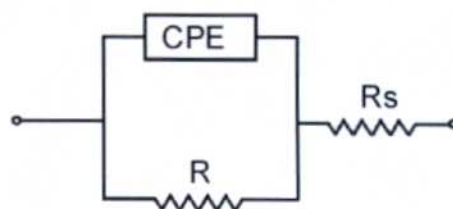


Figura 4.11 – Circuito equivalente con CPE

En general, los procesos de corrosión controlados por transferencia de carga pueden representarse muy bien por el circuito equivalente $(R_s + \sum R_i // CPE_i)$ y es el modelo adoptado en el presente trabajo.

Como puede verse de la ec. 4.8, la impedancia del CPE no siempre es un número imaginario puro, sino que poseerá parte real (para $n \neq 1$). Existen diferentes metodologías que permiten obtener un valor medio de capacidad, representativo del sistema en estudio, cuando se utiliza un CPE en el circuito equivalente. Brug et al. [83] propusieron la ec. 4.10 para el cálculo de la capacidad media de un electrodo que manifiesta con comportamiento de un CPE; que fue la utilizada en este trabajo para la capacidad media de cada constante de tiempo.

$$C_i = \frac{Q_i^{1/n_i}}{A} \left(\frac{1}{R_s} + \frac{1}{R_i} \right)^{\frac{n_i-1}{n_i}} \quad \text{ec. 4.10}$$

El valor A corresponde al área del electrodo bajo estudio, por lo que el valor de C_i será la capacidad específica media de cada circuito $CPE_i // R_i$. La ec. 4.10 puede simplificarse en los casos de soluciones muy concentradas, en las que resulte $R_s \ll R_i$ y el término $1/R_i$ pueda despreciarse.

4.4.3 Cálculo de la velocidad de corrosión

La velocidad de corrosión general (v_{CORR}) de un material metálico puede estimarse, a partir de ensayos de electroquímicos, utilizando las ec. 4.11 a ec. 4.13; donde B es la constante de Stern-Geary, β_A y β_C son las pendientes de Tafel anódica y catódica, i_{CORR} es la densidad de corriente de corrosión, R_P es la resistencia de polarización, k es la constante farádica, PE es el peso equivalente y ρ es la densidad de la aleación.

$$B = \frac{\beta_A \cdot \beta_C}{2,303(\beta_A + \beta_C)} \quad \text{ec. 4.11}$$

$$i_{CORR} = \frac{B}{R_P} \quad \text{ec. 4.12}$$

$$v_{CORR} = \frac{k i_{CORR} PE}{\rho} \quad \text{ec. 4.13}$$

El parámetro R_P puede obtenerse a partir del ajuste de un circuito equivalente a los datos de un ensayo de EIS al potencial de corrosión. En general, los procesos de corrosión controlados por transferencia de carga pueden representarse por el circuito equivalente $R_s + \Sigma(R_i // CPE_i)$. En este caso, la resistencia de polarización es $R_P = \Sigma R_i$. El circuito equivalente representativo del sistema en estudio puede ser más complejo. En tal caso, R_P se asocia con la resistencia de la constante de tiempo de bajas frecuencias.

Las pendientes de Tafel podrían obtenerse de las curvas de polarización, en el caso que éstas ofrezcan buenos tramos inteligibles entorno al potencial de corrosión. Por otro lado, para aplicaciones de ingeniería, la bibliografía [46] recomienda el uso de valores de 0,12 V/década para β_a y β_c , lo que conduce a un valor de $B = 0,026$ V. Éstos son valores medios que suponen control por activación y por ser altos, un buen rango de linealidad de las curvas de polarización anódica y catódica entorno al potencial de corrosión [38].

La validez del uso de esta suposición fue sugerida por Stern y Weisert (citado en [38]). Si se toman logaritmos de la ec. 4.12 se arriba a la ec. 4.14, que indica que un gráfico doble logarítmico de R_p vs i_{corr} sería lineal con pendiente -1; y el cruce con los ejes estaría gobernado por B

$$\log R_p = \log B - \log i_{corr} \quad \text{ec. 4.14}$$

Stern y Weisert graficaron datos experimentales para confirmar esta relación (Figura 4.12). Además de verificar experimentalmente la validez del método de R_p para el cálculo de v_{corr} ; muestran que las suposiciones disímiles de las pendientes de Tafel, no generarán un gran error de orden de magnitud en el cálculo de i_{corr} .

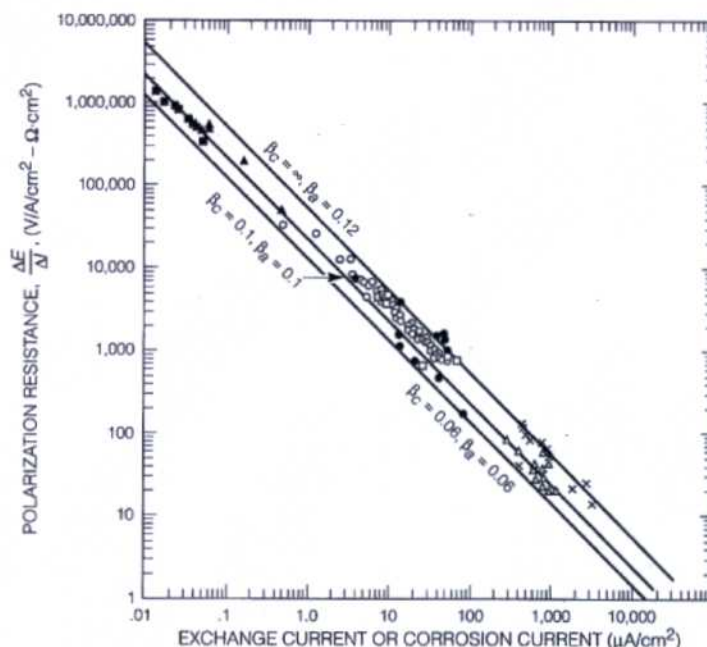


Figura 4.12 – Correlación experimental entre i_{corr} y R_p [38]

4.4.4 Técnica de Espectroscopía de Impedancia Electroquímica

En el presente trabajo se realizaron mediciones de EIS al potencial de corrosión E_{CORR} , en la condición experimental de 60 °C y $[Cl^-]$: 100000 ppm. Se aplicó una onda de potencial sinusoidal de 10 mV eficaces, realizándose un barrido en frecuencias desde 10 kHz hasta 1 mHz. Se midió la impedancia del sistema tomando cinco frecuencias equiespaciadas por cada década logarítmica.

La respuesta en frecuencia de los sistemas fueron presentadas mediante:

- Diagrama de Nyquist (plano complejo): que presenta el lugar geométrico de la función impedancia específica con la frecuencia como variable paramétrica en un único gráfico (Fig. 4.13). Debido a que en los sistemas que se estudiarán la impedancia electroquímica es mayormente capacitiva, por convención se representa a la parte reactiva de la misma invertida.

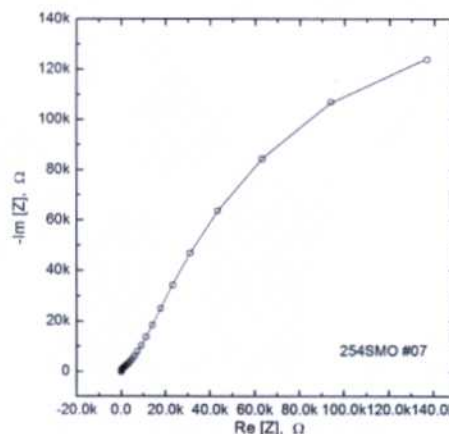


Figura 4.13 – Diagrama de Nyquist

- Diagramas de Bode: Representa en un mismo gráfico, por un lado el espectro en frecuencia del módulo de la impedancia específica y por el otro el espectro de la fase (Fig. 4.13).

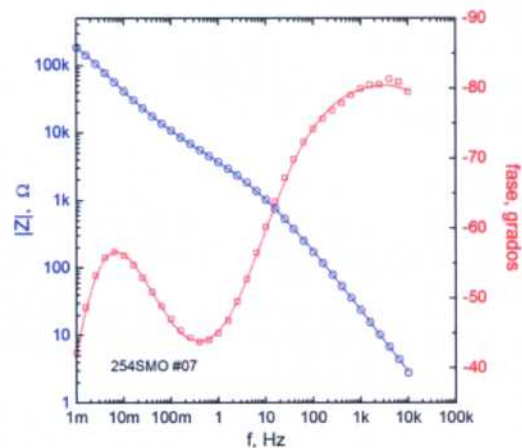


Figura 4.14 – Diagrama de Bode

Se supuso un valor de $B = 0,026\text{ V}$. El factor de conversión farádico es $k = 3,27 \times 10^6\text{ }\mu\text{m g}\cdot\text{A}^{-1}\text{ cm}^{-1}\text{ año}^{-1}$. Se resume en la Tabla 4.2 las densidades y PE (suponiendo disolución estequeométrica de los aleantes mayoritarios) para las aleaciones bajo estudio.

Grado	ρ (g/cm ³)	PE
2507	7,8	24,05
254SMO	8,0	24,16
654SMO	8,0	23,56

Tabla 4.2 – Valores de densidad y Peso equivalente de las aleaciones estudiadas

4.5 Caracterización de la película pasiva

Los diagramas de Mott-Schottky permiten obtener información sobre el comportamiento semiconductor de las películas pasivas formadas sobre metales y aleaciones [44, 47, 48]. Esta técnica fue utilizada en el presente trabajo para estudiar el comportamiento semiconductor de la capa pasiva formada sobre los grados 2507, 254SMO y 654SMO, en la condición experimental de 60 °C y $[\text{Cl}^-]:100000\text{ ppm}$.

4.5.1 Diagramas de Mott- Schottky

La relación de Mott-Schottky (M-S) surge de resolver la ecuación de Poisson para una capa de agotamiento (*depletion layer*) en un semiconductor. Las películas pasivas formadas sobre metales y aleaciones se caracterizan por ser semiconductores altamente dopados; la relación de Mott-Schottky para ese caso se presenta en la ec. 4.15 para un semiconductor tipo n [44, 47, 48], donde:

C_H es la capacidad de la doble capa de Helmholtz

C_{SC} es la capacidad de la región de carga espacial

ϵ es la permeabilidad relativa del semiconductor

ϵ_0 es la permeabilidad del vacío

q es la carga del electrón

N_D es la densidad de portadores de carga (donores para un semiconductor tipo n)

E es el potencial aplicado

E_{FB} es el potencial de banda plana

k es la constante de Boltzmann

T es la temperatura absoluta.

$$\frac{1}{C_{SC}^2} = \frac{1}{C_H^2} + \frac{2}{\epsilon \cdot \epsilon_0 \cdot q \cdot N_D} \left(E - E_{FB} - \frac{kT}{q} \right) \quad \text{ec. 4.15}$$

El diagrama de Mott-Schottky es una representación gráfica de $1/C^2$ en función de E (Figura 4.15); siendo C la capacidad específica. A partir del ajuste de la zona lineal del gráfico $1/C^2$ - E , en las inmediaciones de E_{CORR} , se pueden obtener los parámetros N_D y E_{FB} , característicos del semiconductor. Según puede verse de la ec. 4.15, el valor de la pendiente de la zona lineal permite calcular la concentración de portadores de carga. Un valor positivo de la pendiente indica el comportamiento tipo n de la película semiconductor [47].

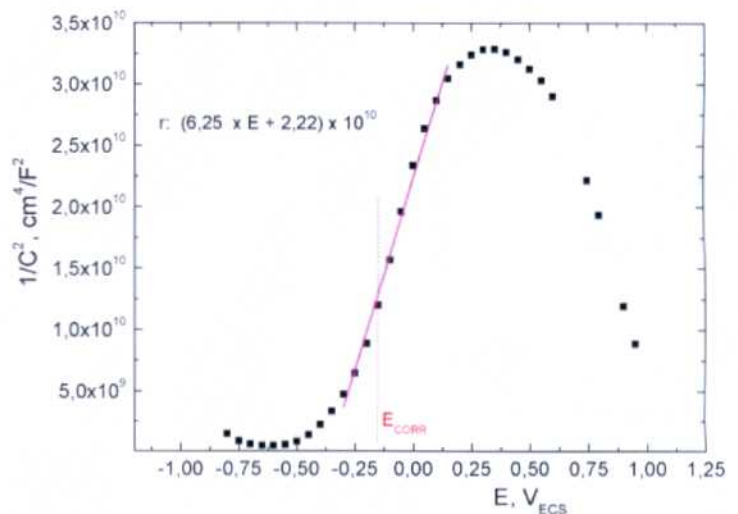


Figura 4.15 – Diagrama de M-S

Este diagrama se construye usualmente a partir de mediciones de la impedancia a un valor alto de frecuencia durante un barrido de potenciales [57]. Lo que se procura durante el ensayo es que el barrido sea lo suficientemente rápido como para no alterar el *film*. Debido a que las mediciones se hacen a una frecuencia única, lo que se asume es que el sistema estudiado se puede representar por un circuito equivalente sencillo de un resistor en serie con un capacitor. La aproximación es válida para frecuencias altas a las cuales no incide el proceso de transferencia de carga [46, 57]. La expresión del valor de la impedancia de ese tipo de circuito se presenta en la ec. 4.16.

$$\bar{Z} = R - \frac{j}{\omega C_s} \quad \text{ec. 4.16}$$

$$C_s = - \frac{1}{\omega \text{Im}[\bar{Z}]} \quad \text{ec. 4.17}$$

La capacidad del sistema C_s se calcula a partir de la parte imaginaria de la impedancia de acuerdo a la ec. 4.17; y a partir de ese valor se calcula la capacidad específica C dividiendo a C_s por el área de la probeta.

La película pasiva formada sobre las aleaciones bajo estudio es semiconductor, por lo tanto la capacidad medida mediante M-S corresponde a la capacidad de la carga espacial de la película en serie con la capacidad de Helmholtz [55]. El valor de la capacidad de la película pasiva suele ser dependiente de la frecuencia. Se han propuesto diferentes causas a esa dependencia [55, 73]:

- Distribución no uniforme de los defectos puntuales a través de la película pasiva
- Contribución de los estados de la superficie a la respuesta de la capacidad (adsorción de aniones, como pueden ser cloruros y otras especies)
- Baja movilidad iónica de la parte iónica de la película de la carga espacial que da una contribución solamente a bajas frecuencias, particularmente, en semiconductores altamente dopados en los que la región de carga espacial es muy delgada (las películas pasivas generalmente satisfacen esta condición)
- El fenómeno de relajación dieléctrica que ocurre a través de toda la capa de carga espacial y de la de Helmholtz
- Una naturaleza semiconductor fuertemente desordenada y amorfa de las películas pasivas, caracterizada por una alta densidad de estados localizados entre las bandas de valencia y de conducción, y cuyas cargas conduzcan a un comportamiento capacitivo fuertemente dependiente de la frecuencia; y la presencia de estados donores más profundos.

Di Paola [73] y Hakiki et al. [52] informan una dispersión significativa de la capacidad con la frecuencia en experiencias en aceros inoxidable. Di Paola [73] informa que la capacidad medida disminuye al incrementarse la frecuencia.

Una variación excesiva de la capacidad con la frecuencia es indicativa de un circuito equivalente mal definido [76]. En general, la dispersión en frecuencia de la capacidad es obviada, y la mayoría de los autores realizan mediciones a frecuencias cercanas a 1000 Hz [52, 73]. Da Cunha Belo et al. [77] recomiendan utilizar frecuencias en el rango 1-4 kHz en las mediciones de capacidad, dado que a menores frecuencias prevalecen los efectos de relajación de los procesos iónicos. Raja y Jones [75] indican que las mediciones de capacidad a altas frecuencias minimizan las contribuciones de la capacidad de la doble capa de Helmholtz (resultando la capacidad de la zona de carga espacial mucho menor y por ello la que prevalece en el circuito serie). Cerdán [55] reporta variación de resultados de M-S casi nula para la aleación 31 en soluciones de ácido fosfórico cuando la frecuencia utilizada es superior a 2 kHz. Bohe et al. [78]

indican que el error que se comete es mínimo trabajando en el rango de frecuencias 1-10 kHz.

4.5.2 Ensayos de Mott- Schottky

Los ensayos de Mott-Schottky efectuados en la presente tesis se realizaron inmediatamente a continuación de los ensayos de EIS al potencial de corrosión descritos en [4.4.4](#). Las gráficas se construyeron a partir de mediciones de la impedancia a distintos potenciales, siguiendo el procedimiento descrito a continuación:

- Medición de la impedancia ($f = 10000$ Hz) realizando un barrido de potenciales en escalones de 100 mV. El barrido se realizó en el sentido catódico desde 1,0 a -0,8 V_{ECS}.
- Cálculo de la capacidad C_s para cada potencial de polarización, de acuerdo a la ec. 4.17.
- Cálculo de la capacidad específica C para cada potencial de polarización, dividiendo a cada C_s por el área de la probeta utilizada.
- Construcción del gráfico $1/C^2$ en función de E .

CAPÍTULO 5

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

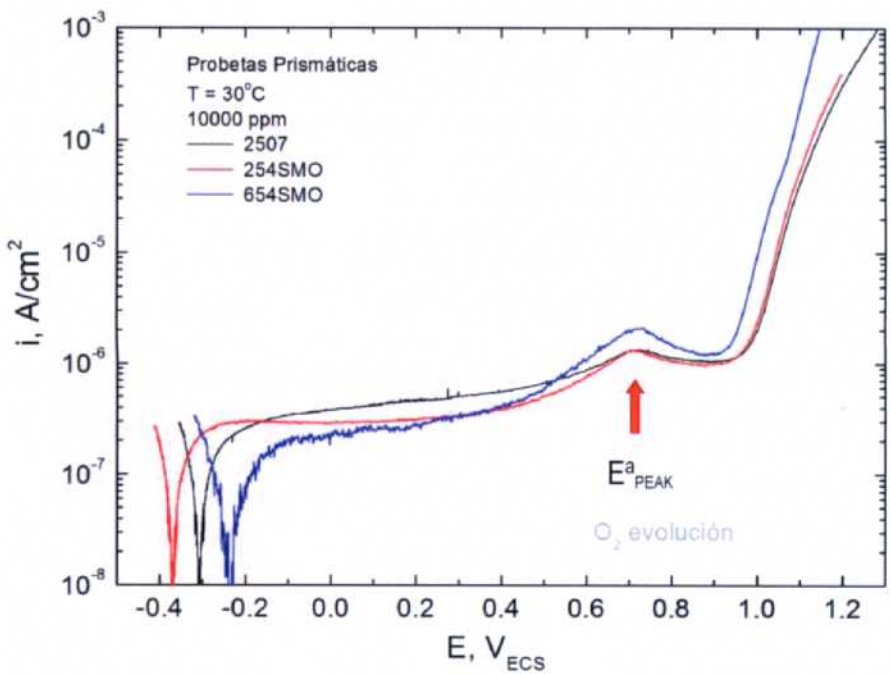
5.1 Polarizaciones Anódicas

5.1.1 Polarización anódica

Para caracterizar a las aleaciones y a modo comparativo, se realizó un barrido anódico potenciodinámico de los tres tipos de aceros bajo estudio. Estos ensayos se realizaron sobre las probetas prismáticas. Las condiciones de ensayo fueron:

Temperatura:	30 °C
[Cl ⁻]:	10000 ppm y 100000 ppm desaireados
pH _{25°C} :	7,2 a 8,2 (□)
Velocidad de barrido:	0,167 mV/s

La Figura 5.1 muestra curvas de polarización anódica de las aleaciones estudiadas, efectuadas a 30 °C y concentraciones de cloruros de 10000 ppm (parte a) y 100000 ppm (parte b). Se muestra un ensayo de cada aleación.



(a)

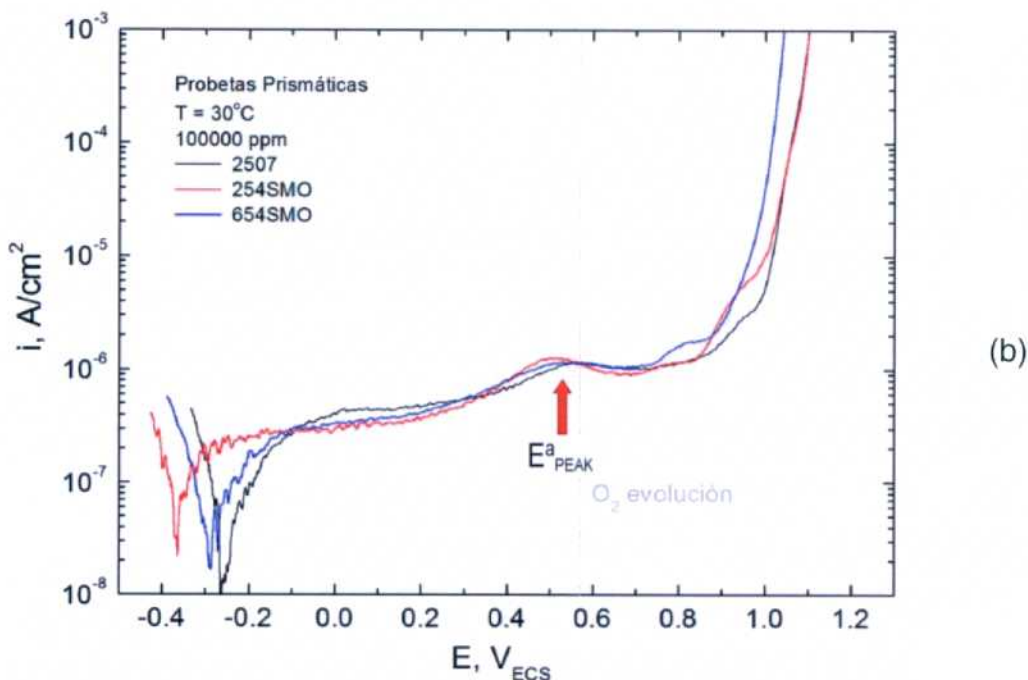


Figura 5.1 - Polarización anódica de las aleaciones estudiadas (probetas prismáticas), para las dos concentraciones y a 30°C. (a) 10000ppm y (b) 100000ppm

Todos los especímenes ensayados mostraron un comportamiento similar. En las Figura 5.1 a y b puede apreciarse un amplio rango de pasividad, un pequeño pico anódico entre 0,5 y 0,7 V_{ECS} ; y a continuación un pequeño intervalo de pasividad secundaria. La ruptura de la pasividad se observó entre 0,9 y 1,0 V_{ECS} . Según puede observarse, el potencial E^a_{PEAK} del pequeño pico durante el barrido anódico disminuyó con el aumento de la concentración de cloruro. Dado que para ningún caso se observó evolución de oxígeno, la ruptura de la pasividad puede ser atribuida a disolución transpasiva y/o a la corrosión por picado. La evolución del oxígeno es termodinámicamente posible por encima de 0,57 V_{ECS} en condiciones de pH neutro; sin embargo, no se han observado burbujas en ningún caso a pesar de haber alcanzado sobre-potenciales de hasta 0,4 V. En algunos especímenes se han observado pequeñas picaduras luego de los ensayos (Figura 5.2).

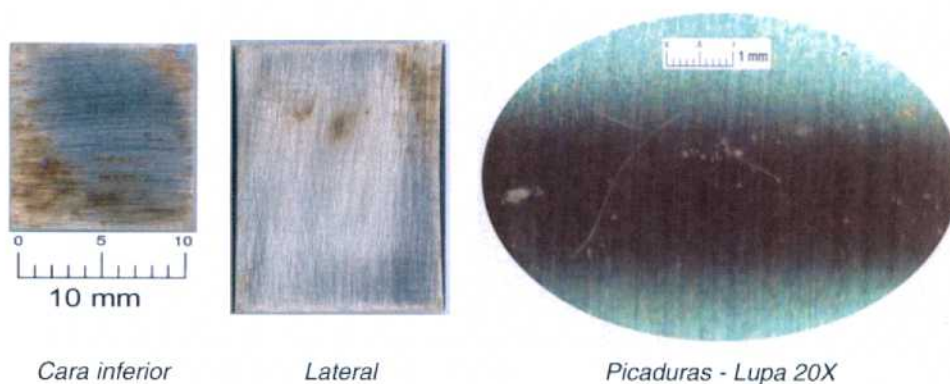


Figura 5.2 - Probeta 254SMO Prismática ensayada en solución $[Cl^-]$ 10000 ppm y 30°C

El grado austenítico 654SMO presentó un potencial de ruptura de pasividad levemente inferior a los otros dos aceros estudiados.

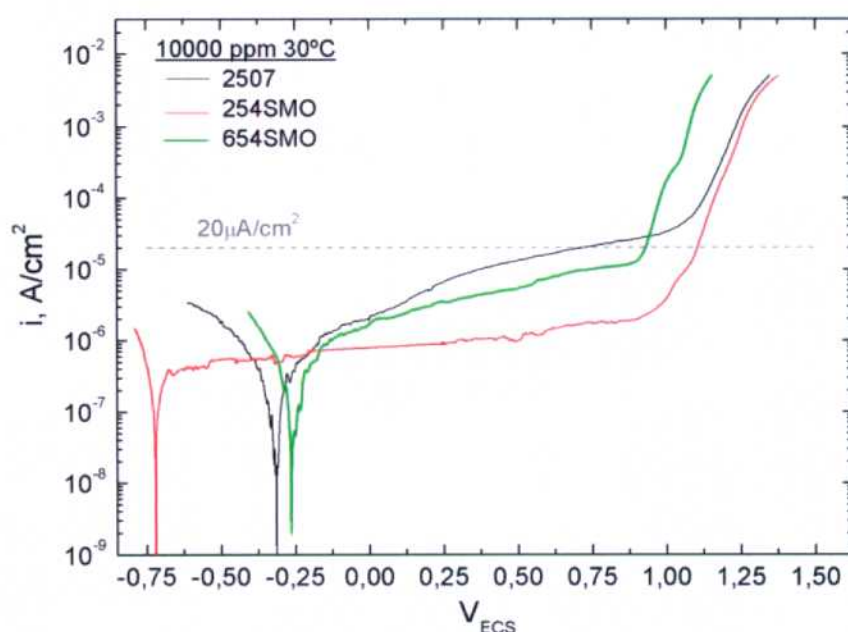
5.1.2 Polarización anódica a potenciales elevados

Se realizaron polarizaciones anódicas similares a las descritas en 5.1.1, pero hasta valores de corriente anódica de 50 mA (5 mA/cm^2 aprox.) sobre los tres tipos de aceros bajo estudio. Estos ensayos se realizaron sobre las probetas prismáticas con el objetivo de verificar la existencia de corrosión por picado. Las condiciones ensayadas fueron:

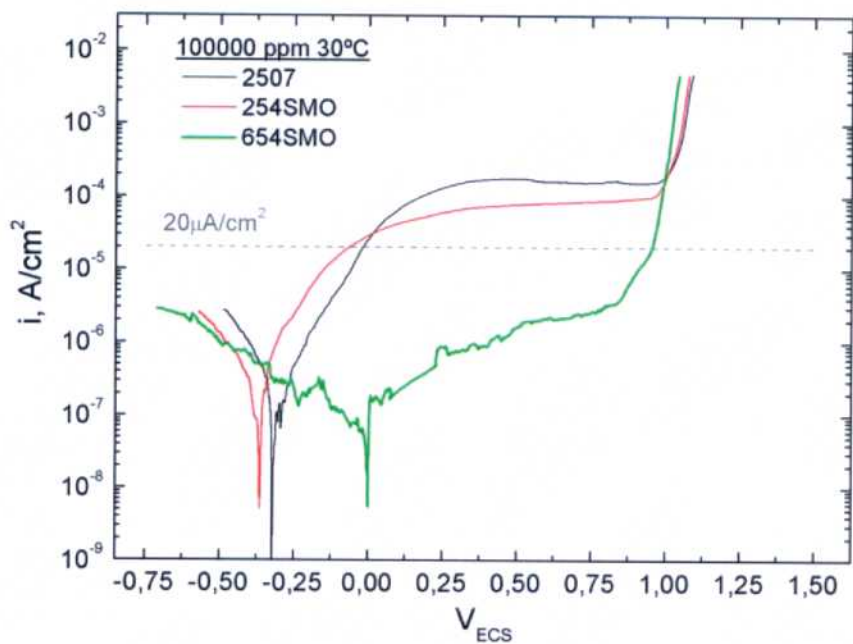
Temperatura:	30 °C y 60 °C
[Cl ⁻]:	10000 y 100000 ppm (aireado natural)
pH _{25°C} :	7,2 a 8,2 (◻)
Velocidad de barrido:	0,167 mV/s

La Figura 5.3 muestra una curva de de polarización anódica para cada una de las aleaciones estudiadas, efectuadas a 30°C y concentraciones de cloruros de 10000 ppm (a) y 100000 ppm (b). La Figura 5.4 muestra el barrido anódico para 60°C y 10000 ppm. Los especímenes resultaron bastante atacados, luego de los registros se observó con lupa digital cada una de las probetas. Algunas de las imágenes se muestran en las Figura 5.5 a Figura 5.12. En casi todos los casos pudieron apreciarse algunas picaduras para los tres grados estudiados.

El potencial de corrosión del grado 254SMO en la Figura 5.3a muestra un evidente corrimiento a valores catódicos. Esto pudo deberse al ingreso de CO₂ al comienzo del ensayo.



(a)



(b)

Figura 5.3 - Polarización anódica de las aleaciones estudiadas (probetas prismáticas), para las dos concentraciones y a 30°C. (a) 10000ppm y (b) 100000 ppm

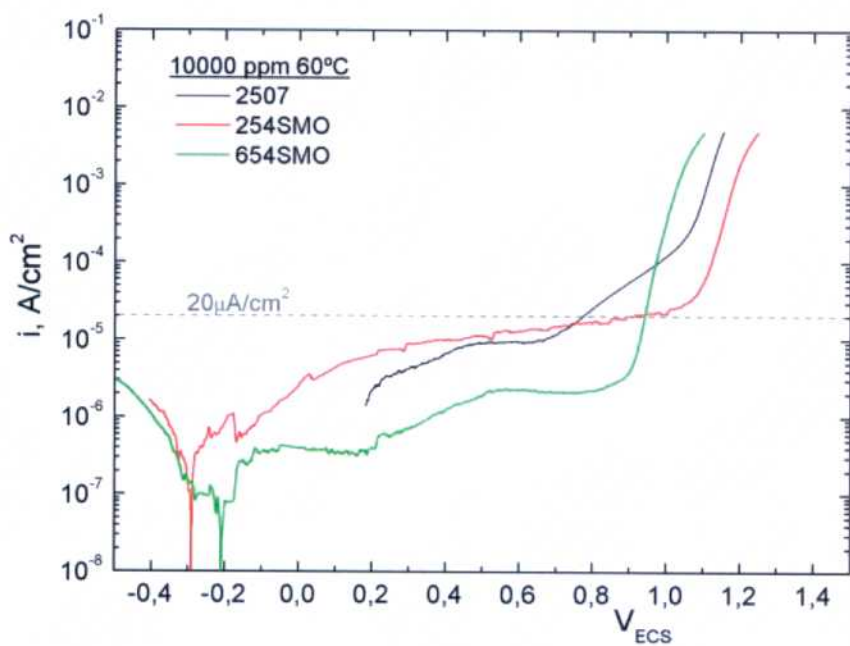


Figura 5.4 Polarización anódica de las aleaciones estudiadas (probetas prismáticas), a 60°C y [Cl⁻] 10000 ppm

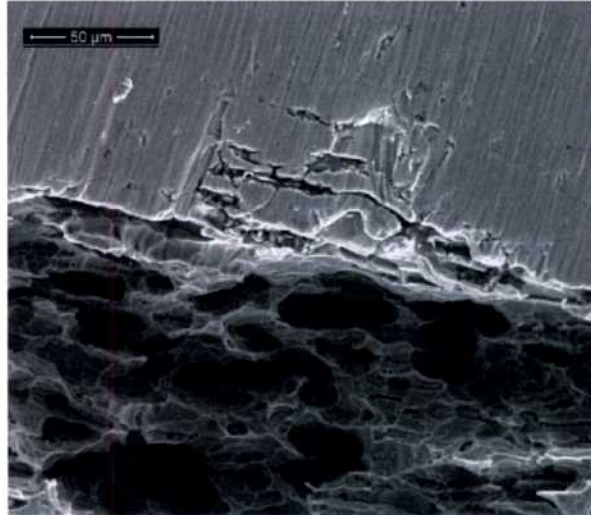
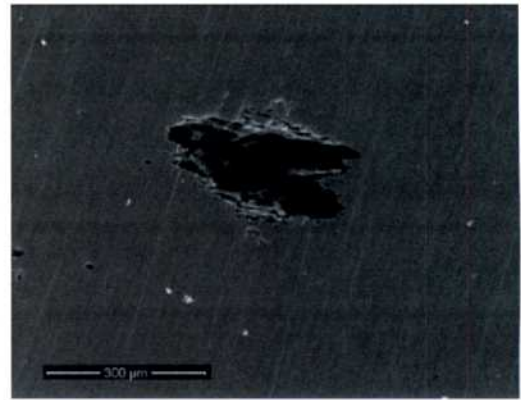
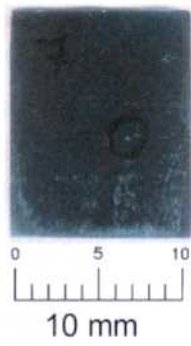


Figura 5.5 - imágenes y micrografías SEM de Probeta 2507 ensayada a 30°C y [Cl⁻]: 10000ppm

La micrografía SEM de la Figura 5.5 revela la estructura de granos finos del superdúplex 2507.

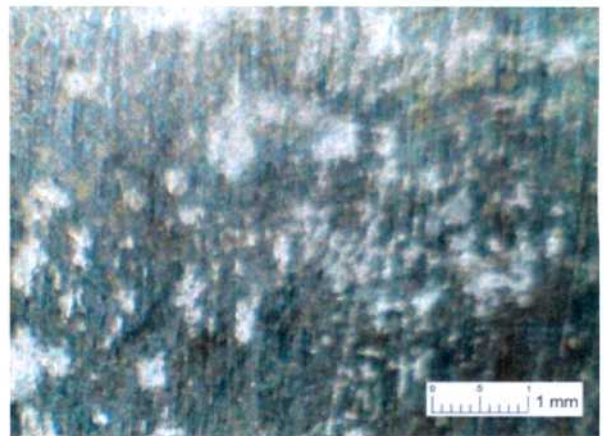
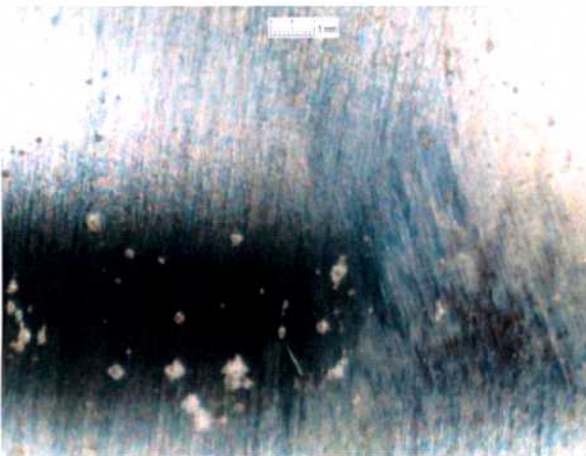


Figura 5.6 - Imágenes lupa digital de Probeta 254SMO ensayada a 30°C y [Cl⁻]: 10000ppm

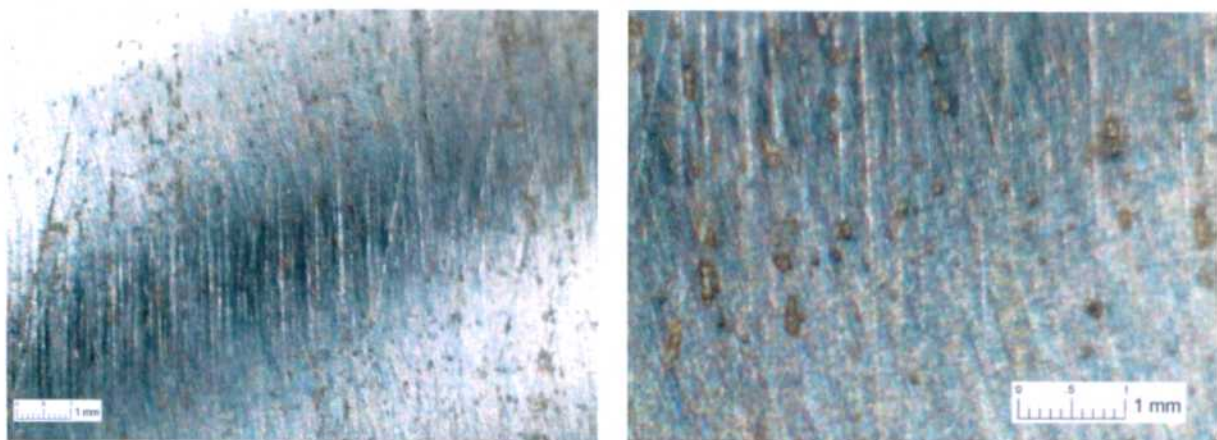


Figura 5.7 - Imágenes lupa digital de Probeta 654SMO ensayada a 30°C y [Cl⁻]: 10000ppm

El pulido deficiente de la probeta de la Figura 5.7 muestra productos de corrosión.

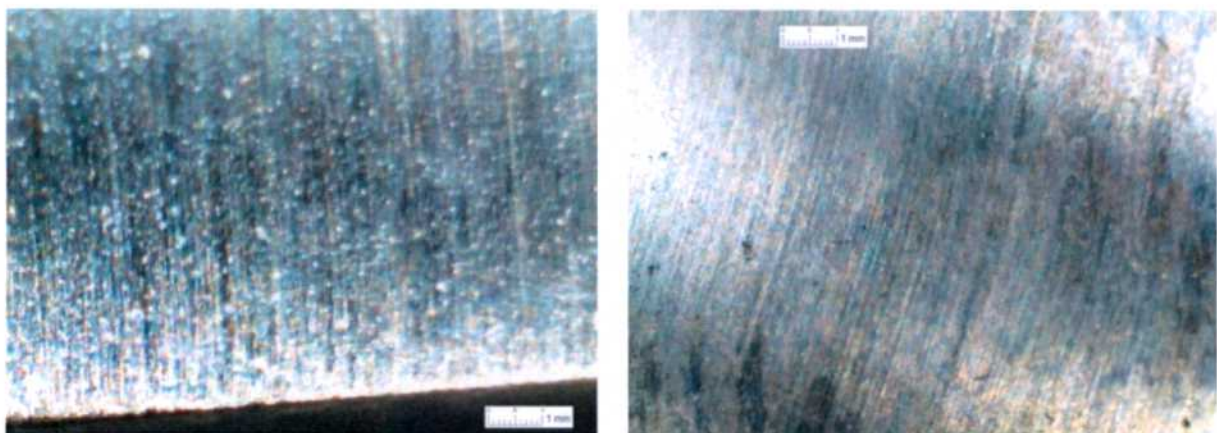


Figura 5.8 - Imágenes lupa digital de Probeta 2507 ensayada a 30°C y [Cl⁻]: 100000ppm

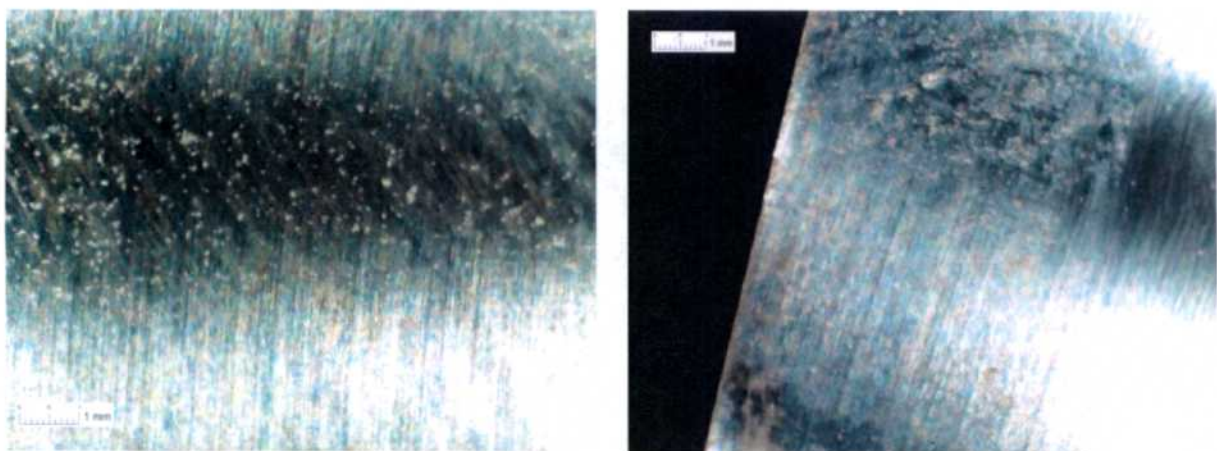


Figura 5.9 - Imágenes lupa digital de Probeta 254SMO ensayada a 30°C y [Cl⁻]: 100000ppm

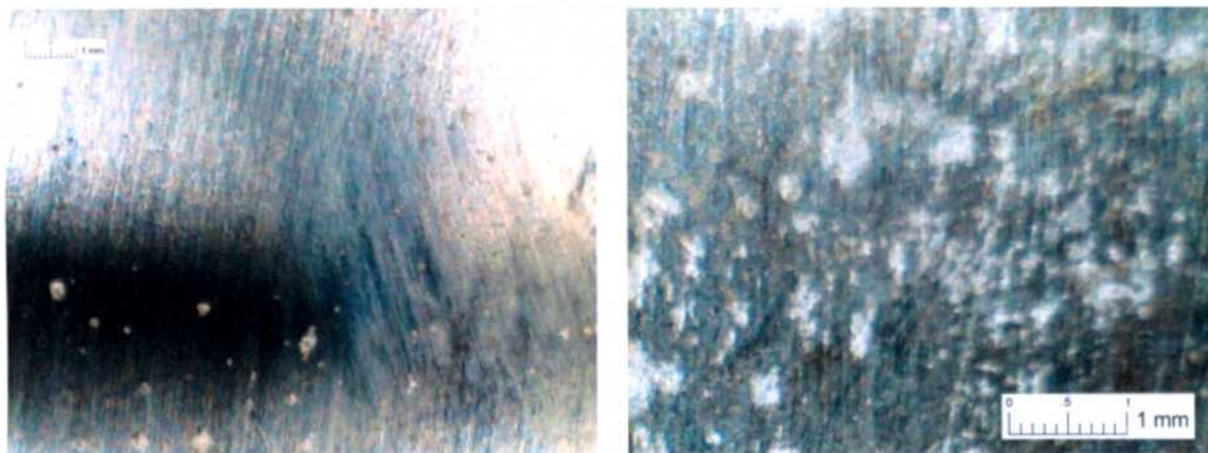


Figura 5.10 - Imágenes lupa digital de Probeta 654SMO ensayada a 30°C y [Cl⁻]: 100000ppm

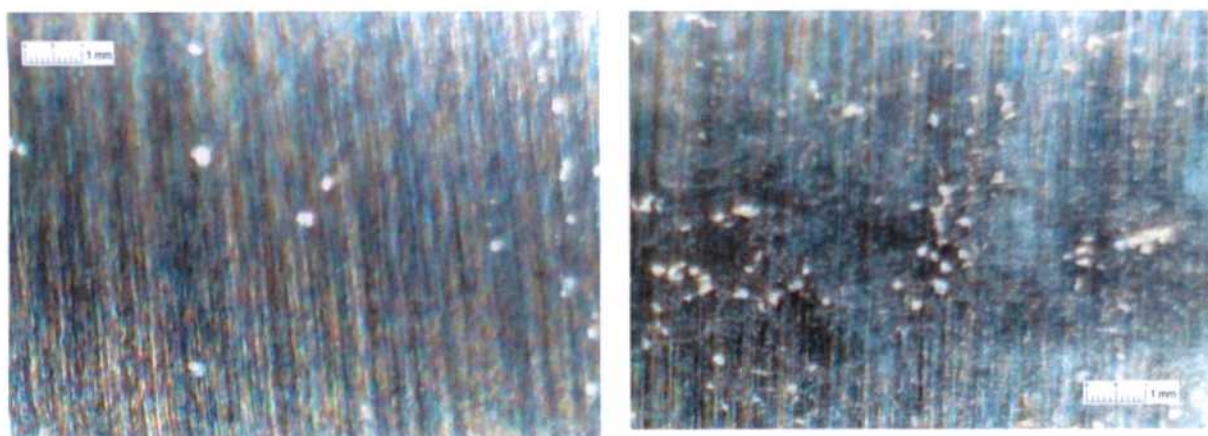


Figura 5.11 - Imágenes lupa digital de Probeta 2507 ensayada a 60°C y [Cl⁻]: 10000ppm

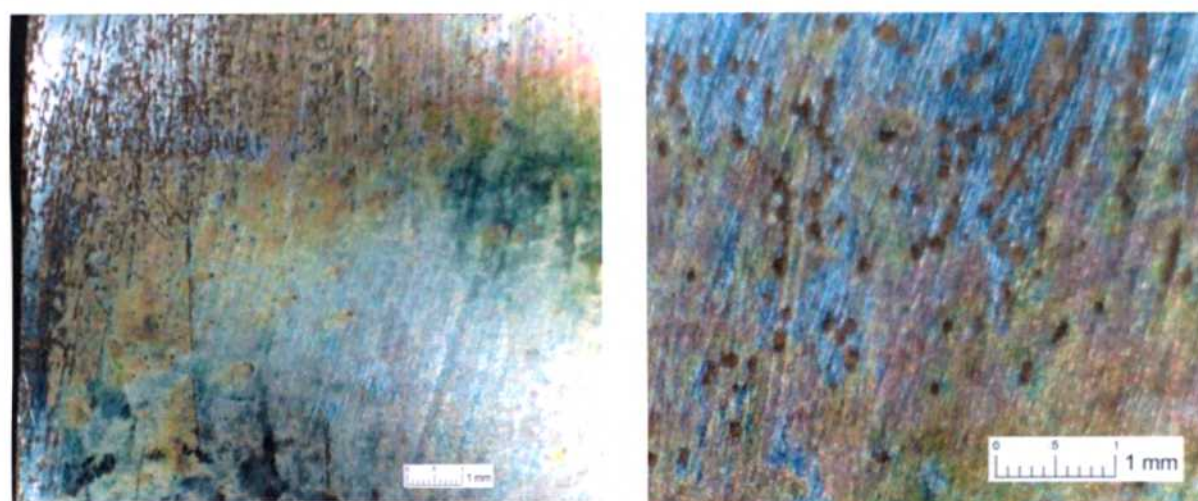


Figura 5.12 - Imágenes lupa digital de Probeta 654SMO ensayada a 60°C y [Cl⁻]: 10000ppm

El pulido muy deficiente de la probeta de la Figura 5.12 muestra abundantes productos de corrosión.

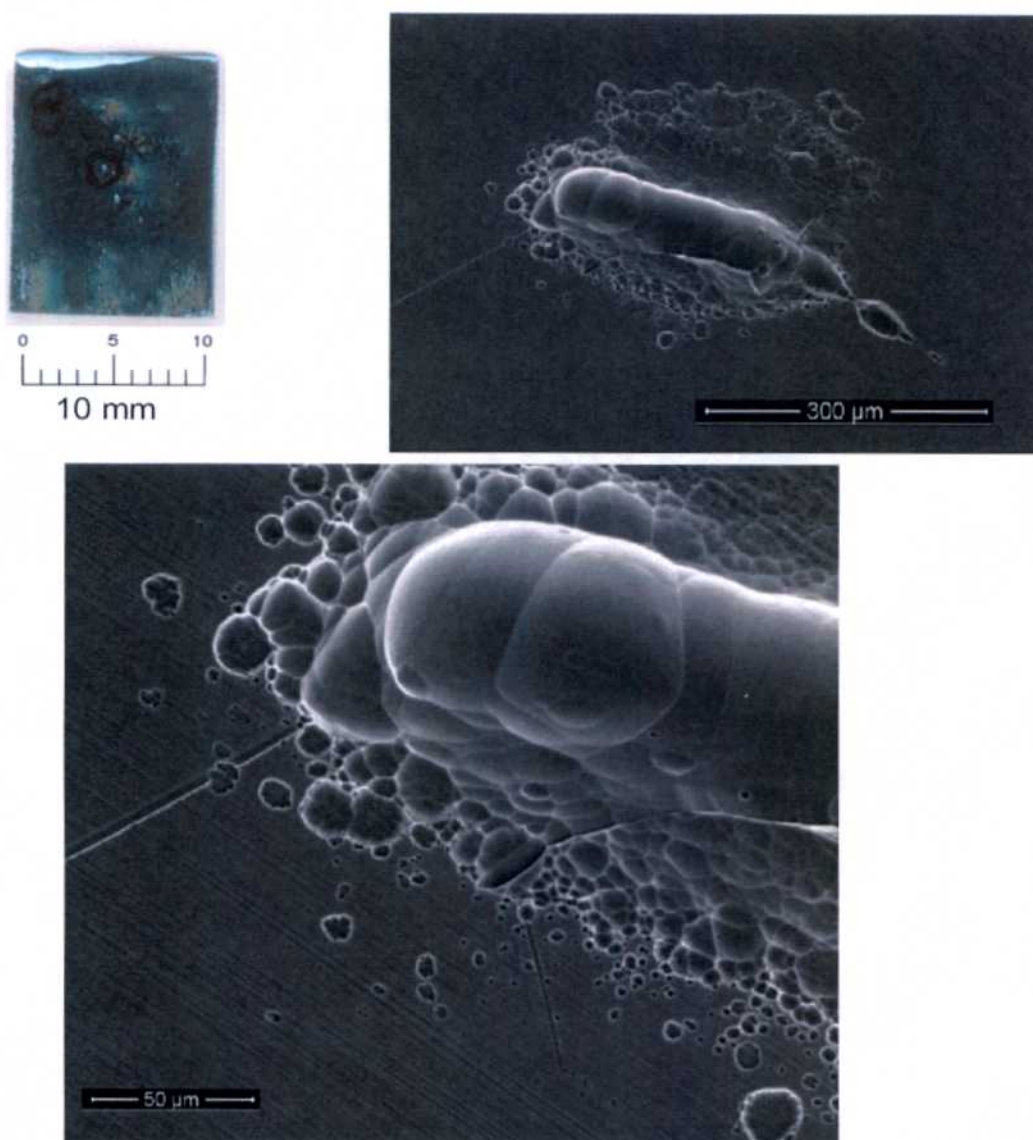


Figura 5.13 - Imagen y micrografías SEM de Probeta 254SMO ensayada a 60°C y [Cl⁻]: 10000ppm

5.1.3 Discusión polarizaciones anódicas

i. Polarización Anódica 30 °C

Los aceros inoxidable superausteníticos 254SMO y 654SMO, y el superdúplex 2507 mostraron curvas de polarización similares en ambas concentraciones de cloruro, a 30 °C (Figura 5.1 partes a y b). Los pequeños picos anódicos que se observaron en valores de E_{PEAK}^a por encima de 0,5 V_{ECS} para 100000 ppm y 0,7 V_{ECS} para 10000 ppm seguidos de un tramo de pasividad secundaria, pueden ser debidos la disolución transpasiva de la aleación con la liberación de especies tales como molibdatos y cromatos [68, 69]. De acuerdo a las referencias halladas en la bibliografía, el pico de transpasividad manifestado por estos aceros podría atribuirse a un cambio en el estado de oxidación del molibdeno y/o del níquel dentro de la película pasiva [68, 69].

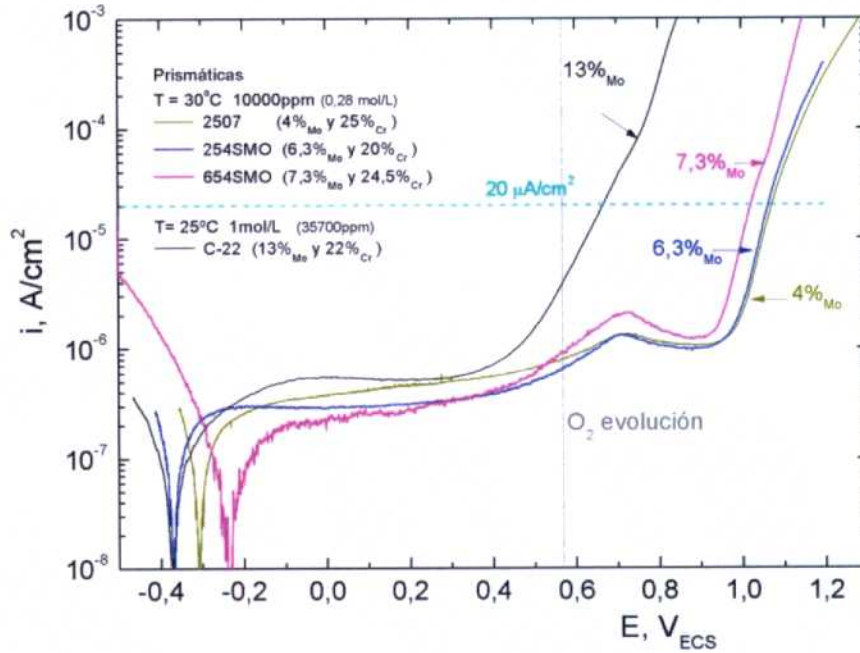


Figura 5.14 - Polarización anódica de las aleaciones estudiadas (probetas prismáticas) a 30°C y 10000ppm, comparadas con C-22

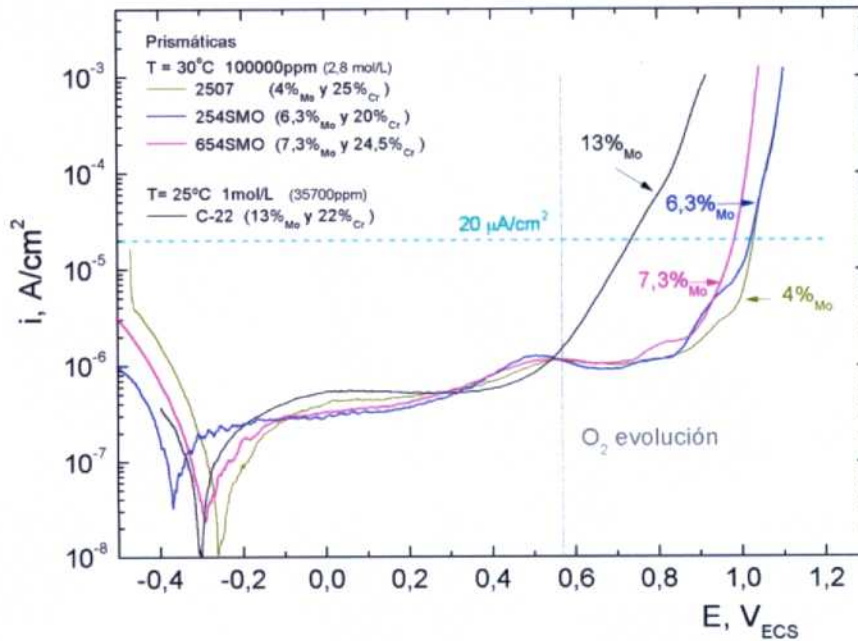


Figura 5.15 - Polarización anódica de las aleaciones estudiadas (probetas prismáticas) a 30°C y 10000ppm, comparadas con C-22

Tal como se mencionara en [5.1.1](#), la ruptura de la pasividad puede ser atribuida a disolución transpasiva y/o a la corrosión por picado.

A modo comparativo, en la Figura 5.14 y Figura 5.15 se incorporan a los gráficos de la Figura 5.1 una curva de polarización anódica de la aleación C-22 en condiciones de ensayo parecidas a las presentadas [66]. Según la referencia consultada [48], el *film* pasivante de esta aleación Ni-Cr-Mo tendría las mismas características que las de los aceros ricos en Mo estudiados en este trabajo y que fueran mostradas en Figura 2.4.

Nótese que la C-22 no presentó pico anódico para 25 °C y 1 mol/L NaCl. De la Figura 5.14 y la Figura 5.15 puede verse que la ruptura de la pasividad, en ambas concentraciones, se alcanzó a potenciales por encima de 0,9 V_{ECS} y muy próximos entre sí para los tres aceros estudiados. La aleación C-22 presentó la ruptura de la pasividad a un potencial de aproximadamente 0.6 V_{ECS} (0,3 V menor que el observado en los aceros inoxidable) en NaCl 1 mol/L (35700 ppm aprox.).

Se definió el potencial de ruptura de la pasividad como aquel potencial para el cual se alcanza una densidad de corriente de 20 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ (E_{20}) durante la polarización anódica potenciodinámica. La partes a y b de la Figura 5.16 presentan E_{20} para cada aleación en función del contenido de Mo y Cr, respectivamente. E_{20} presentó un leve descenso con el incremento de la concentración de cloruros. Por otro lado, E_{20} mostró cierta disminución con el incremento del contenido de Mo para los aceros bajo estudio en las condiciones consideradas. Por su parte la aleación C-22, que en su composición posee casi el doble de Mo que el del acero de mayor aleación, presentó un E_{20} mucho menor a los de los aceros. La Figura 5.16b indica que no existe una correlación entre E_{20} y el contenido de Cr de las aleaciones. Esto sugiere que la ruptura de la pasividad en estos sistemas se debería a la disolución transpasiva del molibdeno. No se han realizado análisis de la solución luego del ensayo ni se han aplicado técnicas de escaneo de la probeta como XPS para poder aseverar esta suposición.

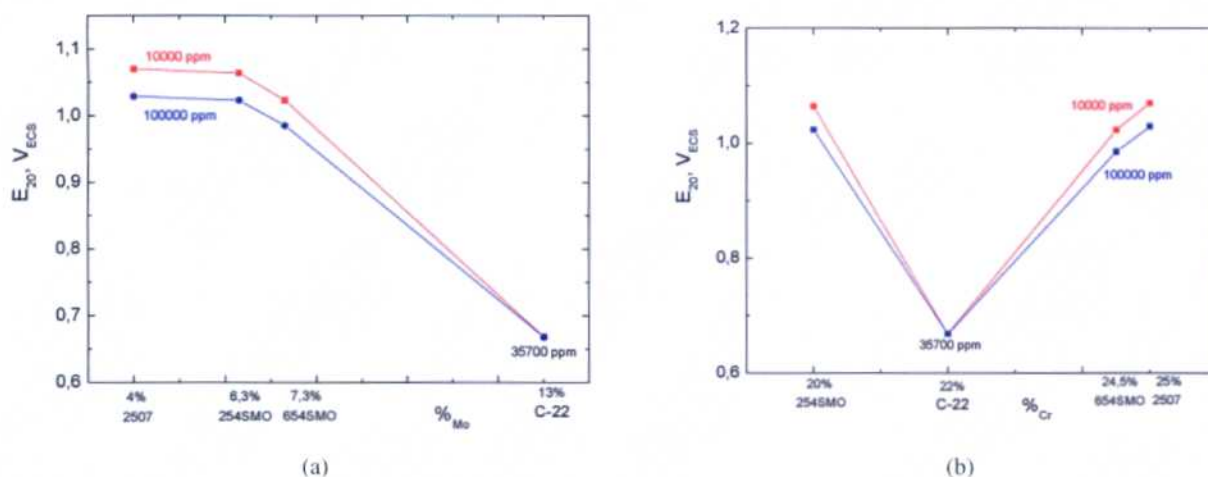


Figura 5.16 - Potenciales de Transpasividad respecto del %Mo (a) y %Cr (b) para las aleaciones estudiadas a 30°C, comparadas con C-22 a 25°C y 1 mol/L

ii. Polarización Anódica a potenciales elevados

Según pudo observarse en la Figura 5.12, para el grado 654SMO se depositaron bastantes productos de corrosión, especialmente sobre las rayas del pulido. Eso mismo pudo observarse en los casos de líneas profundas por pulido deficiente de las probetas. Para casi todos los casos, las picaduras detectadas fueron poco profundas, según pudo observarse mediante lupa digital; salvo para dos casos en que se produjeron picaduras muy profundas, evidentes a ojo desnudo. Éste fue el caso de los grados 2507 @ 30 °C y [Cl⁻]: 10000 ppm; y el 254SMO @ 60 °C y [Cl⁻]: 10000 ppm (Figura 5.5 y Figura 5.13).

Comparando las experiencias del apartado 5.1.1 (Figura 5.1), con las experiencias del apartado 5.1.2 a 30 °C (Figura 5.3) y 60 °C (Figura 5.4) pueden apreciarse diferencias cualitativas, pero especialmente cuantitativas, resultando las corrientes de pasividad de las experiencias sin desairear de valores mayores. Para ambos casos de corrosión por picado profundo mencionados en el párrafo anterior pueden verse en las respectivas

curvas potenciodinámicas (Figura 5.3a y Figura 5.4), que resultaron las de mayor corriente de pasividad en cada condición. Singularmente, para la experiencia a 30 °C y [Cl⁻]: 100000 ppm (Figura 5.3b) donde los grados 2507 y 254SMO superaron más rápidamente los 20μA/cm²; no se evidenció corrosión localizada profunda.

5.2 Corrosión en rendijas

Estos ensayos se realizaron sobre las probetas PCA y las condiciones fueron:

Temperaturas:	30 °C – 60 °C – 90 °C
[Cl ⁻]:	10000 ppm y 100000 ppm desaireados
pH _{25°C} :	7,2 a 8,2 (*)
Velocidades de barrido:	± 0,167 mV/s

5.2.2 Ensayos PD-GS-PD

El procedimiento para este tipo de ensayos fue descrito en el apartado [4.3.1](#). A continuación se procede a presentar los registros de cada uno de los ensayos con esta metodología que sirvieron para el análisis. Se han omitido los ensayos que resultaran trancos o erróneos y se conserva la numeración original utilizada durante el desarrollo del trabajo experimental para preservar la trazabilidad del presente informe.

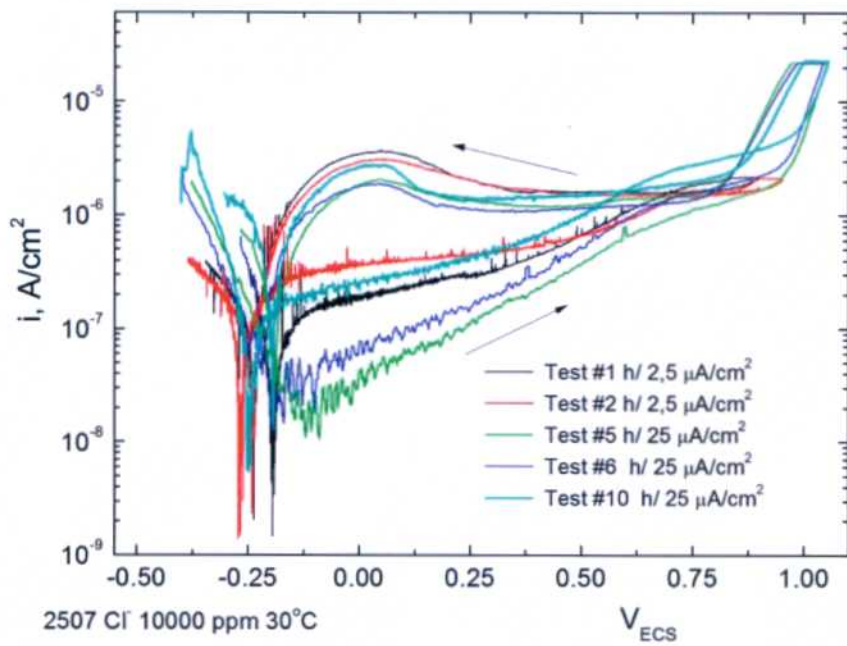
Para la mayoría de los casos fue necesario aplicar un suavizado a las curvas potenciodinámicas, a fin de que éstas puedan ser presentadas de forma más legible en el presente trabajo. La técnica de suavizado utilizada fue el promediado adyacente de 10 o 15 puntos, según fuese necesario.

En las leyendas de los gráficos se hace referencia a valores aproximados de las densidades de corriente utilizadas en la etapa galvanostática del método PD-GS-PD. Dado que el equipamiento empleado permite sólo el ajuste de corrientes en términos de intensidades, los valores exactos de densidades de corriente resultan del cociente de la corriente seleccionada y el área exacta de la probeta empleada en cada caso.

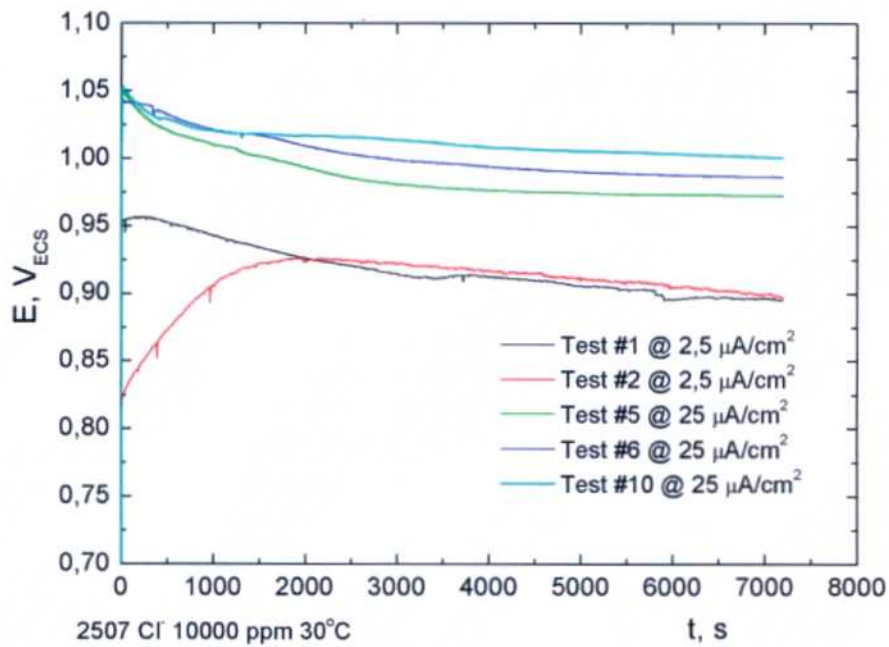
Como última aclaración, para los gráficos de etapas potenciodinámicas se indica el valor de densidad de corriente máxima seleccionada mediante “h/”; p.e. “h/ 25 μA/cm²” indicará que para el ensayo referido el valor de densidad de corriente programado fue de aproximadamente 25 μA/cm².

i. Superdúplex 2507 – 30 °C

En las en la Figura 5.17 y Figura 5.18 se observan los ensayos del grado dúplex 2507 realizados a 30 °C en las concentraciones de cloruros 10000 ppm y 100000 ppm respectivamente. Para la concentración más diluida se muestran 5 ensayos y para la solución más concentrada, 4.

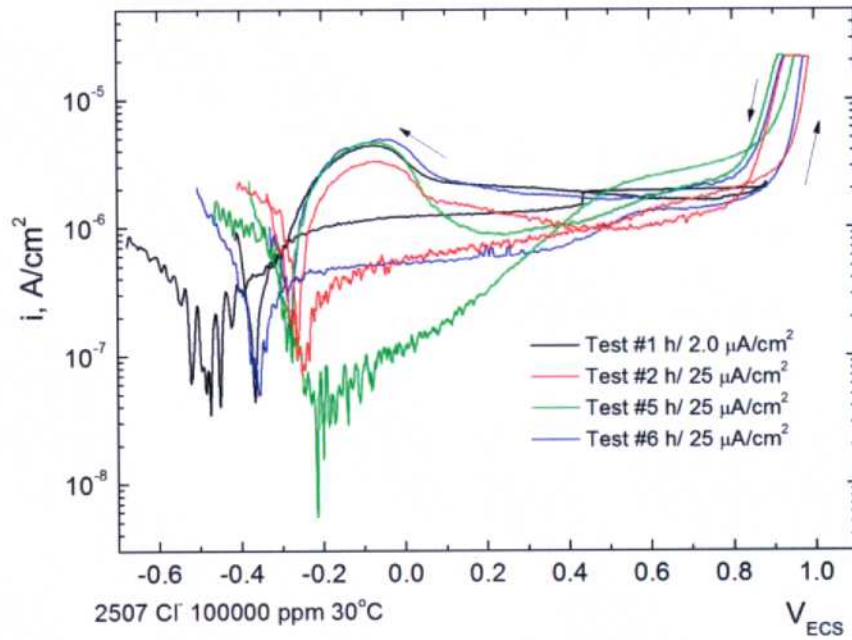


(a) Barridos anódico y catódico

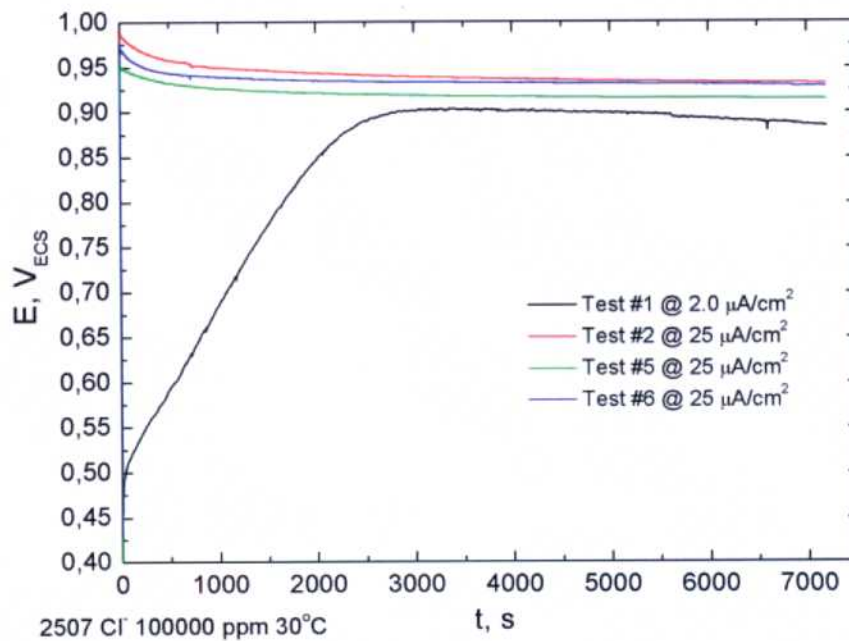


(b) Etapa galvanostática (2 horas)

Figura 5.17 - Ensayos PD-GS-PD de grado dúplex 2507 a 30°C y [Cl⁻] 10000 ppm.



(a) Barridos anódico y catódico



(b) Etapa galvanostática (2 horas)

Figura 5.18 - Ensayos PD-GS-PD de grado dúplex 2507 a 30°C y [Cl⁻] 100000 ppm.

Como puede observarse en la Figura 5.17 y la Figura 5.18, para 30 °C, en ambas concentraciones se alcanzaron altos valores de potenciales (aprox. 1,0 V_{ECS}), asociados al inicio de la corrosión en rendijas de la aleación, y probablemente a la disolución transpasiva. Para la mayor de las concentraciones, durante la etapa galvanostática (Figura 5.18b) puede observarse en cada uno de los ensayos de mayor corriente (#2, #5 y #6), una pequeña caída de potencial debida a la propagación de la corrosión en rendijas. Puede observarse una caída de potencial similar en el ensayo #1 (de baja corriente) entre el potencial de 3000 s y el valor final. Para ambas concentraciones, a 30 °C, para los ensayos de $i_{GS} = 25 \mu A/cm^2$, en el barrido catódico las densidades de corriente presentaron una abrupta caída en valor; y luego para todos los valores de i_{GS}

presentaron un pico a un dado potencial $E^{c_{PEAK}}$ (pico durante el barrido catódico) en el rango de -0,1 a 0,1 V_{ECS} .

Los ensayos de $[Cl^-]$: 100000 ppm mostraron discrepancias en sus valores de potencial de corrosión en el barrido anódico. Esto pudo deberse a problemas en el desaireado inicial.

Se presentan en la Tabla 5.1 los valores medios de potencial de repasivación por ambos criterios para esta aleación en las condiciones analizadas junto a sus respectivos desvíos estándar. Para la determinación de estos valores se tuvieron en cuenta los resultados de todos los ensayos que provocaron corrosión en rendijas, independientemente del valor i_{GS} elegido en cada caso:

[Cl ⁻] (ppm)	E _{CO} (V _{ECS})	σ _{E_{CO}} (V)	E _{R1} (V _{ECS})	σ _{E_{R1}} (V)
10000	-0,195	0,012	-0,120	0,020
100000	-0,261	0,007	-0,247	0,016

Tabla 5.1 Potenciales de repasivación de la corrosión en rendijas para el dúplex 2507 a 30°C por método PD-GS-PD, mediante criterios E_{CO} y E_{R1}

Tal como muestra la Tabla 5.1, para 30 °C el parámetro E_{CO}^{GS} resultó una estimación más conservativa del potencial de repasivación de la corrosión en rendijas de la aleación 2507 que E_{R1} . Con ambos criterios puede verse que para este acero dúplex la resistencia a la corrosión en rendijas a 30 °C disminuyó al aumentar la concentración de cloruros.

En la Figura 5.19 y Figura 5.20 se muestran las imágenes de cada probeta luego de su respectivo ensayo.



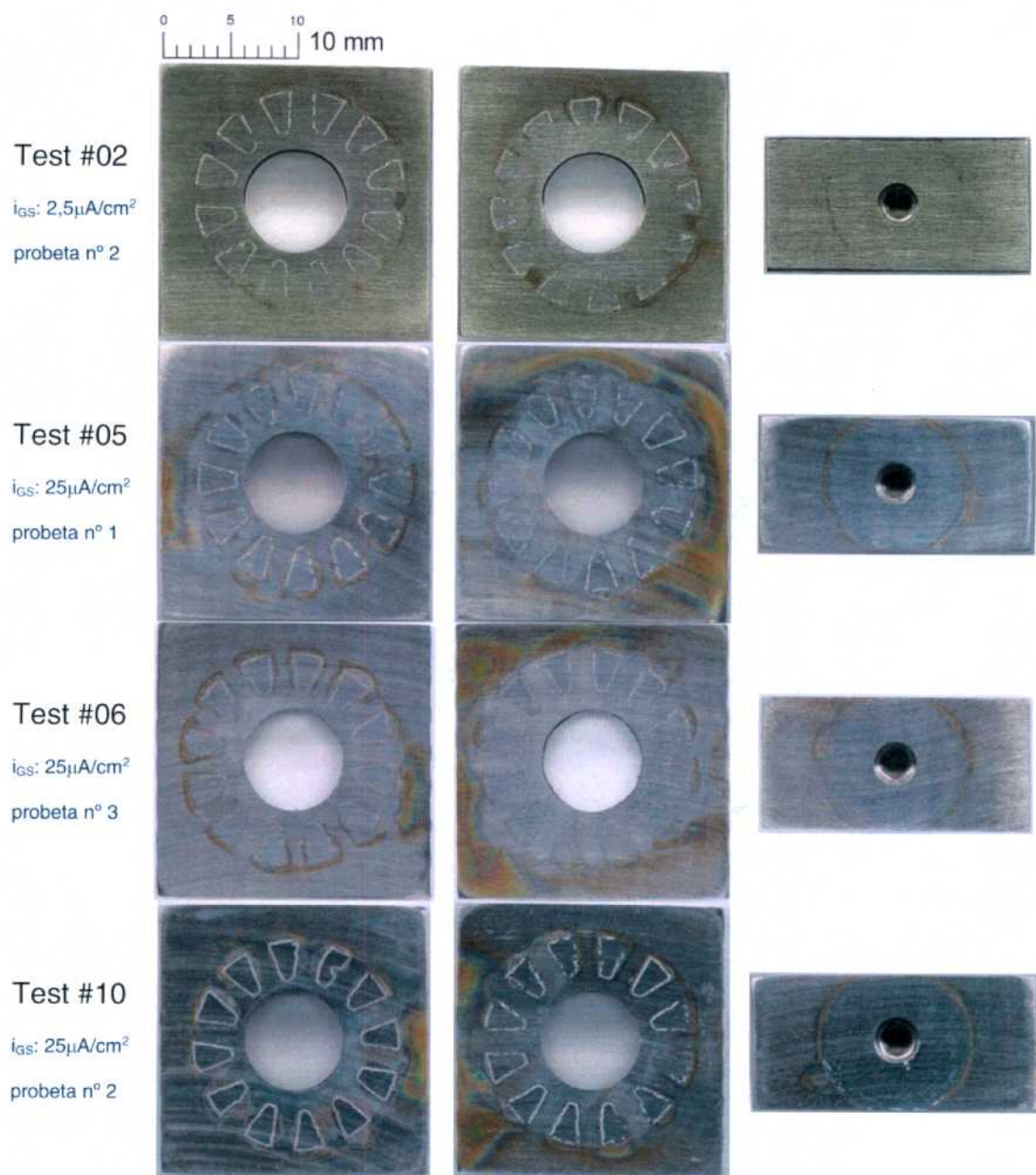
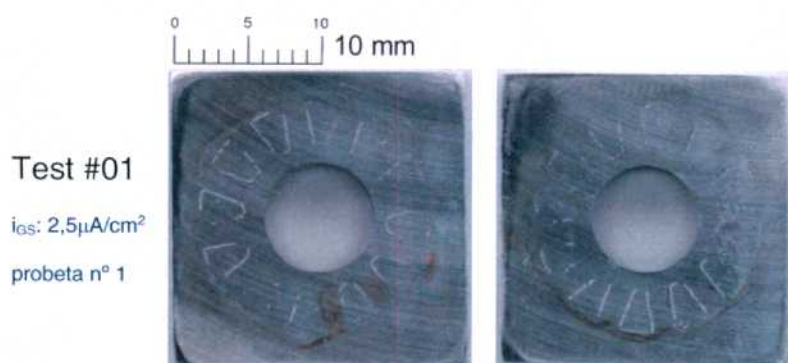


Figura 5.19 - Probetas 2507 PCA ensayadas por método PD-GS-PD en solución [Cl⁻] 10000ppm y 30°C



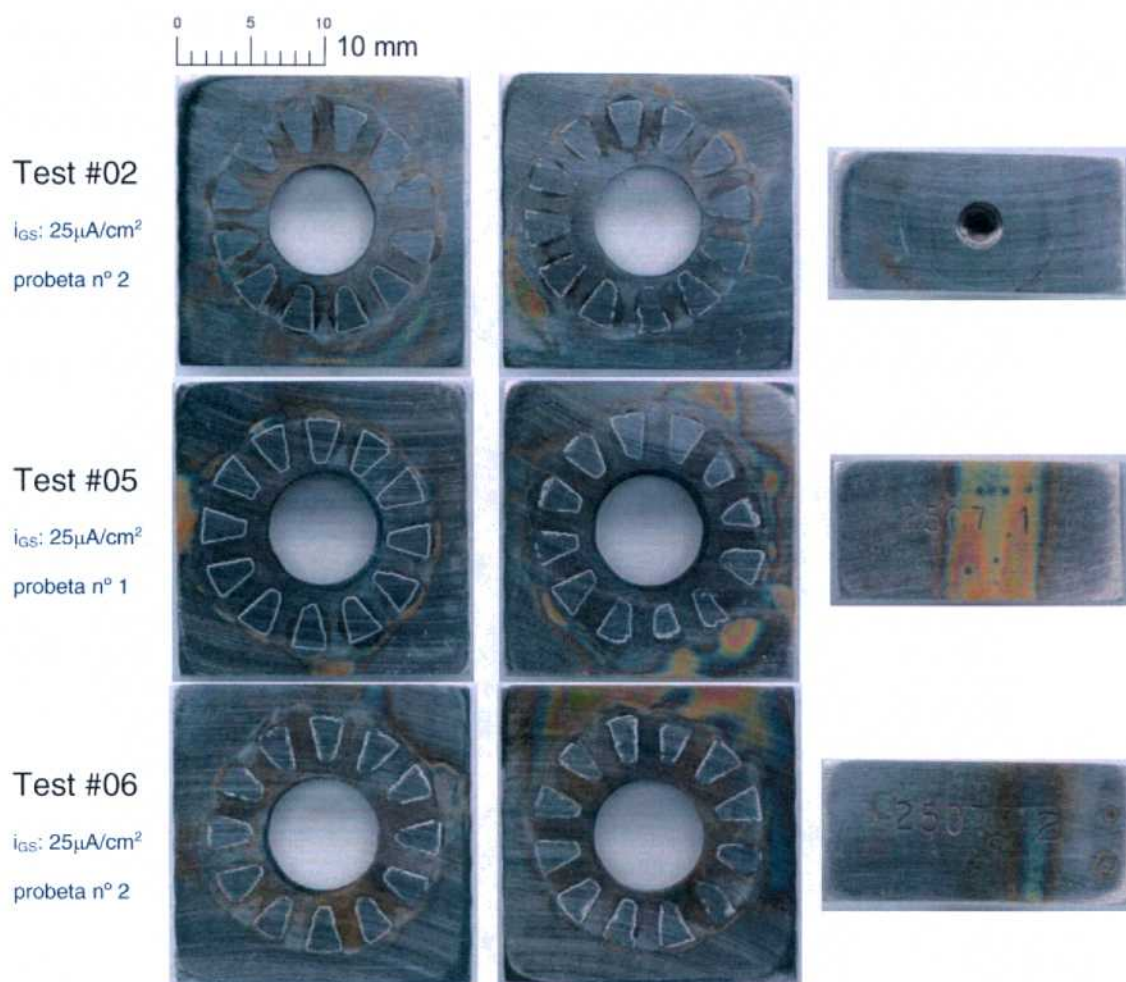
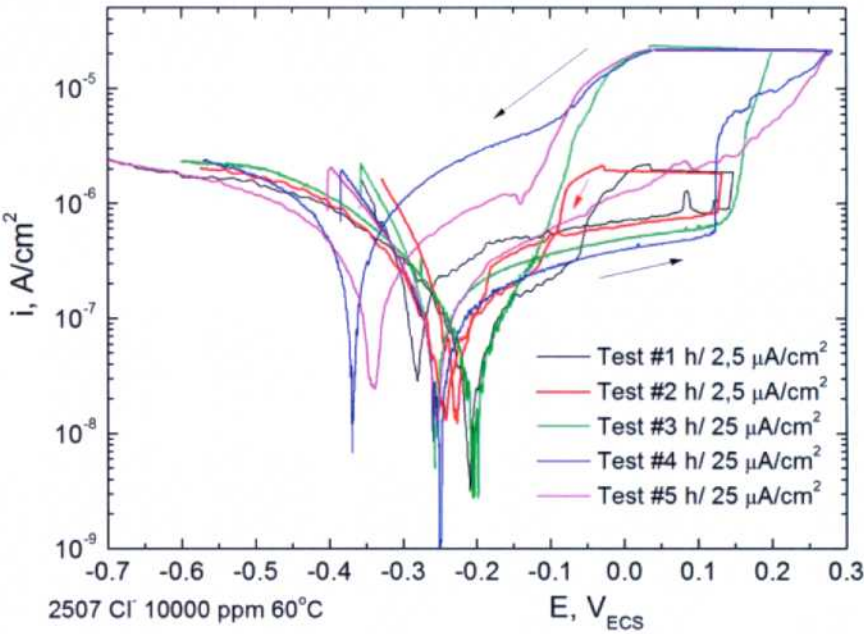


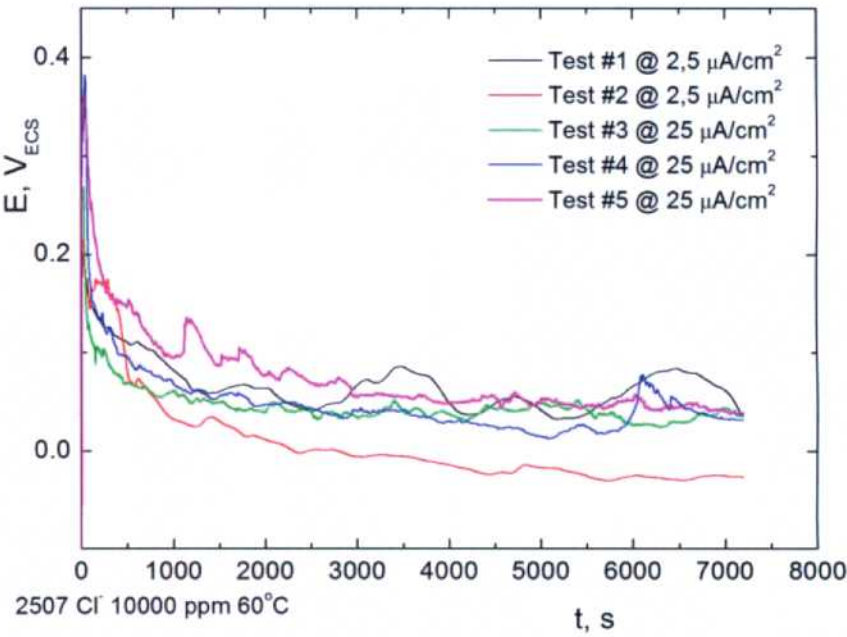
Figura 5.20 - Probetas 2507 PCA ensayadas por método PD-GS-PD en solución $[Cl^-]$ 100000ppm y 30°C

ii. Superdúplex 2507 – 60 °C

En la Figura 5.21 y Figura 5.22 se observan los ensayos del grado dúplex 2507 realizados a 60 °C en las concentraciones de cloruros 10000 ppm y 100000 ppm. Para la concentración más diluida se muestran 5 ensayos, mientras que para la más concentrada, 3. Para ambos casos se observaron ciertas discrepancias en sus valores de potencial de corrosión en el barrido anódico. Esto pudo deberse a problemas en el desaireado inicial.

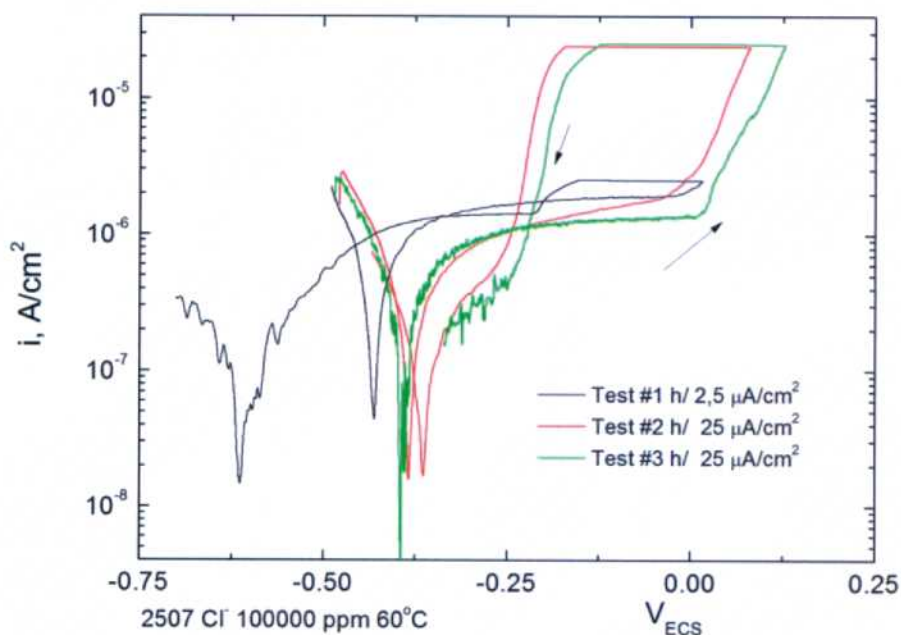


(a) Barridos anódico y catódico

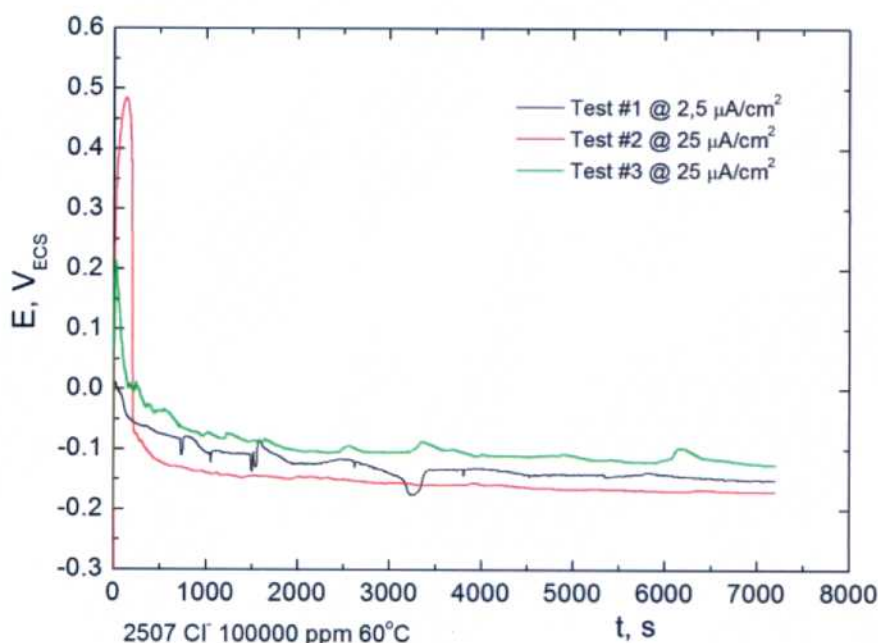


(b) Etapa galvanostática (2 horas)

Figura 5.21 - Ensayos PD-GS-PD de grado dúplex 2507 a 60°C y [Cl⁻] 10000 ppm.



(a) Barridos anódico y catódico



(b) Etapa galvanostática (2 horas)

Figura 5.22 - Ensayos PD-GS-PD de grado dúplex 2507 a 60°C y $[Cl^-]$ 100000 ppm.

Como puede observarse en la Figura 5.21 y la Figura 5.22, para 60 °C en ambas concentraciones se alcanzaron valores de potenciales por debajo de 0,3 V_{ECS} , y la ruptura de la pasividad se observó en el orden de los 0,1 V_{ECS} (barrido anódico). Durante el paso galvanostático, pudo observarse en cada uno de los ensayos una caída de potencial debida a la propagación de la corrosión en rendijas en el orden de los 0,2 V. Para ambas concentraciones, los respectivos ensayos de menor densidad de corriente galvanostática ($i_{GS}=2,5 \mu A/cm^2$), presentaron escasa evidencia de corrosión en rendijas. Este fue el caso de los ensayos #1 y #2 para 10000 ppm (Figura 5.23) y #1 para 100000 ppm (Figura 5.24). A diferencia de lo que sucediera a 30°C, las densidades de corriente no presentaron un pico en su barrido catódico, pero sí manifestaron un descenso importante al principio del mismo.

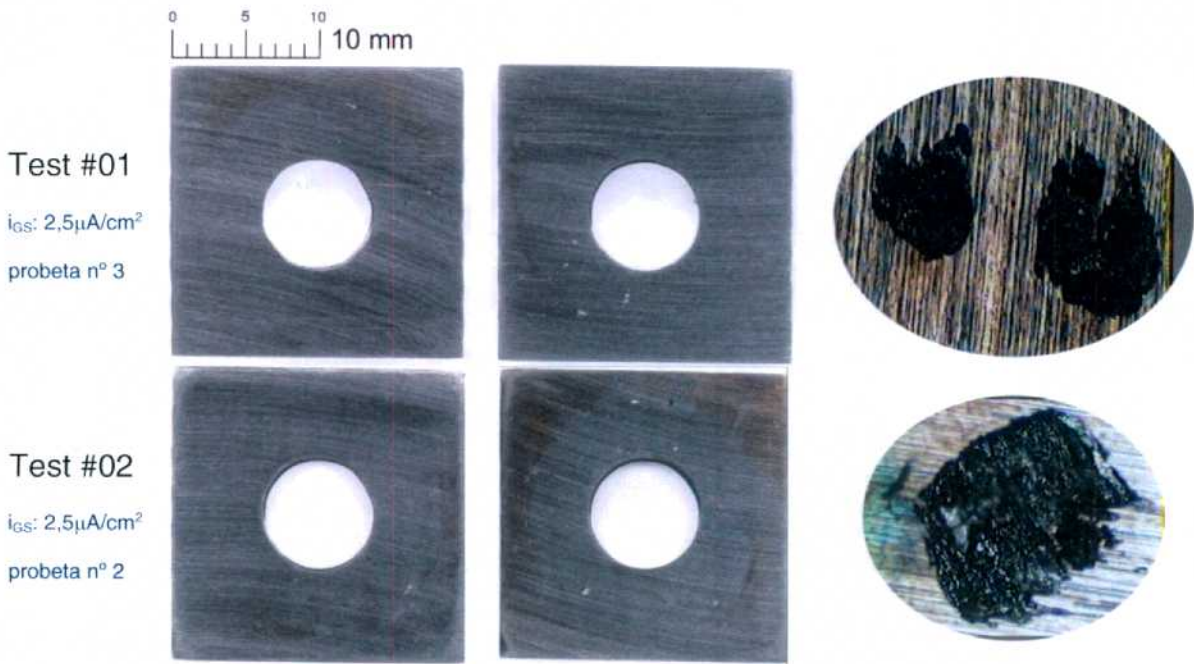
Los valores medios de potencial de repasivación por ambos criterios para esta aleación en las condiciones analizadas se presentan en la Tabla 5.2 junto a sus respectivos desvíos estándar. Para la solución más diluida sólo se tuvo en cuenta a los ensayos de mayor i_{GS} para el cálculo; mientras que para la solución más concentrada se incluyó a todos los ensayos presentados.

[Cl ⁻] (ppm)	E _{CO} (V _{ECS})	σ _{E_{CO}} (V)	E _{R1} (V _{ECS})	σ _{E_{R1}} (V)
10000	-0,250	0,111	-0,322	0,027
100000	-0,222	0,021	-0,234	0,016

Tabla 5.2 Potenciales de repasivación de la corrosión en rendijas para el dúplex 2507 a 60°C por método PD-GS-PD, mediante criterios E_{CO} y E_{R1}

Tal como muestra la Tabla 5.2, para 60 °C, en ambas concentraciones el parámetro E_{R1} resultó una estimación más conservativa del potencial de repasivación de la corrosión en rendijas de la aleación 2507. Para la concentración de 10000 ppm el desvío estándar con el que se obtuvo E_{CO}^{GS} resultó apreciable. A priori podría interpretarse a partir de la Tabla 5.2 que la aleación 2507 a 60 °C ofreció más resistencia a la corrosión en rendijas para la mayor de las concentraciones estudiadas, por resultar mayores los valores que estiman el potencial de repasivación a 100000 ppm que a 10000 ppm. Sin embargo, esto no podría afirmarse debido al desvío estándar que presentaron los valores medios.

En la Figura 5.23 y Figura 5.24 se muestran las imágenes de cada probeta luego de su respectivo ensayo.



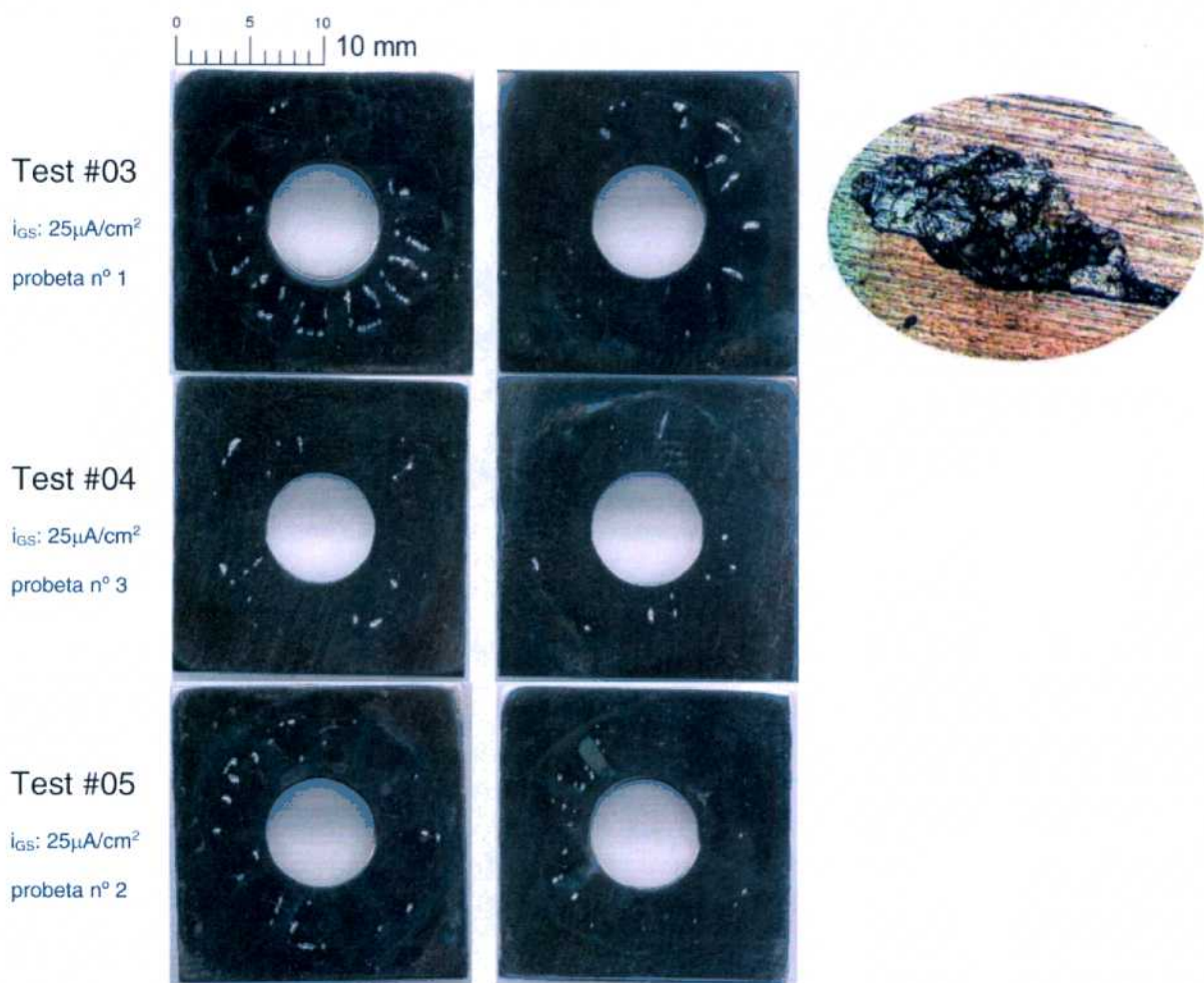
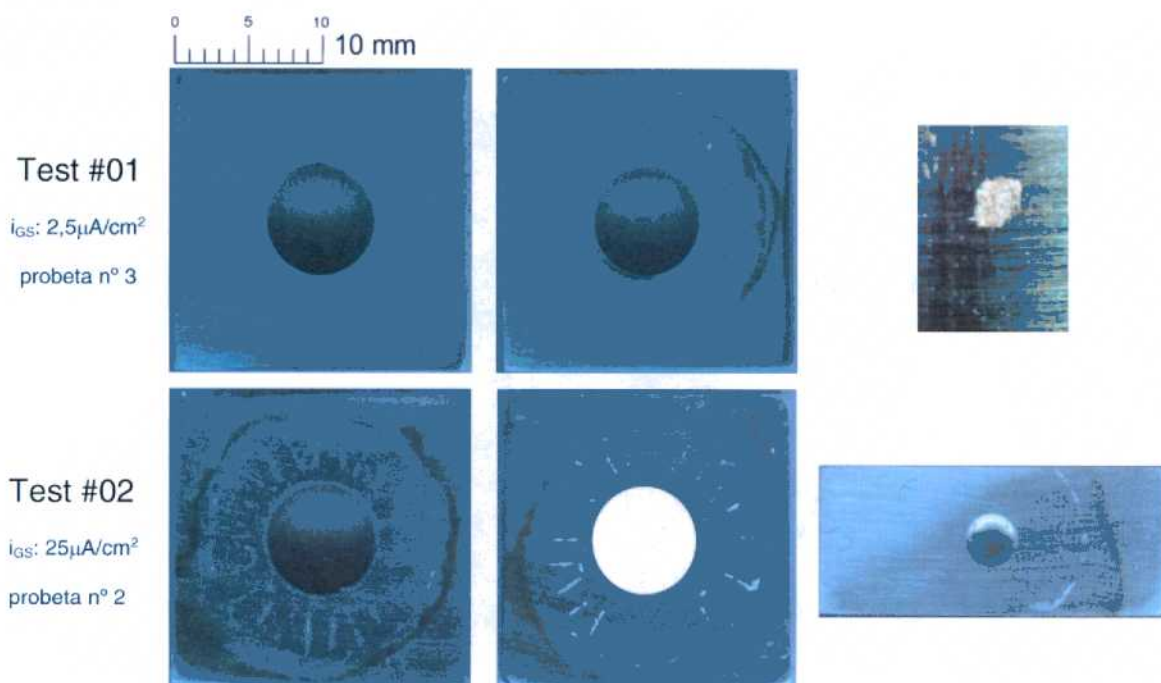


Figura 5.23 - Probetas 2507 PCA ensayadas por método PD-GS-PD en solución $[Cl^-]$ 10000ppm y 60°C



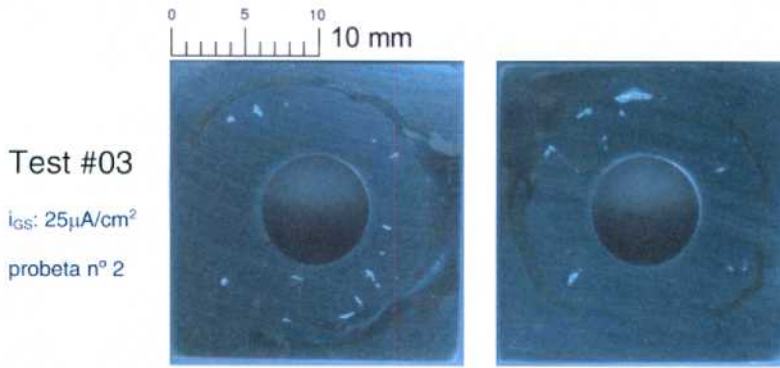
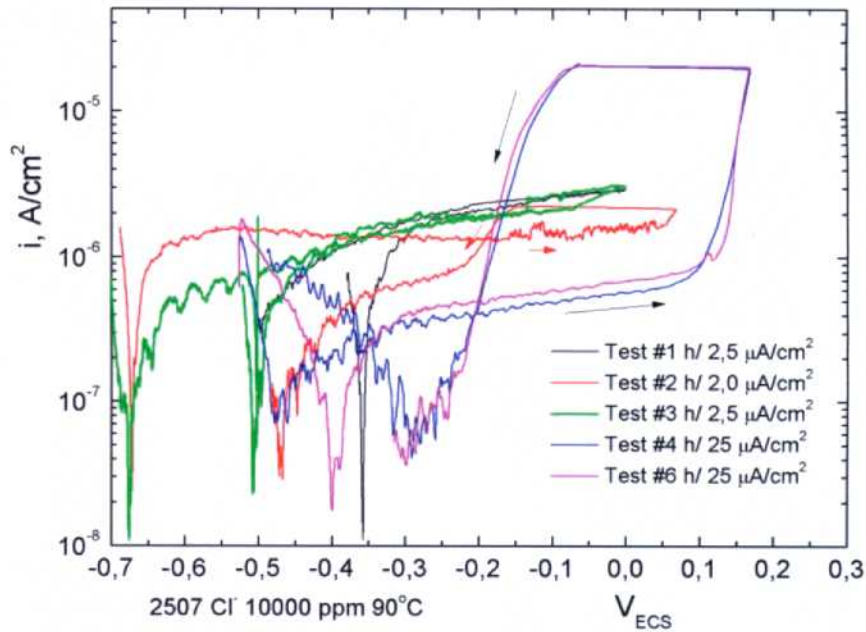


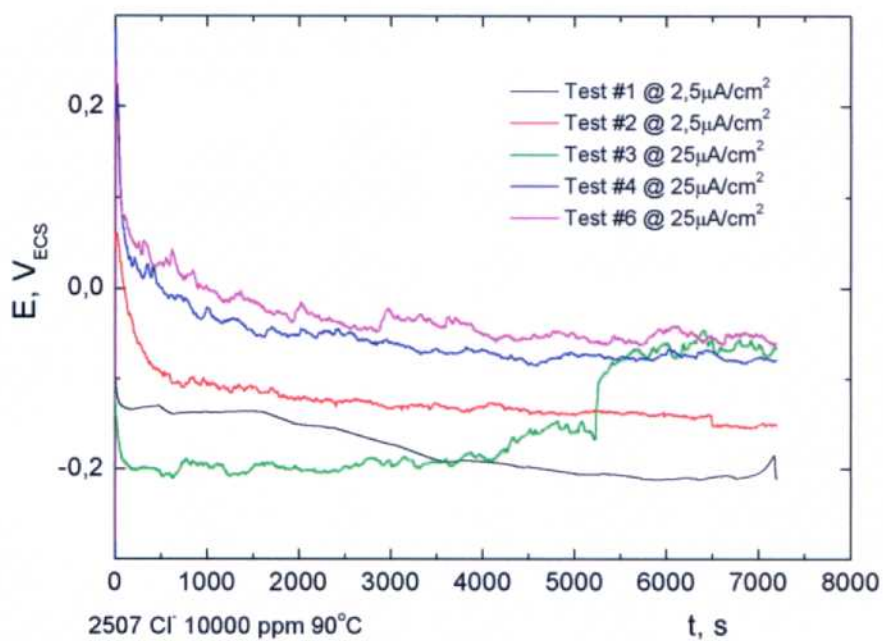
Figura 5.24 - Probetas 2507 PCA ensayadas por método PD-GS-PD en solución $[Cl^-]$ 100000ppm y $60^\circ C$

iii. Superdúplex 2507 – $90^\circ C$

En la Figura 5.25 y Figura 5.26 se observan los ensayos del grado dúplex 2507 realizados a $90^\circ C$ en las concentraciones de cloruros 10000 ppm y 100000 ppm. Para la concentración más diluida se muestran 5 ensayos, mientras que para la más concentrada, 3. Para la concentración más diluida se observaron ciertas discrepancias en sus valores de potencial de corrosión en el barrido anódico. Esto pudo deberse a problemas en el desaireado inicial.

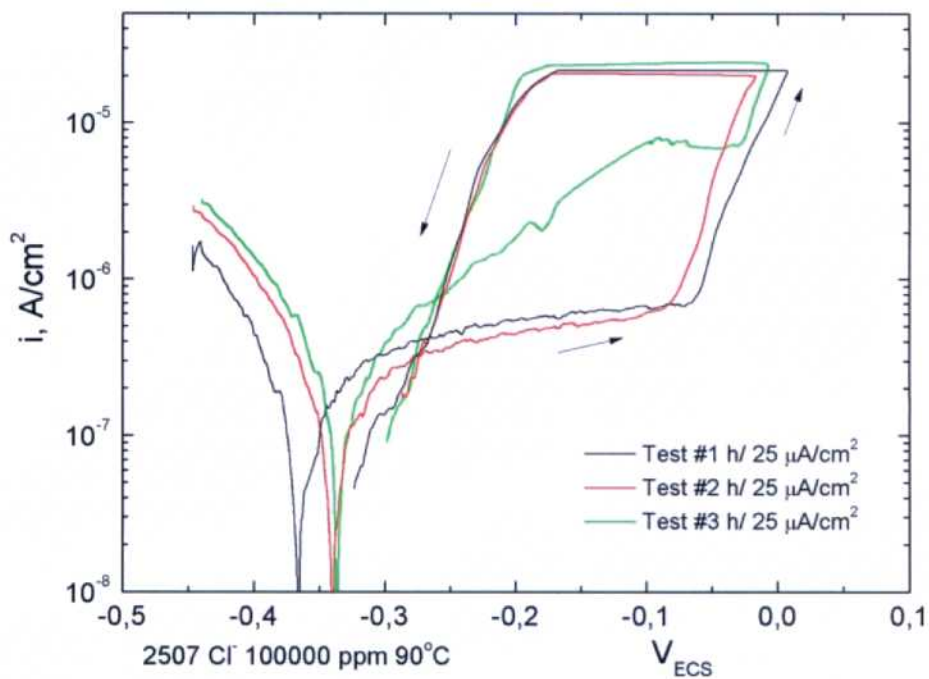


(a) Barridos anódico y catódico

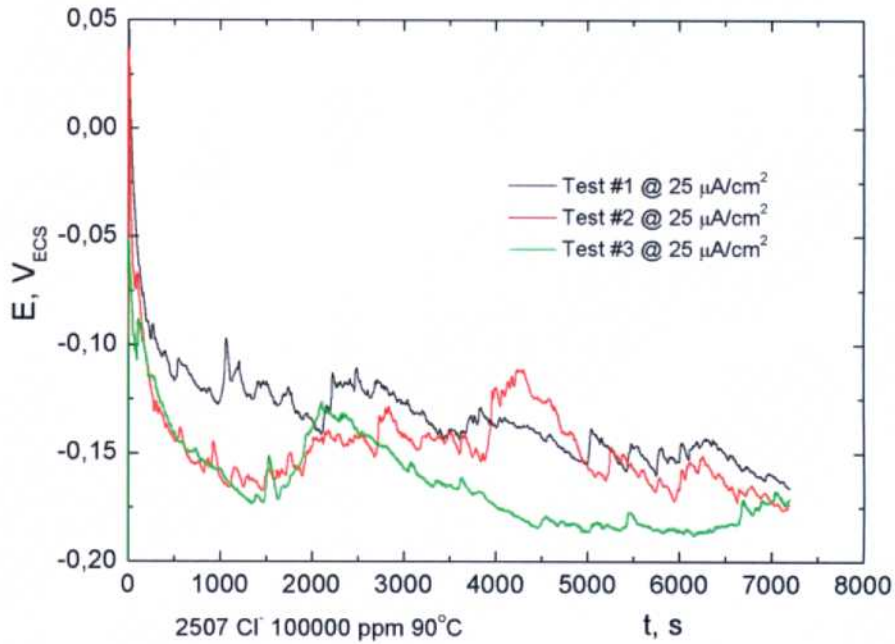


(b) Etapa galvanostática (2 horas)

Figura 5.25 - Ensayos PD-GS-PD de grado dúplex 2507 a 90°C y [Cl⁻] 10000 ppm.



(a) Barridos anódico y catódico



(b) Etapa galvanostática (2 horas)

Figura 5.26 - Ensayos PD-GS-PD de grado dúplex 2507 a 90 °C y $[Cl^-]$ 100000 ppm.

Como puede observarse en la Figura 5.25 y la Figura 5.26, para 90 °C, en ambas concentraciones se alcanzaron valores de potenciales por debajo de 0,3 V_{ECS} , y en los casos en que se observó la ruptura de la pasividad ésta se manifestó en el orden de los 0,1 V_{ECS} para la concentración de 10000 ppm y -0,05 V_{ECS} para la concentración de 100000 ppm. Para la concentración más diluida (Figura 5.25), puede observarse que para dos de los ensayos de $i_{GS} = 2,5 \mu A/cm^2$ (#1 y #3, curvas negra y verde respectivamente), no se observó el cruce de los barridos de ida y vuelta. En ninguno de los casos mencionados se evidenció corrosión en rendijas de las probetas (Figura 5.27). Desde el final del barrido anódico hasta el inicio del catódico en los casos en que sí se dio la corrosión en rendijas, pudo observarse en cada uno de los ensayos una caída de potencial debida a la propagación de la corrosión en rendijas en el orden de los 0,2 V. A diferencia de lo que sucediera a 30 °C y al igual que a 60 °C, las densidades de corriente no presentaron pico en su barrido catódico; pero si manifestaron un descenso importante al inicio del barrido.

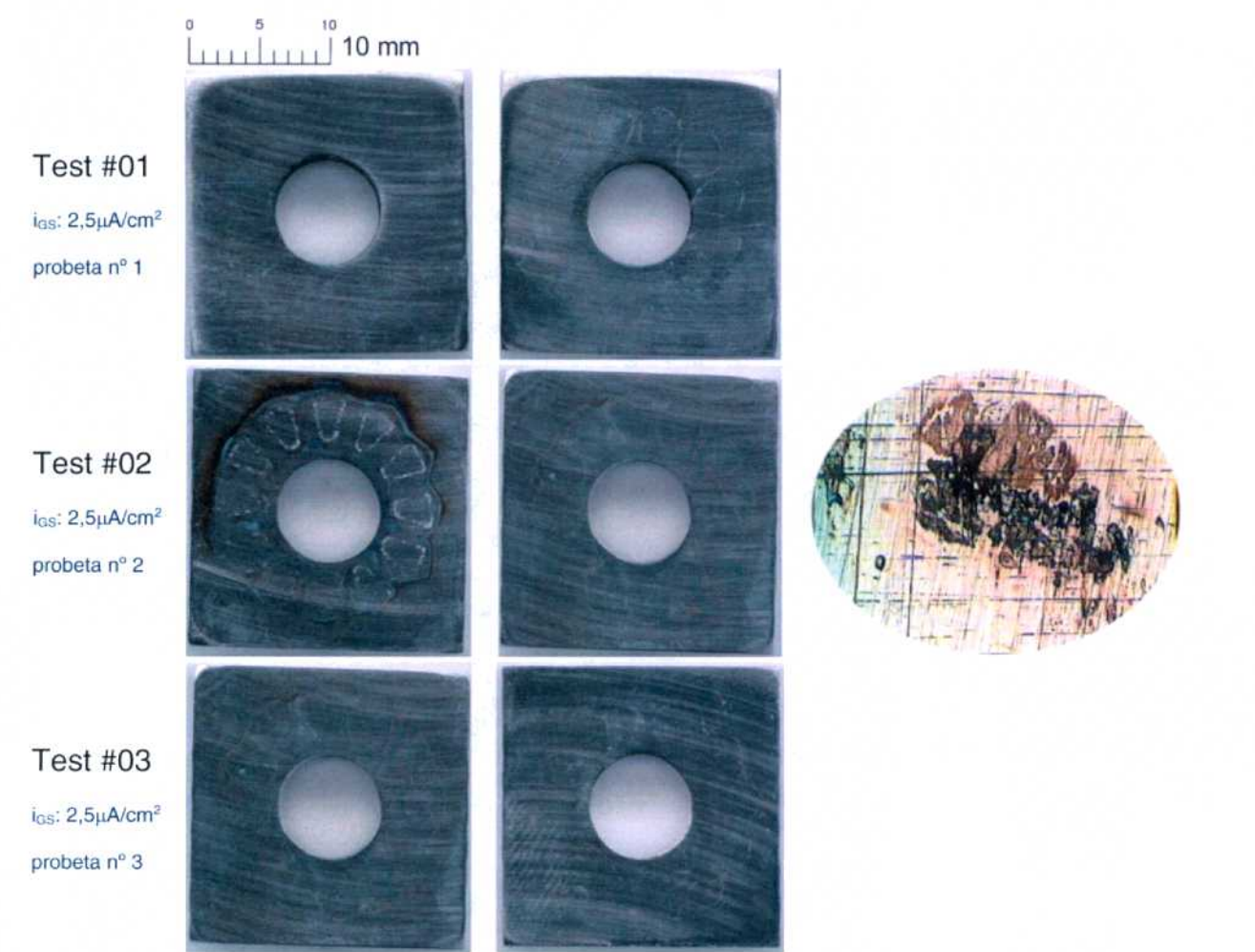
Los valores medios de potencial de repasivación por ambos criterios para esta aleación en las condiciones analizadas se presentan en la Tabla 5.3 junto a sus respectivos desvíos estándar. Sólo se incluyeron en los cálculos a los resultados de los ensayos que sí provocaron corrosión en rendija, independientemente del i_{GS} elegido.

[Cl ⁻] (ppm)	E _{CO} (V _{ECS})	σ _{E_{CO}} (V)	E _{R1} (V _{ECS})	σ _{E_{R1}} (V)
10000	-0,206	0,010	-0,189	0,008
100000	-0,266	0,007	-0,253	0,002

Tabla 5.3 Potenciales de repasivación de la corrosión en rendijas para el dúplex 2507 a 90°C por método PD-GS-PD, mediante criterios E_{CO} y E_{R1}

Tal como muestra la Tabla 5.3, para 90 °C en ambas concentraciones el parámetro E_{CO}^{GS} resultó una estimación más conservativa del potencial de repasivación de la corrosión en rendijas de la aleación 2507. Con ambos criterios pudo verse que para este acero dúplex la resistencia a la corrosión en rendijas a 90 °C disminuyó al aumentar la concentración de cloruros.

En la Figura 5.27 se muestran las probetas luego de su ensayo a 10000 ppm, mientras que en la Figura 5.28 se muestran las evaluadas a 100000 ppm.



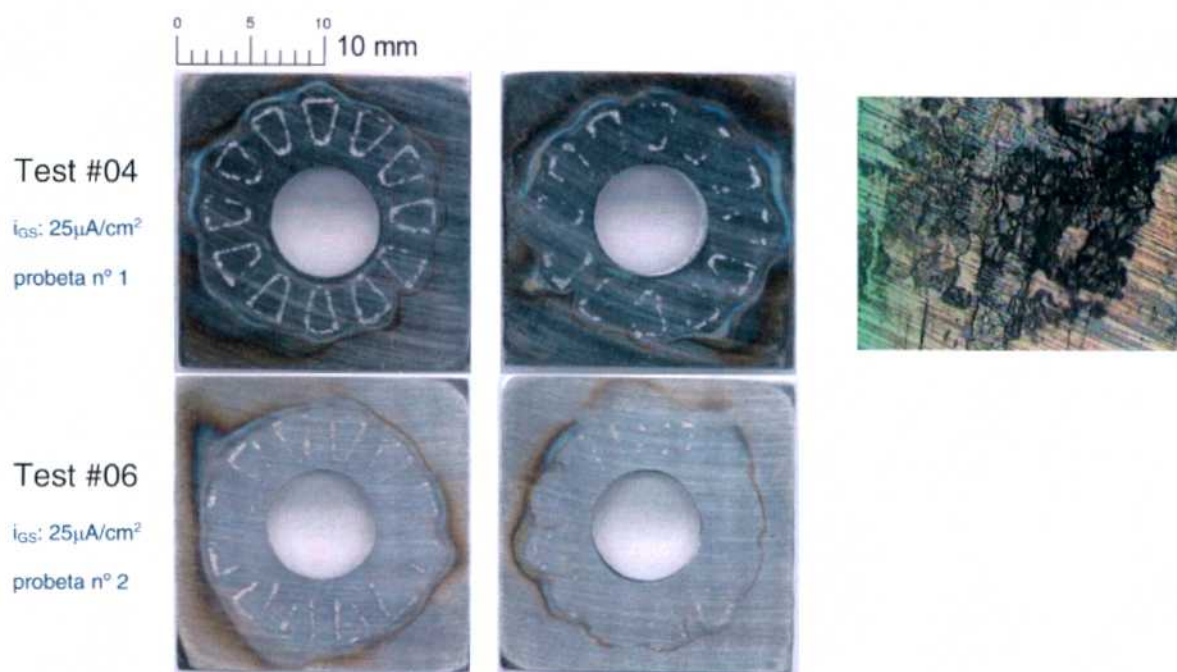


Figura 5.27 - Probetas 2507 PCA ensayadas por método PD-GS-PD en solución $[Cl^-]$ 10000ppm y 90°C

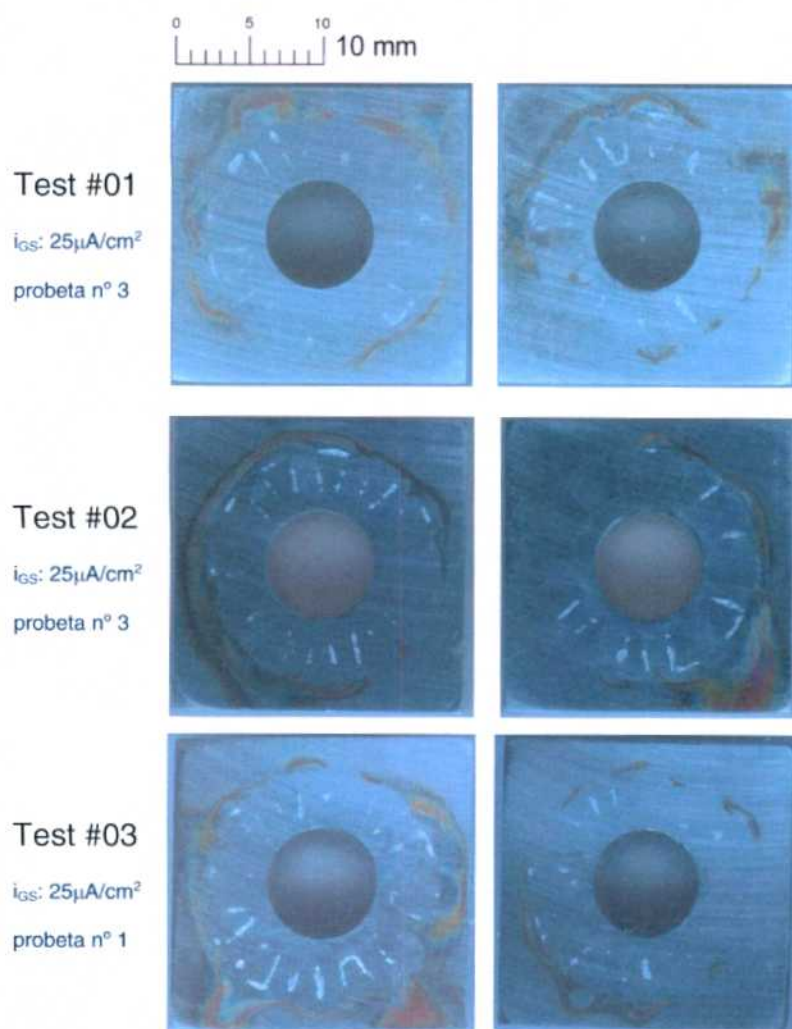


Figura 5.28 - Probetas 2507 PCA ensayadas por método PD-GS-PD en solución $[Cl^-]$ 100000ppm y 90°C

iv. Sumario Superdúplex 2507

Para las temperaturas de 60 °C y 90 °C; la ruptura de la pasividad se observó a potenciales bastante menores que a 30 °C. Dicho de otra forma, para ambas concentraciones de cloruros la corrosión en rendijas fue más difícil de iniciar a 30 °C que a las temperaturas mayores.

En la Figura 5.29 se presentan los valores de potenciales de repasivación de la corrosión en rendijas estimados por el método PD-GS-PD (E_{RCrev}^{GS}), aplicando los criterios E_{co} y E_{R1} ; para todas las condiciones ensayadas. Con barras verticales en cada punto se muestran los respectivos desvíos estándar. El valor de E_{co}^{GS} resultó similar para todas las condiciones ensayadas. A pesar de que la iniciación de la corrosión en rendijas fue más difícil a 30 °C, el potencial de repasivación según el criterio E_{co} no mostró una dependencia demasiado importante con la temperatura ni con la concentración en los rangos estudiados. El valor de E_{R1} siguió la tendencia de E_{co}^{GS} para ambas concentraciones; sin embargo, para la concentración más diluida según muestra el trazo rojo de la Figura 5.29, su valor fluctuó mucho para las diferentes temperaturas evaluadas.

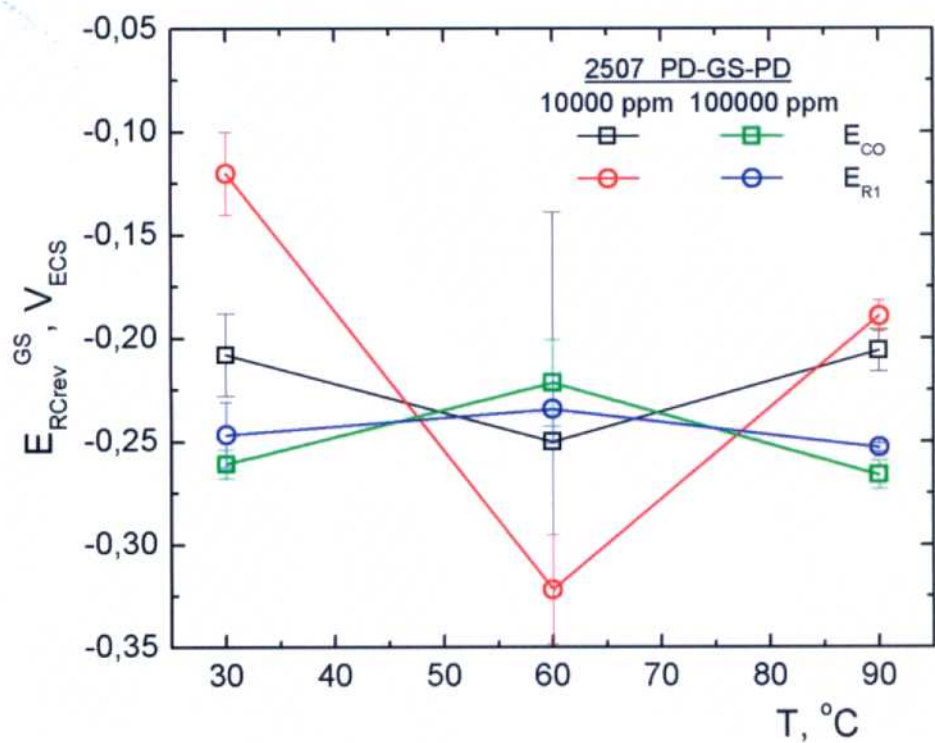
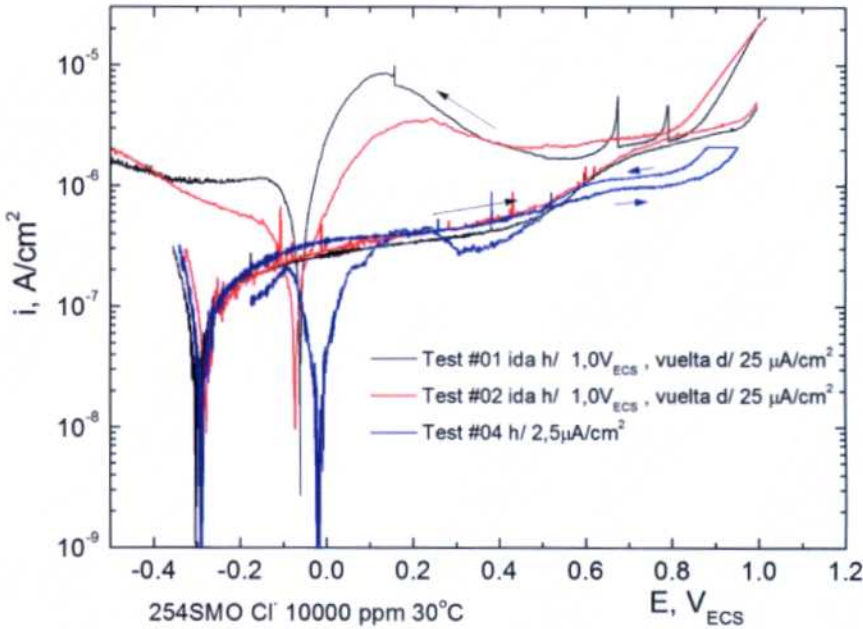


Figura 5.29 - Valores de E_{RCrev} mediante método PD-GS-PD y criterios E_{co} y E_{R1} del grado dúplex 2507. En líneas verticales se grafica el desvío estándar en cada caso.

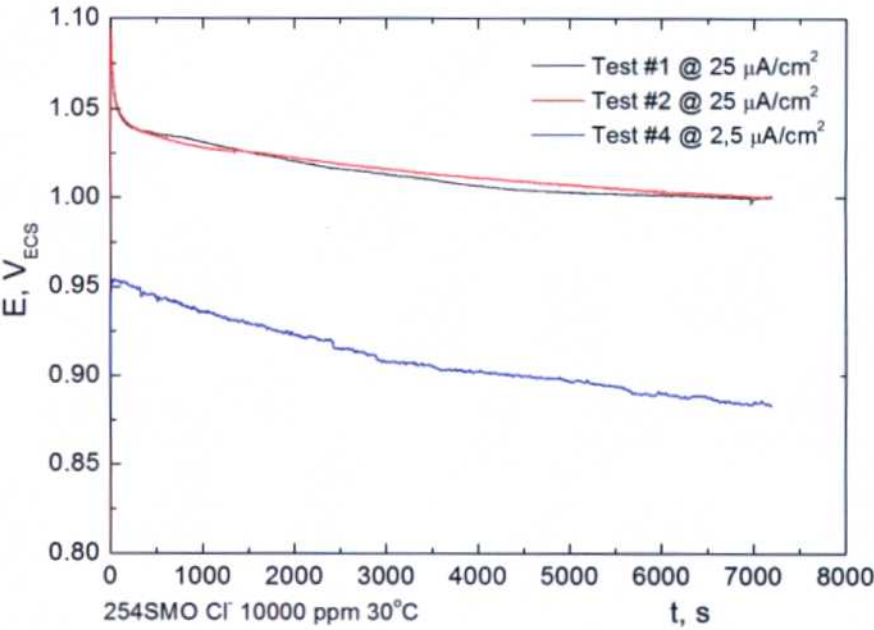
Para 60 °C, el desvío estándar con el que se obtuvo el valor E_{co}^{GS} para el acero 2507 a 10000 ppm resultó más que apreciable a partir de los ensayos PD-GS-PD. Para mitigar esta dispersión, se realizaron luego ensayos con el paso galvanostático más prolongado llamados PD-GS_{24h}-PD y cuyos resultados se describen en el apartado [5.2.4](#).

v. Superaustenítico 254SMO – 30 °C

En la Figura 5.30 y la Figura 5.31 se observan los ensayos del grado austenítico 254SMO realizados a 30 °C en las concentraciones de cloruros 10000 ppm y 100000 ppm respectivamente. Para la concentración más diluida se muestran 3 ensayos, mientras que para la más concentrada se presentan 4. Para la mayor de las concentraciones se observaron ciertas discrepancias en sus valores de potencial de corrosión en el barrido anódico. Esto pudo deberse a problemas en el desaireado inicial.

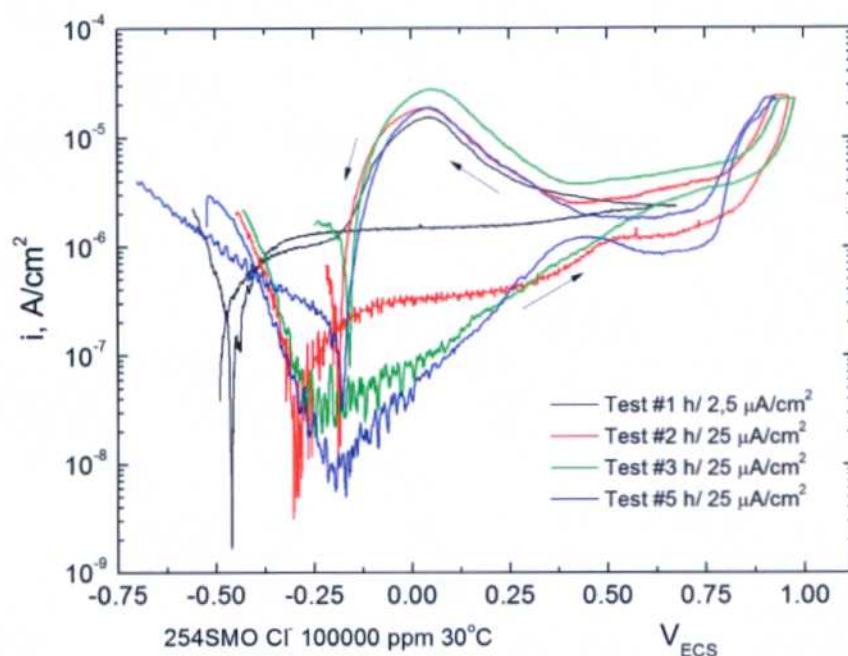


(a) Barridos anódico y catódico

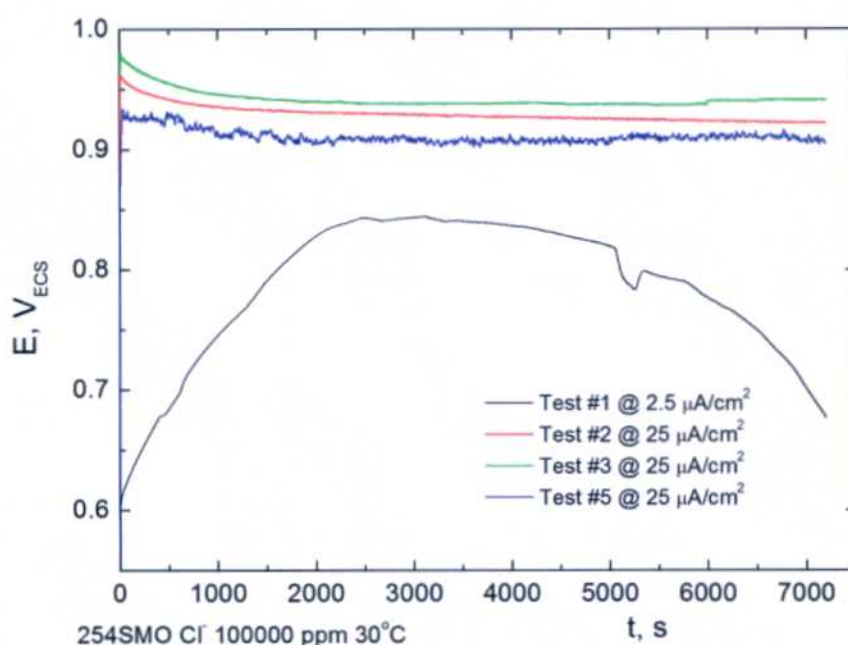


(b) Etapa galvanostática (2 horas)

Figura 5.30 - Ensayos PD-GS-PD de grado austenítico 254SMO a 30°C y [Cl⁻] 10000 ppm.



(a) Barridos anódico y catódico



(b) Etapa galvanostática (2 horas)

Figura 5.31 - Ensayos PD-GS-PD de grado austenítico 254SMO a 30°C y [Cl⁻] 100000 ppm.

Al igual que para el grado 2507, a 30 °C y en ambas concentraciones el barrido anódico alcanzó un alto valor de potenciales (aprox. 1,0 V_{ECS}), asociado al inicio de la corrosión en rendijas de la aleación y probablemente a la disolución transpasiva.

Se debe aclarar que para los ensayos #1 y #2 con la concentración más diluida (10000 ppm, Figura 5.30), el barrido anódico fue limitado antes por potencial (1,0 V_{ECS}), que por corriente debido a un error en la configuración del ensayo, pero resultando luego los registros válidos para el análisis. Con esa limitación para esos dos ensayos sólo se alcanzaron los 5 $\mu A/cm^2$ durante el barrido anódico, pero sí se aplicaron 25 $\mu A/cm^2$ durante el paso galvanostático y fue desde ese valor que partieron luego los respectivos barridos catódicos.

Durante el paso galvanostático (entre el final del barrido anódico y comienzo del barrido catódico), puede observarse una pequeña caída de potencial debida a la propagación de la corrosión en rendijas.

Para ambas concentraciones a 30 °C, en todos los ensayos realizados durante el barrido catódico, la densidad de corriente presentó una marcada caída en valor y luego presentó un pico a un dado potencial E^c_{PEAK} cercano a 0,2 V_{ECS} para la concentración más diluida (Figura 5.30), y levemente encima de 0,0 V_{ECS} para la solución más concentrada (Figura 5.31). Tanto el valor de densidad de corriente como el potencial del pico de corriente se incrementaron con el valor de la concentración de cloruros.

Para 10000 ppm el ensayo #4, el de menor i_{GS} , presentó un valor de corriente de pico mucho menor que los realizados a la misma concentración y mayor i_{GS} (Figura 5.30); presentando la respectiva probeta escasa evidencia de corrosión en rendijas luego del ensayo (Figura 5.32). Por otro lado, para la solución más concentrada (Figura 5.31) casi no existió diferencia entre los valores de corriente de pico de los ensayos con distintos valores de i_{GS} . La magnitud del ataque por corrosión en rendijas si bien fue menor para el caso de menor i_{GS} , fue mucho más evidente para 100000 ppm e $i_{GS} = 2,5\mu A/cm^2$ que para 10000 ppm e igual i_{GS} (Figura 5.32 y Figura 5.33).

Los valores medios de potencial de repasivación por ambos criterios para esta aleación en las condiciones analizadas se presentan en la Tabla 5.4 junto a sus respectivos desvíos estándar. De los ensayos a la solución más diluida presentados, sólo se utilizaron los resultados de los de mayor i_{GS} . Para la solución de 100000 ppm se incluyeron los resultados de todos los ensayos presentados.

[Cl ⁻] (ppm)	E_{CO} (V_{ECS})	$\sigma_{E_{CO}}$ (V)	E_{R1} (V_{ECS})	$\sigma_{E_{R1}}$ (V)
10000	-0,061	0,017	0,000	0,042
100000	-0,172	0,008	-0,180	0,060

Tabla 5.4 Potenciales de repasivación de la corrosión en rendijas para el austenítico 254SMO a 30°C por método PD-GS-PD, mediante criterios E_{CO} y E_{R1}

Tal como muestra la Tabla 5.4, para 30 °C en ambas concentraciones los dos criterios considerados presentaron valores comparables si se tienen en cuenta los respectivos desvíos estándar.

En la Figura 5.32 y Figura 5.33 se muestran las imágenes de cada probeta luego de su respectivo ensayo.

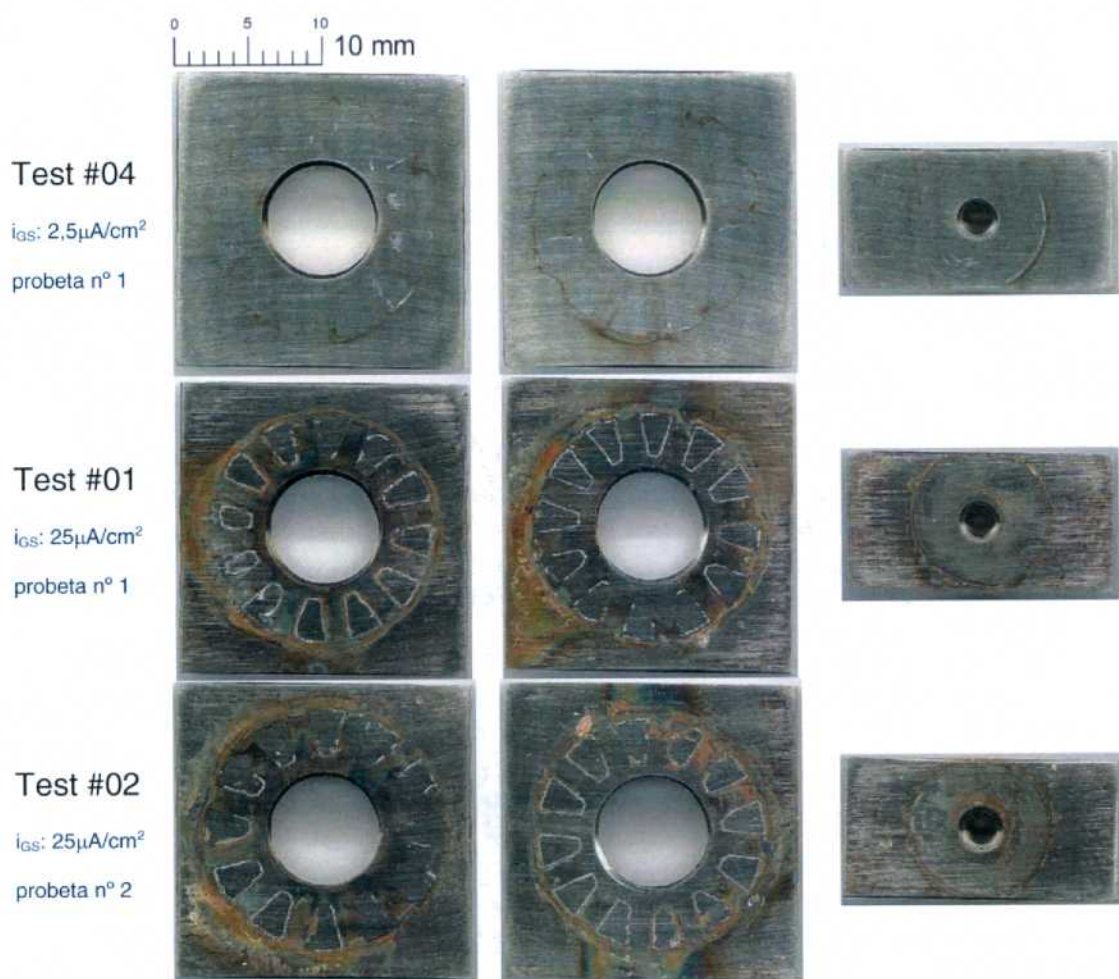
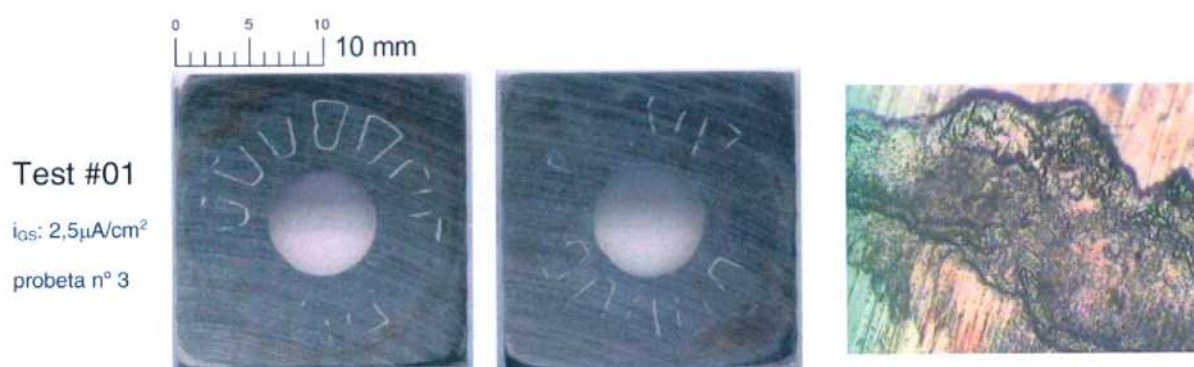


Figura 5.32 - Probetas 254SMO PCA ensayadas por método PD-GS-PD en solución $[Cl^-]$ 10000ppm y 30°C



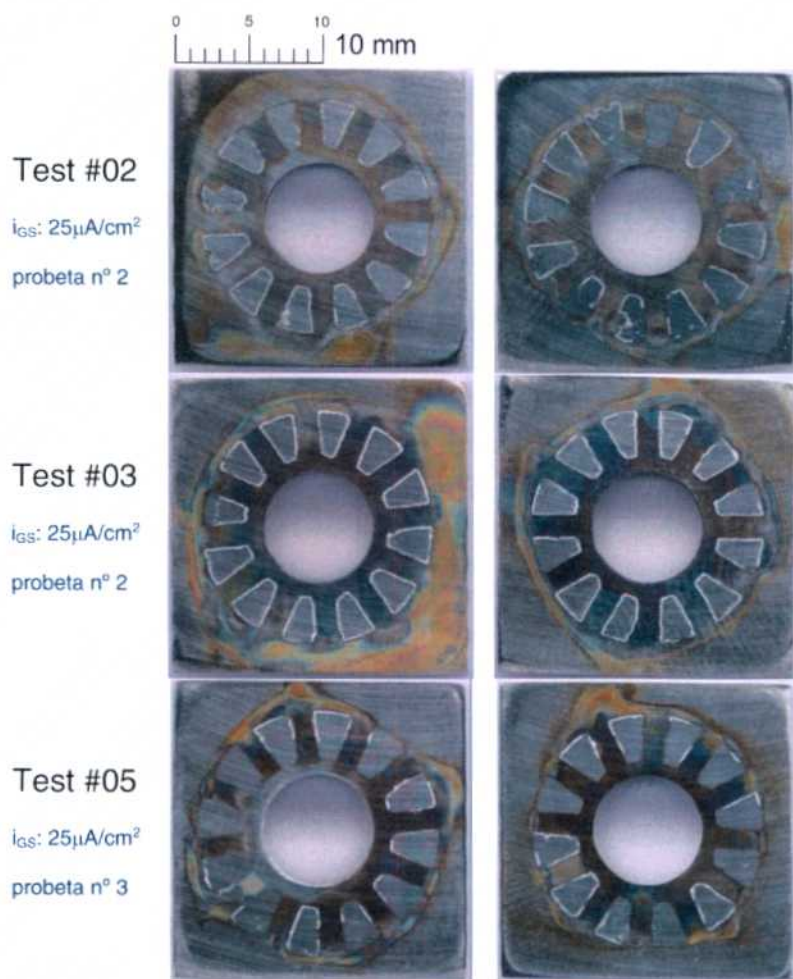
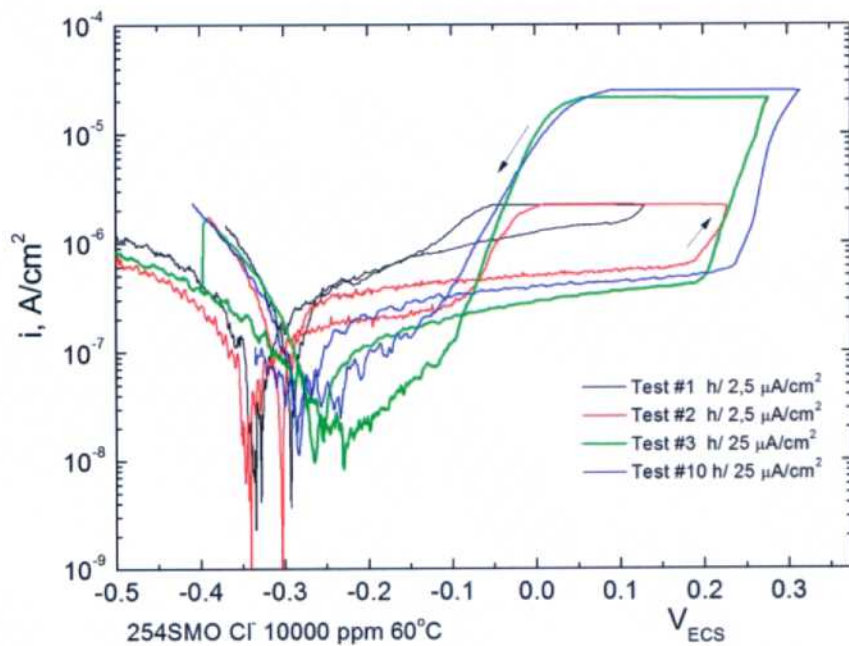


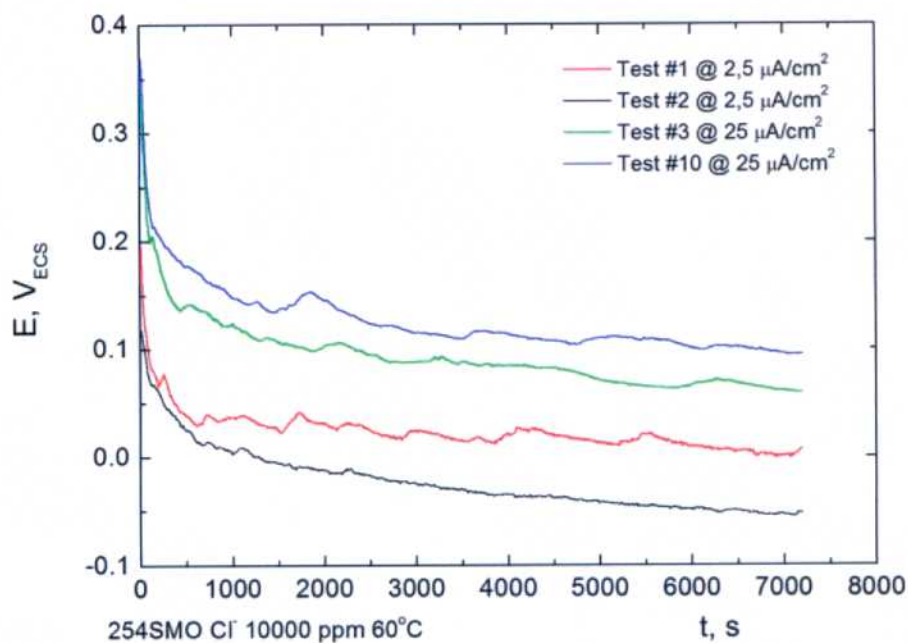
Figura 5.33 - Probetas 254SMO PCA ensayadas por método PD-GS-PD en solución [Cl⁻] 100000 ppm y 30°C

vi. Superaustenítico 254SMO – 60 °C

En la Figura 5.34 y Figura 5.35 se observan los ensayos del grado austenítico 254SMO realizados a 60 °C en las concentraciones de cloruros 10000 ppm y 100000 ppm respectivamente. Para la concentración más diluida se muestran 4 ensayos, mientras que para la más concentrada, 3. Para la solución más concentrada se observaron ciertas discrepancias en sus valores de potencial de corrosión en el barrido anódico. Esto pudo deberse a problemas en el desaireado inicial.

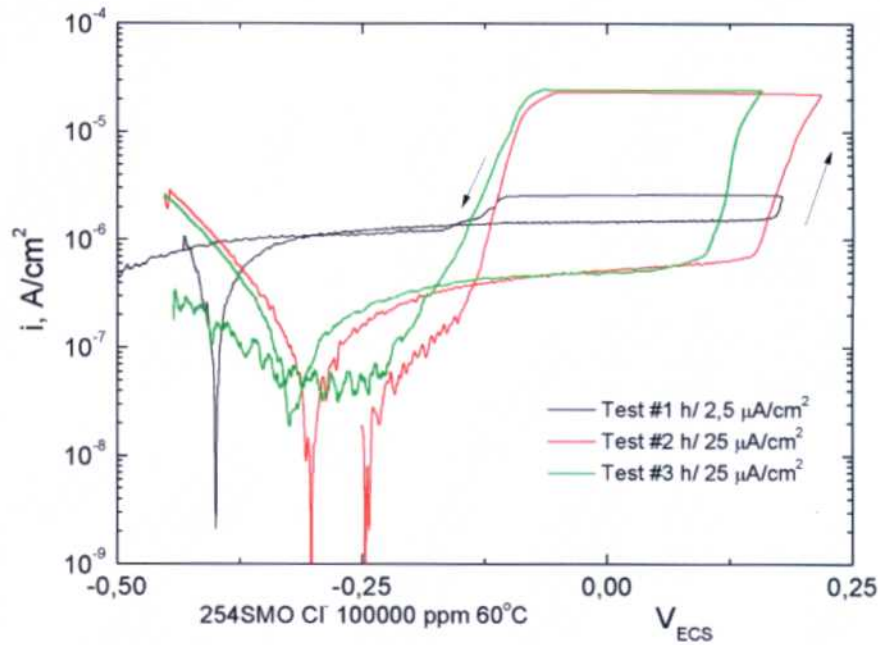


(a) Barridos anódico y catódico

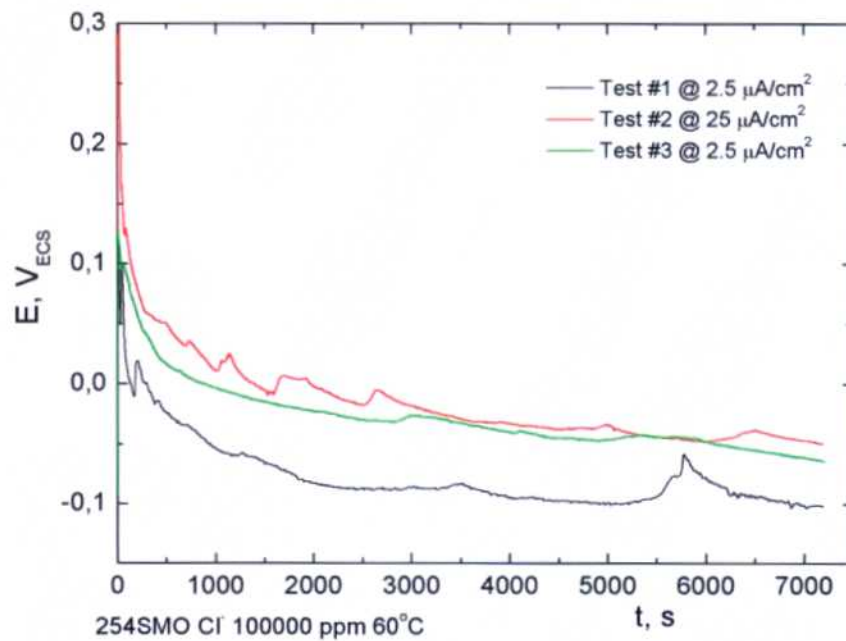


(b) Etapa galvanostática (2 horas)

Figura 5.34 - Ensayos PD-GS-PD de grado austenítico 254SMO a 60°C y [Cl⁻] 10000 ppm.



(a) Barridos anódico y catódico



(b) Ensayos galvanostáticos 2hs

Figura 5.35 - Ensayos PD-GS-PD de grado austenítico 254SMO a 60°C y $[Cl^-]$ 100000 ppm.

A diferencia de lo que sucediera a 30 °C para esta aleación, a la temperatura de 60 °C la ruptura de la pasividad debida a la corrosión en rendijas se observó a potenciales bastante bajos. Para ambas concentraciones según puede observarse en la Figura 5.34 y la Figura 5.35, la ruptura se produjo en el rango de 0,1 y 0,2 V_{ECS} . Entre el final de barrido anódico y el principio del catódico pudo observarse una caída de potencial de entre 0,20 y 0,30 V debida a la propagación de la corrosión en rendijas. No se observó una diferencia apreciable en los valores de potencial de cruce de curvas (E_{CO}) para los ensayos de distintos valores de i_{GS} para ninguna de las concentraciones utilizadas.

En la Tabla 5.5 se presentan los valores medios de potencial de repasivación por ambos criterios para esta aleación en las condiciones, junto a sus respectivos desvíos estándar.

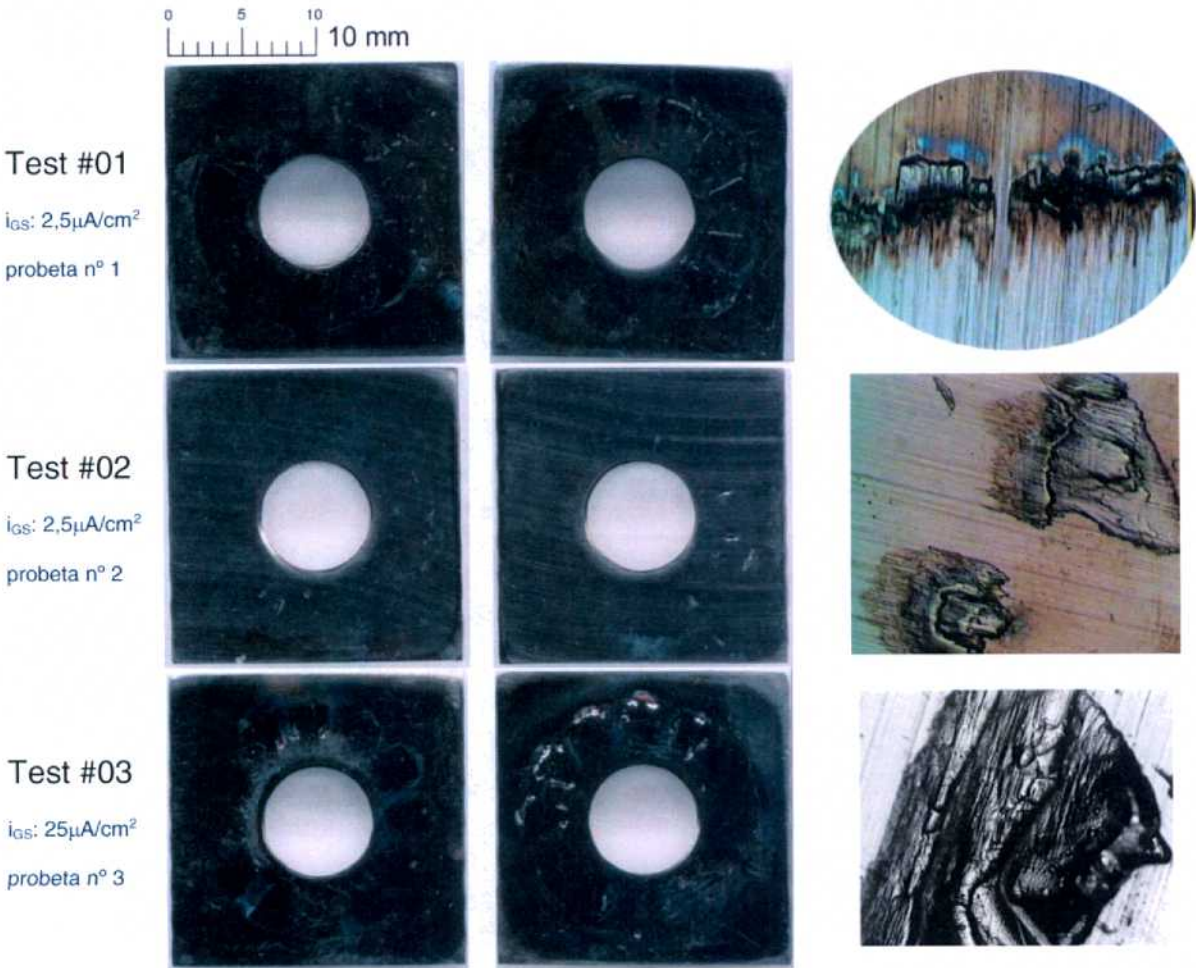
Para ambas concentraciones los cálculos incluyen a todos los respectivos ensayos presentados.

[Cl ⁻] (ppm)	E _{CO} (V _{ECS})	σ _{E_{CO}} (V)	E _{R1} (V _{ECS})	σ _{E_{R1}} (V)
10000	-0,125	0,080	-0,072	0,032
100000	-0,154	0,019	-0,134	0,016

Tabla 5.5 Potenciales de repasivación de la corrosión en rendijas para el austenítico 254SMO a 60°C por método PD-GS-PD, mediante criterios E_{CO} y E_{R1}

Tal como muestra la Tabla 5.5, para 60 °C en ambas concentraciones los dos criterios considerados presentaron valores comparables si se tienen en cuenta los respectivos desvíos estándar, resultando más conservativo el E_{CO}.

En la Figura 5.36 y Figura 5.37 se muestran las imágenes de cada probeta luego de su respectivo ensayo.



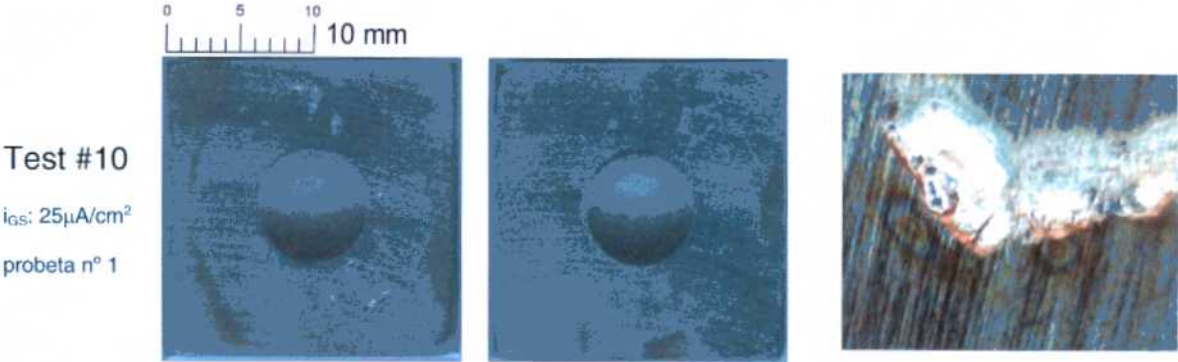


Figura 5.36 - Probetas 254SMO PCA ensayadas por método PD-GS-PD en solución [Cl⁻] 10000 ppm y 60°C

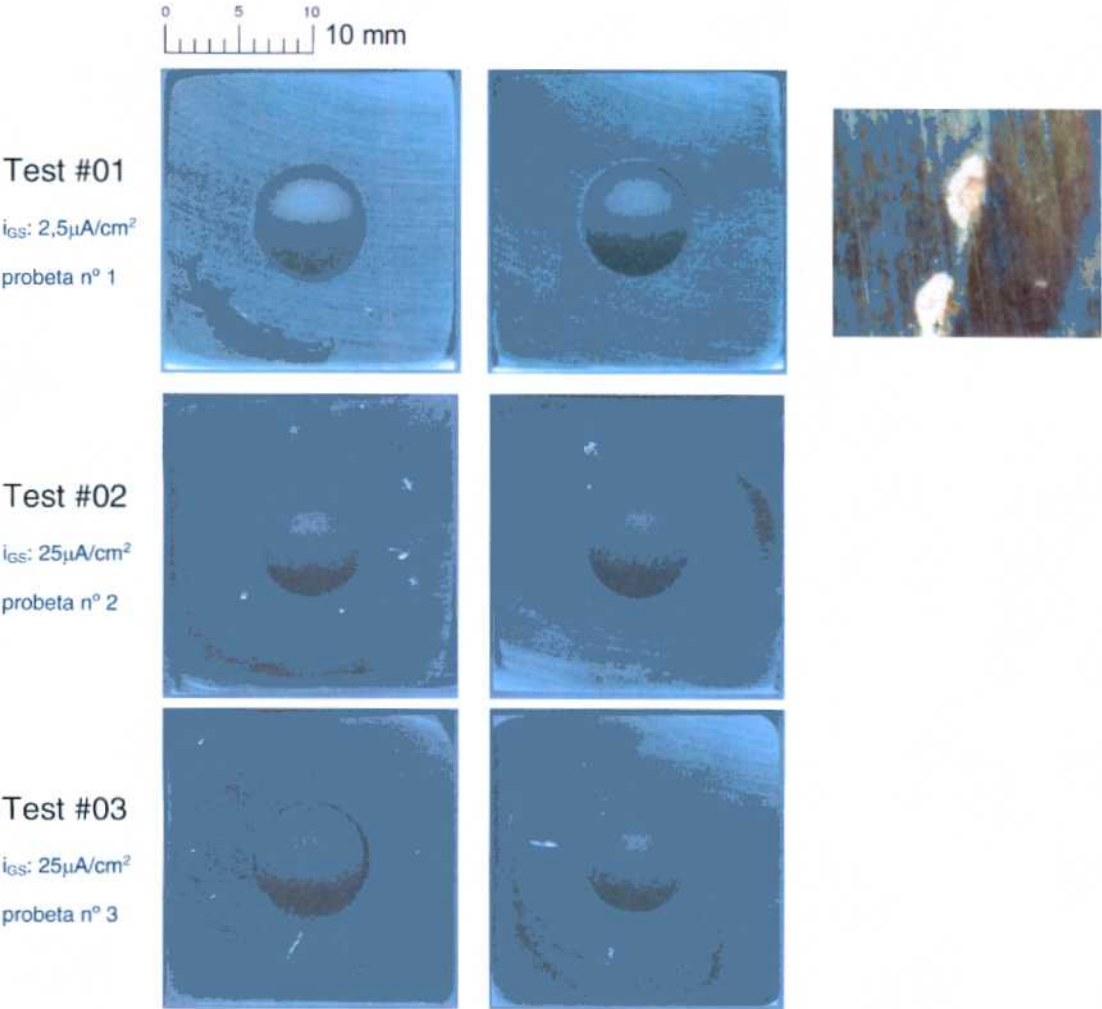


Figura 5.37 - Probetas 254SMO PCA ensayadas por método PD-GS-PD en solución [Cl⁻] 100000 ppm y 60°C

vii. Superaustenítico 254SMO – 90 °C

En las figuras siguientes se observan los ensayos del grado austenítico 254SMO realizados a 90 °C en las concentraciones de cloruros 10000 ppm y 100000 ppm. Para la concentración más diluida se muestran 5 ensayos, mientras que para la más concentrada sólo 2. Para 10000 ppm se observaron ciertas discrepancias en sus valores

de potencial de corrosión en el barrido anódico. Esto pudo deberse a problemas en el desaireado inicial. Además para dicha concentración algunos de los ensayos resultaron muy ruidosos.

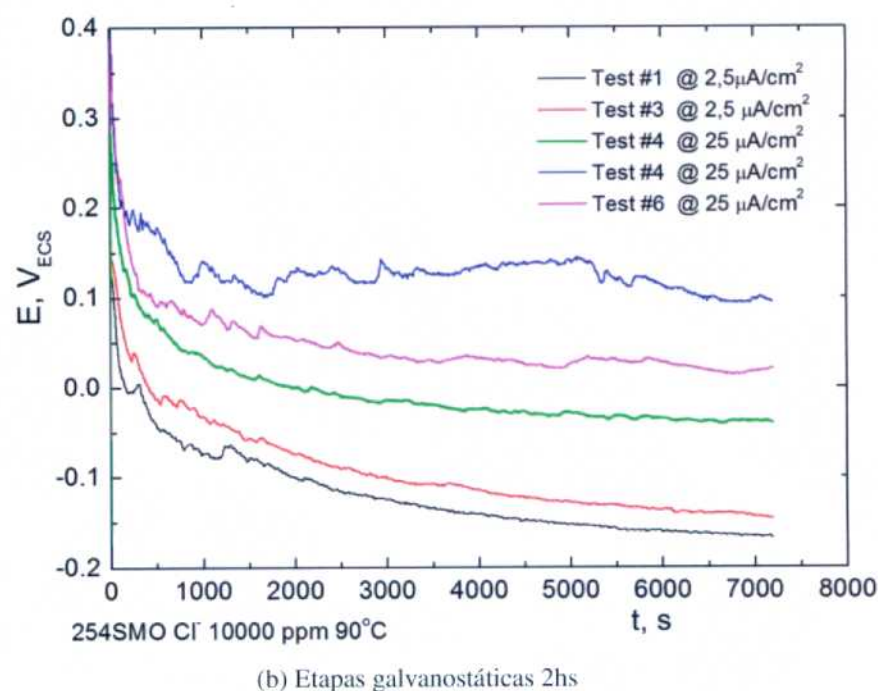
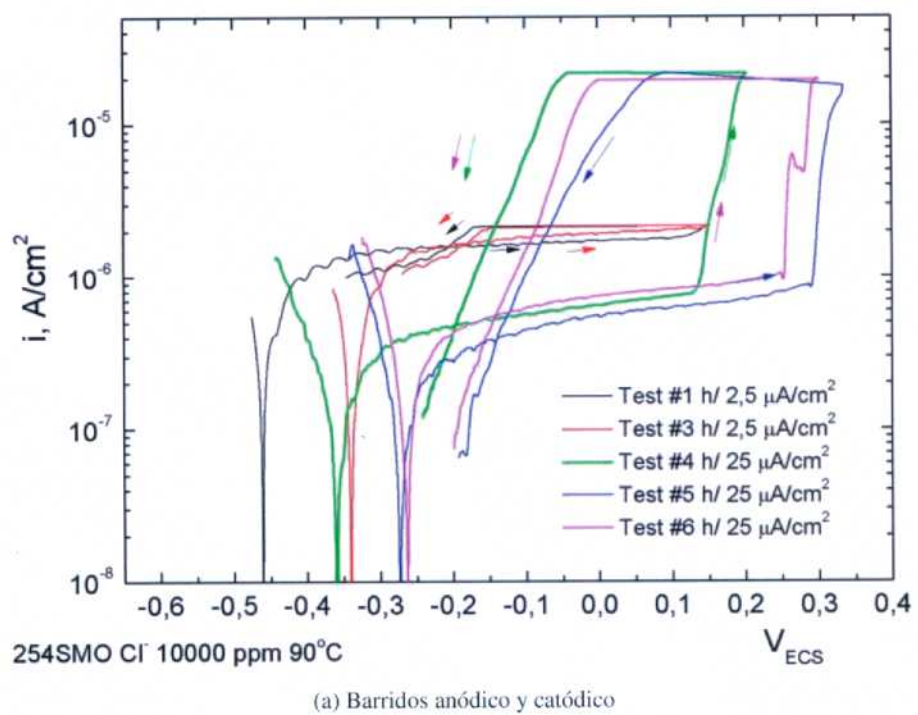
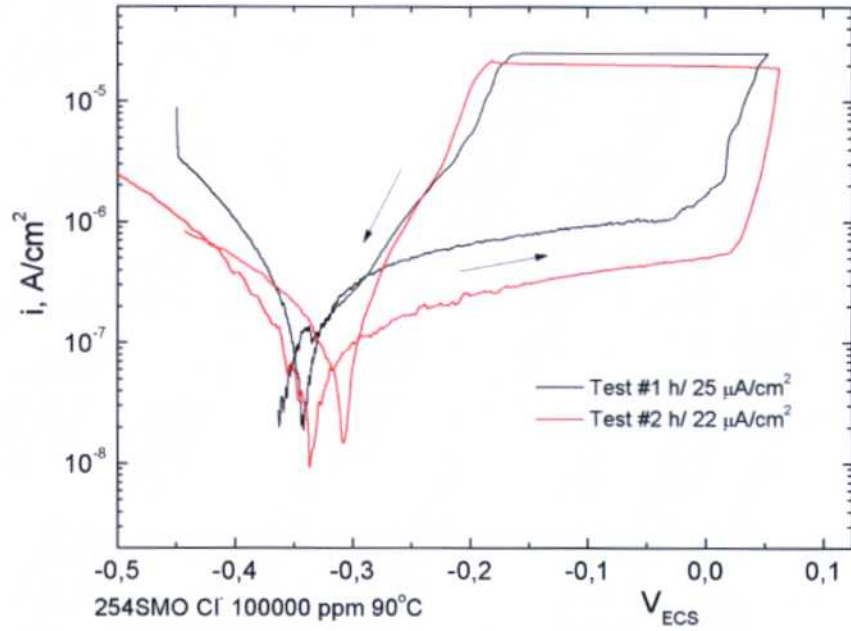
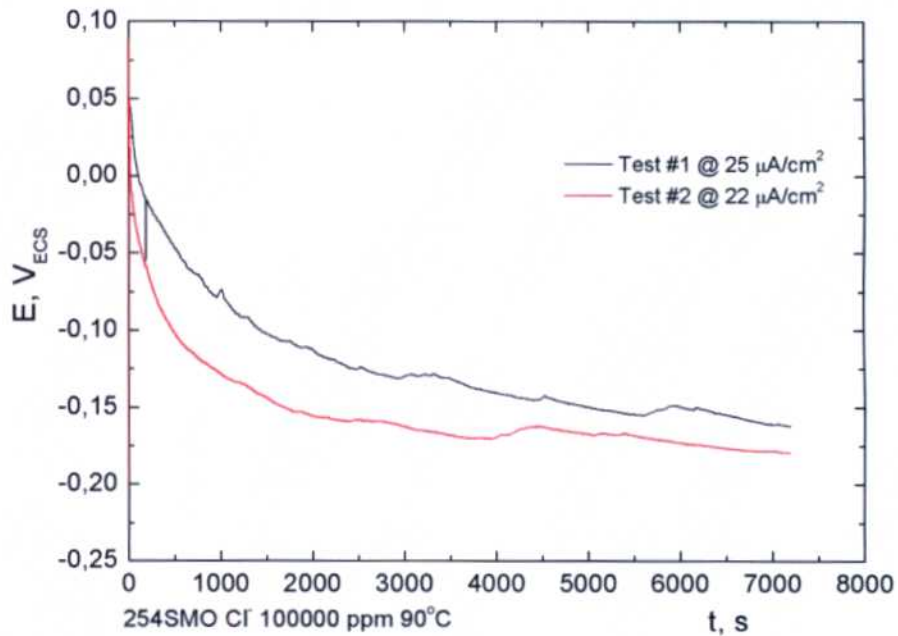


Figura 5.38 - Ensayos PD-GS-PD de grado austenítico 254SMO a 90°C y [Cl⁻] 10000 ppm.



(a) Barridos anódico y catódico



(b) Ensayos galvanostáticos 2hs

Figura 5.39 - Ensayos PD-GS-PD de grado austenítico 254SMO a 90°C y $[Cl^-]$ 100000 ppm.

Al igual que a 60 °C y a diferencia de lo que sucediera a 30 °C para esta aleación, a 90 °C la ruptura de la pasividad debida a la corrosión en rendijas se observó a potenciales bastante bajos. Para la concentración más diluida (Figura 5.38) esto se observó entre 0,15 y 0,3 V_{ECS} , mientras que para la solución más concentrada (Figura 5.39) se observó en el rango de 0,0 V_{ECS} . Entre el final de barrido anódico y el principio del catódico puede observarse en ambas concentraciones una caída de potencial de entre 0,20 y 0,30 V debida a la propagación de la corrosión en rendijas.

Los valores medios de potencial de repasivación por ambos criterios para esta aleación en las condiciones analizadas se presentan en Tabla 5.6, junto a sus respectivos

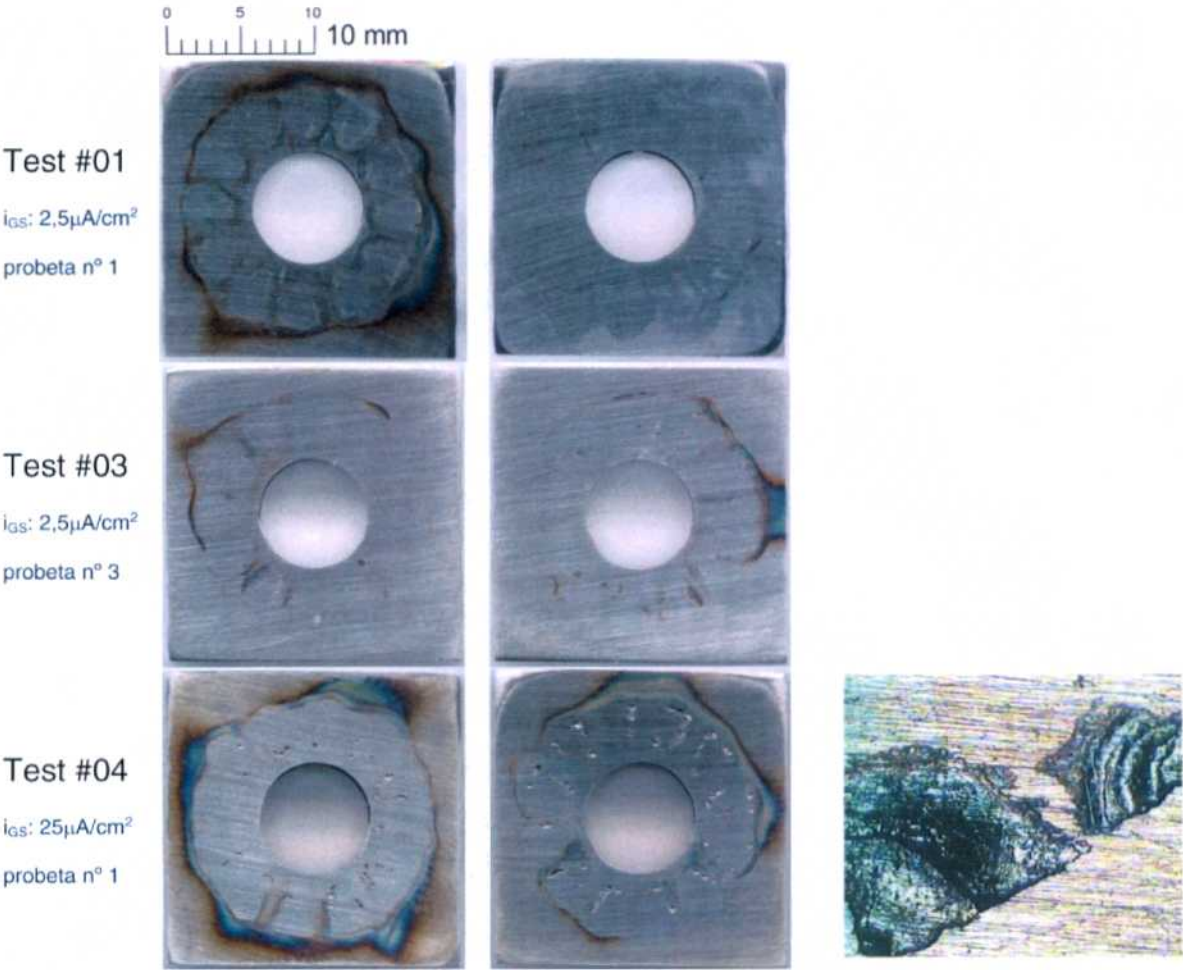
desvíos estándar. Para ambas concentraciones los cálculos incluyen a todos los ensayos presentados en cada caso.

[Cl ⁻] (ppm)	E _{CO} (V _{ECS})	σ _{E_{CO}} (V)	E _{R1} (V _{ECS})	σ _{E_{R1}} (V)
10000	-0,173	0,031	-0,130	0,026
100000	-0,293	0,001	-0,256	0,003

Tabla 5.6 Potenciales de repasivación de la corrosión en rendijas para el austenítico 254SMO a 90°C por método PD-GS-PD, mediante criterios E_{CO} y E_{R1}

Tal como muestra la Tabla 5.6, para 90 °C en ambas concentraciones el criterio E_{CO} resultó más conservador que el E_{R1}. Como puede observarse, la aleación 254SMO a 90 °C presentó una disminución apreciable en su resistencia a la corrosión en rendijas al aumentar de 10000 ppm a 100000 ppm la concentración de cloruros.

En la Figura 5.40 y Figura 5.41 se muestran las imágenes de cada probeta luego de su respectivo ensayo.



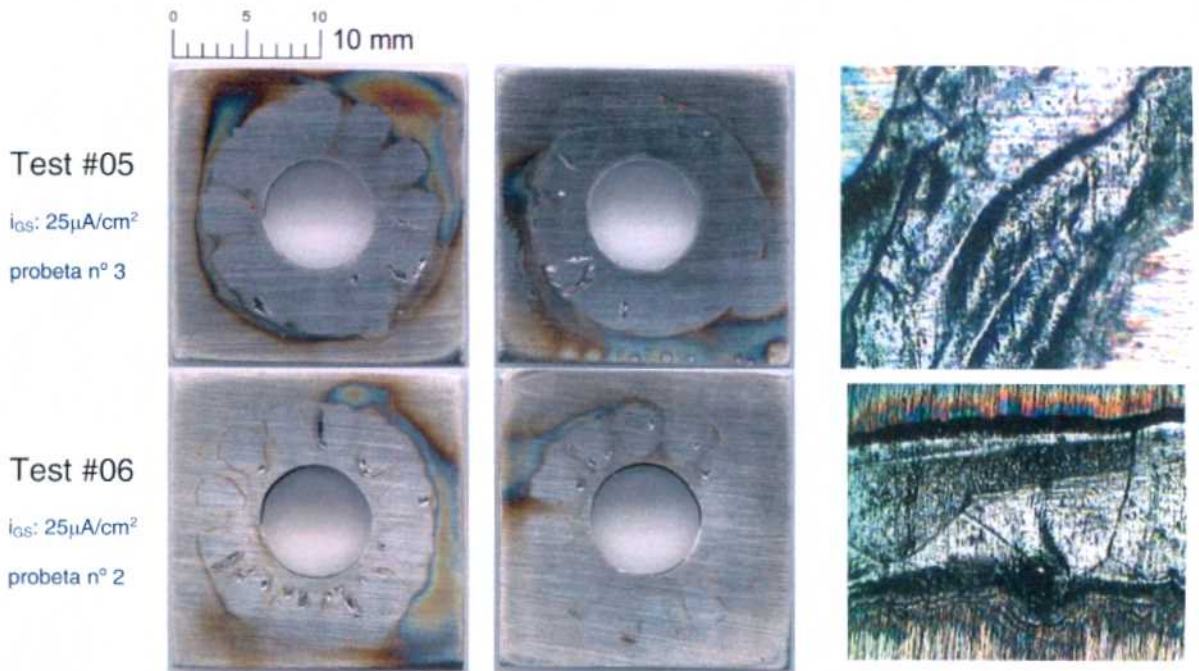


Figura 5.40 - Probetas 254SMO PCA ensayadas por método PD-GS-PD en solución [Cl⁻] 10000 ppm y 90°C

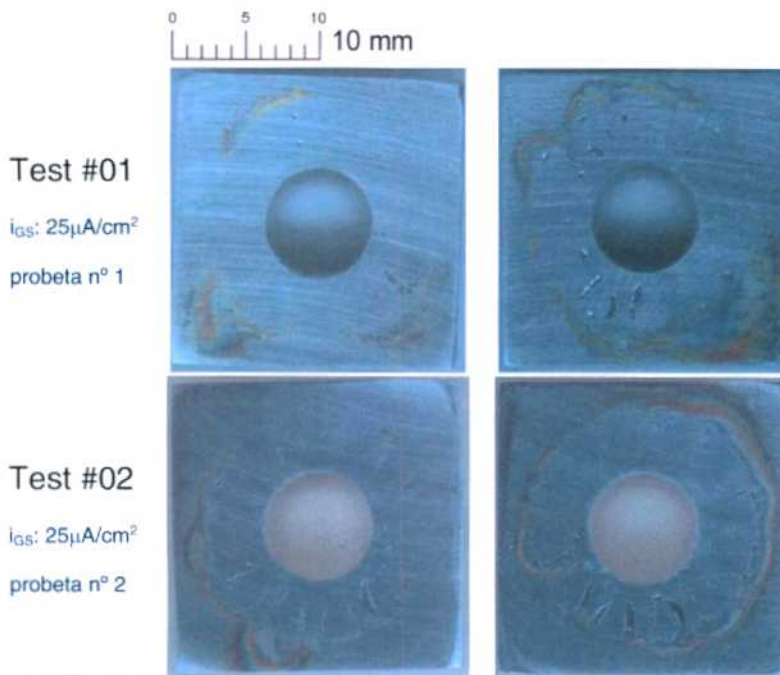


Figura 5.41 - Probetas 254SMO PCA ensayadas por método PD-GS-PD en solución [Cl⁻] 100000 ppm y 90°C

viii. Sumario Superaustenítico 254SMO

Al igual que lo observado para el grado dúplex 2507 (apartado 5.2.2 desde [i.](#) a [iv.](#)), para el acero 254SMO a las temperaturas de 60 °C y 90 °C la ruptura de la pasividad se observó a potenciales bastante menores que a 30 °C. Dicho de otra forma, para ambas concentraciones de cloruro la corrosión en rendijas fue más difícil de lograr a 30 °C que a las temperaturas mayores.

Los valores de E_{R1} siguieron la misma tendencia con la temperatura que E_{Co}^{GS} para cada una de las condiciones ensayadas, resultando para casi todos los casos más conservativo el parámetro E_{Co}^{GS} .

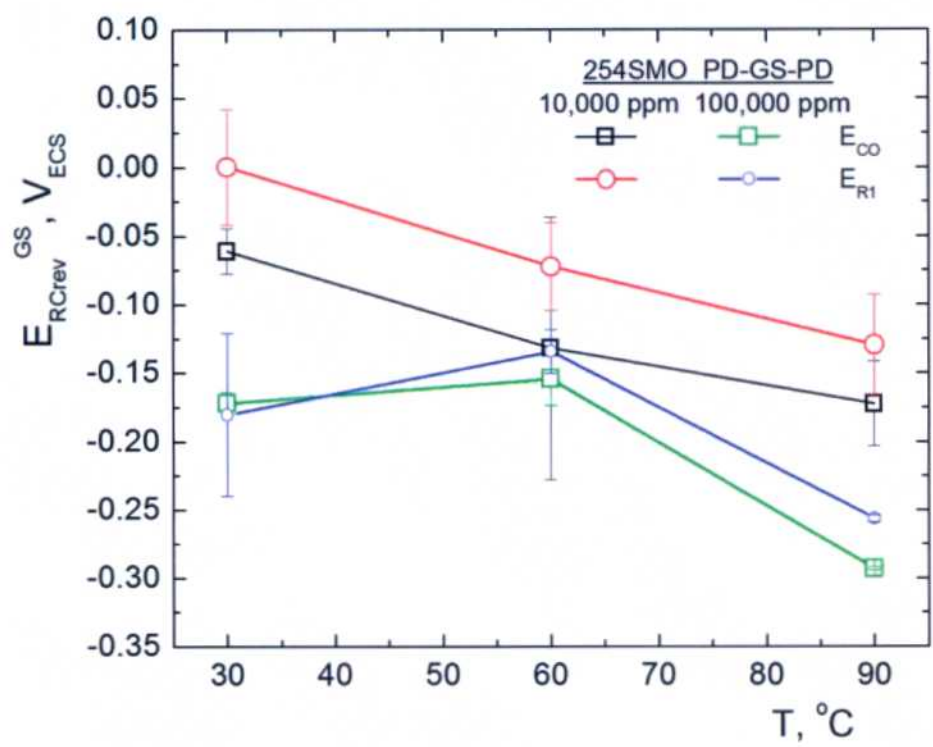
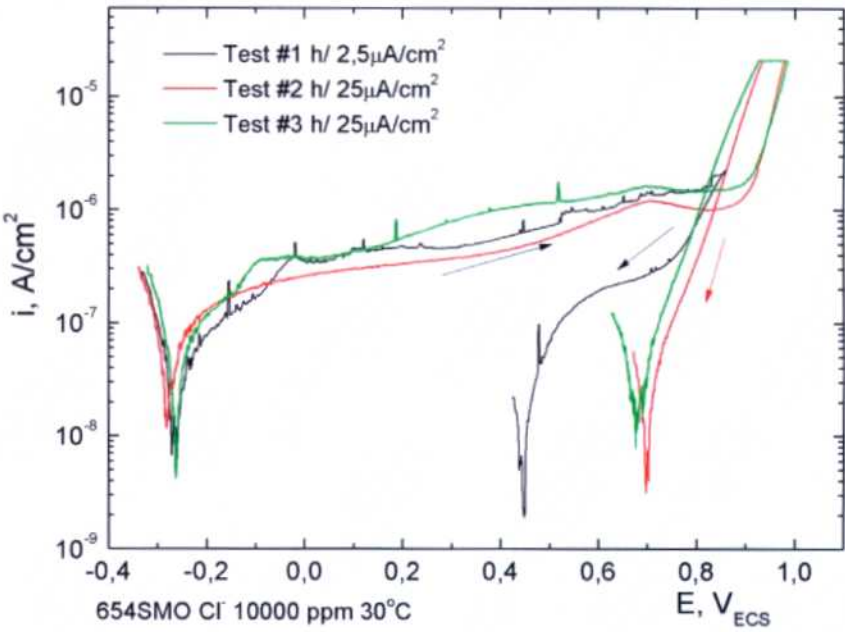


Figura 5.42 - Valores de E_{R1} mediante método PD-GS-PD y criterios E_{Co} y E_{R1} del grado austenítico 254SMO. En líneas verticales se grafica el desvío estándar en cada caso.

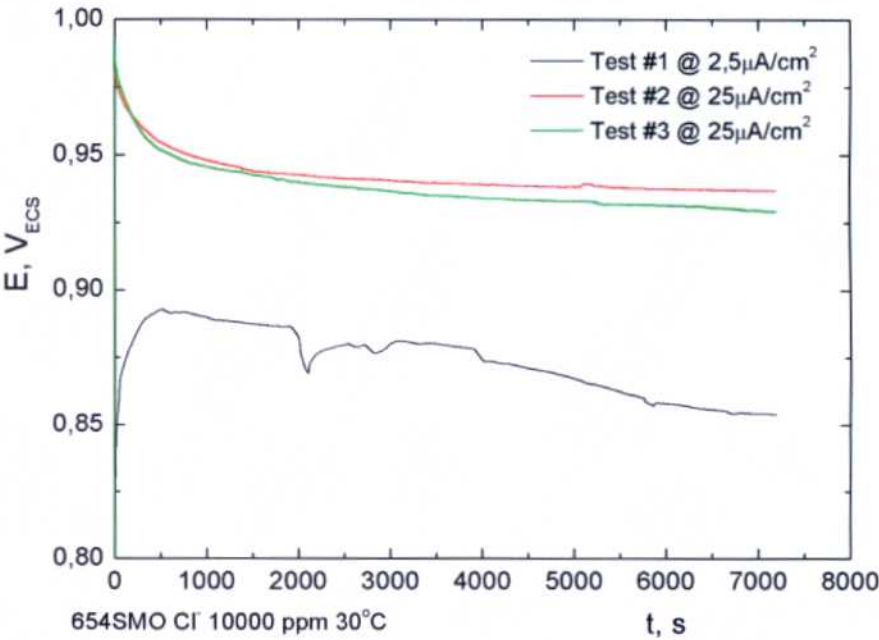
Como puede verse en la Figura 5.42, para 10000 ppm el potencial de repasivación de la corrosión en rendijas obtenido por el método PD-GS-PD (E_{R1}^{GS}) por ambos criterios, presentó una disminución con la temperatura. Sin embargo, para la solución más concentrada (100000 ppm, trazos verde y azul) no es posible precisar una dependencia con la temperatura.

ix. Superaustenítico 654SMO – 30 °C

En la Figura 5.43 y la Figura 5.44 se observan los ensayos del grado austenítico 654SMO realizados a 30 °C, en las concentraciones de cloruros 10000 ppm y 100000 ppm respectivamente. Para la concentración más diluida se muestran 3 ensayos, mientras que para la más concentrada, 4. Para 100000 ppm se observaron ciertas discrepancias en sus valores de potencial de corrosión en el barrido anódico. Esto pudo deberse a problemas en el desaireado inicial.

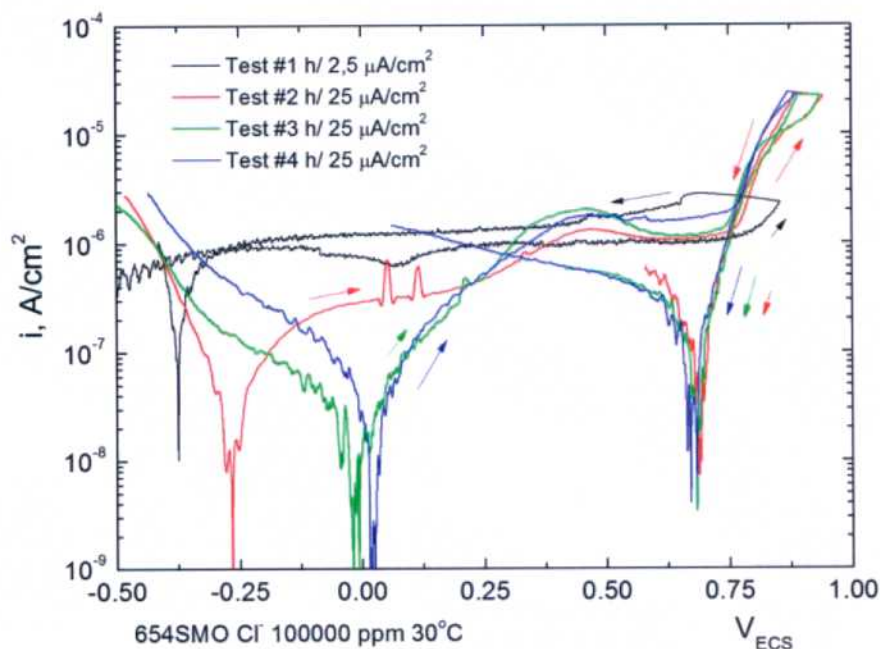


(a) Barridos anódico y catódico

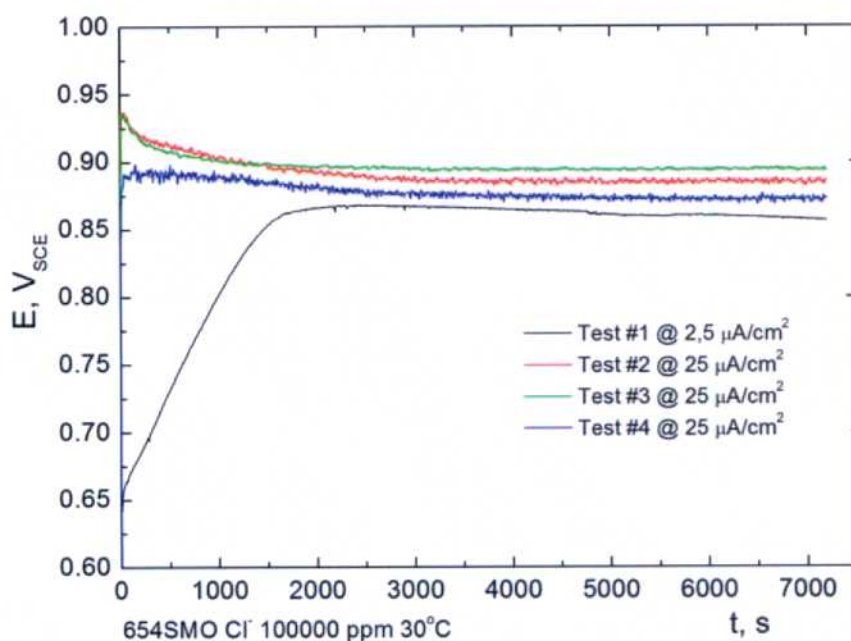


(b) Etapas galvanostáticas 2hs

Figura 5.43 - Ensayos PD-GS-PD de grado austenítico 654SMO a 30°C y [Cl⁻] 10000 ppm.



(a) Barridos anódico y catódico



(b) Ensayos galvanostáticos 2hs

Figura 5.44 - Ensayos PD-GS-PD de grado austenítico 654SMO a 30°C y [Cl⁻] 100000 ppm.

Tal como muestra la Figura 5.43a y la Figura 5.44a, sólo los ensayos de $i_{GS} = 25 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ permitieron determinar potenciales de cruce de los barridos anódico y catódico. Por el contrario, los ensayos de $i_{GS} = 2,5 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ (trazos negros en ambos gráficos), no presentaron cruces de curvas. Si bien formalmente fue posible determinar para esta temperatura (30 °C) un valor de potencial de cruce, no se produjo corrosión en rendijas en ninguna de las probetas ensayadas para ninguna de las dos concentraciones estudiadas mediante el método PD-GS-PD planteado según el apartado 4.3.1 (Figura 5.45 y Figura 5.46). Como puede observarse en la Figura 5.43a y la Figura 5.44a, para ambas concentraciones se alcanzaron valores de potenciales de aproximadamente 1,0 V_{ECS} durante el barrido anódico.

Los valores medios de los parámetros E_{CO} y E_{R1} para esta aleación en las condiciones analizadas se presentan en la Tabla 5.7 junto a sus respectivos desvíos estándar:

[Cl ⁻] (ppm)	E_{CO} (V _{ECS})	$\sigma_{E_{CO}}$ (V)	E_{R1} (V _{ECS})	$\sigma_{E_{R1}}$ (V)
10000	0,829	0,012	0,821	0,022
100000	0,791	0,053	0,748	0,004

Tabla 5.7 Potenciales E_{CO} y E_{R1} para el austenítico 654SMO a 30°C por método PD-GS-PD

Tal como muestra la Tabla 5.7, para 30 °C, los potenciales E_{CO} y E_{R1} del grado 654SMO presentaron una leve disminución con el aumento de la concentración de cloruros de 10000 ppm a 100000 ppm. Los dos criterios considerados siguieron la misma tendencia con la concentración y presentaron valores comparables si se tienen en cuenta los respectivos desvíos estándar. Sin embargo al no observarse corrosión en rendijas en las probetas luego de los respectivos ensayos (Figura 5.45 y Figura 5.46), los parámetros obtenidos no son verdaderos potenciales de repasivación de la corrosión en rendijas. Estos potenciales están probablemente asociados con la ruptura generalizada de la pasividad de la aleación debido a la disolución transpasiva de uno o más aleantes.

En la Figura 5.45 y Figura 5.46 se muestran las imágenes de cada probeta luego de su respectivo ensayo.

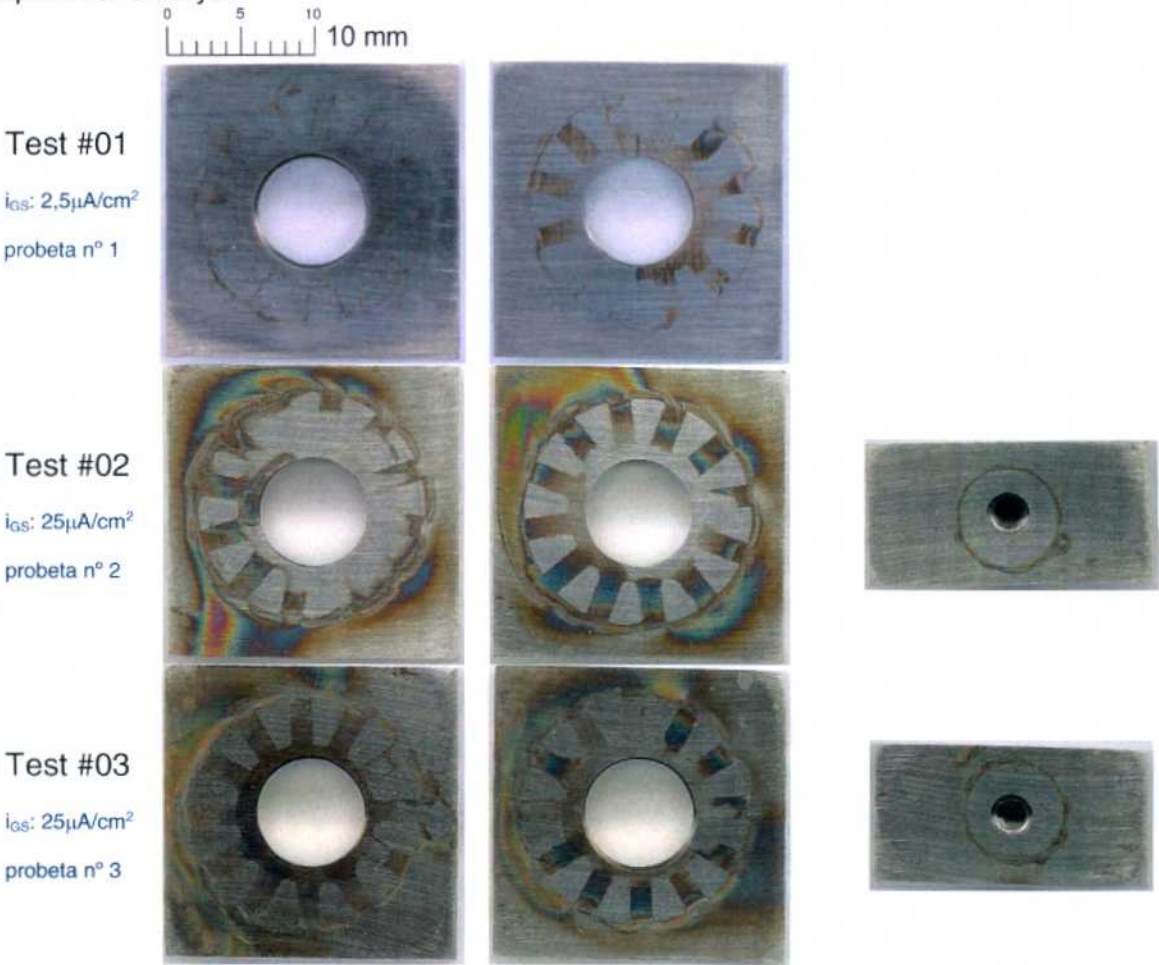


Figura 5.45 - Probetas 654SMO PCA ensayadas por método PD-GS-PD en solución [Cl⁻] 10000 ppm y 30°C

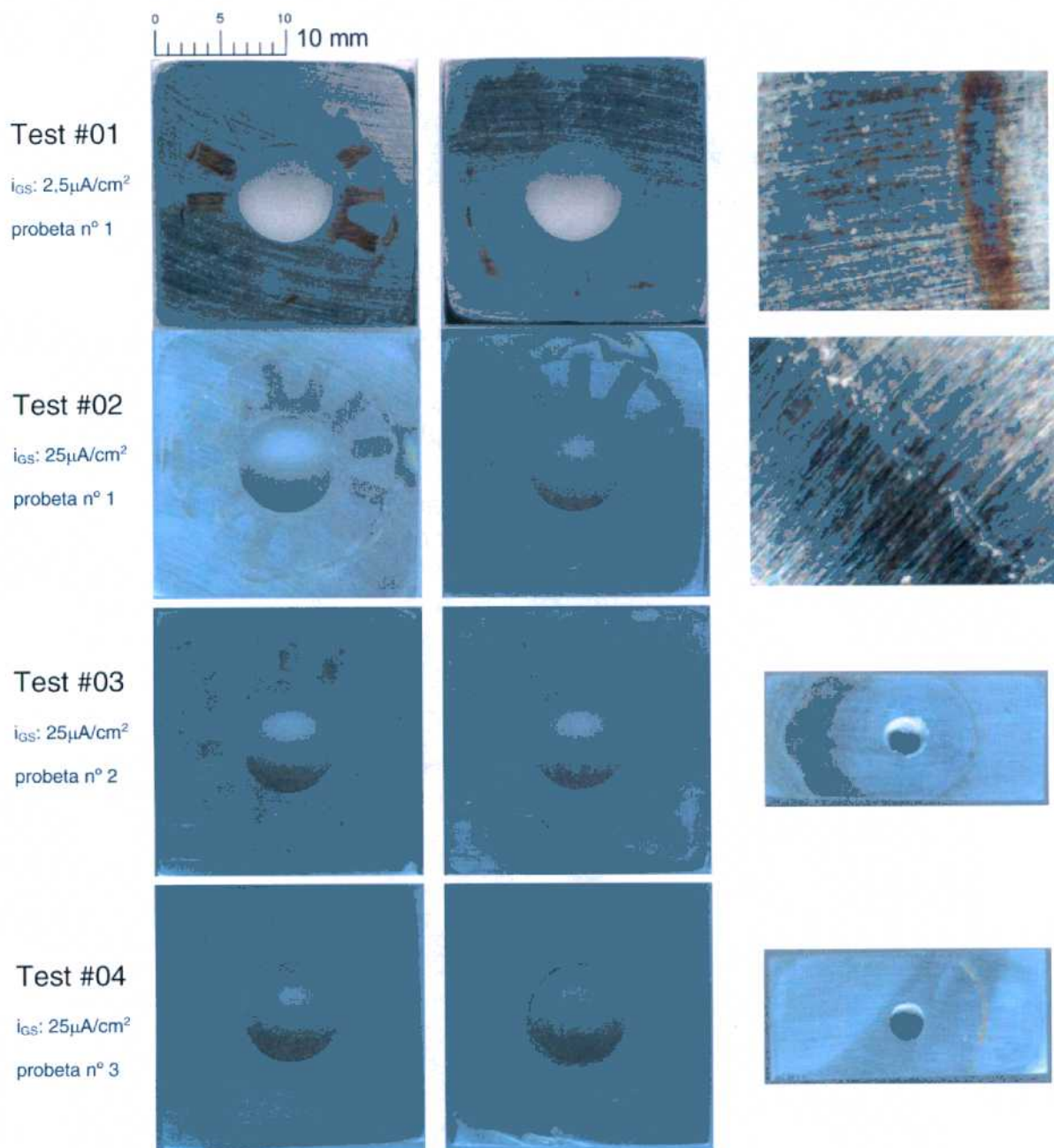
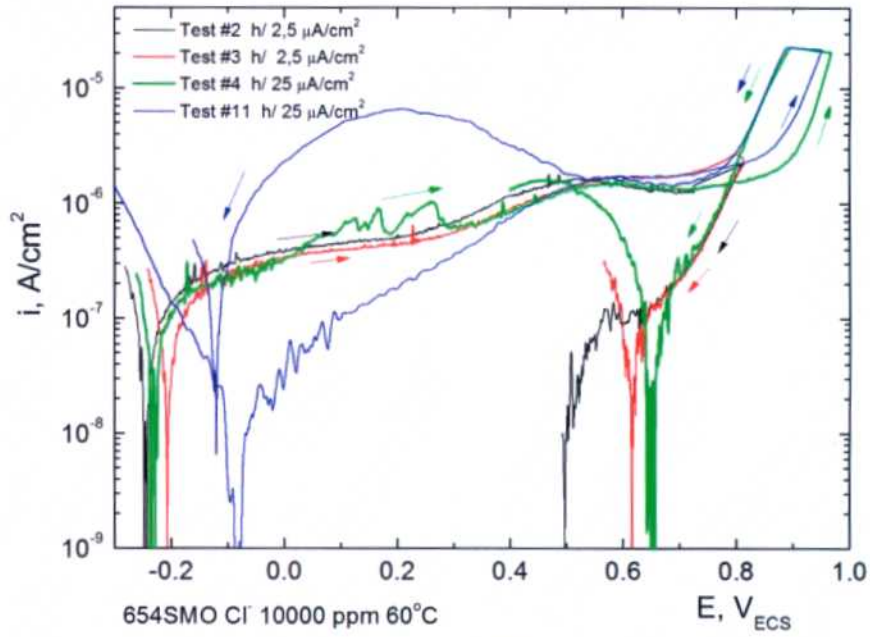


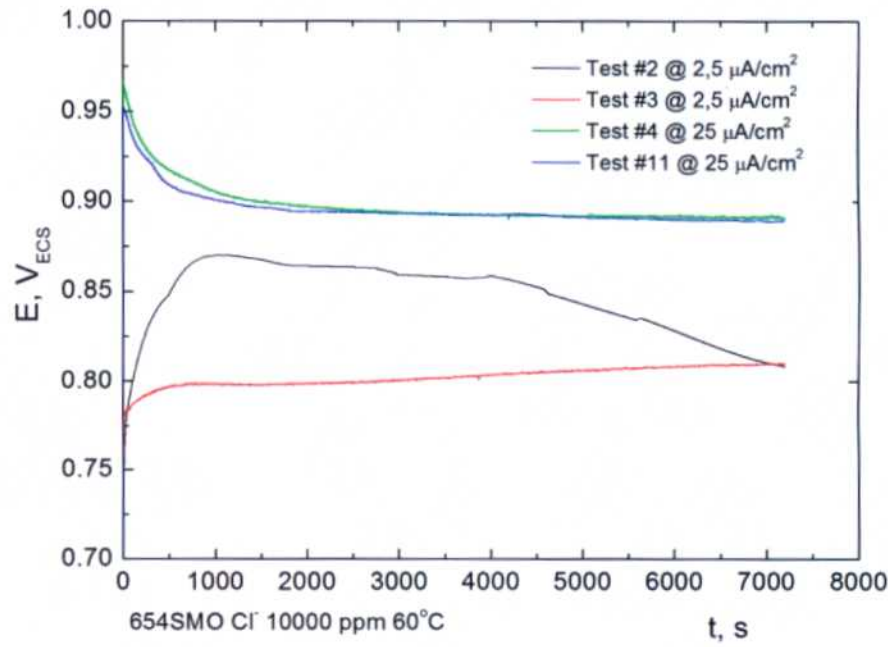
Figura 5.46 - Probetas 654SMO PCA ensayadas por método PD-GS-PD en solución $[Cl^-]$ 100000 ppm y $30^\circ C$

x. Superaustenítico 654SMO – $60^\circ C$

En la Figura 5.47 y la Figura 5.48 se observan los ensayos del grado austenítico 654SMO realizados a $60^\circ C$, en las concentraciones de cloruros 10000 ppm y 100000 ppm respectivamente. Para la concentración más diluida se muestran 4 ensayos, mientras que para la más concentrada, 3. Para ambos casos se observaron ciertas discrepancias en sus valores de potencial de corrosión en el barrido anódico. Esto pudo deberse a problemas en el desaireado inicial.

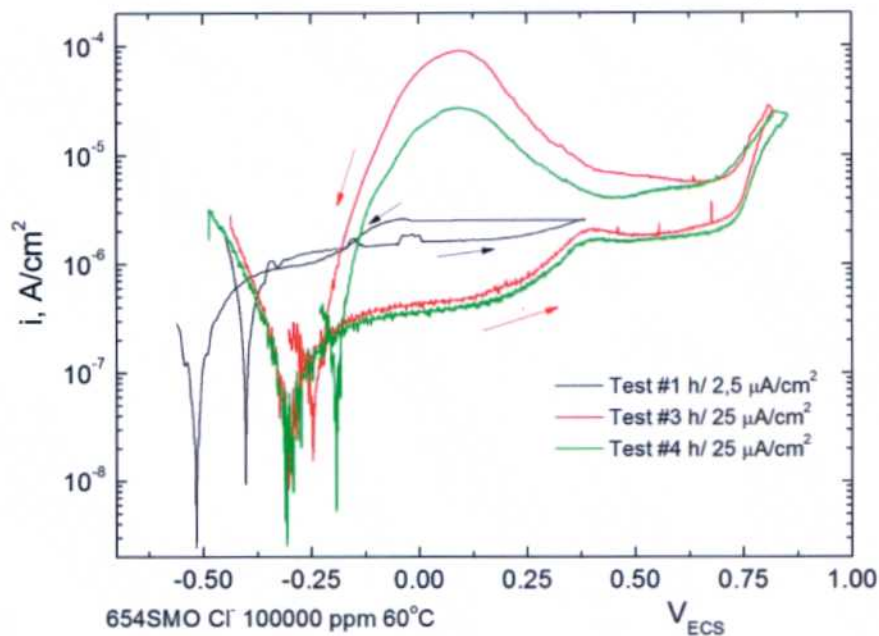


(a) Barridos anódico y catódico

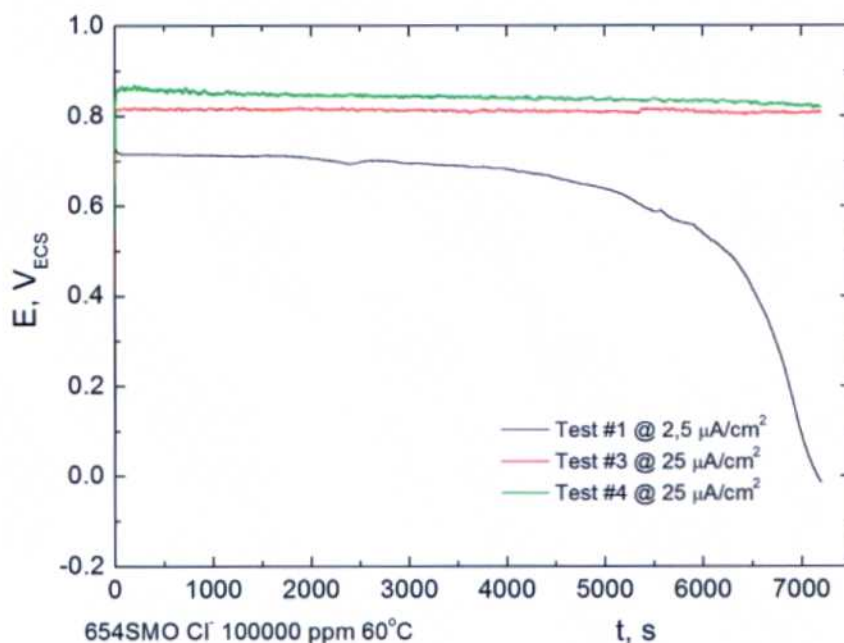


(b) Etapas galvanostáticas 2hs

Figura 5.47 - Ensayos PD-GS-PD de grado austenítico 654SMO a 60°C y [Cl⁻] 10000 ppm.



(a) Barridos anódico y catódico



(b) Ensayos galvanostáticos 2hs

Figura 5.48 - Ensayos PD-GS-PD de grado austenítico 654SMO a 60°C y $[Cl^-]$ 100000 ppm.

Antes del análisis, debe hacerse la aclaración de que a 60 °C, para el caso de la concentración más diluida (10000 ppm, Figura 5.47), si bien en la mayoría de los ensayos se observó corrosión en rendijas de la aleación (Figura 5.49) no se lograron resultados representativos de la susceptibilidad a la misma del grado 654SMO mediante el método PD-GS-PD tal cual fue planteado en el apartado 4.3.1. Los resultados más apropiados para dicha condición fueron determinados por los otros métodos electroquímicos utilizados y son presentados en los apartados siguientes.

Al igual que lo observado a 30 °C para los grados 2507 y 254SMO, en ambas concentraciones los barridos anódicos de mayor i_{GS} alcanzaron un alto valor de potenciales (superiores a 0,80 V_{ECS}), asociado a la corrosión en rendijas de la aleación y

probablemente con el inicio de la disolución transpasiva. Durante el paso galvanostático (entre el final del barrido anódico y el comienzo del barrido catódico), pudo observarse para los ensayos de mayor i_{GS} una muy pequeña caída de potencial debida a la propagación de la corrosión en rendijas.

Para el ensayo #11, correspondiente a 10000 ppm (Figura 5.47, trazo azul) y los ensayos #3 y #4 de 100000 ppm (Figura 5.48, trazos verde y rojo), durante el barrido catódico, la densidad de corriente presentó una marcada disminución y luego presentó un pico a un $E^{c_{PEAK}}$ de 0,2 V_{ECS} para la concentración más diluida y de 0,12 V_{ECS} para la solución más concentrada. El valor de densidad de corriente del pico se incrementó marcadamente con el valor de la concentración de cloruros.

El ensayo #4 para la condición de 10000 ppm (Figura 5.47, trazo verde) no presentó el pico de corriente que sí presentó el #11 en similares condiciones. Habiendo sido ambos ensayos realizados sobre el mismo espécimen (probeta 654SMO PCA n° 1), estos resultados sugieren una falta de repetitividad que limitaría el uso de este método tal cual fue planteado en 4.3.1 para la aleación 654SMO en las condiciones de 60 °C y 10000 ppm.

Los valores medios de potencial de repasivación por ambos criterios para esta aleación en las condiciones analizadas se presentan en la Tabla 5.8 junto a sus respectivos desvíos estándar. Para 10000 ppm, sólo se presentan los resultados del único de los ensayos que se consideró válido (#11). Para la solución más concentrada se incluyeron en los cálculos a todos los ensayos presentados.

[Cl] (ppm)	E_{CO} (V_{ECS})	σ_{ECO} (V)	E_{R1} (V_{ECS})	σ_{ER1} (V)
10000	-0,118	n/a	-0,063	n/a
100000	-0,189	0,026	-0,202	0,056

Tabla 5.8 Potenciales de repasivación de la corrosión en rendijas para el austenítico 654SMO a 60°C por método PD-GS-PD, mediante criterios E_{CO} y E_{R1}

Tal como muestra la Tabla 5.8, para 60 °C y 100000 ppm los dos criterios considerados presentaron valores comparables si se tienen en cuenta los respectivos desvíos estándar. En el caso de 10000 ppm, el único ensayo cuyos resultados se presentan nos muestra un E_{CO}^{GS} más conservativo como estimación del potencial de repasivación de la corrosión en rendijas de la aleación 654SMO comparado con el valor E_{R1} .

En la Figura 5.49 y Figura 5.50 se muestran las imágenes de cada probeta luego de su respectivo ensayo.



Figura 5.49 - Probetas 654SMO PCA ensayadas por método PD-GS-PD en solución [Cl⁻] 10000 ppm y 60°C

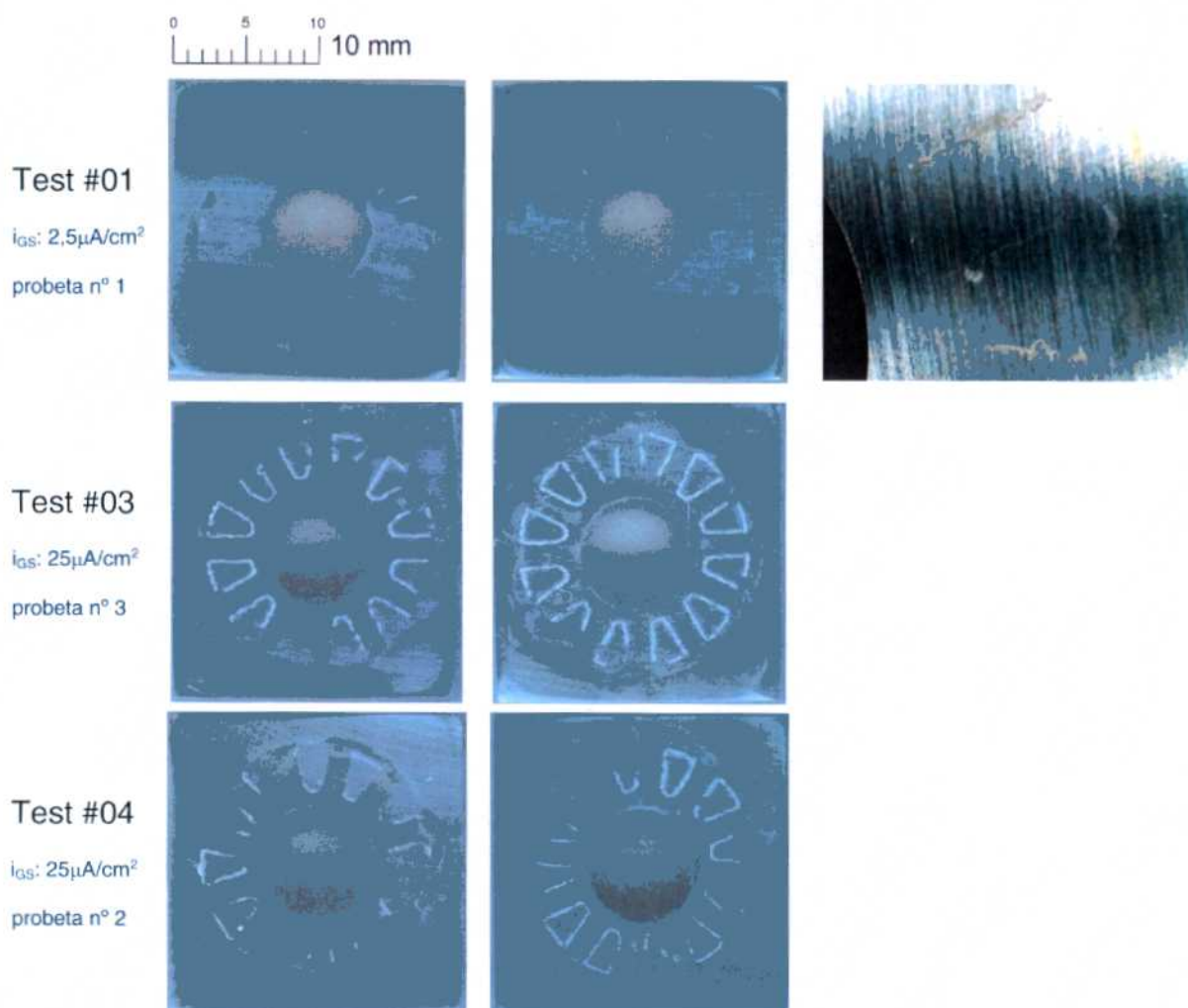


Figura 5.50 - Probetas 654SMO PCA ensayadas por método PD-GS-PD en solución $[Cl^-]$ 100000 ppm y 60°C

xi. Superaustenítico 654SMO – 90 °C

En la Figura 5.51 y la Figura 5.52 se observan los ensayos del grado austenítico 654SMO realizados a 90 °C, en las concentraciones de cloruros 10000 ppm y 100000 ppm respectivamente. Para la concentración más diluida se muestran 5 ensayos, mientras que para la más concentrada, 3. Para ambos casos se observaron ciertas discrepancias en sus valores de potencial de corrosión en el barrido anódico. Esto pudo deberse a problemas en el desaireado inicial.

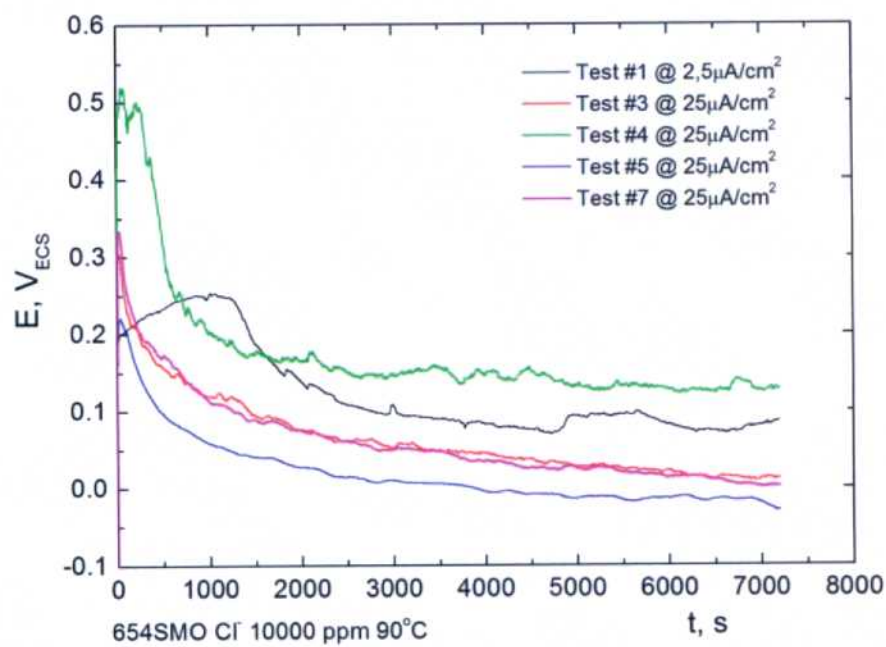
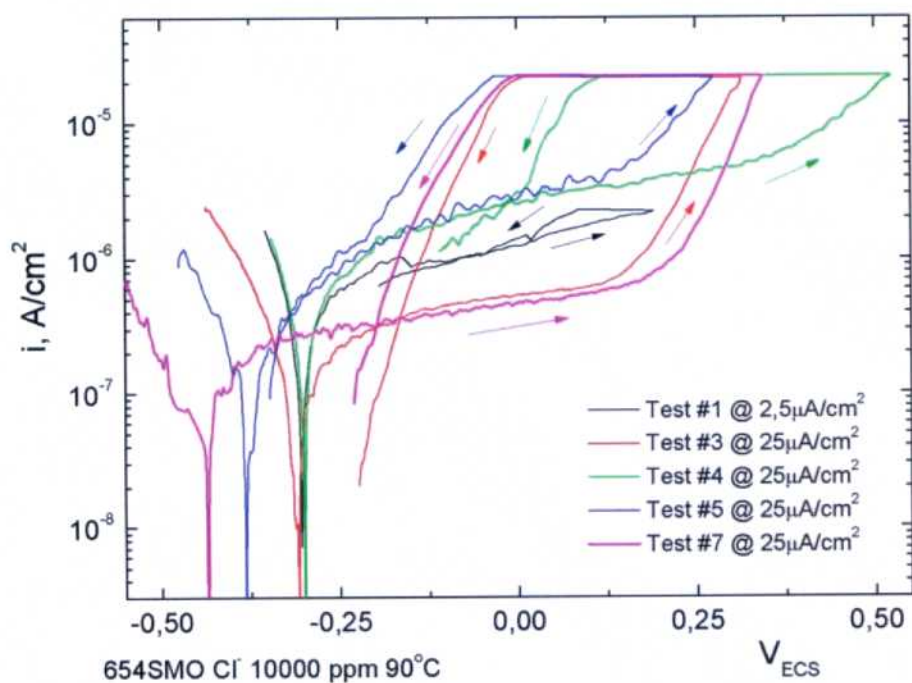
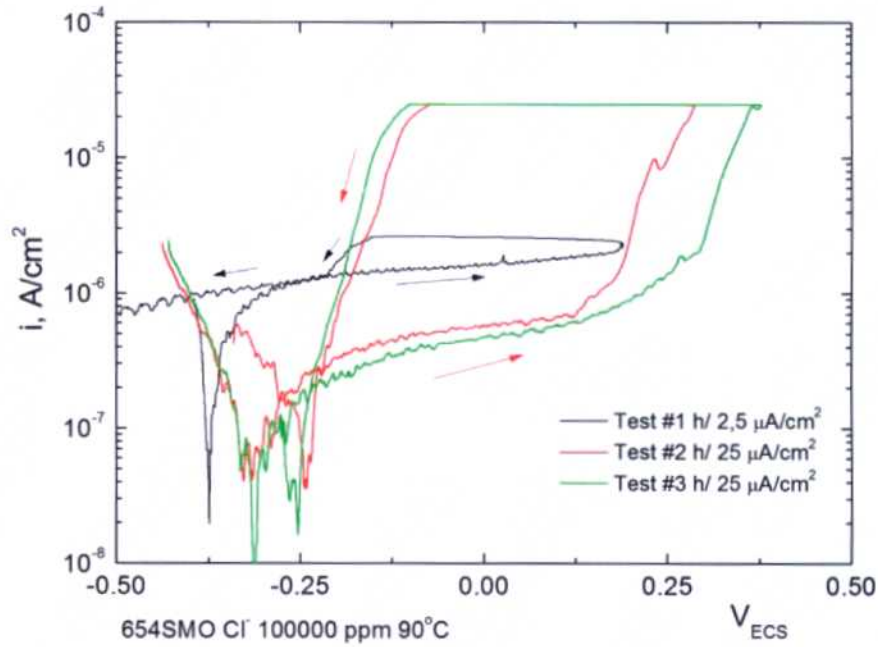
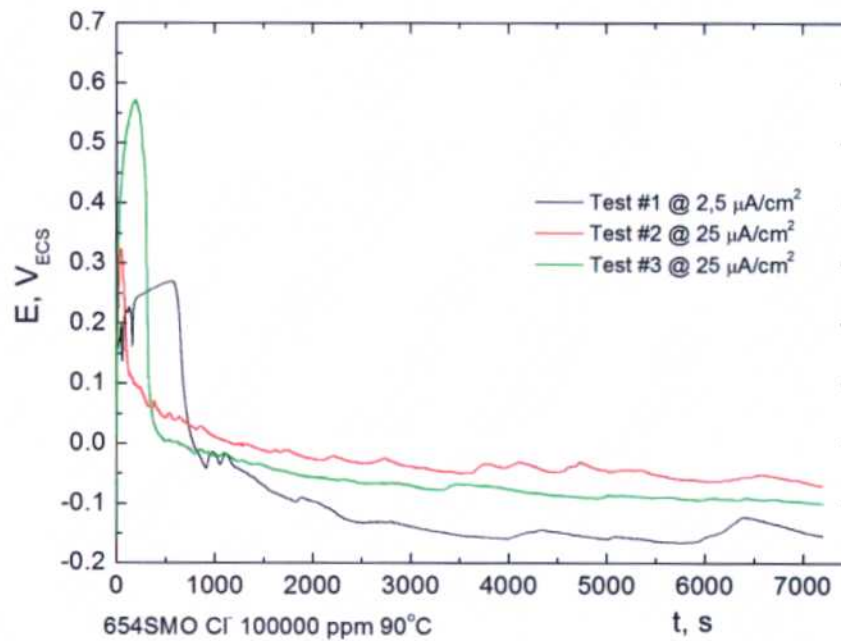


Figura 5.51 - Ensayos PD-GS-PD de grado austenítico 654SMO a 90°C y [Cl⁻] 10000 ppm.



(a) Barridos anódico y catódico



(b) Etapas galvanostáticas 2hs

Figura 5.52 - Ensayos PD-GS-PD de grado austenítico 654SMO a 90°C y $[Cl^-]$ 100000 ppm.

Para el grado 654SMO a 90 °C y en ambas concentraciones, el inicio de la disolución por corrosión en rendijas se observó levemente por encima de 0,10 V_{ECS} , según se muestra en la Figura 5.51a y la Figura 5.52a. Para ambas concentraciones, los ensayos de menor i_{GS} ($2,5 \mu A/cm^2$) si bien presentaron muy poca corrosión en rendijas (Figura 5.53 y Figura 5.54), no evidenciaron gran diferencia entre los valores de potencial de cruce (E_{co}) respecto a los obtenidos por ensayos con $i_{GS} = 25 \mu A/cm^2$.

Los valores medios de potencial de repasivación por ambos criterios para esta aleación en las condiciones analizadas se presentan en la Tabla 5.9 junto a sus respectivos desvíos estándar. Para la solución de 10000 ppm sólo se emplearon tres de los cuatro

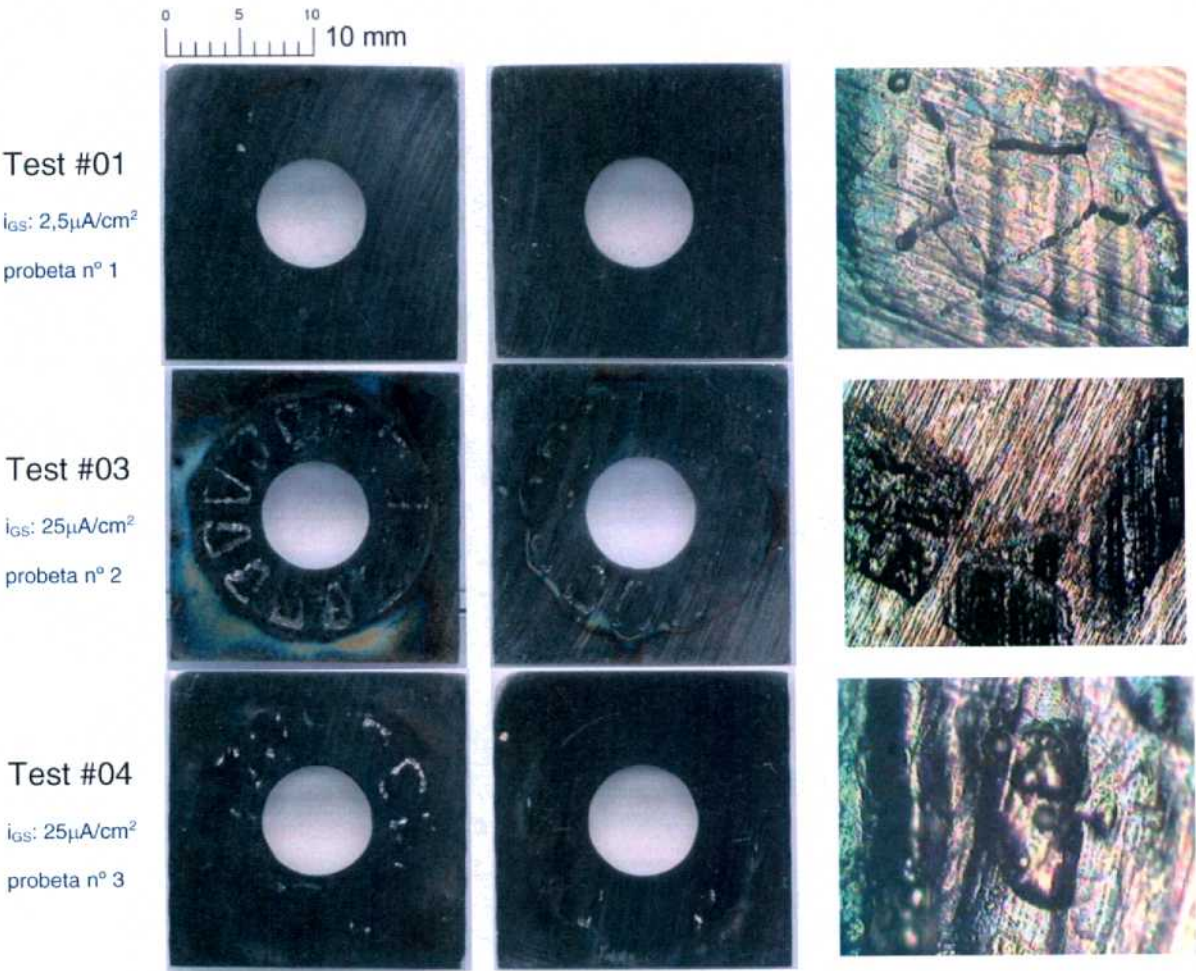
ensayos de mayor i_{GS} (#3, #5 y #7). Para la solución de 100000 ppm se utilizaron todos los ensayos presentados.

[Cl ⁻] (ppm)	E _{CO} (V _{ECS})	σ _{E_{CO}} (V)	E _{R1} (V _{ECS})	σ _{E_{R1}} (V)
10000	-0,209	0,050	-0,186	0,069
100000	-0,223	0,011	-0,255	0,107

Tabla 5.9 Potenciales de repasivación de la corrosión en rendijas para el austenítico 654SMO a 90°C por método PD-GS-PD, mediante criterios E_{CO} y E_{R1}

Tal como muestra la Tabla 5.9, para 90 °C y ambas concentraciones, los dos criterios considerados presentaron valores comparables si se tienen en cuenta los respectivos desvíos estándar.

En la Figura 5.53 y Figura 5.54 se muestran las imágenes de cada probeta luego de su respectivo ensayo.



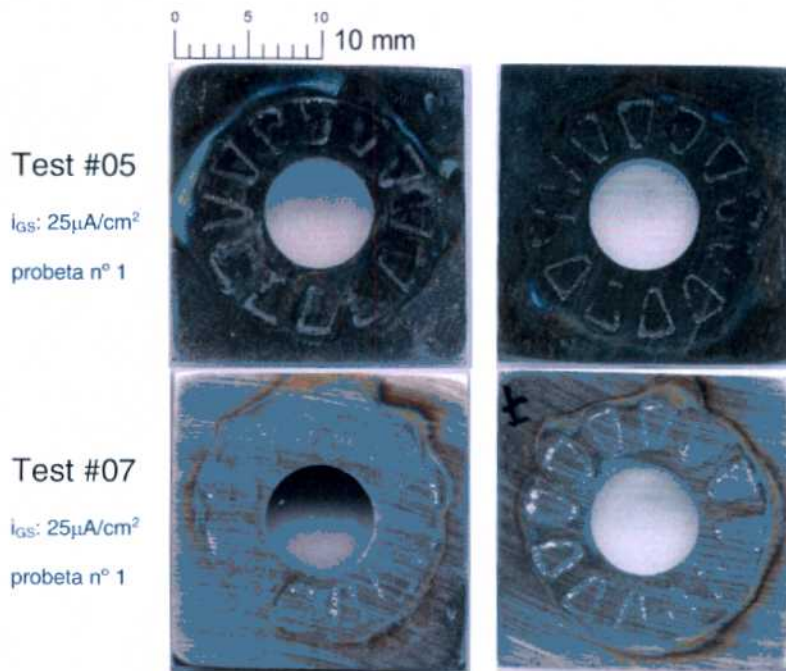


Figura 5.53 - Probetas 654SMO PCA ensayadas por método PD-GS-PD en solución $[Cl^-]$ 10000 ppm y $90^\circ C$

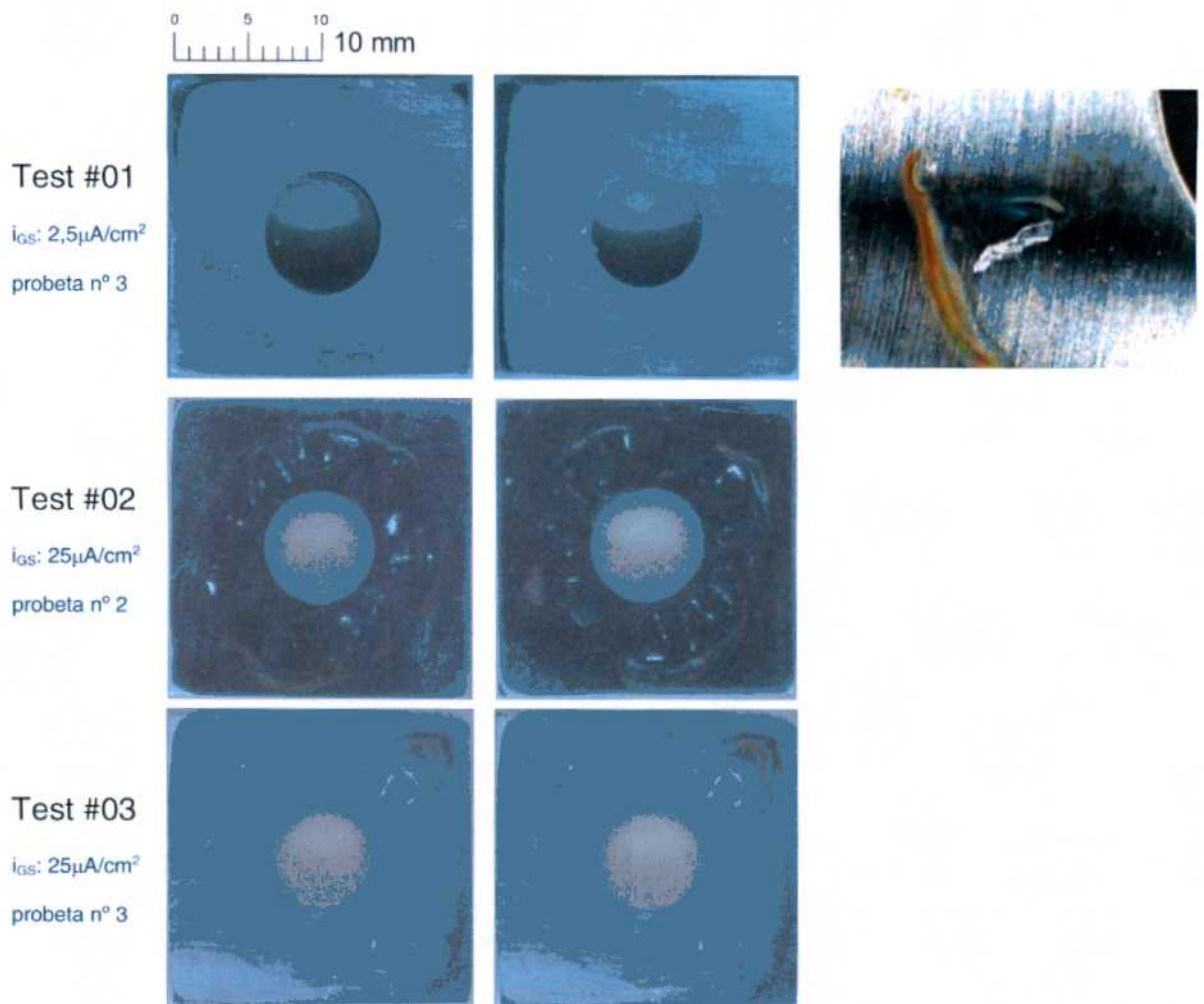


Figura 5.54 - Probetas 654SMO PCA ensayadas por método PD-GS-PD en solución $[Cl^-]$ 100000 ppm y $90^\circ C$

xii. Sumario Superaustenítico 654SMO

Para el acero 654SMO en ambas concentraciones a la temperatura de 90 °C, la ruptura de la pasividad debida a la corrosión en rendijas se observó a potenciales bastante menores que a 60 °C. La corrosión en rendijas no se produjo a 30 °C, se obtuvo con cierta dificultad a 60 °C y se logró más fácilmente a 90°C, para ambas concentraciones.

En la Figura 5.55 se presentan los valores de potencial de repasivación a la corrosión en rendijas (E_{RCrev}), obtenidos para el acero 654SMO en las condiciones en que se logró el ataque localizado de la aleación.

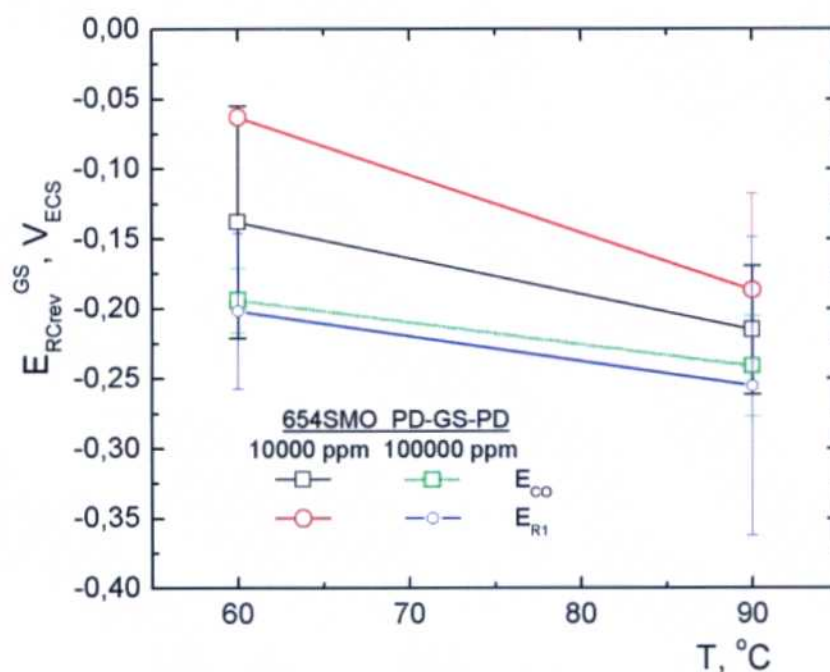


Figura 5.55 - Valores de E_{RCREV} mediante método PD-GS-PD y criterios E_{CO} y E_{R1} del grado austenítico 654SMO. En líneas verticales se grafica el desvío estándar en cada caso.

Para ambas concentraciones la resistencia a la corrosión en rendijas presentó una disminución con la temperatura. Para 30°C la resistencia a la corrosión en rendijas del grado 654SMO resulta muy superior que a temperaturas mayores. Luego de 60 °C a 90 °C se produjo una leve disminución en el respectivo E_{RCrev} .

Los valores de E_{R1} siguieron la tendencia de E_{co}^{GS} para cada una de las condiciones ensayadas; resultando para casi todos los casos similares entre sí, aunque un poco más conservativo el E_{co}^{GS} .

5.2.3 Ensayos PD-PS-PD

Teniendo en cuenta los resultados de los ensayos PD-GS-PD descritos en el apartado anterior, se llevaron a cabo ensayos PD-PS-PD, cuyo procedimiento fue descrito en el apartado 4.3.2. Estos ensayos se efectuaron sobre las tres aleaciones bajo estudio en todas las condiciones consideradas previamente.

Para algunos de los casos en donde la corrosión en rendijas fue más difícil de lograr, se ensayaron varios valores de potencial del paso potencioestático (E_{PS}), a sólo fin de ponderar el efecto del E_{PS} en la iniciación y repasivación de la corrosión en rendijas. Estos fueron el 2507 a 30 °C y $[Cl^-]$: 100000 ppm, 254SMO a 30 °C y $[Cl^-]$: 10000 ppm y 654SMO a 60 °C y $[Cl^-]$: 10000 ppm.

A continuación se procede a presentar los registros de cada uno de los ensayos con esta metodología que sirvieron para el análisis. Se han omitido los ensayos que resultaran trancos o erróneos y se conserva la numeración original utilizada durante el desarrollo del trabajo experimental para preservar la trazabilidad del presente informe.

Para la mayoría de los casos fue necesario aplicar un suavizado a las curvas potenciodinámicas, a fin de que éstas puedan ser presentadas de forma más legible en el presente trabajo. La técnica de suavizado utilizada fue el promediado adyacente de 10 o 15 puntos, según fuese necesario.

Para los gráficos de etapas potenciodinámicas se indica el valor de potencial de barrido máximo seleccionado mediante "h/"; p.e. "h/ 0,1 V_{ECS} " indicará que para el ensayo referido el valor máximo de potencial programado fue de 0,1 V_{ECS} .

i. Superdúplex 2507 – 30 °C

En la Figura 5.56 se observan los ensayos PD-PS-PD del grado dúplex 2507 realizados a 30 °C en la concentración de cloruros de 10000 ppm. Para esta condición se presentan tres ensayos de valores de E_{PS} de -0,15 V_{ECS} , -0,10 V_{ECS} y 0,00 V_{ECS} respectivamente. Vale recordar que para esta aleación en esta condición, el valor de E_{co}^{GS} había resultado de $-0,195 \pm 0.012 V_{ECS}$ (Tabla 5.1).

Tal como puede verse en la Figura 5.56 y la Figura 5.57, para el menor de los E_{PS} (#4, trazo rojo) no se produjo corrosión en rendijas y luego de 20 horas de polarización a E_{PS} de -0,15 V_{ECS} el barrido catódico se inició en valores de densidad de corriente catódicos (tramo ascendente). Para el ensayo referido, se observó un corrimiento en su valor de potencial de corrosión. Esto pudo deberse a problemas en el desaireado inicial.

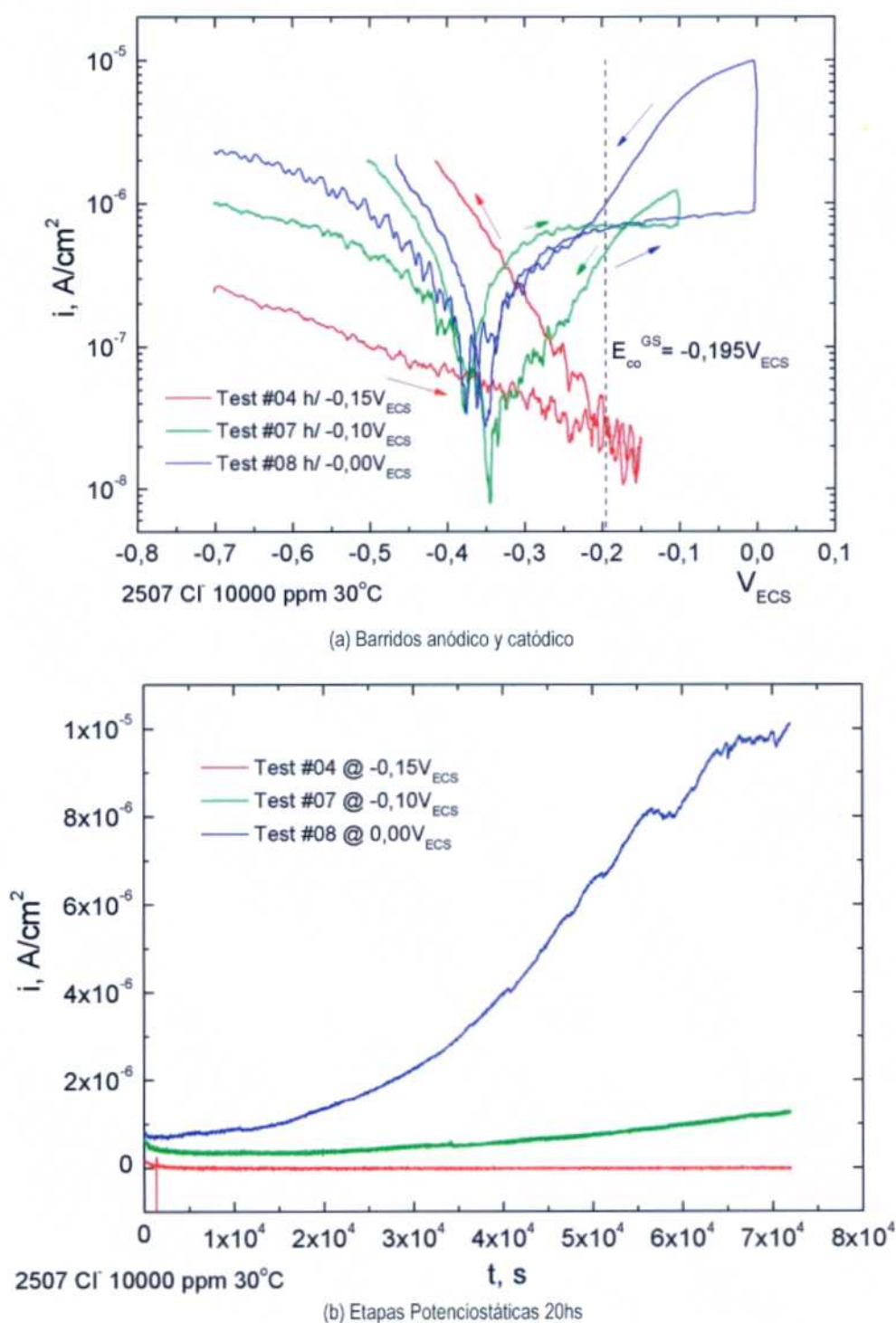


Figura 5.56 - Ensayos PD-PS-PD de grado dúplex 2507 a 30°C y [Cl⁻] 10000ppm.

Para los dos valores mayores de E_{PS} (-0,10V_{ECS} y 0,00V_{ECS}, respectivamente) sí se logró corrosión en rendijas durante las 20 horas de polarización potenciostática (Figura 5.57). Esto puede apreciarse por el aumento de la densidad de corriente (Figura 5.56b) en ambos casos, resultando la corriente anódica luego de 20 h (i_{PS}^{20h}) de aproximadamente 1 $\mu A/cm^2$ para $E_{PS} = -0,10 V_{ECS}$ y 10 $\mu A/cm^2$ para $E_{PS} = 0,00 V_{ECS}$. En la Figura 5.56a puede verse que el potencial de cruce de barridos anódico y catódico por el método PD-PS-PD (E_{co}^{PS}), disminuyó con el aumento de E_{PS} para 30 °C y 10000 ppm.

En la Figura 5.57 se muestran las imágenes de cada probeta luego de su respectivo ensayo.

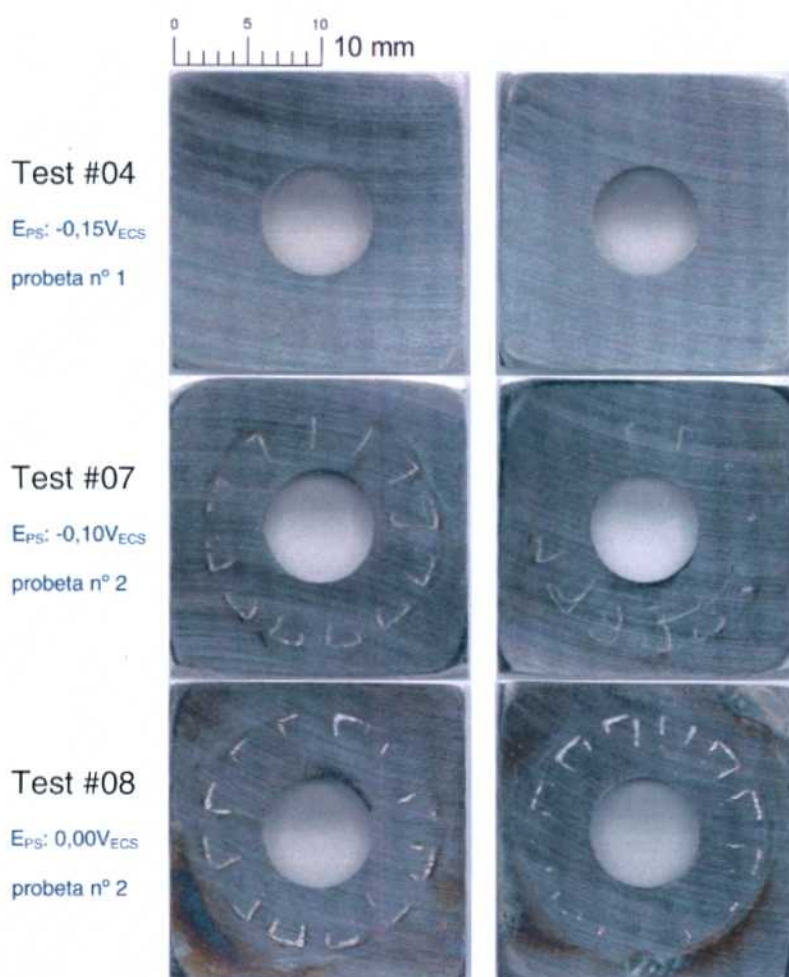
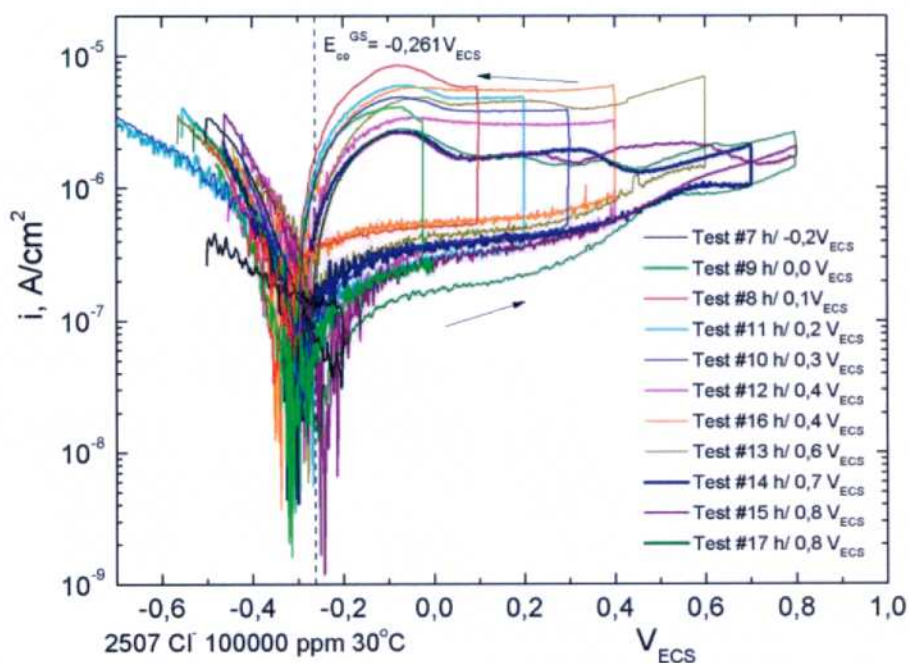


Figura 5.57 - Probetas 2507 PCA ensayadas por método PD-PS-PD en solución $[Cl^-]$ 10000 ppm y 30°C

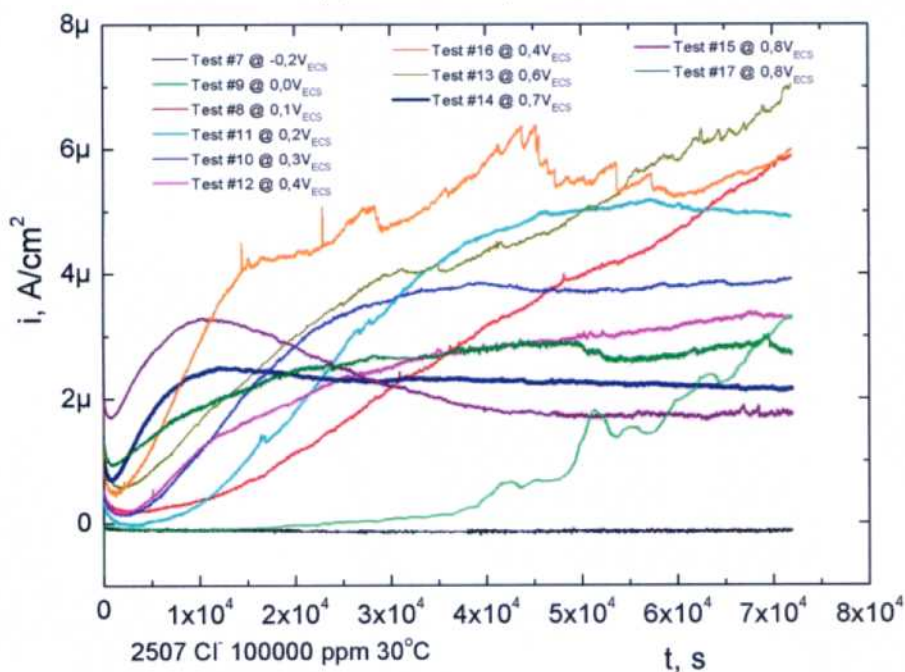
La Figura 5.58 muestra los ensayos PD-PS-PD para el grado dúplex 2507 a 30 °C y $[Cl^-] = 100000$ ppm. La Figura 5.58a muestra los barridos anódico y catódico de los diferentes valores de E_{PS} adoptados, y la Figura 5.58b muestra los transitorios de polarización potencioestáticos.

Para esta condición, como puede verse en la Figura 5.58, se efectuaron varios ensayos. Vale recordar que para esta aleación en esta condición, el valor de E_{co}^{GS} había resultado de $-0,261 \pm 0,007 V_{ECS}$ (Tabla 5.1).

El ensayo #7 con E_{PS} de $-0,20 V_{ECS}$ no produjo corrosión en rendijas de la aleación a 30 °C y $[Cl^-] = 100000$ ppm (Figura 5.59). Tal como puede apreciarse en la Figura 5.58a, el barrido catódico luego de 20 horas a $-0,20 V_{ECS}$ arrancó con valores catódicos (tramo ascendente). Los ensayos a E_{PS} de $0,70 V_{ECS}$ y $0,80 V_{ECS}$ (#14, #15 y #17) mostraron menores densidades de corriente anódica al final (i_{PS}^{20h}) de los respectivos pasos potencioestáticos (Figura 5.58b) y también durante sus barridos catódicos (Figura 5.58a) se mantuvieron por debajo de los ensayos con $E_{PS} < 0,60 V_{ECS}$ que también provocaron corrosión en rendijas en esta aleación (Figura 5.59).



(a) Barridos anódico y catódico



(b) Etapas Potenciostáticas 20hs

Figura 5.58 - Ensayos PD-PS-PD de grado dúplex 2507 a 30°C y $[Cl^-]$ 100000 ppm.

En la Figura 5.58a puede verse que al igual que sucediera en los ensayos PD-GS-PD en similares condiciones, los barridos catódicos presentan un pico en el rango de $-0,1 V_{ECS}$ a $0,0 V_{ECS}$. Luego de 20 horas de polarización potenciostática, para los diferentes valores de E_{PS} utilizados que sí provocaron corrosión en rendijas, el valor nominal de densidad de corriente anódica i_{PS}^{20h} osciló entre $2 \mu A/cm^2$ y $7 \mu A/cm^2$.

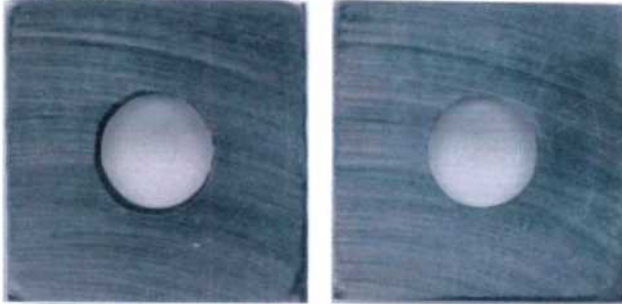
En la Figura 5.59 se muestran las imágenes de cada probeta luego de su respectivo ensayo.



Test #07

$E_{PS}: -0,20V_{ECS}$

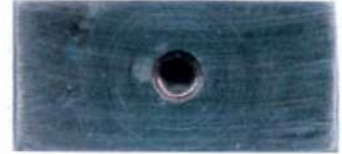
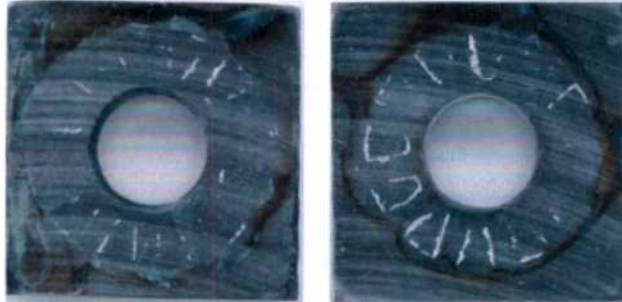
probeta n° 3



Test #09

$E_{PS}: 0,00V_{ECS}$

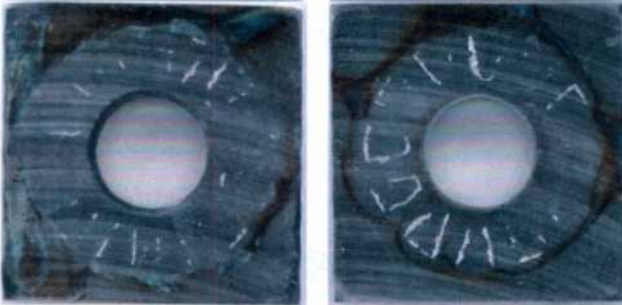
probeta n° 3



Test #08

$E_{PS}: 0,10V_{ECS}$

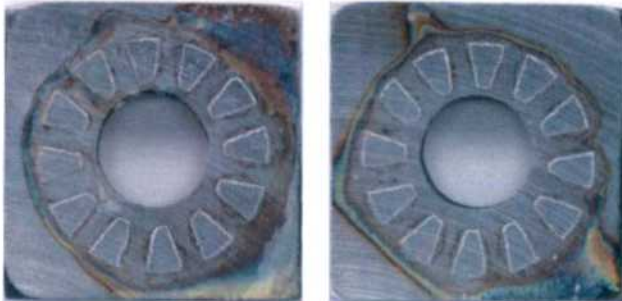
probeta n° 2



Test #11

$E_{PS}: 0,20V_{ECS}$

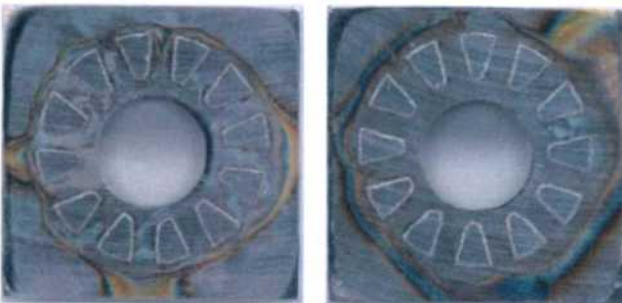
probeta n° 3



Test #10

$E_{PS}: 0,30V_{ECS}$

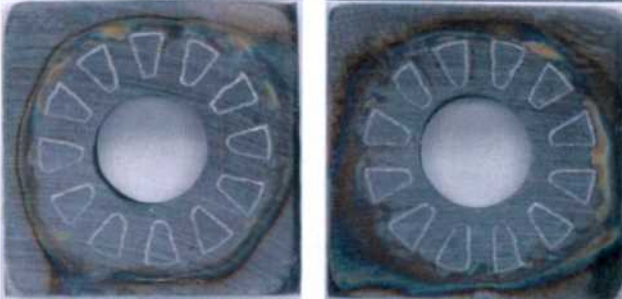
probeta n° 1



Test #12

$E_{PS}: 0,40V_{ECS}$

probeta n° 1



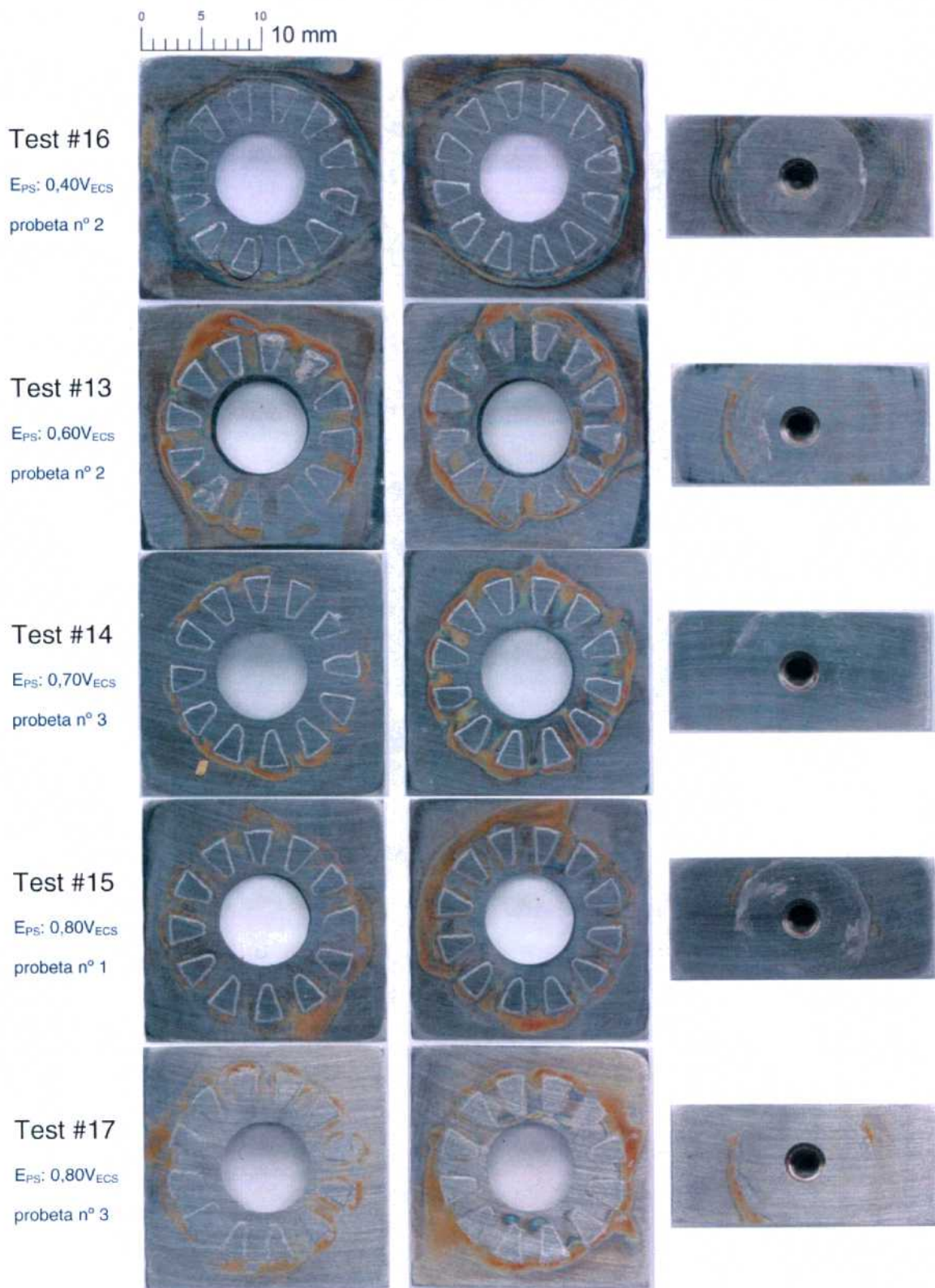
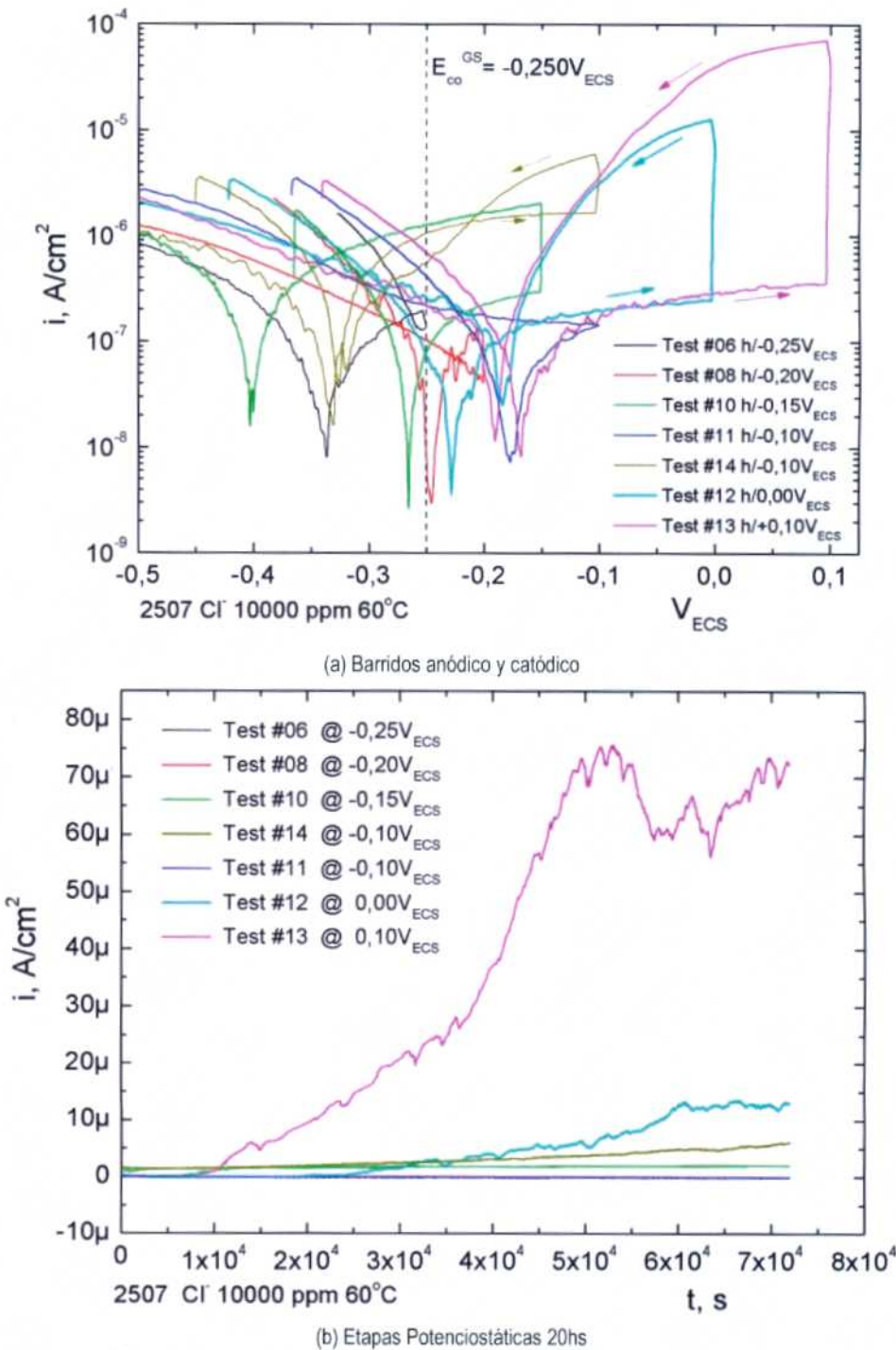


Figura 5.59 - Probetas 2507 PCA ensayadas por método PD-PS-PD en solución $[Cl^-]$ 100000 ppm y $30^{\circ}C$

ii. Superdúplex 2507 – $60^{\circ}C$

En la Figura 5.60 se presentan los ensayos para el grado 2507 a $60^{\circ}C$ y $[Cl^-]$: 10000 ppm. Para esta condición se presentan 7 ensayos. Se observaron ciertas discrepancias en sus valores de potencial de corrosión en el barrido anódico. Esto pudo

deberse a problemas en el desaireado inicial. Vale recordar que para esta aleación en esta condición, el valor de E_{co}^{GS} había resultado de $-0,250 \pm 0,111 V_{ECS}$ (Tabla 5.2), es decir, con una gran dispersión.

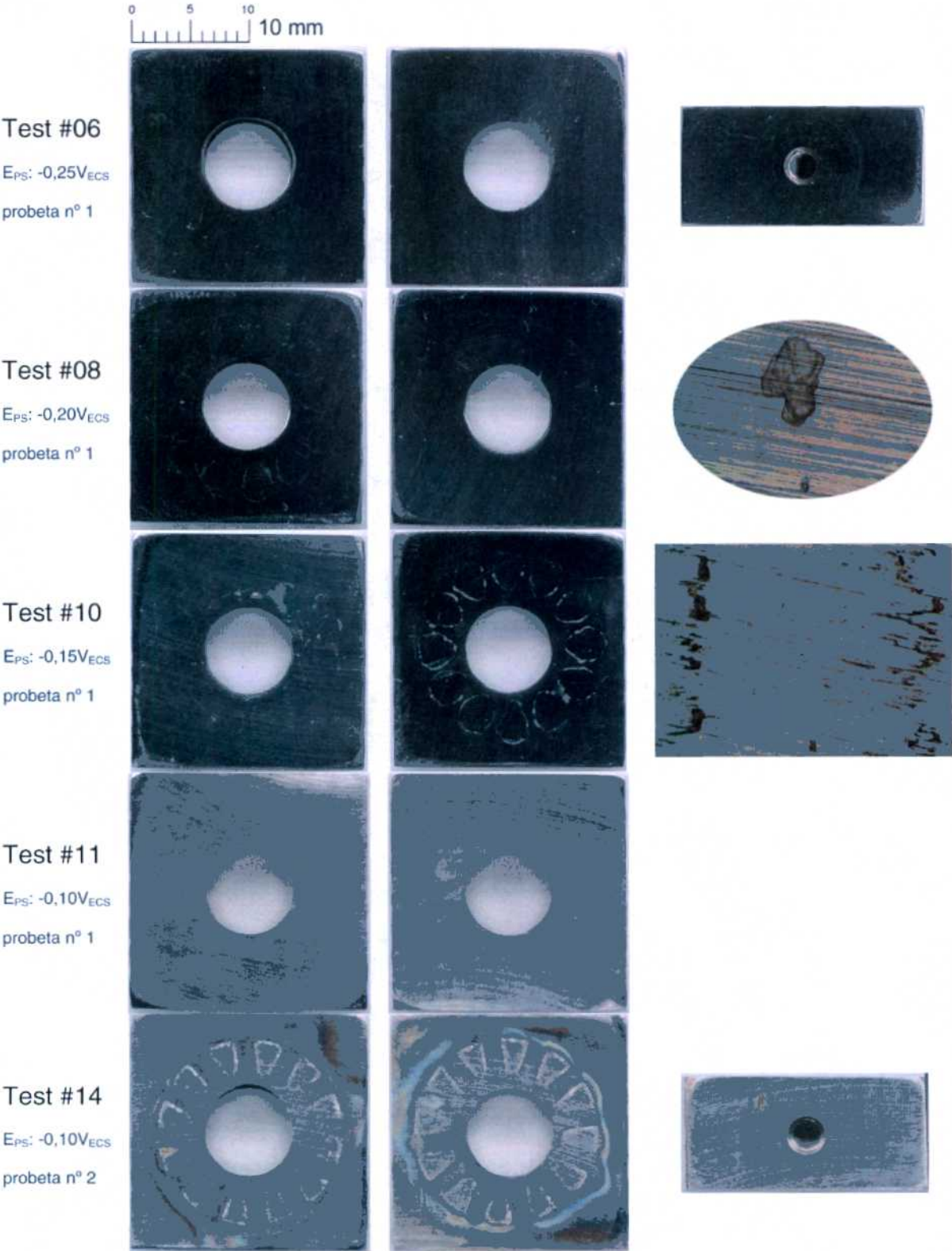


(b) Etapas Potenciostáticas 20hs
Figura 5.60 - Ensayos PD-PS-PD de grado duplex 2507 a 60°C y [Cl⁻] 10000 ppm.

Los ensayos #6, #8 y #10, todos de $E_{PS} < -0,10 V_{ECS}$, no provocaron corrosión en rendijas de la aleación en las condiciones consideradas luego de 20 horas de polarización potenciostática (Figura 5.61). Luego para $E_{PS} = -0,10 V_{ECS}$ se realizaron dos ensayos: #11 y #14. El primero de ellos (trazo azul) fue realizado sobre el espécimen 2507 PCA n° 1 y no provocó la corrosión en rendijas de la probeta. El ensayo #14, realizado sobre el espécimen 2507 PCA n° 2, alcanzó una densidad $i_{PS}^{20h} = 6,15 \mu A/cm^2$

y si evidenció corrosión en rendijas (Figura 5.61). Los ensayos de mayor E_{PS} , #12 y #13 de 0,00 V_{ECS} y 0,10 V_{ECS} respectivamente; alcanzaron más fácilmente la corrosión en rendijas, logrando el ensayo #13 una i_{PS}^{20h} un orden de magnitud mayor que las de los ensayos #12 y #14.

En la Figura 5.61 se muestran las imágenes de cada probeta luego de su respectivo ensayo.



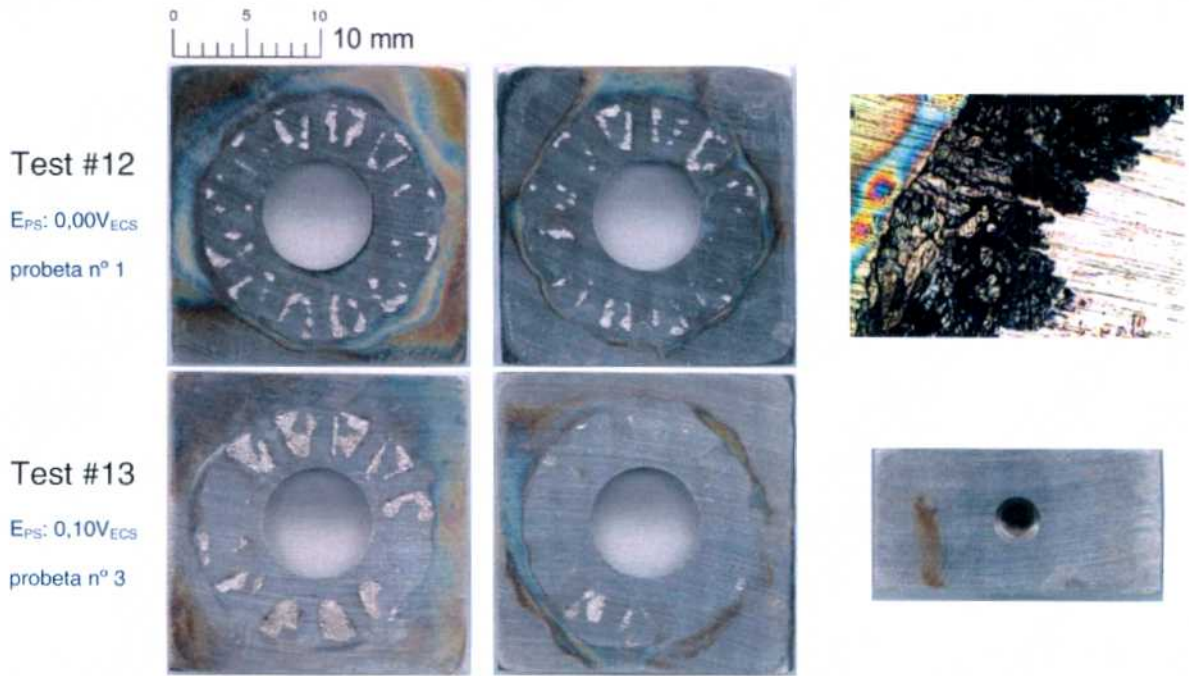
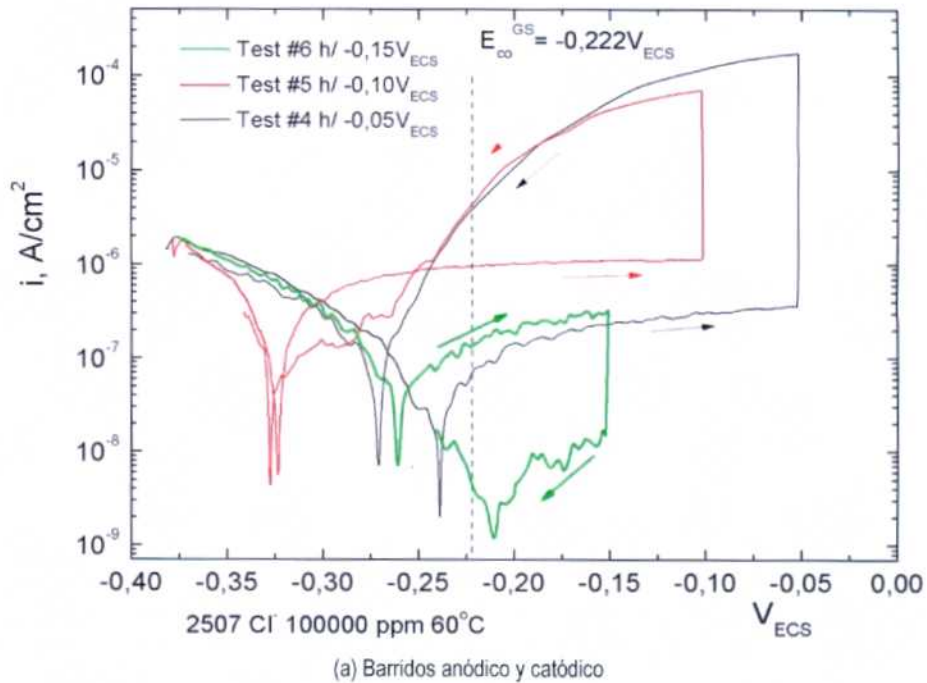


Figura 5.61 - Probetas 2507 PCA ensayadas por método PD-PS-PD en solución $[Cl^-] 10000 \text{ ppm}$ y 60°C

La Figura 5.62 muestra los ensayos PD-PS-PD para el grado dúplex 2507 a 60°C y $[Cl^-] = 100000 \text{ ppm}$. La Figura 5.62a muestra los barridos anódico y catódico de los diferentes valores de E_{PS} adoptados, y la Figura 5.62b muestra los transitorios de polarización potencioestáticos. Para esta condición se presentan 3 ensayos.



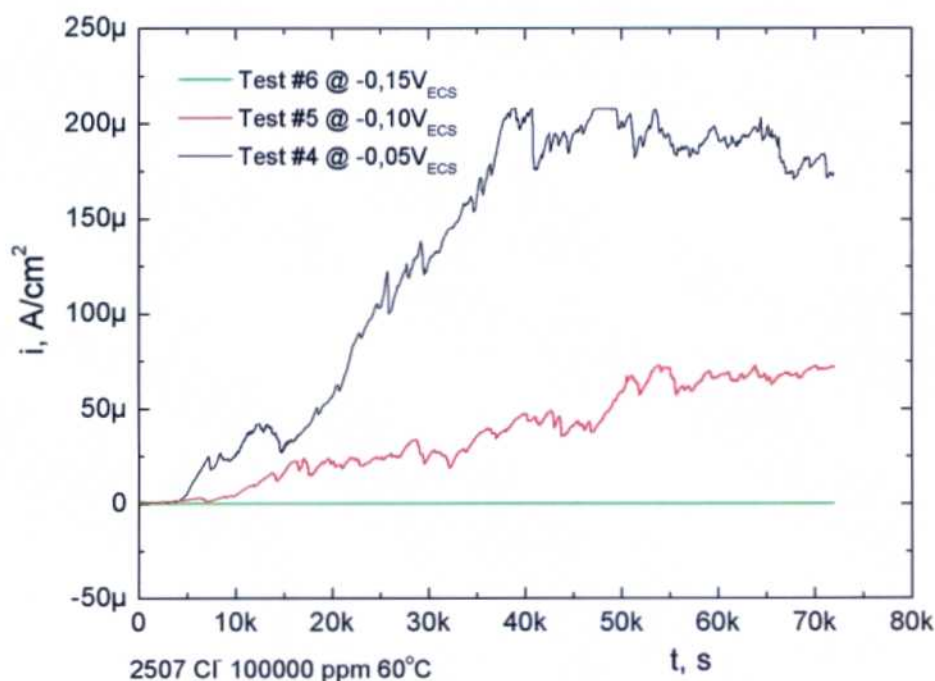
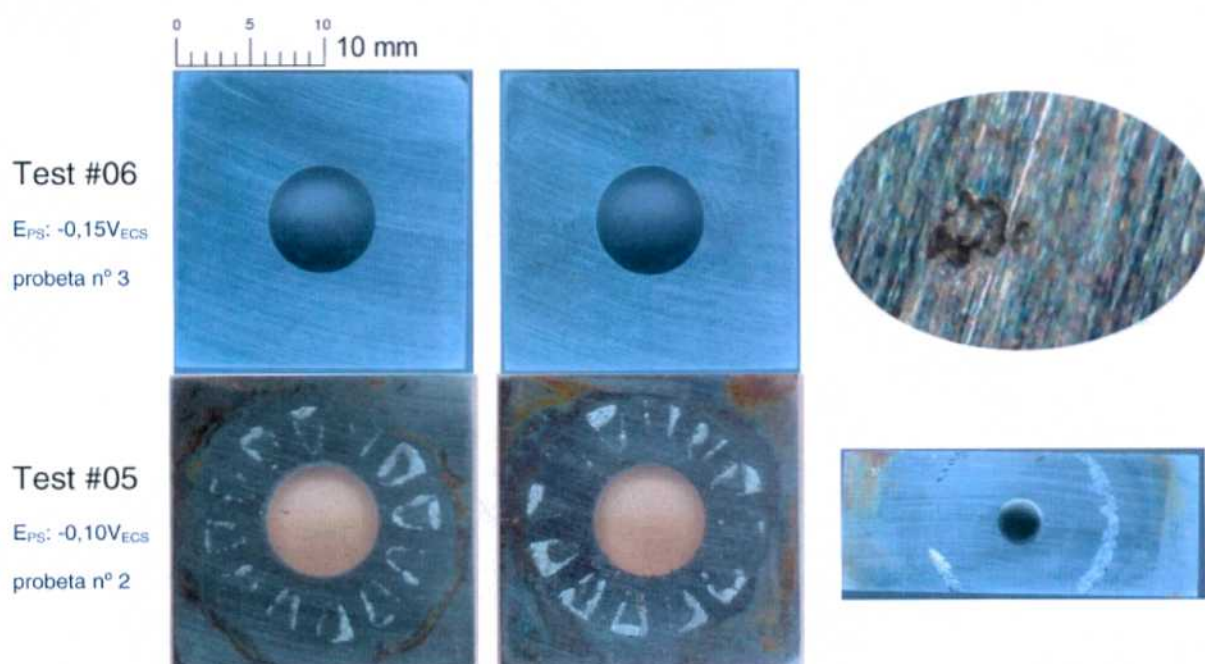


Figura 5.62 - Ensayos PD-PS-PD de grado dúplex 2507 a 60°C y [Cl⁻] 100000 ppm.

Vale recordar que para esta aleación en esta condición, el valor de E_{co}^{GS} había resultado de $-0,222 \pm 0,021 V_{ECS}$ (Tabla 5.2).

De los ensayos realizados con esta metodología, el #6 fue el de menor valor de E_{PS} ($-0,15 V_{ECS}$) y el único que no provocó la corrosión en rendijas de la aleación (Figura 5.63). Luego los ensayos #4 y #5 de valores de E_{PS} de $-0,05 V_{ECS}$ y $-0,10 V_{ECS}$ respectivamente, no sólo provocaron corrosión en rendijas, sino que luego de 20 horas de polarización potenciostática alcanzaron valores de i_{PS}^{20h} superiores a los $50 \mu A/cm^2$.

En la Figura 5.63 se muestran las imágenes de cada probeta luego de su respectivo ensayo.



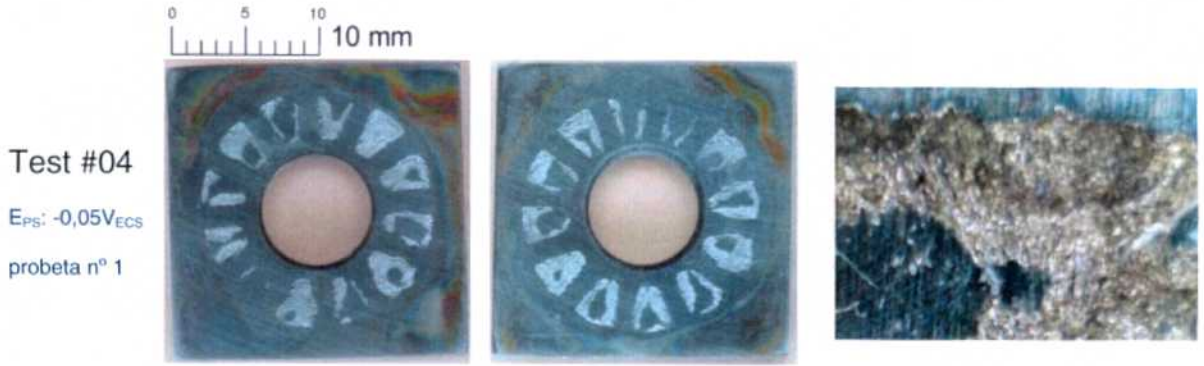
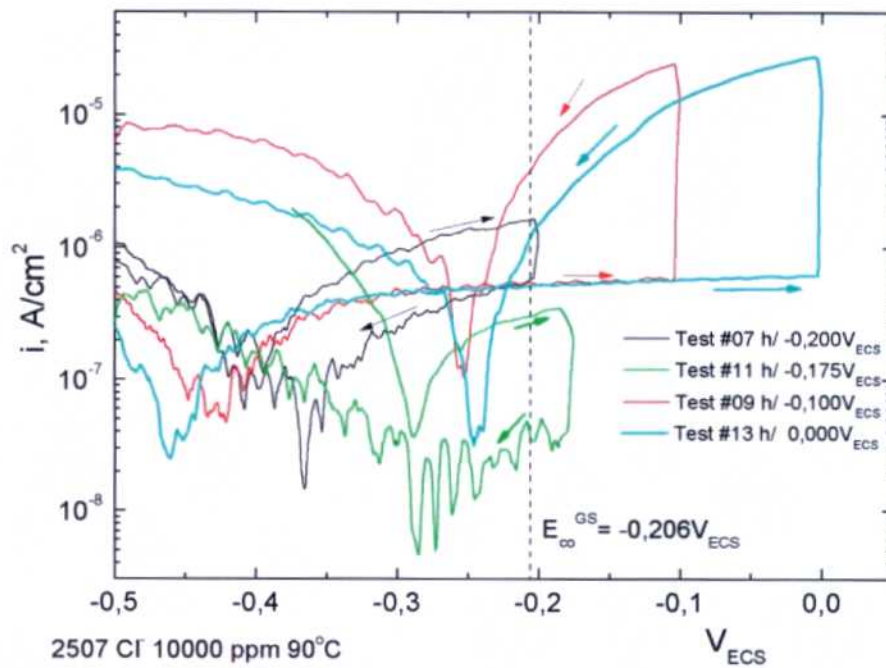


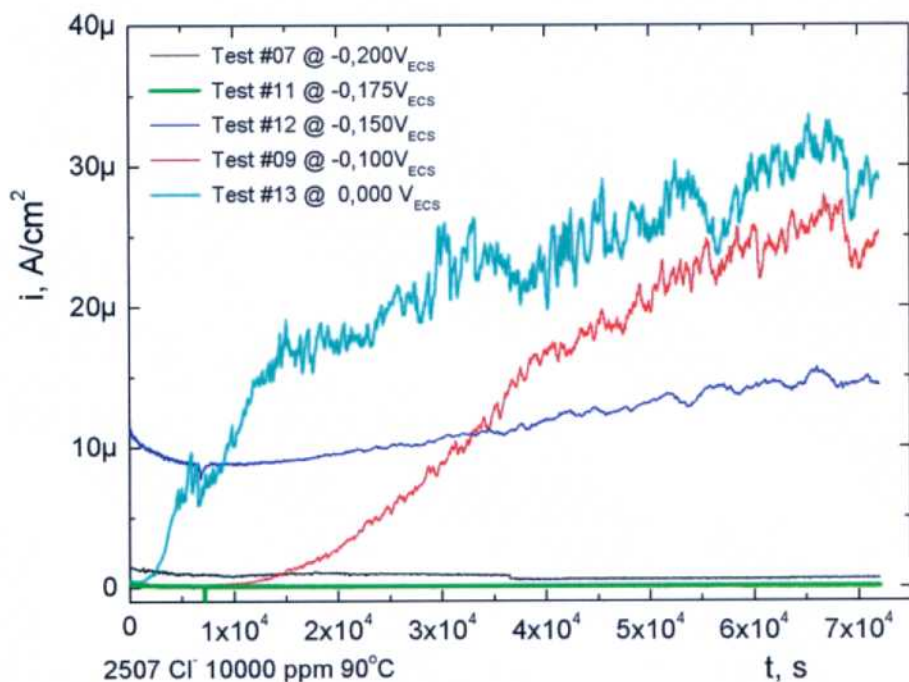
Figura 5.63 - Probetas 2507 PCA ensayadas por método PD-PS-PD en solución $[Cl^-]$ 100000 ppm y 60°C

iii. Superdúplex 2507 – 90 °C

En la Figura 5.64 se presentan los ensayos para el grado 2507 a 90 °C y $[Cl^-] = 10000$ ppm. Vale recordar que para esta aleación en esta condición, el valor de E_{co}^{GS} había resultado de $-0,206 \pm 0,010 V_{ECS}$ (Tabla 5.3). Para esta condición se presentan 4 ensayos.



(a) Barridos anódico y catódico

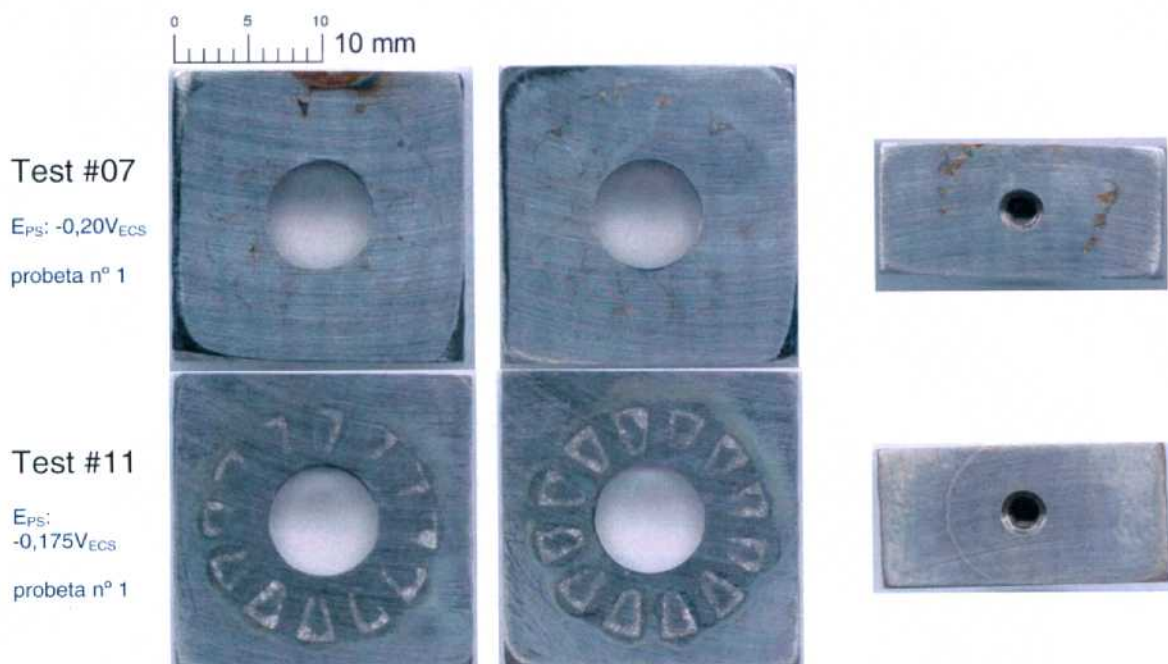


(b) Etapas Potenciostáticas 20hs

Figura 5.64 - Ensayos PD-PS-PD de grado dúplex 2507 a 90°C y [Cl⁻] 10000 ppm.

Los ensayos #7 y #11, todos de $E_{PS} < -0,17 V_{ECS}$, según muestran las curvas de la Figura 5.64, no provocaron corrosión en rendijas de la aleación en las condiciones consideradas luego de 20 horas de polarización potenciostática. Sin embargo, al observar el espécimen del ensayo #11 ($E_{PS} = -0,175 V_{ECS}$, probeta 2507 PCA n°1) puede apreciarse no sólo productos de corrosión, sino algo de corrosión en rendijas muy superficial bajo los dientes del formador cerámico (Figura 5.65). Luego los ensayos #9 y #13, de $E_{PS} > -0,17 V_{ECS}$ alcanzaron luego de 20 horas de polarización potenciostática, valores de i_{PS}^{20h} superiores a los $10 \mu A/cm^2$ y sí provocaron corrosión en rendijas de las probetas estudiadas (Figura 5.65).

En la Figura 5.65 se muestran las imágenes de cada probeta luego de su respectivo ensayo.



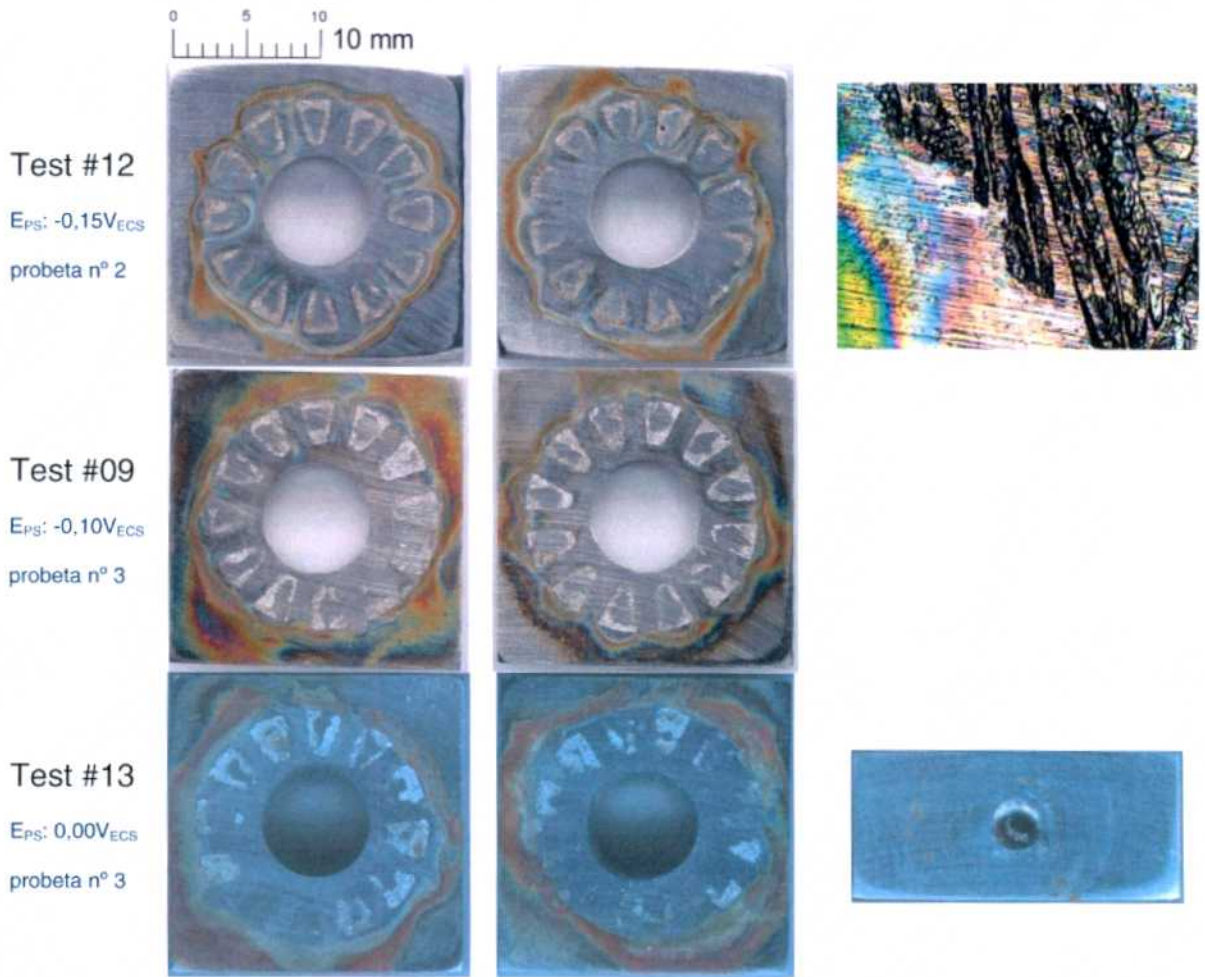
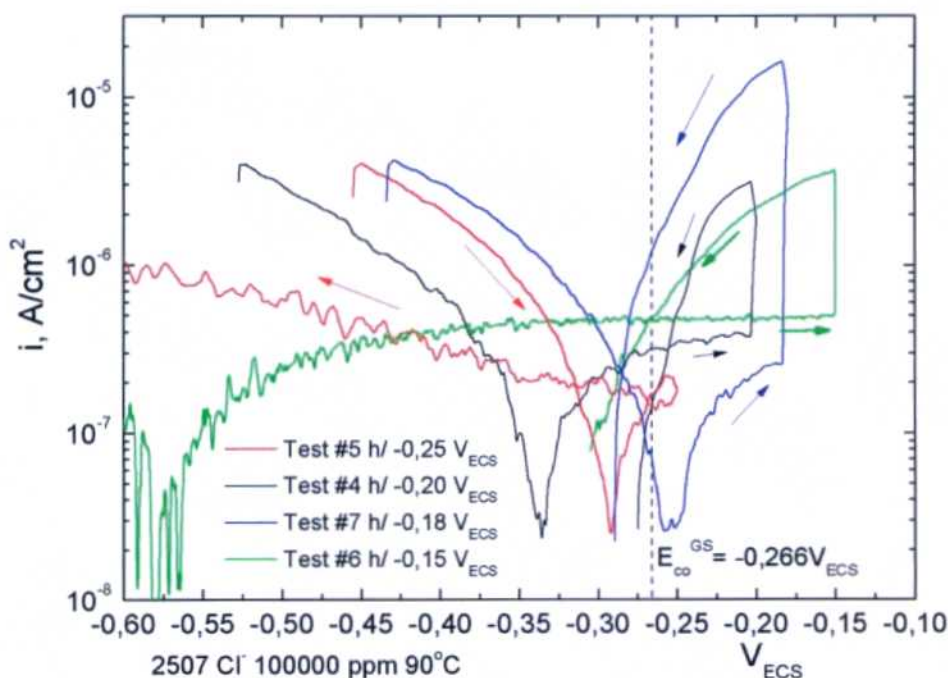
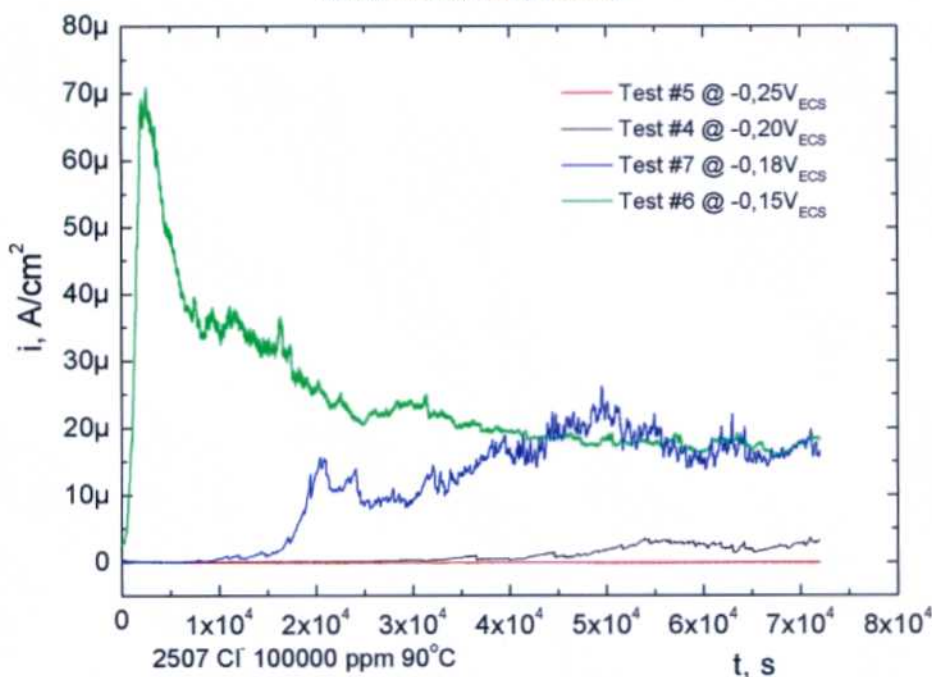


Figura 5.65 - Probetas 2507 PCA ensayadas por método PD-PS-PD en solución $[Cl^-]$ 10000 ppm y 90°C

En la Figura 5.66 se presentan los ensayos para el grado 2507 a 90 °C y $[Cl^-] = 100000$ ppm. Para esta condición se presentan 4 ensayos. Se observó un corrimiento importante en el valor del potencial de corrosión en el barrido anódico del ensayo #6. Esto pudo deberse a problemas en el desaireado inicial. Vale recordar que para esta aleación en esta condición, el valor de E_{co}^{GS} había resultado de $-0,266 \pm 0,007 V_{ECS}$ (Tabla 5.3).



(a) Barridos anódico y catódico



(b) Etapas Potenciostáticas 20hs

Figura 5.66 - Ensayos PD-PS-PD de grado dúplex 2507 a 90°C y [Cl⁻] 100000 ppm.

El ensayo #5 de $E_{PS} = -0,25 V_{ECS}$ según muestran las curvas de la Figura 5.66, no provocó la corrosión en rendijas de la aleación en las condiciones consideradas luego de 20 horas de polarización potenciostática (Figura 5.67). Los ensayos #4, #7 y #6, con valores de E_{PS} de $-0,20 V_{ECS}$, $-0,18 V_{ECS}$ y $-0,15 V_{ECS}$ respectivamente alcanzaron luego de 20 horas de polarización potenciostática valores de i_{PS}^{20h} que sí provocaron corrosión en rendijas. En el caso del ensayo #4, cuyo valor de E_{PS} sólo fue 50 mV superior al del ensayo #5, la corrosión en rendijas se inició recién a partir de los 35000 s (Figura 5.66b) y la corriente i_{PS}^{20h} estuvo por debajo de los $4 \mu A/cm^2$, lo que sólo provocó algo de corrosión en rendijas muy superficial de la probeta estudiada (Figura 5.67). En cambio para los ensayos #7 y #6 la corrosión en rendijas se inició varios miles de segundos antes y las respectivas corrientes i_{PS}^{20h} estuvieron en el orden de los $20 \mu A/cm^2$.

En la Figura 5.67 se muestran las imágenes de cada probeta luego de su respectivo ensayo.



Figura 5.67 - Probetas 2507 PCA ensayadas por método PD-PS-PD en solución $[Cl^-]$ 100000 ppm y 90°C

iv. Sumario Superdúplex 2507

En la Figura 5.68 se muestran las variaciones de los potenciales de cruces de barridos anódico y catódico por método PD-PS-PD (E_{co}^{PS}), para las diferentes condiciones en las que se ensayó al grado 2507. Para este gráfico se han tenido en cuenta a todos los ensayos cuyos barridos se cruzan acorde a los requisitos del método, hayan o no producido corrosión en rendijas de la probeta correspondiente (se diferencian los casos donde no hubo ataque en el mismo gráfico). Tal y como puede apreciarse el grado dúplex a 30 °C y 100000 ppm presentó un E_{co}^{PS} casi invariable en torno a $-0,29 V_{ECS}$, para todos los valores de E_{PS} (desde 0,00 hasta 0,80 V_{ECS}).

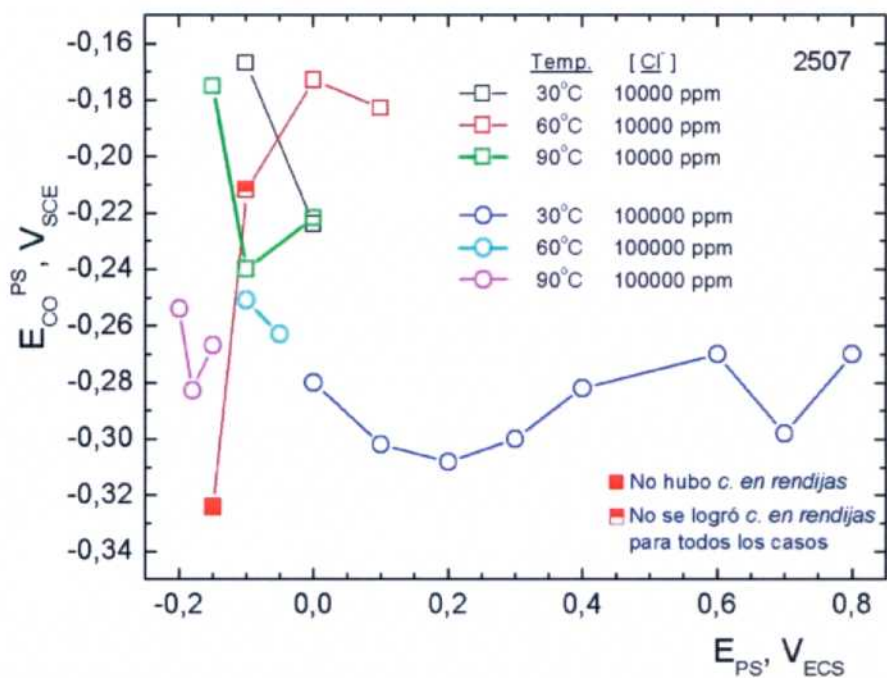


Figura 5.68 - Valores de E_{CO}^{PS} en función del E_{PS} utilizado, para todas las condiciones de ensayo del grado 2507.

El trazo rojo de la Figura 5.68 correspondiente a la condición de 60 °C y 10000 ppm, fue el que mostró mayor variabilidad del E_{CO}^{PS} . Para el resto de las condiciones se han efectuado una menor cantidad de ensayos por esta técnica durante el desarrollo experimental. Sin embargo, puede verse cierta variabilidad para las condiciones de 30 °C y 90 °C en la concentración más diluida, y una menor dispersión para 60 °C y 90 °C para la solución más concentrada.

Para cada condición, de los ensayos PD-PS-PD que sí provocaron la corrosión en rendijas, se determinó el respectivo valor E_{CO}^{PS} promedio, con su correspondiente desvío estándar. Los mismos son presentados en la Tabla 5.10.

[Cl ⁻] (ppm)	Temp. (°C)	E_{CO} (V_{ECS})	$\sigma_{E_{CO}}$ (V)	E_{PROT} (V_{ECS})
10000	30	-0,196	0,040	-0,150
	60	-0,189	0,020	-0,200
	90	-0,212	0,034	0,175
100000	30	-0,286	0,015	-0,100
	60	-0,257	0,008	-0,150
	90	-0,268	0,015	-0,250

Tabla 5.10 Potenciales de repasivación a la corrosión en rendijas para el dúplex 2507 para todas las condiciones ensayadas, por método PD-PS-PD y mediante criterios E_{CO} y E_{PROT}

Luego, los valores del máximo potencial del paso potencioestático al cual no se produjo corrosión en rendijas en cada condición (E_{PROT} , definido en 4.3.2) son también presentados en la Tabla 5.10.

En la Figura 5.69 se presentan los valores de E_{CO}^{PS} y E_{PROT} de la Tabla 5.10, en forma gráfica y en función de la temperatura. Los desvíos estándar de los valores medios de E_{CO}^{PS} se indican con barras de error verticales en cada punto.

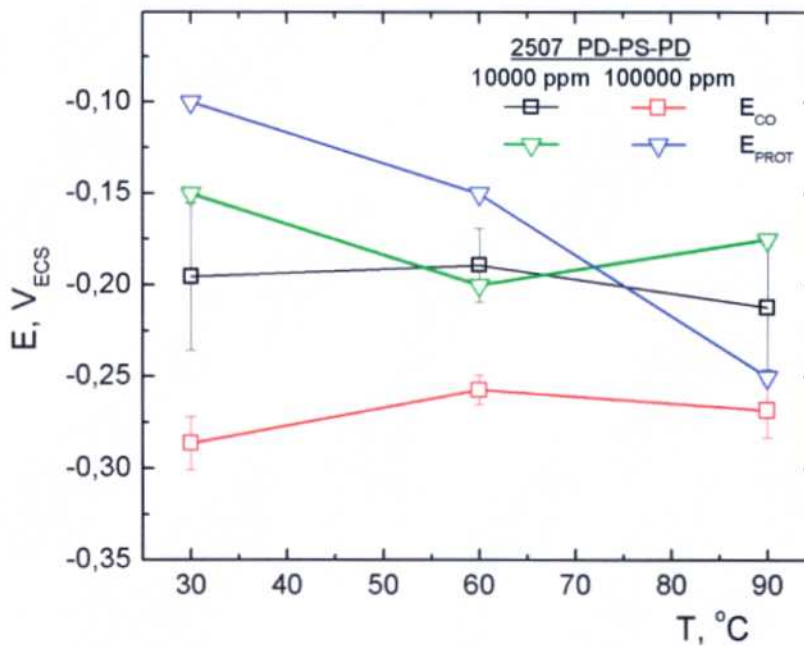


Figura 5.69 - Valores de E_{CO}^{PS} y E_{PROT} en función de la temperatura, para las dos concentraciones en las que se ensayó al grado 2507.

Al igual que sucediera con el potencial de cruce de esta aleación para el método PD-GS-PD, E_{CO}^{GS} (apartado 5.1.2 [parte iv](#), Figura 5.29), no parece existir una dependencia clara de los potenciales críticos E_{CO}^{PS} y E_{PROT} respecto de la temperatura y la concentración de cloruros.

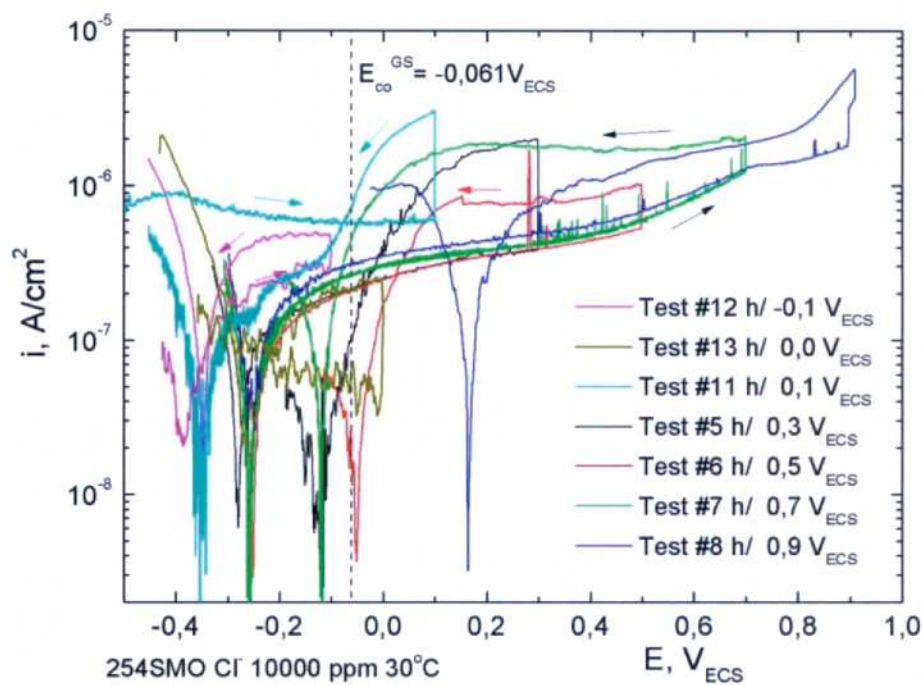
Para el dúplex 2507 los valores de E_{PROT} resultaron levemente superiores a E_{CO}^{PS} , por lo que se puede inferir que el criterio E_{CO} resultó más conservativo que el E_{PROT} .

En las condiciones de temperatura y concentración de cloruros en que la corrosión en rendijas fue difícil de lograr para el método PD-GS-PD, el método PD-PS-PD parece ser más apropiado en la determinación de E_{CO} . Sin embargo, para valores de E_{PS} superiores a 0,40 V_{ECS} según se viera en la Figura 5.1, podría tener lugar la disolución transpasiva de la aleación. Este fenómeno podría interferir con la corrosión en rendijas, razón por la cual ese rango de potenciales debería evitarse en el futuro para los ensayos PD-PS-PD.

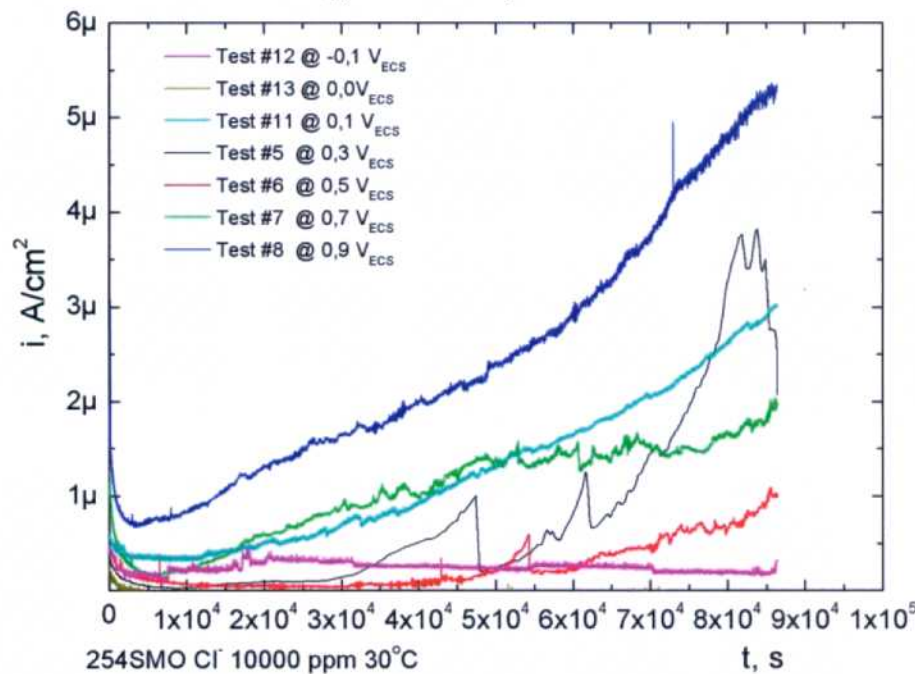
v. Superaustenítico 254SMO – 30 °C

En la Figura 5.70 se observan los ensayos PD-PS-PD del grado austenítico 254SMO realizados a 30 °C en la concentración de cloruros de 10000 ppm. Para la mayoría de éstos la única diferencia de configuración respecto de los ensayos descritos en 4.3.2 es

que la duración del paso potencioestático fue de 24 horas en lugar de las 20 horas adoptadas durante este trabajo. Para el grado 254SMO a 30 °C y concentración de cloruros de 10000 ppm, el valor de E_{co}^{GS} había resultado de $-0,061 \pm 0,017 V_{ECS}$ (Tabla 5.4). Para esta condición se presentan 7 ensayos.



(a) Barridos anódico y catódico



(b) Etapas Potenciostáticas 24hs y 20hs

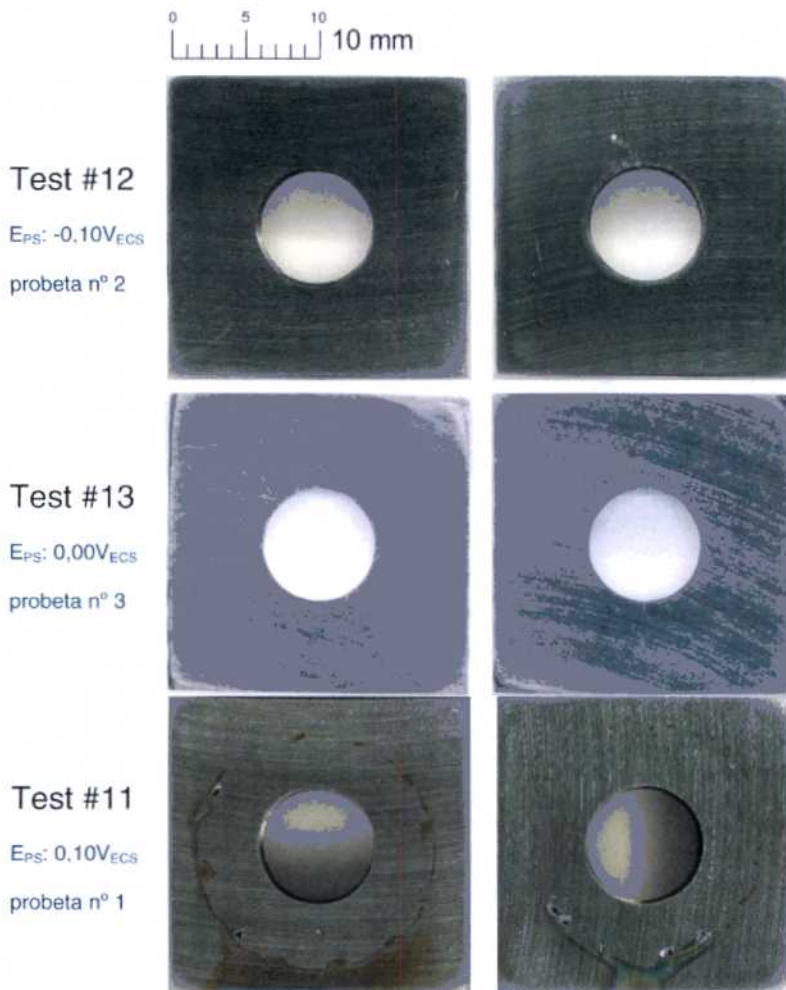
Figura 5.70 - Ensayos PD-PS-PD de grado austenítico 254SMO a 30°C y [Cl⁻] 10000ppm.

Para los dos ensayos de menor valor de E_{PS} (#12 y #13, de -0,1 V_{ECS} y 0,0 V_{ECS} respectivamente), no se registró la corrosión en rendijas de la aleación (Figura 5.71). Incluso el ensayo #13, de mayor E_{PS} que el #12, inició su barrido de vuelta en valores catódicos de densidad de corriente (Figura 5.70a). Esto no puede atribuirse a las 4 horas de diferencia entre sendas polarizaciones potencioestáticas (más prolongado el

ensayo #12) ya que, como se ve en la Figura 5.70b, la densidad de corriente del ensayo #13 nunca alcanzó valores apreciables en las escalas elegidas para el gráfico, mientras que sí lo hizo la corriente del ensayo #12. El resto de los ensayos alcanzaron luego de 24 horas de polarización potencioestática valores de densidad de corriente i_{PS}^{24h} relativamente bajos (todos por debajo de $6 \mu A/cm^2$) que sí provocaron la corrosión en rendijas de los especímenes analizados (Figura 5.71).

Recordando que para esta condición el acero 254SMO había presentado un pico de corriente a $0,2 V_{ECS}$ en el barrido catódico de los ensayos PD-GS-PD (Figura 5.30), este pico también puede ser apreciado en Figura 5.70a donde casi todos los ensayos que produjeron corrosión en rendijas (excepto el #8, el de mayor potencial), dejan ver la presencia de un pico cercano a los $0,2 V_{ECS}$. Incluso el ensayo #11, cuyo E_{PS} es menor al potencial de ubicación del pico, sugiere que existiría un máximo si se alcanzasen potenciales mayores.

En la Figura 5.71 se muestran las imágenes de cada probeta luego de su respectivo ensayo.



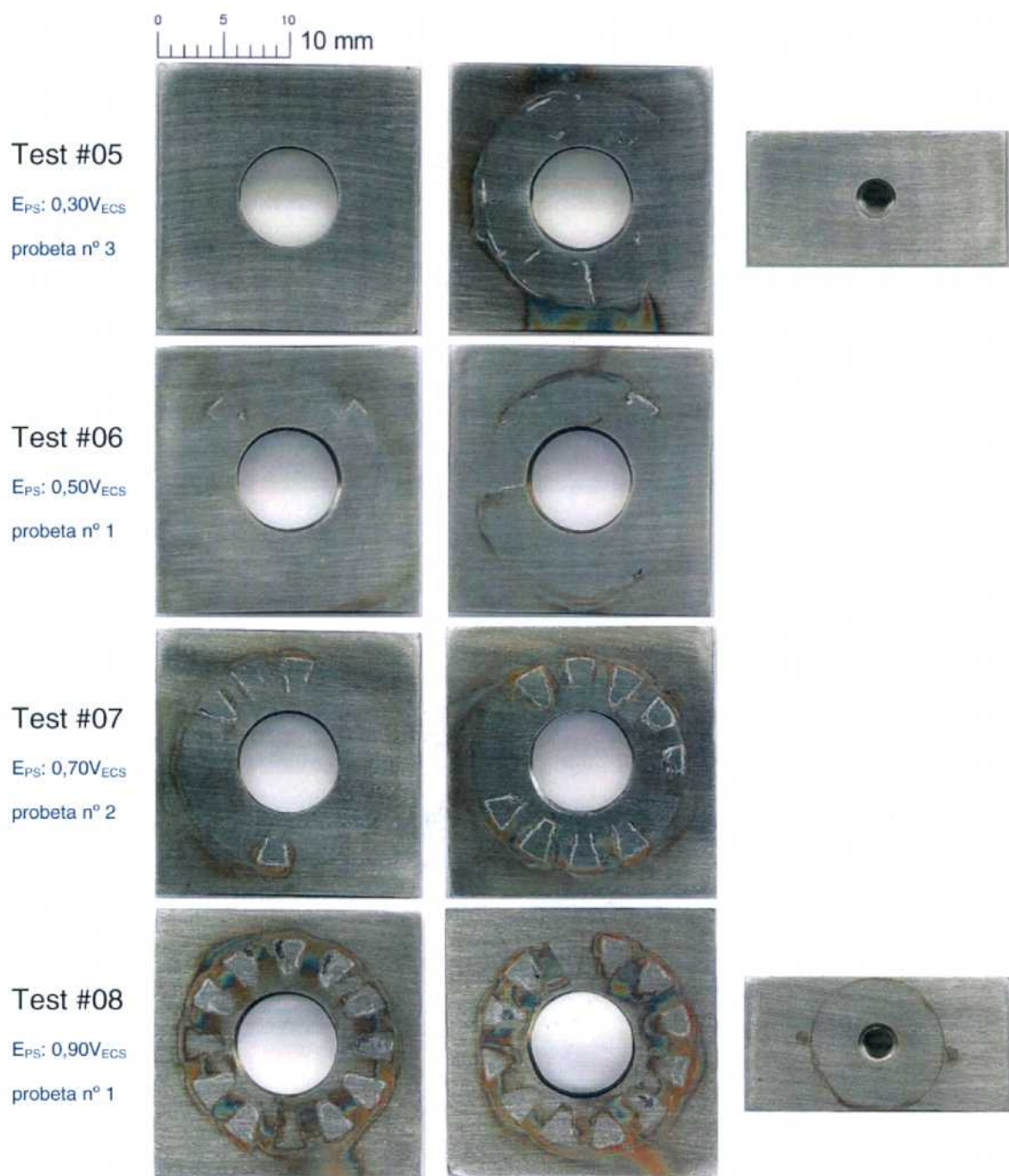
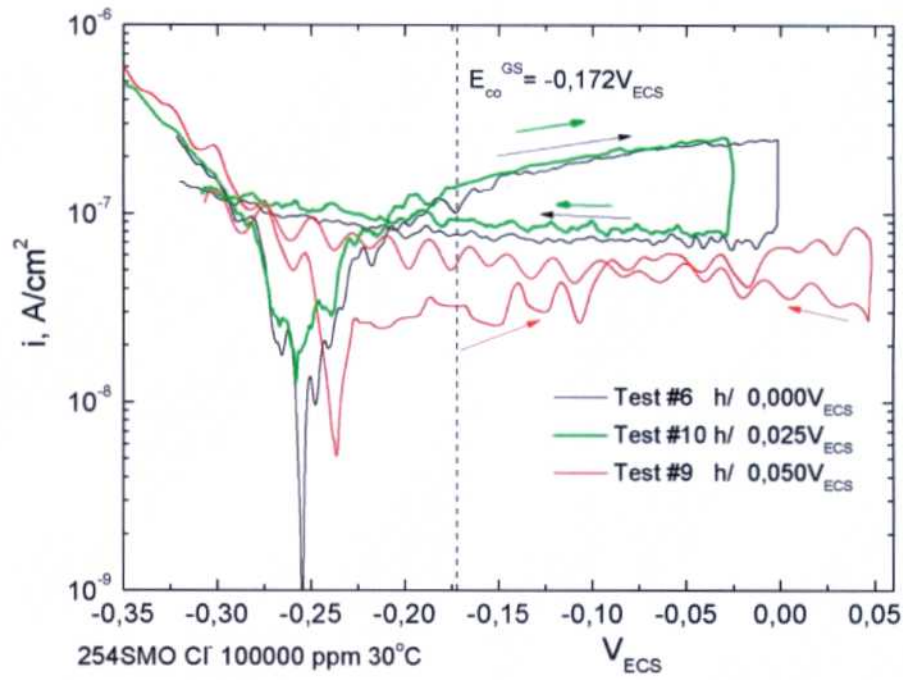


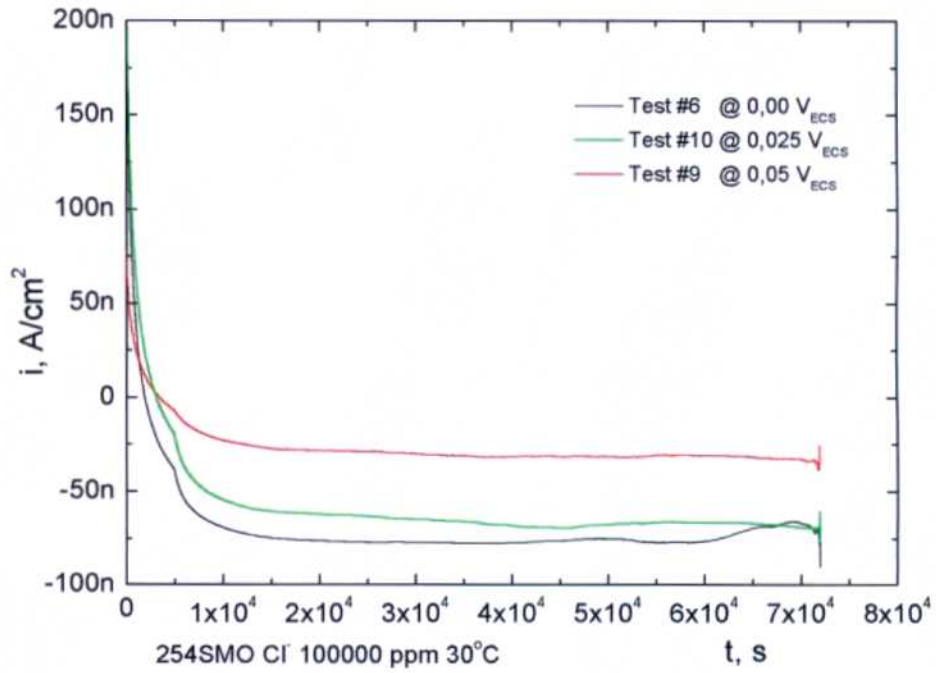
Figura 5.71 - Probetas 254SMO PCA ensayadas por método PD-PS-PD en solución $[Cl^-]$ 10000 ppm y 30°C

En las figuras siguientes se presentan los ensayos PD-PS-PD del grado austenítico 254SMO realizados a 30 °C en la concentración de cloruros de 100000 ppm. Por motivos de legibilidad es que éstos se presentan separados en dos tandas de gráficos. En la Figura 5.72 se muestran los 3 ensayos que debido al bajo valor de E_{PS} no produjeron corrosión en rendijas; mientras que la Figura 5.73 se presenta los 6 ensayos en donde sí se observó el ataque.

Los ensayos de esta condición resultaron con bastante ruido en los tramos de baja densidad de corriente, siendo necesario el suavizado de las curvas.

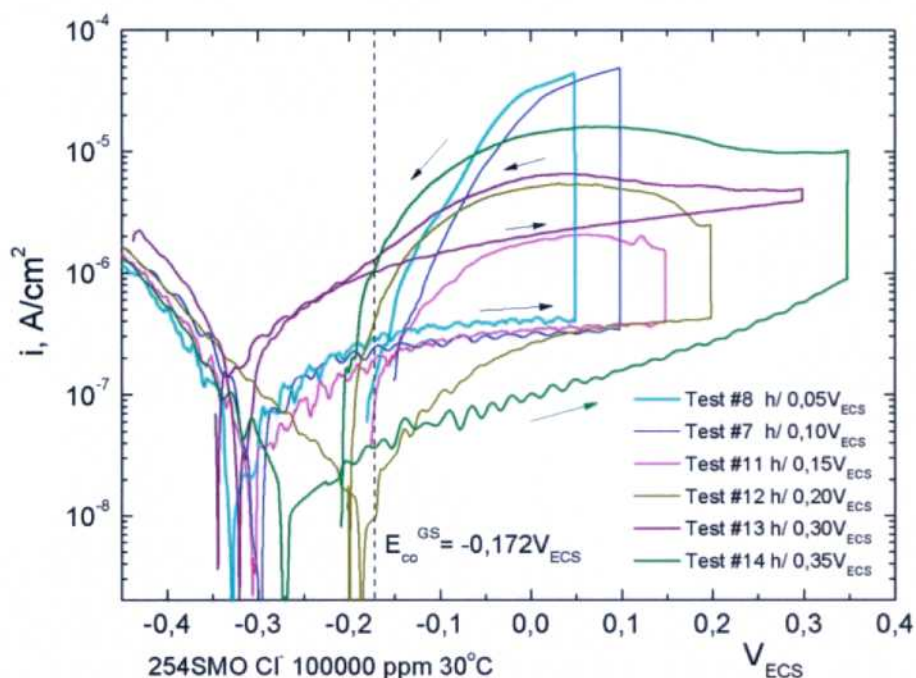


(a) Barridos anódico y catódico

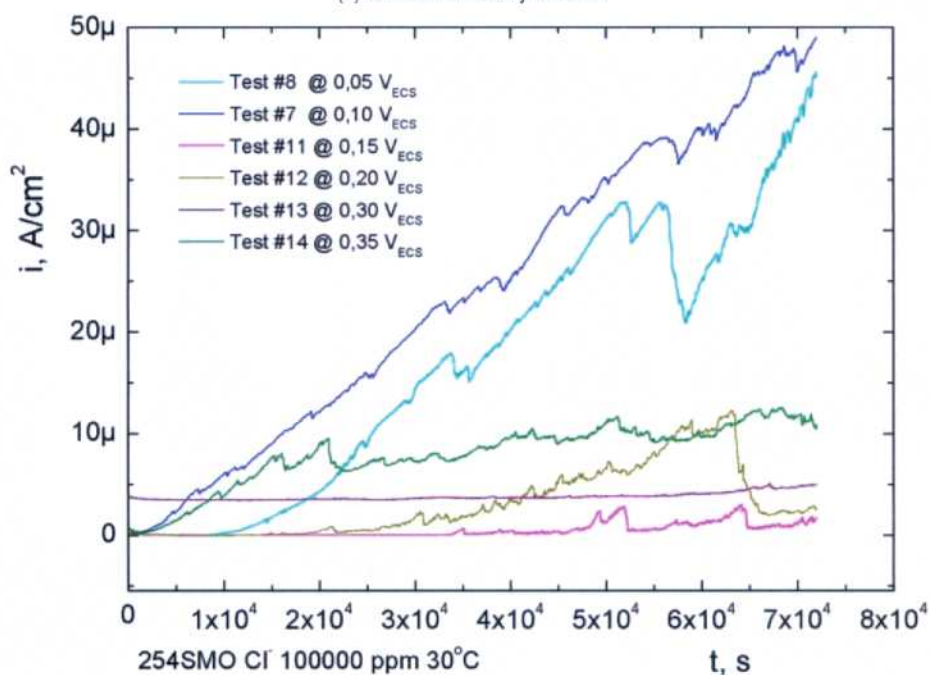


(b) Etapas Potenciostáticas 20hs

Figura 5.72 - Ensayos PD-PS-PD que no provocaron corrosión de grado austenítico 254SMO a 30°C y [Cl⁻] 100000 ppm.



(a) Barridos anódico y catódico



(b) Etapas Potenciostáticas 20hs

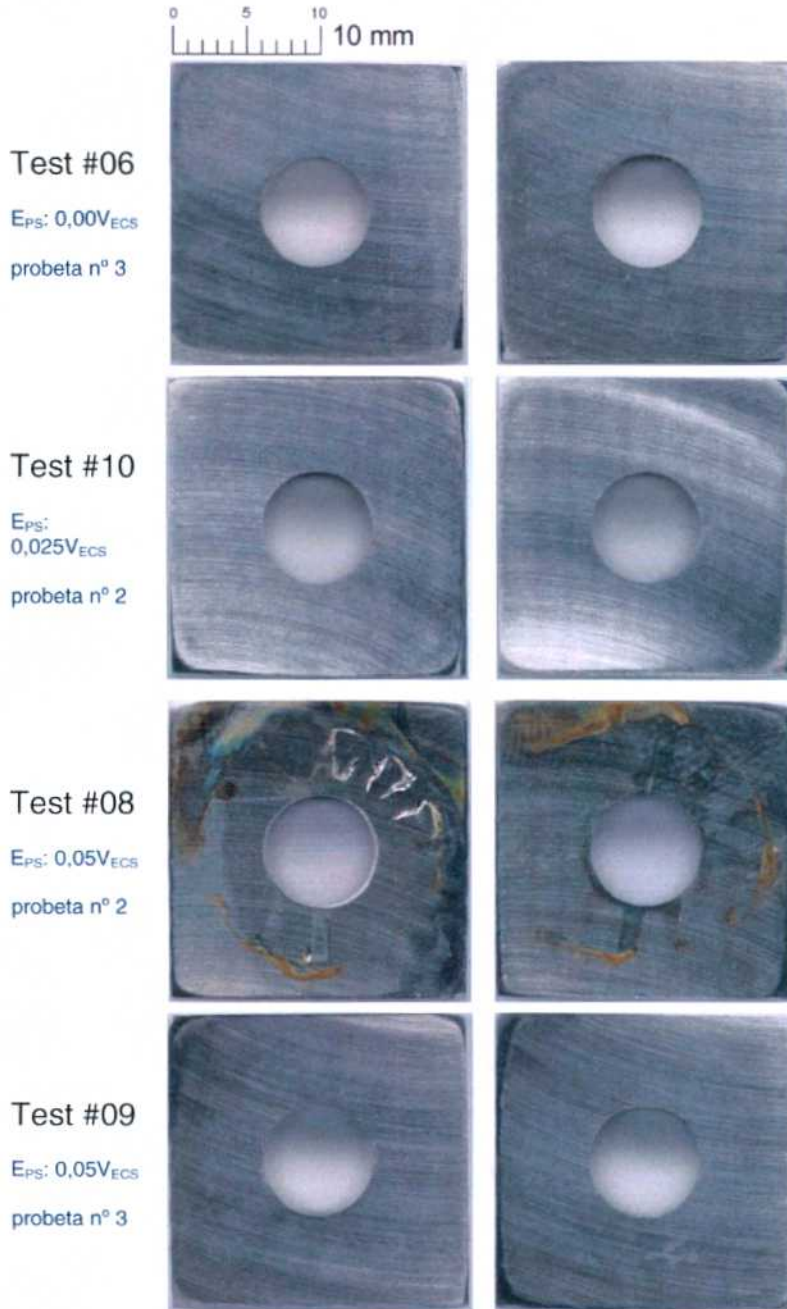
Figura 5.73 - Ensayos PD-PS-PD que sí provocaron corrosión de grado austenítico 254SMO a 30°C y $[Cl^-]$ 100000 ppm.

Para el grado 254SMO a 30 °C y concentración de cloruros de 100000 ppm, el valor de E_{co}^{GS} había resultado de $-0,172 \pm 0,008 V_{ECS}$ (Tabla 5.4).

Para el valor de E_{PS} de 0,05 V_{ECS} fueron realizados dos ensayos sobre dos especímenes distintos: #8 (PCA nº2) y #9 (PCA nº3). En el primer caso se observó la corrosión en rendijas (trazo celeste de la Figura 5.73), pero en el segundo caso no (trazo rojo de la Figura 5.72). Luego para el espécimen nº2 que sí presentó corrosión en rendijas a E_{PS} de 0,05 V_{ECS} , se realizó el ensayo #10 a $E_{PS} = 0,025 V_{ECS}$ en el cual la corrosión en rendijas no se produjo (trazo verde de la Figura 5.72). Las mencionadas probetas luego de cada ensayo pueden observarse en la Figura 5.74.

En la Figura 5.73 puede verse que los correspondientes ensayos, al igual que sucediera durante los PD-GS-PD (Figura 5.31) de la misma condición, presentaron en sus barridos catódicos un pico de densidad de corriente un poco por encima de 0,0 V_{ECS}. Los ensayos PD-PS-PD que alcanzaron mayores i_{PS}^{20h} fueron el #7 y #8, siendo ambos los de valores de E_{PS} más cercanos al potencial donde se había producido el pico de densidad de corriente. La probeta que resultó más atacada fue la correspondiente al ensayo #7 (E_{PS} = 0,10 V_{ECS}) según puede verse en la imagen correspondiente de la Figura 5.74.

En la Figura 5.74 se muestran las imágenes de cada probeta luego de su respectivo ensayo.



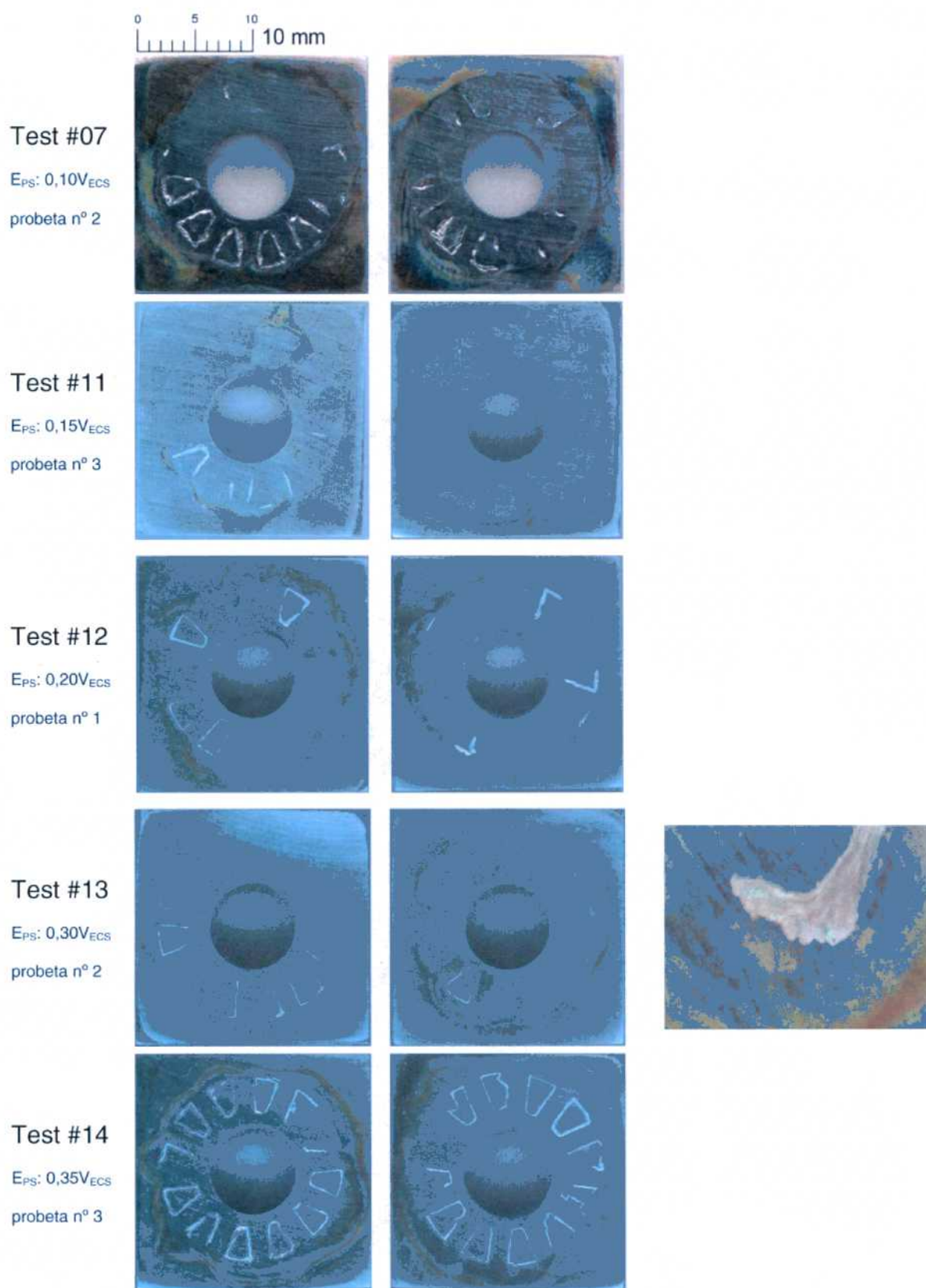
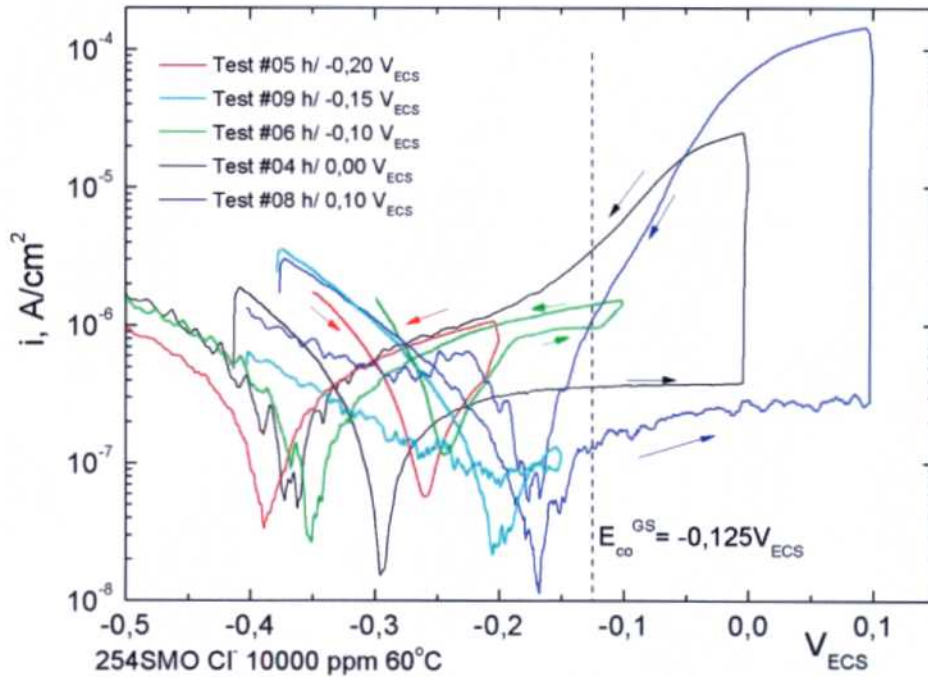


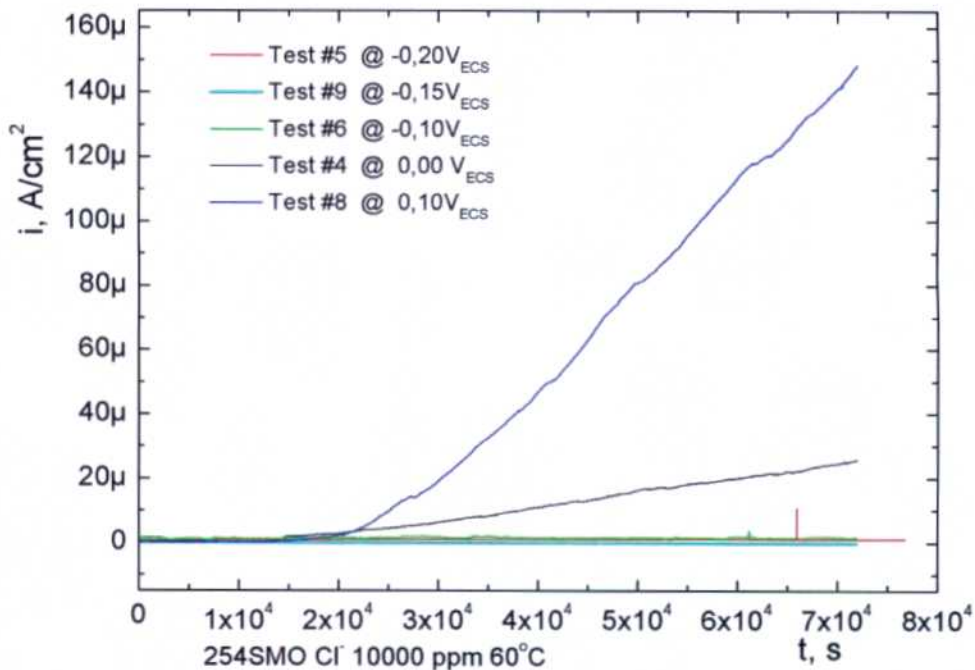
Figura 5.74 - Probetas 254SMO PCA ensayadas por método PD-PS-PD en solución [Cl] 100000 ppm y 30°C

vi. Superaustenítico 254SMO – 60 °C

En la Figura 5.75 se observan los ensayos PD-PS-PD del grado austenítico 254SMO realizados a 60 °C en la concentración de cloruros de 10000 ppm. Vale recordar que para este grado en similares condiciones, los ensayos PD-GS-PD habían brindado un valor de E_{co}^{GS} de $-0,125 \pm 0,080 V_{ECS}$ (Tabla 5.6). Para esta condición se presentan 5 ensayos. Se observaron ciertas discrepancias en sus valores de potencial de corrosión en el barrido anódico. Esto pudo deberse a problemas en el desaireado inicial.



(a) Barridos anódico y catódico



(b) Etapas Potenciostáticas 20hs

Figura 5.75 - Ensayos PD-PS-PD de grado austenítico 254SMO a 60°C y [Cl⁻] 10000ppm.

Para los dos ensayos de menor valor de E_{PS} (#5 y #9, de $-0,20 V_{ECS}$ y $-0,15 V_{ECS}$ respectivamente), no se produjo la corrosión en rendijas de la aleación luego de 20 horas de polarización. Luego el ensayo #6 de $E_{PS} = -0,10 V_{ECS}$ presentó una corrosión localizada escasa y superficial por debajo del formador de rendijas. Finalmente, los ensayos #4 y #8 ($0,0 V_{ECS}$ y $0,1 V_{ECS}$ respectivamente), mostraron una corrosión en rendijas más marcada y profunda (Figura 5.76).

En la Figura 5.76 se muestran las imágenes de cada probeta luego de su respectivo ensayo.

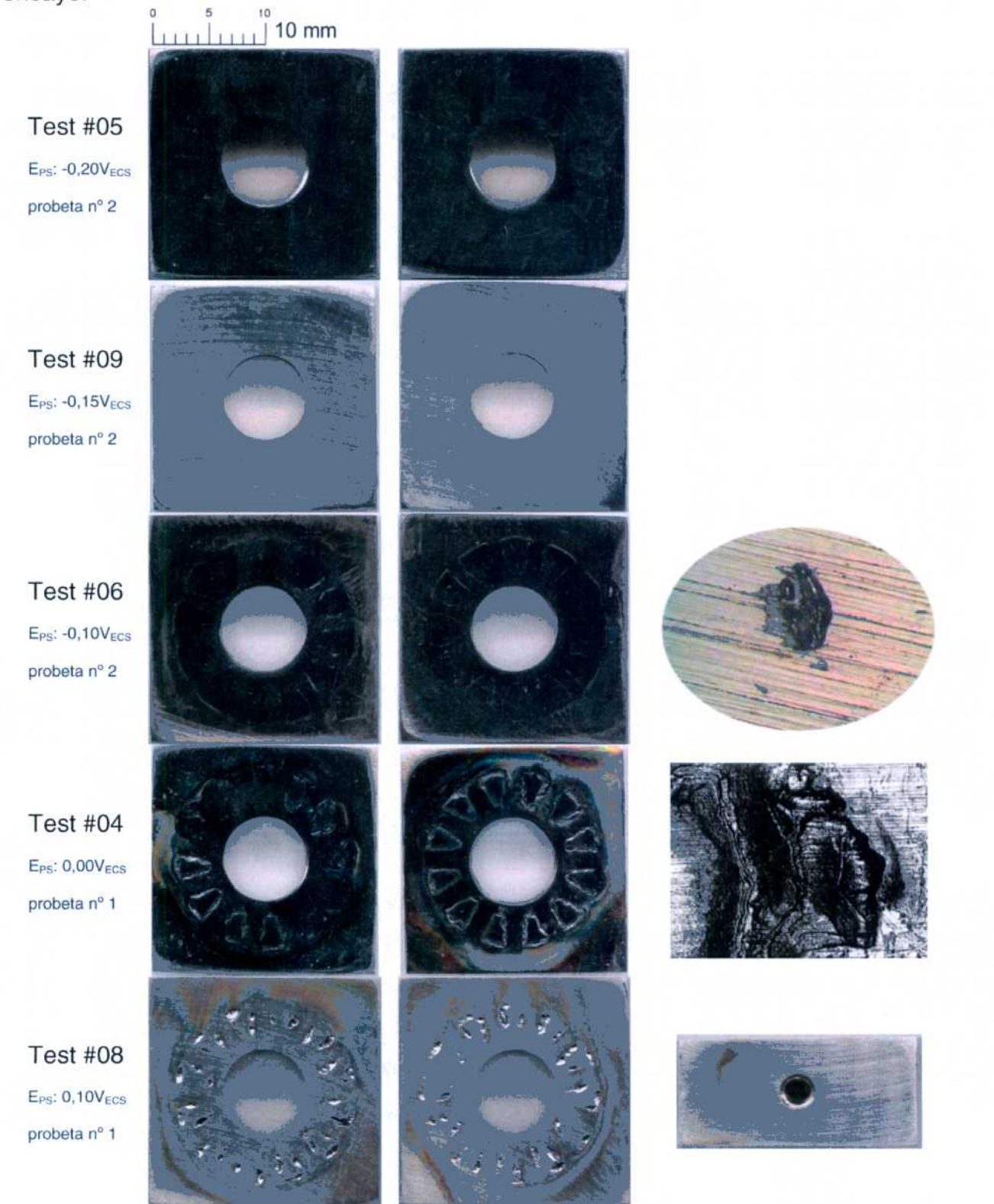
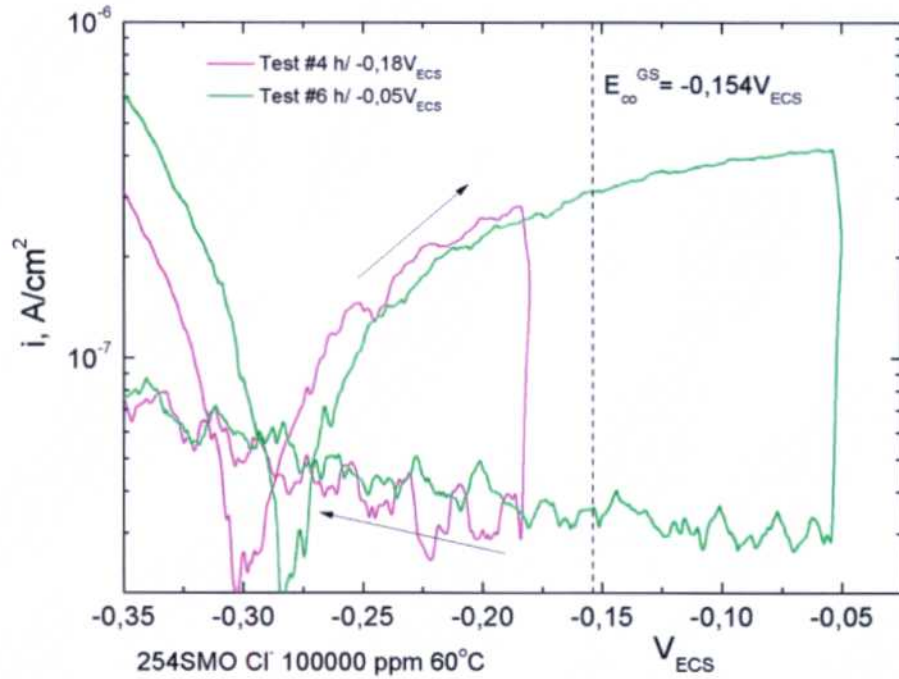
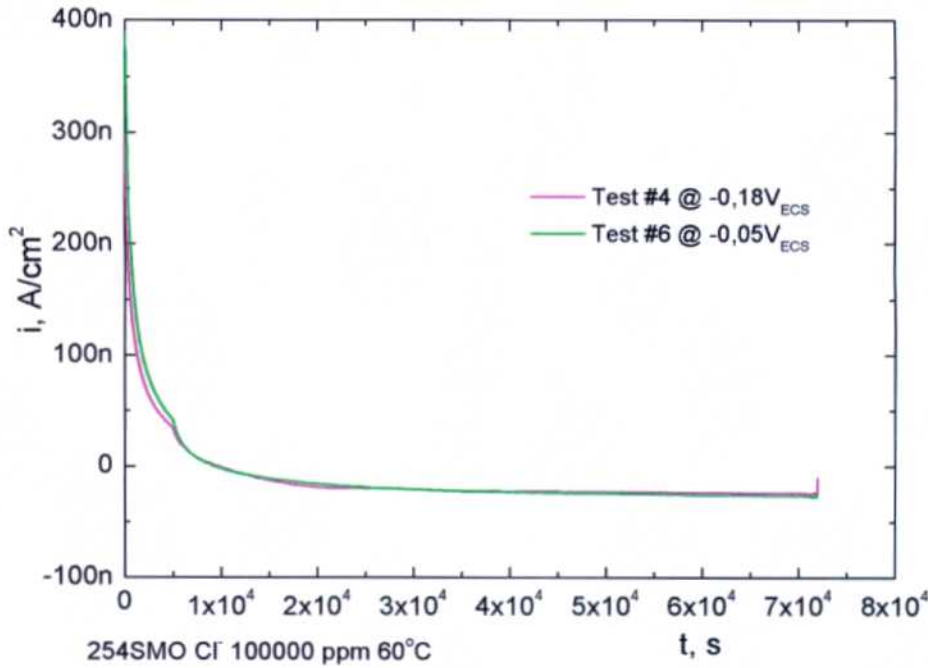


Figura 5.76 - Probetas 254SMO PCA ensayadas por método PD-PS-PD en solución $[Cl^-]$ 10000 ppm y 60°C

En las figuras siguientes se presentan los ensayos PD-PS-PD del grado austenítico 254SMO realizados a 60 °C en la concentración de cloruros de 100000 ppm. Por motivos de legibilidad es que éstos se presentan separados en dos tandas de gráficos. En la Figura 5.77 se muestran los 2 ensayos que no produjeron corrosión en rendijas; mientras que la Figura 5.78 se presenta los 4 ensayos en donde sí se observó corrosión en rendijas. Vale recordar que para este grado en similares condiciones, los ensayos PD-GS-PD habían brindado un valor de E_{co}^{GS} de $-0,154 \pm 0,019 V_{ECS}$ (Tabla 5.6).

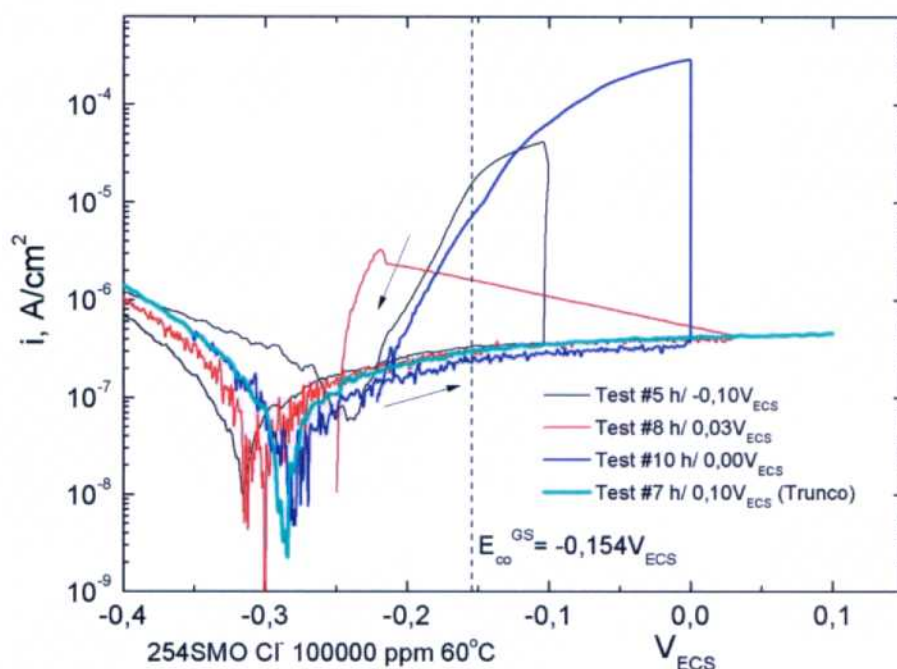


(a) Barridos anódico y catódico

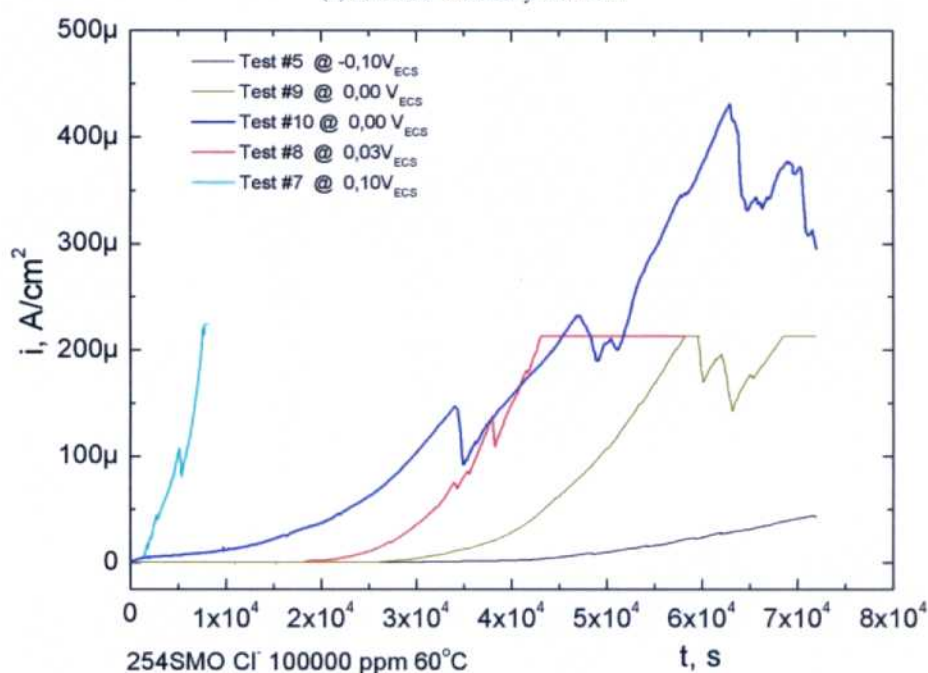


(b) Etapas Potencioestáticas 20hs

Figura 5.77 - Ensayos PD-PS-PD que no provocaron corrosión de grado austenítico 254SMO a 60°C y $[Cl^-]$ 100000 ppm.



(a) Barridos anódico y catódico



(b) Etapas Potenciostáticas 20hs

Figura 5.78 - Ensayos PD-PS-PD que sí provocaron corrosión de grado austenítico 254SMO a 60°C y $[Cl^-]$ 100000 ppm.

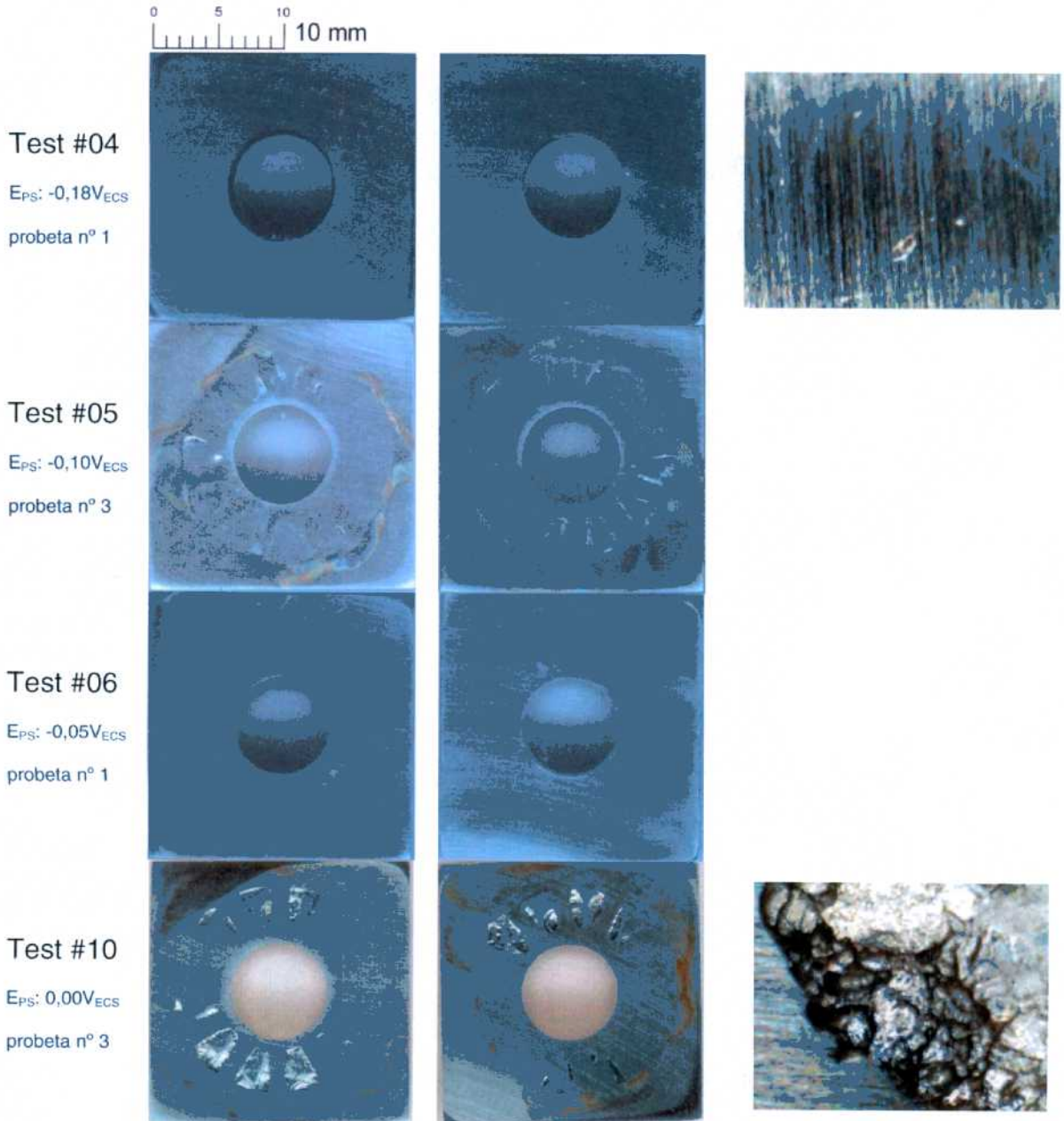
Los ensayos #4 y #6, de valores de E_{PS} $-0,18 V_{ECS}$ y $-0,05 V_{ECS}$ respectivamente, no produjeron la corrosión en rendijas de la aleación luego de 20 horas de polarización. Sin embargo, el ensayo #5 de menor E_{PS} ($-0,10 V_{ECS}$) que el #6, sí produjo algo de corrosión en rendijas. El ensayo # 5 fue realizado sobre el espécimen PCA n° 3 y el #6 sobre el n° 1.

Los ensayos #8 (probeta n° 1) y #9 (probeta n°2), de valores de E_{PS} $0,03 V_{ECS}$ y $0,00 V_{ECS}$ respectivamente, alcanzaron valores instantáneos de corriente anódica por encima del rango elegido en las respectivas configuraciones ($200 \mu A$) y fueron truncados. En el caso del ensayo #8 (trazo rojo) se procedió a realizar un barrido

catódico a efectos de ver el comportamiento del mismo y obtener un valor de potencial de cruce de curvas. El ensayo #7 de $E_{PS} = 0,10 V_{ECS}$ había alcanzado el límite de corriente antes de las 2 horas y media de polarización potencioestática y también había sido interrumpido; de este ensayo no se realizó la etapa potenciodinámica catódica.

Para el ensayo #10 de $E_{PS} = 0,00 V_{ECS}$ se eligió un límite de corriente más alto que el de los anteriores a fin de poder completar todo el ensayo PD-PS-PD. De esta forma se logró un valor de potencial de cruce similar al del ensayo #5, pero produciendo un ataque muy profundo en la probeta (Figura 5.79).

En la Figura 5.79 se muestran las imágenes de cada probeta luego de su respectivo ensayo.



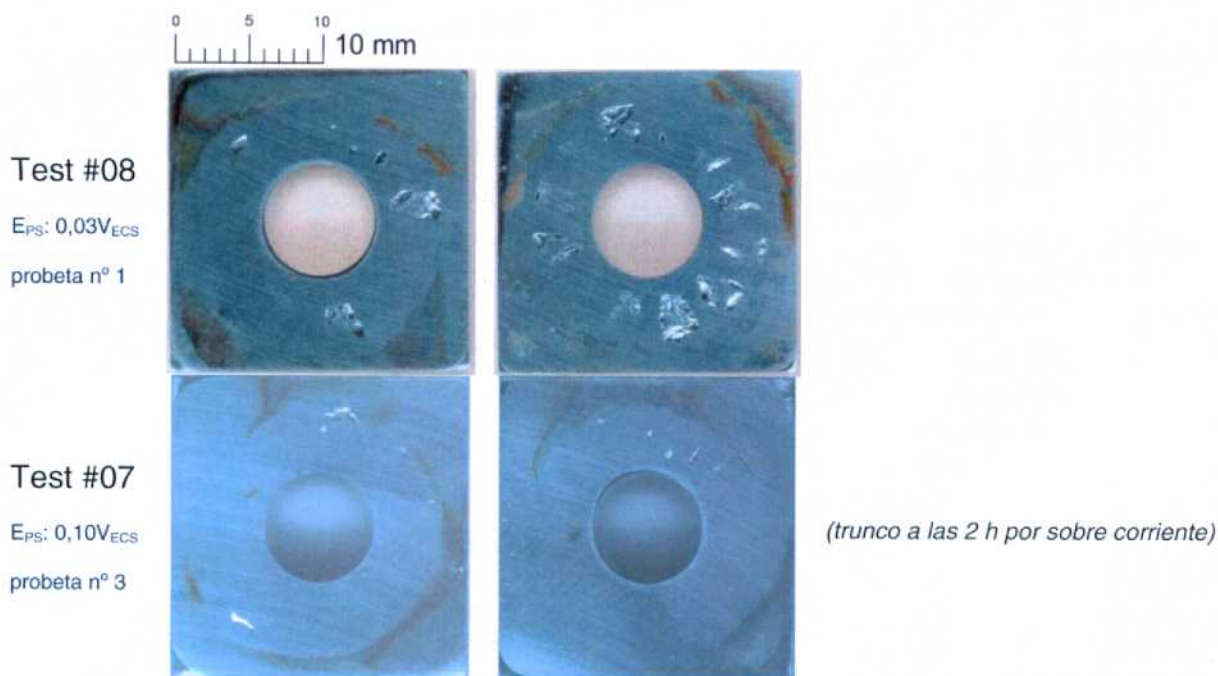
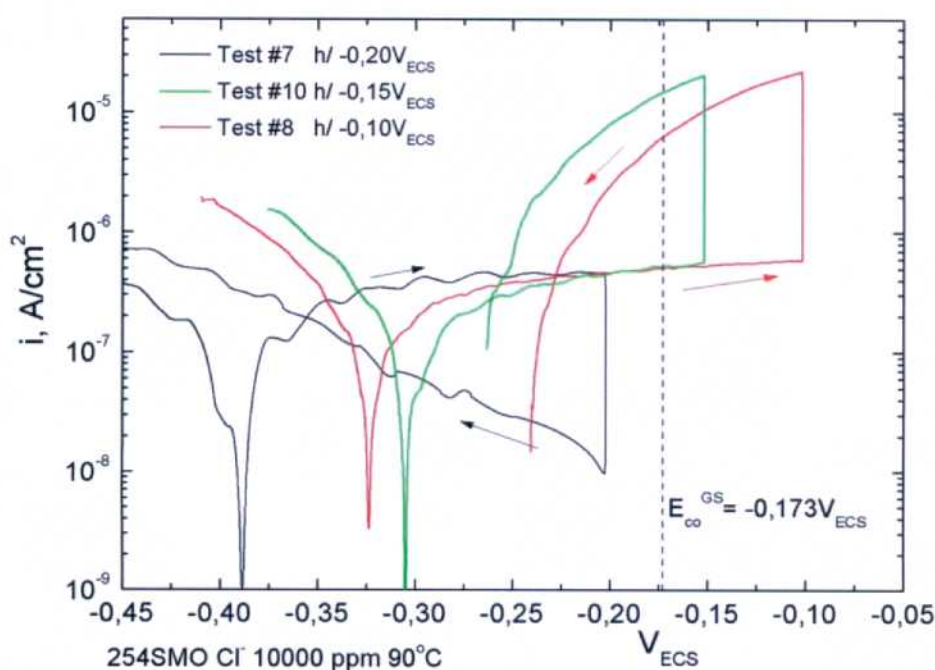


Figura 5.79 - Probetas 254SMO PCA ensayadas por método PD-PS-PD en solución $[Cl^-]$ 100000 ppm y 60°C

vii. Superaustenítico 254SMO – 90 °C

En la Figura 5.80 se observan los ensayos PD-PS-PD del grado austenítico 254SMO realizados a 90 °C en la concentración de cloruros de 10000 ppm. Vale recordar que para este grado en similares condiciones, los ensayos PD-GS-PD habían brindado un valor de E_{co}^{GS} de $-0,173 \pm 0,031 V_{ECS}$ (Tabla 5.6). Para esta condición se presentan 3 ensayos. Se observaron ciertas discrepancias en los valores de potencial de corrosión en el barrido anódico. Esto pudo deberse a problemas en el desaireado inicial.



(a) Barridos anódico y catódico

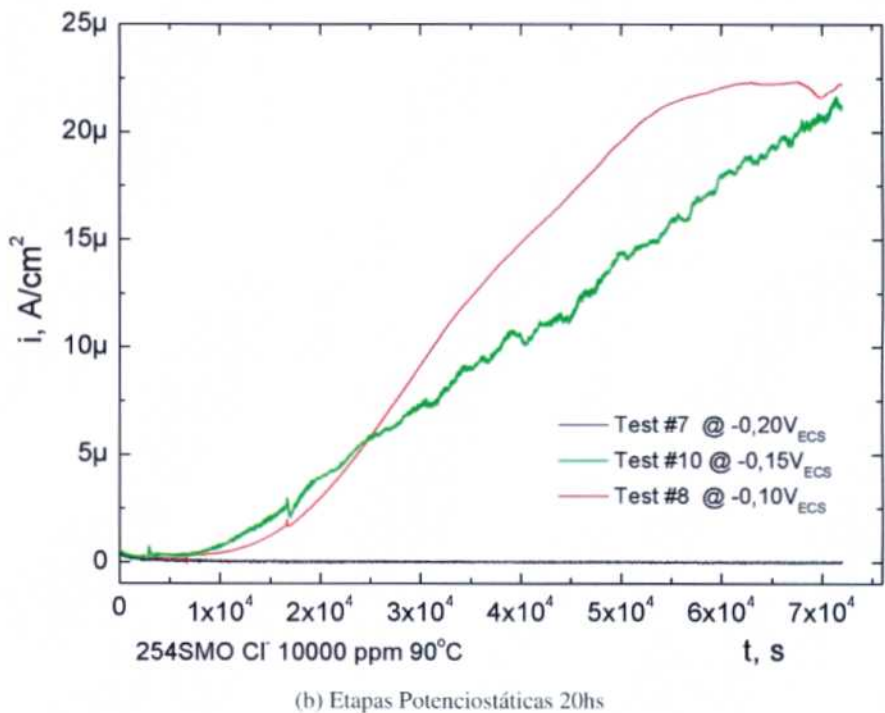
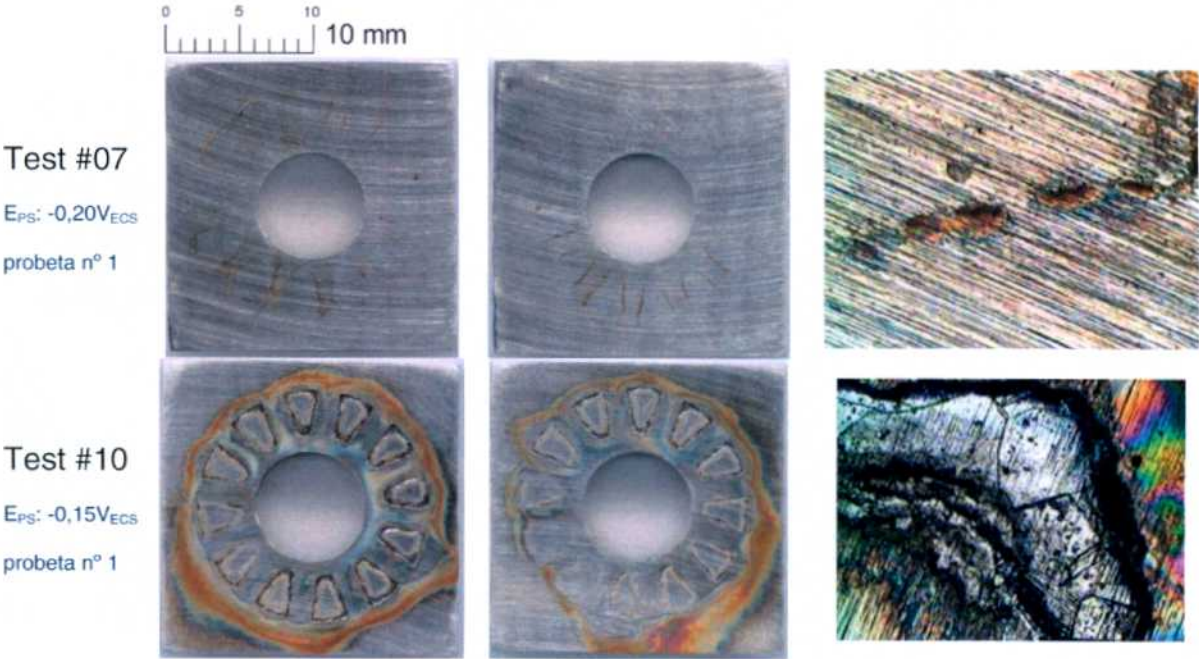


Figura 5.80 - Ensayos PD-PS-PD de grado austenítico 254SMO a 90°C y $[\text{Cl}^-]$ 10000ppm.

El ensayo de menor valor de E_{PS} (#7 de $-0,20 \text{V}_{\text{ECS}}$), no produjo la corrosión en rendijas de la aleación luego de 20 horas de polarización potenciostática. Tal y como puede verse en la Figura 5.80a, el barrido catódico se inició con valores catódicos de densidad de corriente (trazo negro). Luego los ensayos #8 y #9, ambos de E_{PS} mayor que el #7, alcanzaron durante los pasos potenciostáticos respectivos, valores de corriente anódica debido al ataque localizado de las probetas (Figura 5.81).

En la Figura 5.81 se muestran las imágenes de cada probeta luego de su respectivo ensayo.



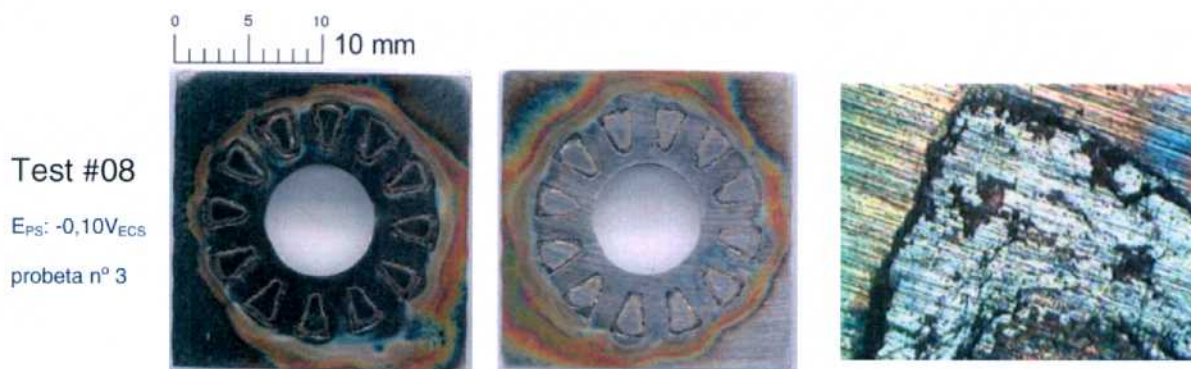
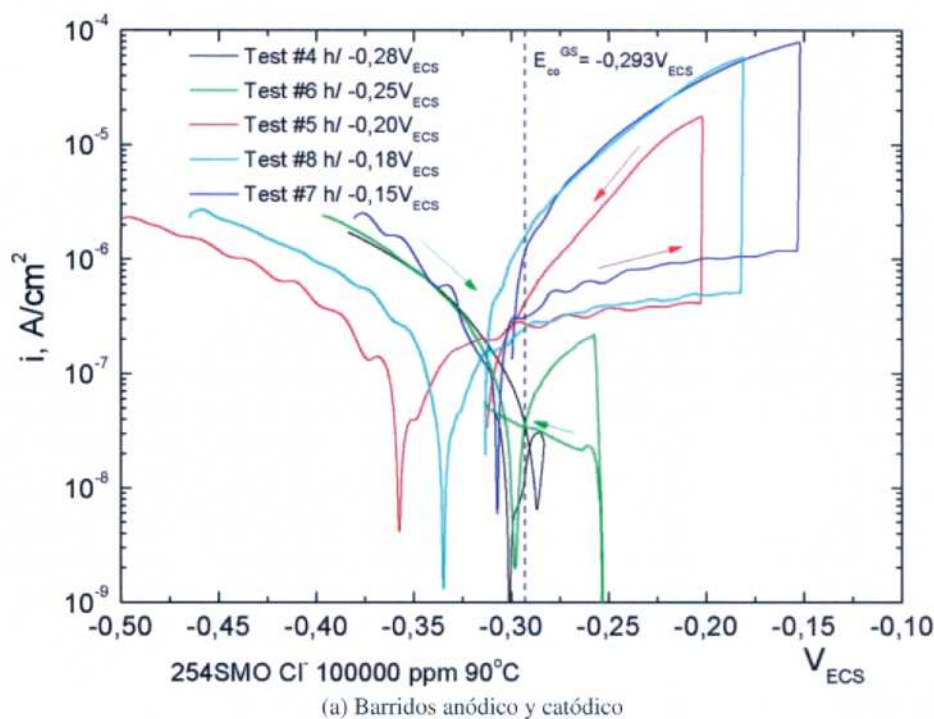
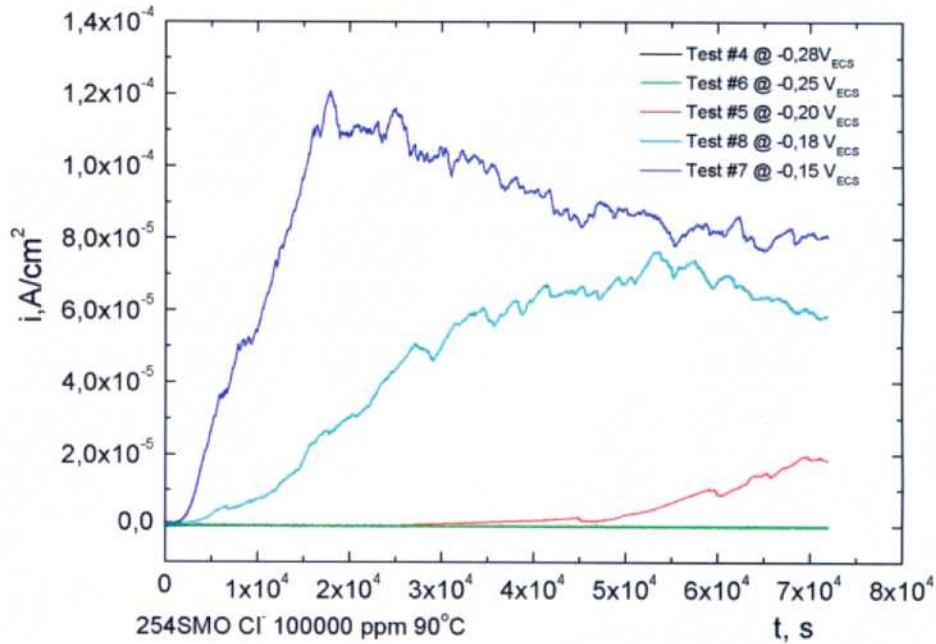


Figura 5.81 - Probetas 254SMO PCA ensayadas por método PD-PS-PD en solución $[Cl^-]$ 10000 ppm y $90^\circ C$

En la Figura 5.1 se observan los ensayos PD-PS-PD del grado austenítico 254SMO realizados a $90^\circ C$ en la concentración de cloruros de 100000 ppm. Vale recordar que para este grado en similares condiciones, los ensayos PD-GS-PD habían brindado un valor de E_{co}^{GS} de $-0,293 \pm 0,001 V_{ECS}$ (Tabla 5.6). Para esta condición se presentan 5 ensayos.



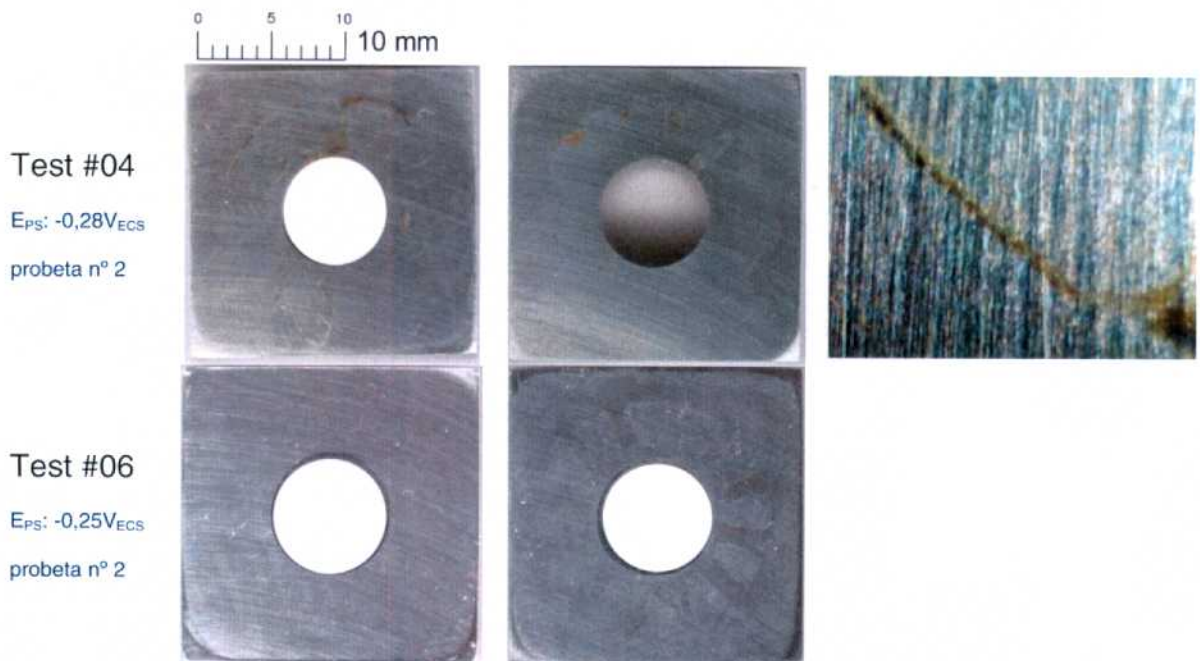


(b) Etapas Potenciostáticas 20hs

Figura 5.82 - Ensayos PD-PS-PD de grado austenítico 254SMO a 90°C y [Cl⁻] 100000 ppm.

Los dos ensayos de menores valores de E_{PS} , #4 y #6 de $-0,28 V_{ECS}$ y $-0,25 V_{ECS}$ respectivamente, no produjeron la corrosión en rendijas de la aleación luego de 20 horas de polarización. Luego los ensayos con mayores valores de E_{PS} (#5, #7 y #8), alcanzaron la corrosión localizada según lo esperable (mayor corriente anódica a mayor E_{PS}).

En la Figura 5.83 se muestran las imágenes de cada probeta luego de su respectivo ensayo.



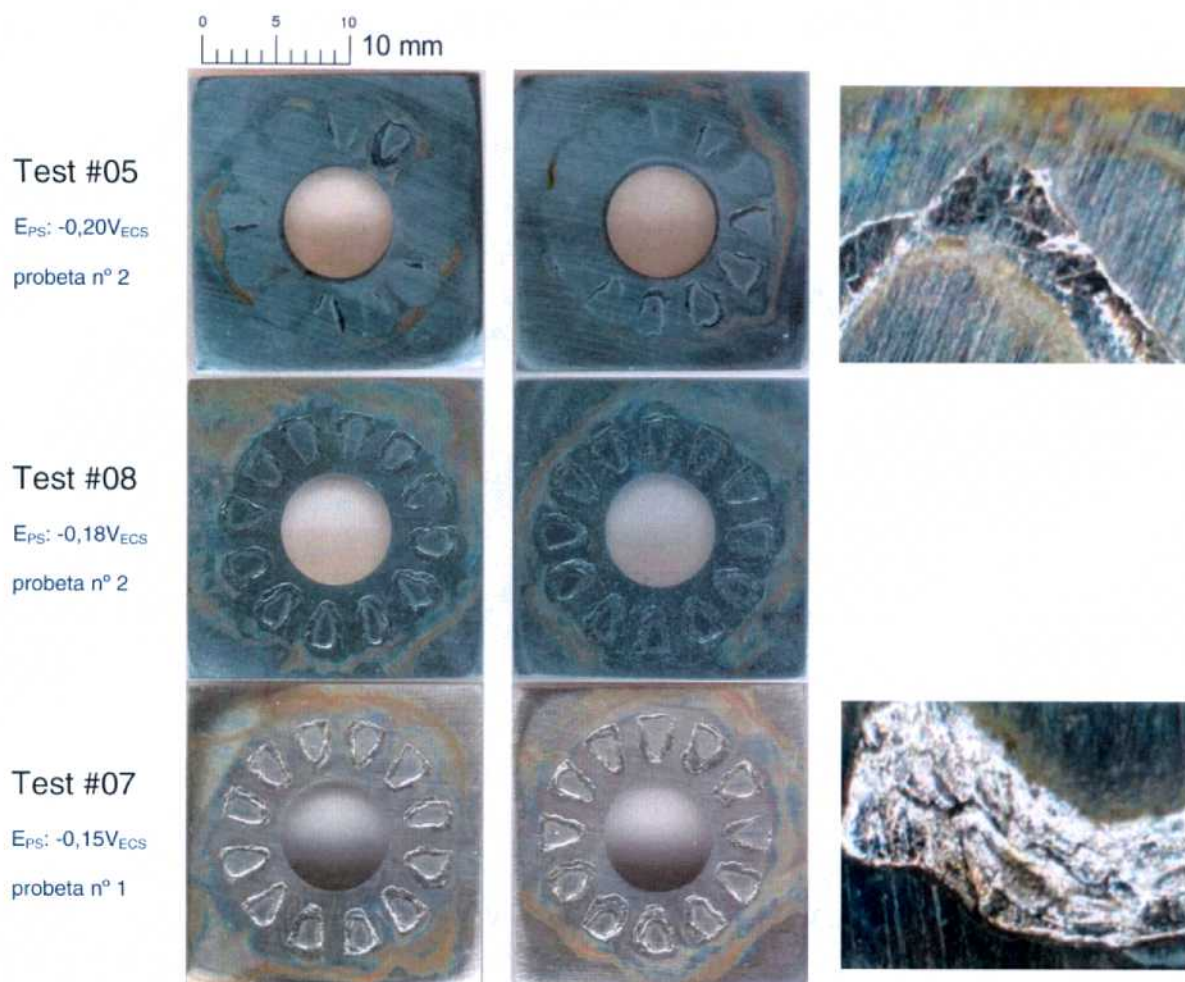


Figura 5.83 - Probetas 254SMO PCA ensayadas por método PD-PS-PD en solución $[Cl^-]$ 100000 ppm y 90°C

viii. Sumario Superaustenítico 254SMO

En la Figura 5.84 se muestran las variaciones de los potenciales de cruces de barridos anódico y catódico por el método PD-PS-PD (E_{co}^{PS}), para las diferentes condiciones en las que se ensayó al grado 254SMO. Para este gráfico se han tenido en cuenta a todos los ensayos cuyos barridos se cruzan acorde a los requisitos del método, hayan o no producido corrosión en rendijas de la probeta correspondiente. Se diferencian los casos donde no hubo ataque en el mismo gráfico.

Tal y como puede apreciarse para el acero 254SMO ensayado a 30 °C y 10000 ppm el E_{co}^{PS} presentó una variación de 0,3 V en función de E_{PS} . Sin embargo fue a 60 °C y 10000 ppm donde se observó la mayor variabilidad, alcanzando incluso valores muy altos de potencial de repasivación para los mayores E_{PS} . Por ejemplo para $E_{PS} = 0,90 V_{ECS}$, el valor de E_{co}^{PS} resultó superior a 0,20 V_{ECS} , lo que resultó una mala estimación del potencial de repasivación, dado que a valores inferiores a 0,20 V_{ECS} se registró corrosión en rendijas de la aleación en dicha condición.

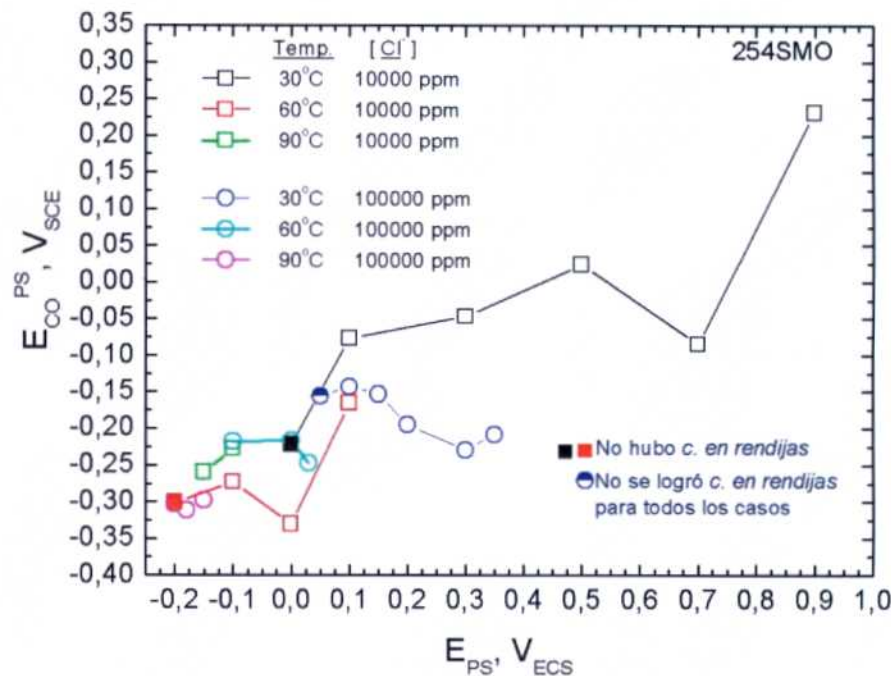


Figura 5.84 - Valores de E_{CO}^{PS} en función del E_{PS} utilizado, para todas las condiciones de ensayo del grado 254SMO.

Para los ensayos a 30 °C y 100000 ppm los E_{CO}^{PS} presentaron una variación de 0,1 V en función de E_{PS} . El resto de las condiciones presentaron variaciones menores, pero sobre pocos puntos de E_{PS} evaluados. Para cada condición, de los ensayos PD-PS-PD que sí provocaron la corrosión en rendijas, se determinó el respectivo valor E_{CO}^{GS} promedio, con su respectivo desvío estándar. Los mismos son presentados en la Tabla 5.11, al igual que los valores de E_{PROT} (definido en 4.3.2),

[Cl ⁻] (ppm)	Temp. (°C)	E_{CO} (V_{ECS})	$\sigma_{E_{CO}}$ (V)	E_{PROT} (V_{ECS})
10000	30	-0,046	0,050	0,000
	60	-0,256	0,084	-0,150
	90	-0,244	0,023	-0,200
100000	30	-0,181	0,035	0,025
	60	-0,227	0,017	-0,180
	90	-0,304	0,007	-0,250

Tabla 5.11 Potenciales de repasivación de la corrosión en rendijas para el austenítico 254SMO para todas las condiciones ensayadas, por método PD-PS-PD y mediante criterios E_{CO} y E_{PROT}

En la Figura 5.85 se presentan los valores de E_{CO}^{PS} y E_{PROT} de la Tabla 5.11, en forma gráfica y en función de la temperatura. Los desvíos estándar de los valores medios de E_{CO}^{PS} se indican con barras de error verticales en cada punto. Como puede apreciarse, E_{PROT} siguió la misma tendencia que E_{CO}^{PS} (Figura 5.85) y E_{CO}^{GS} (Figura 5.42) decrecientes con la temperatura. Además, para los valores de E_{CO}^{PS} y E_{PROT} sólo existió

una gran variación con la concentración de cloruros en los ensayos a 30°C. Para el grado 254SMO, el criterio E_{co} resultó más conservativo que el E_{PROT}

En las condiciones de temperatura y concentración en que la corrosión en rendijas fue difícil de iniciar mediante el método PD-GS-PD, el método PD-PS-PD parece ser más apropiado en la determinación de E_{co} . Sin embargo, para valores de E_{PS} superiores a 0,4 V_{ECS} podría tener lugar también algo de disolución transpasiva de la aleación (Figura 5.1), que interferiría con los valores medidos para la corrosión en rendijas, razón por la cual ese rango de potenciales debería evitarse para los ensayos PD-PS-PD.

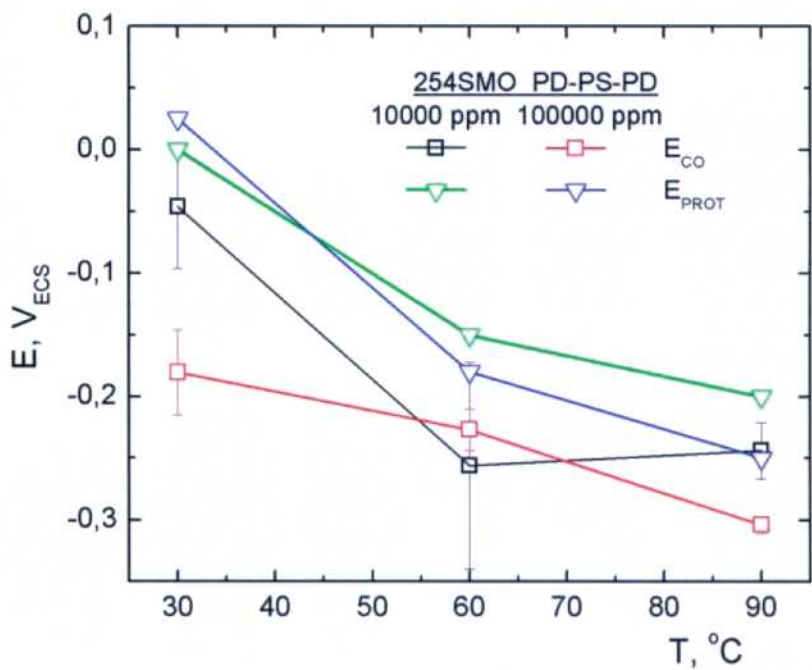
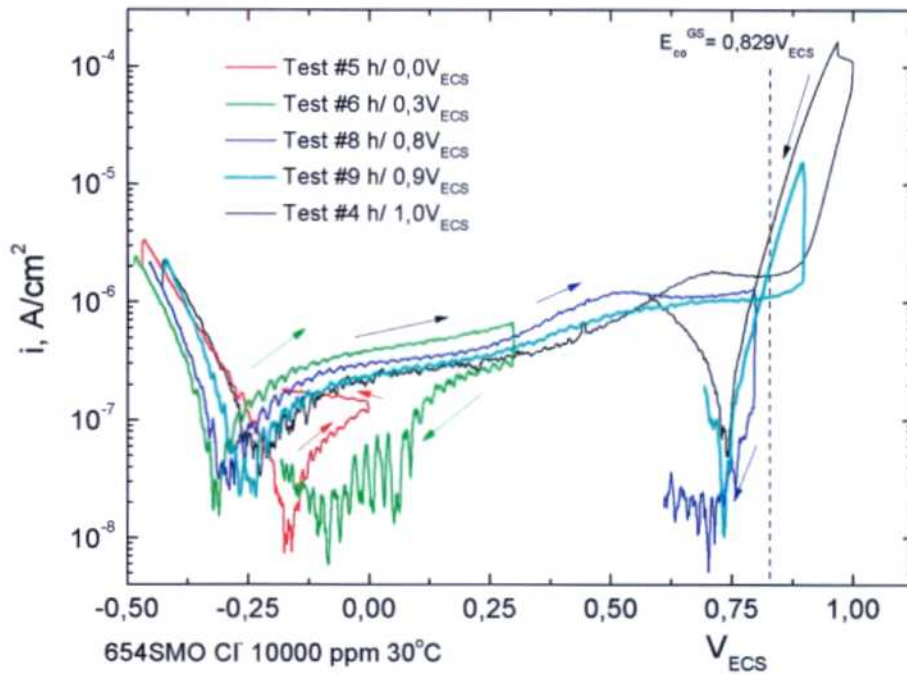


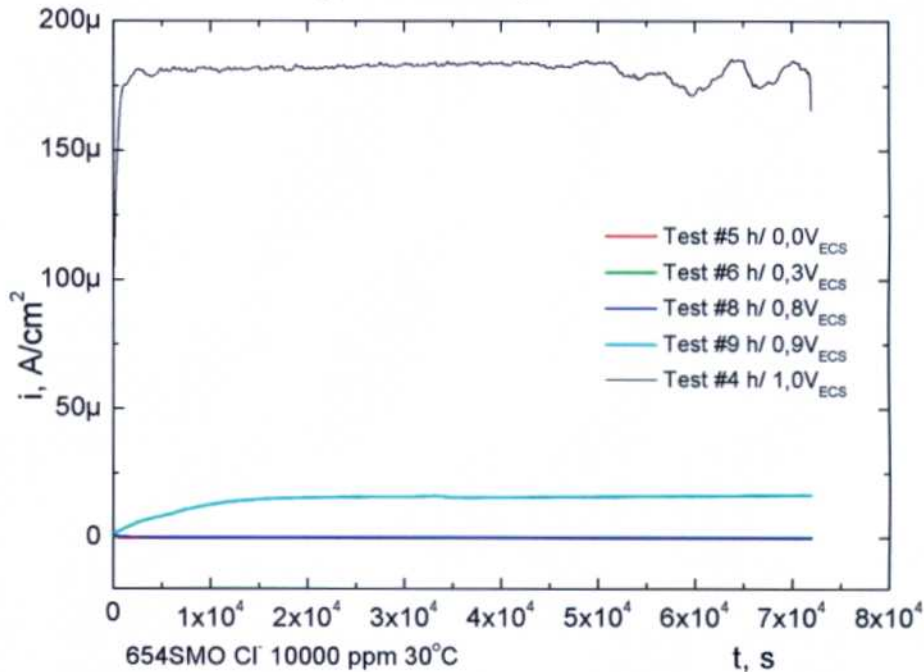
Figura 5.85 - Valores de E_{CO}^{PS} y E_{PROT} en función de la temperatura, para las dos concentraciones en las que se ensayó al grado 254SMO.

ix. Superaustenítico 654SMO – 30 °C

En la Figura 5.86 se observan los ensayos PD-PS-PD del grado austenítico 654SMO realizados a 30 °C en la concentración de cloruros de 10000 ppm. Vale recordar que para este grado en similares condiciones, mediante los ensayos PD-GS-PD según la configuración adoptada y descrita en 4.3.1 no se había logrado la corrosión en rendijas de los especímenes analizados. La metodología había brindado un valor de E_{co}^{GS} de $0,829 \pm 0,012 V_{ECS}$ (Tabla 5.7). Para esta condición se presentan 5 ensayos.



(a) Barridos anódico y catódico



(b) Etapas Potenciostáticas 20hs

Figura 5.86 - Ensayos PD-PS-PD de grado austenítico 654SMO a 30°C y [Cl⁻] 10000ppm.

El ensayo #4 de valor de $E_{PS} = 1,0 V_{ECS}$, presentó abundantes productos de corrosión, algunas picaduras y sectores con cierto tipo de ataque que a simple vista pudiese calificarse como los primeros estadios de corrosión en rendijas, principalmente entre el porta-probetas y la cara superior (Figura 5.87). Los ensayos restantes, de menor valor de E_{PS} que el del #4, no produjeron la corrosión en rendijas de los especímenes luego de 20 horas de polarización potenciostática (Figura 5.87). Éstos fueron los ensayos #5, #6, #8 y #9 de $E_{PS} = 0,0 V_{ECS}$, $0,3 V_{ECS}$, $0,8 V_{ECS}$ y $0,9 V_{ECS}$, respectivamente. Tal y como puede verse en la Figura 5.86a, el ensayo #5 ($E_{PS} = 0,0 V_{ECS}$), inició su barrido catódico con valores catódicos de corriente. Para los ensayos #6 y #8, los respectivos barridos catódicos arrancaron con corrientes anódicas de muy bajo valor. Finalmente, para el ensayo #9, en el que si bien la corriente transitoria alcanzó rápidamente valores

de aproximadamente $16 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ y así se mantuvo durante casi toda la extensión de la polarización potencioestática, el espécimen estudiado no presentó corrosión en rendijas. No obstante, se observaron productos de corrosión y también algunas picaduras al microscopio óptico (Figura 5.87).

En la Figura 5.87 se muestran las imágenes de cada probeta luego de su respectivo ensayo.

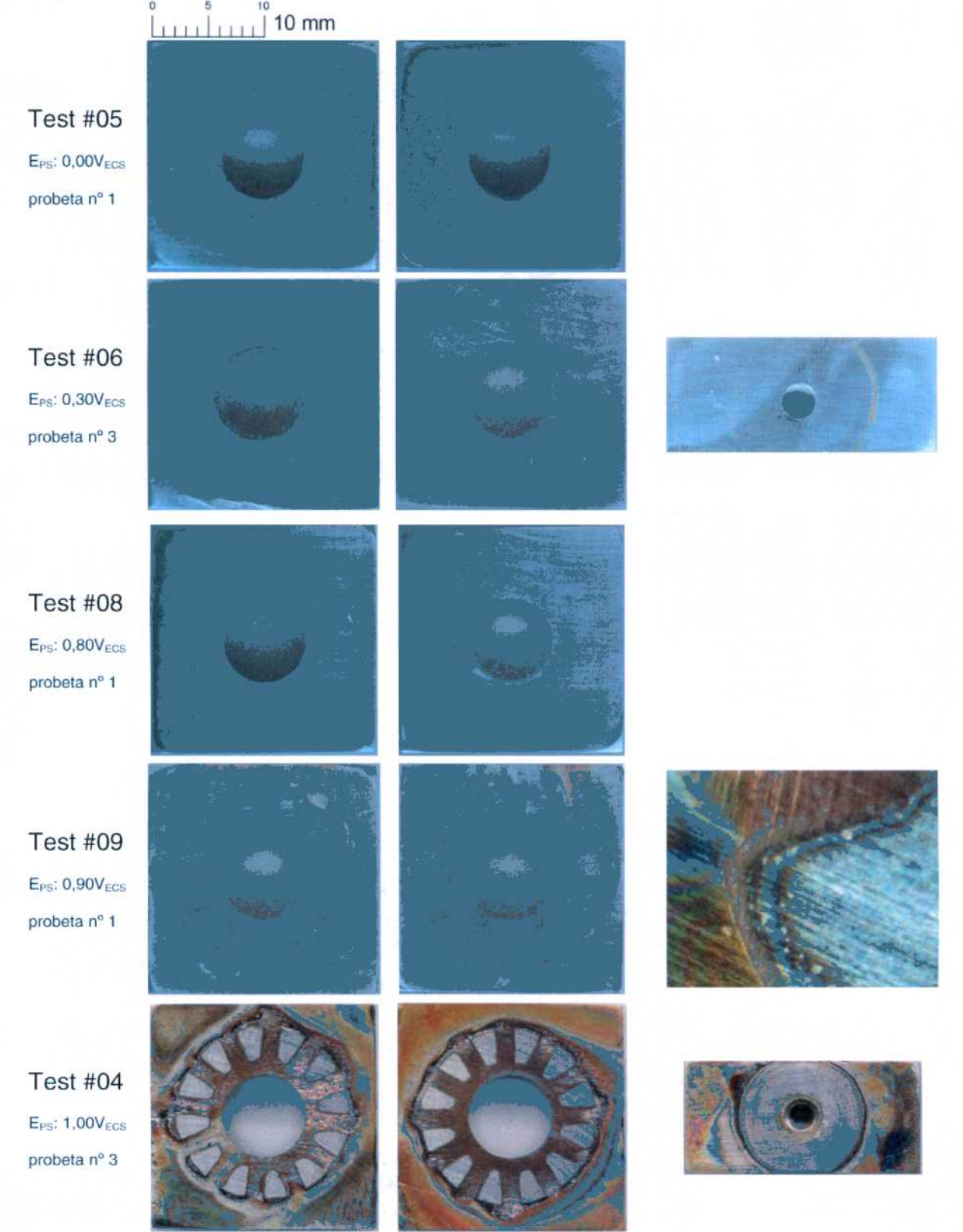


Figura 5.87 - Probetas 654SMO PCA ensayadas por método PD-PS-PD en solución $[\text{Cl}^-]$ 10000 ppm y 30°C

En la Figura 5.88 se observan los ensayos PD-PS-PD del grado austenítico 654SMO realizados a 30 °C en la concentración de cloruros de 100000 ppm. Vale recordar que para este acero en similares condiciones, los ensayos PD-GS-PD habían brindado un valor de E_{co}^{GS} de $0,791 \pm 0,053 V_{ECS}$ (Tabla 5.7). Para esta condición se presentan 5 ensayos.

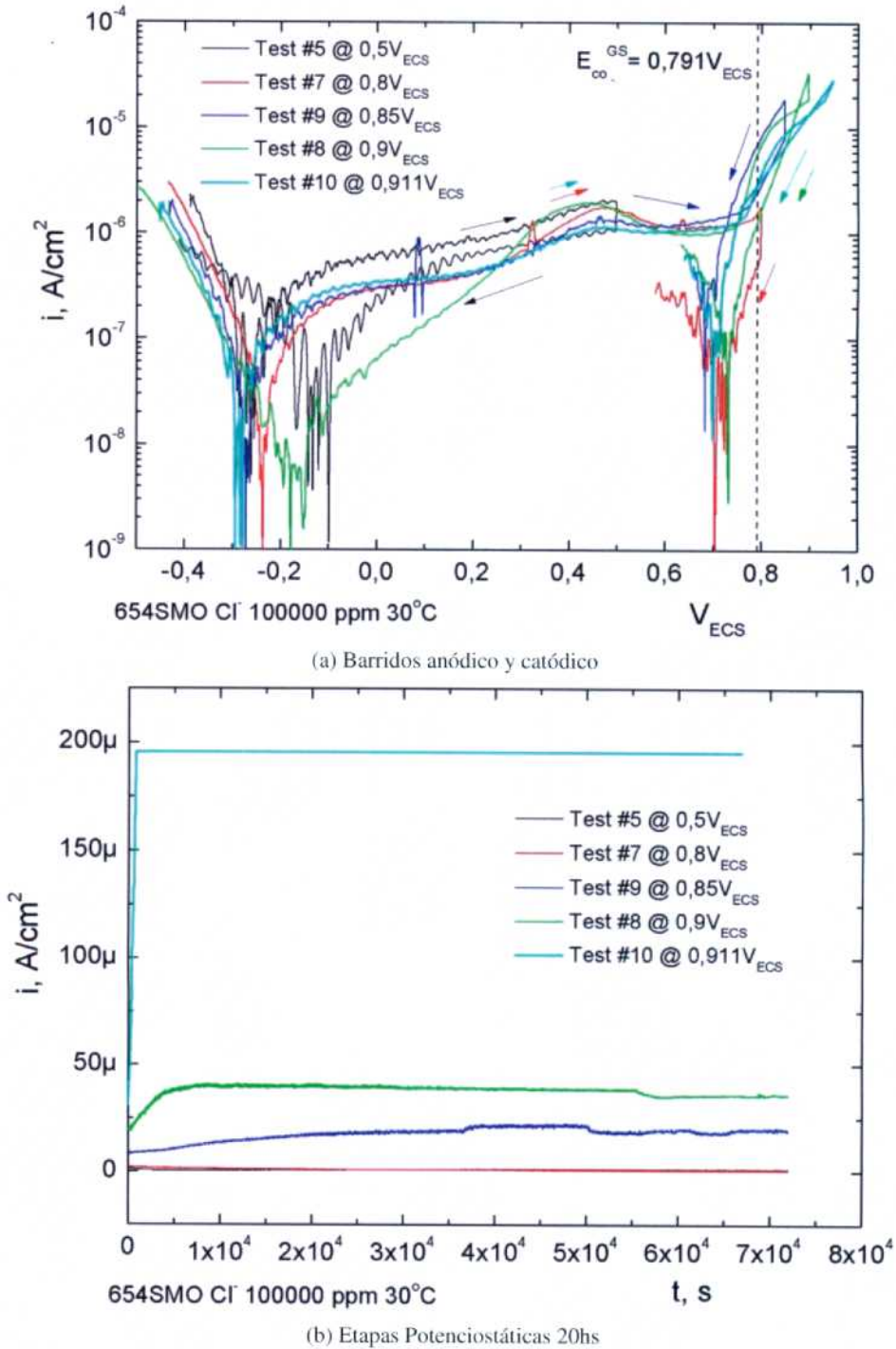
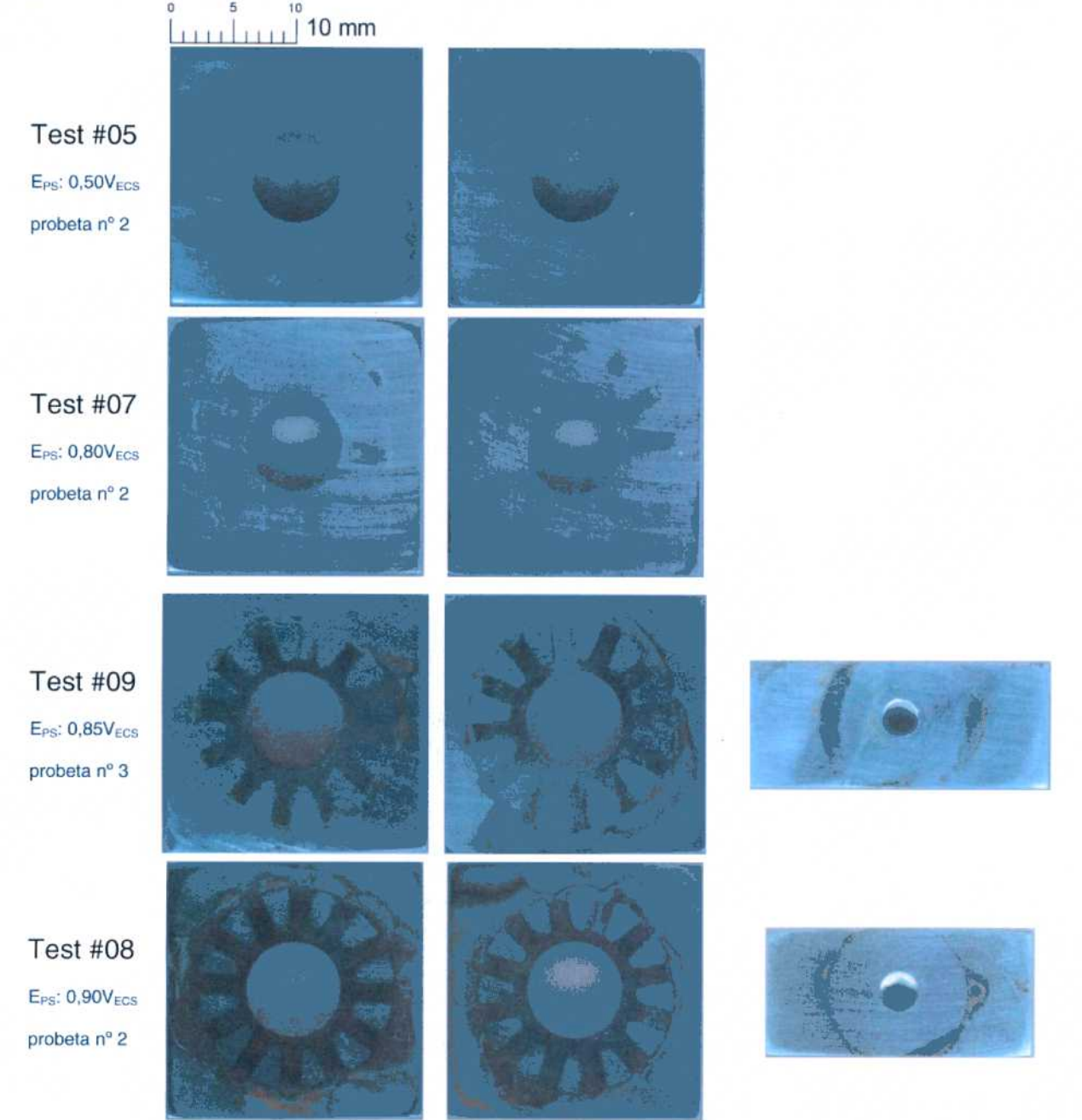


Figura 5.88 - Ensayos PD-PS-PD de grado austenítico 654SMO a 30°C y [Cl⁻] 100000 ppm.

Para esta condición, ninguno de los ensayos PD-PS-PD tal y como fueron planteados en 4.3.2 produjo corrosión en rendijas apreciable a simple vista. El ensayo #10 había sido originalmente configurado para un valor de E_{PS} de 0,95 V_{ECS}. Sin embargo, debido

a que la corriente para ese potencial aumentó súbitamente hasta saturar el canal de corriente a la escala elegida, el equipo de medición limitó el potencial a un valor aproximado a 0,911 V_{ECS}. A pesar de esta alta corriente potenciostática durante el ensayo #10 (200 μA/cm² aprox.), la probeta involucrada no mostró signos de corrosión en rendijas claras; en cambio sí mostró gran cantidad de productos de corrosión (dentro y fuera del formador), corrosión generalizada fuera del formador (disolución transpasiva), picaduras dentro del perímetro del formador y signos de los primeros estadios de corrosión en rendijas en algunos contornos del formador (Figura 5.89).

En la Figura 5.89 se muestran las imágenes de cada probeta luego de su respectivo ensayo.



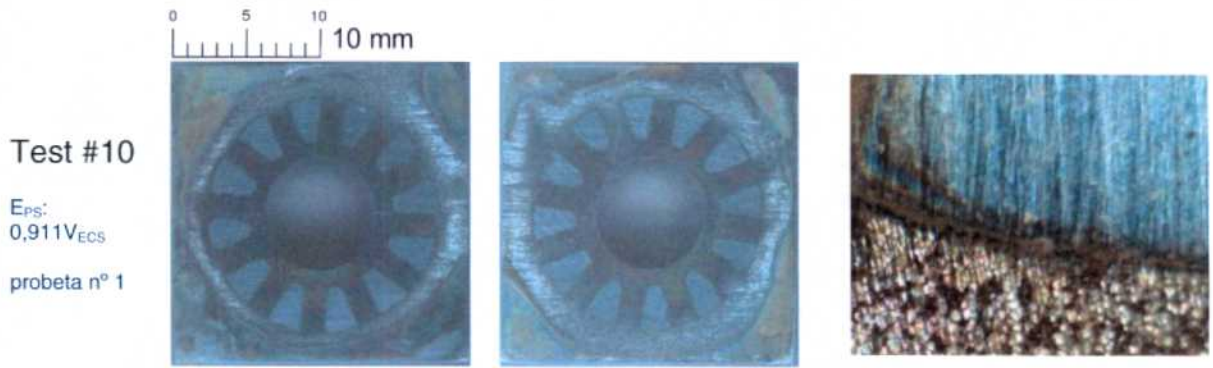
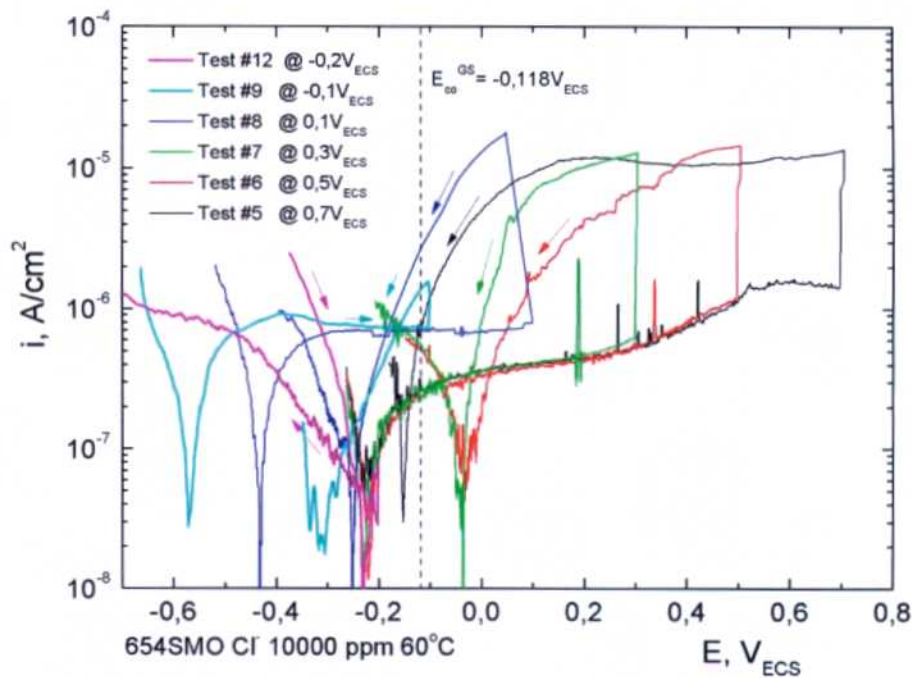


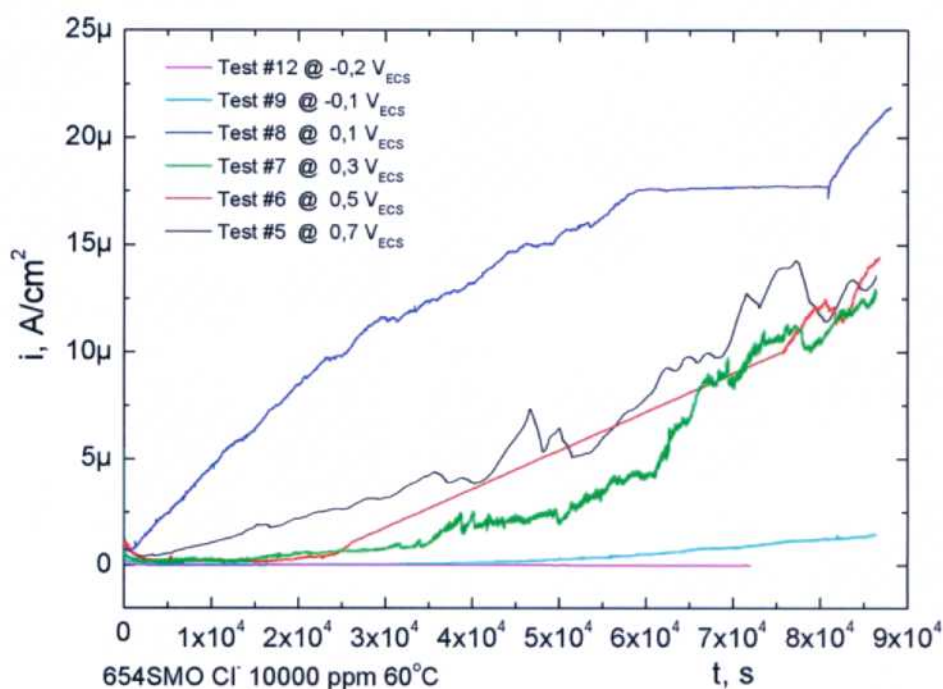
Figura 5.89 - Probetas 654SMO PCA ensayadas por método PD-PS-PD en solución [Cl⁻] 100000 ppm y 30°C

x. Superaustenítico 654SMO – 60 °C

En la Figura 5.90 se observan los ensayos PD-PS-PD del grado austenítico 654SMO realizados a 60 °C en la concentración de cloruros de 10000 ppm. Para este grado en similares condiciones, mediante los ensayos PD-GS-PD según la configuración adoptada y descrita en 4.3.1, el valor de E_{co}^{GS} no había sido del todo confiable y a priori se estimaba en $-0,118 V_{ECS}$ sin desvío estándar por tratarse de resultado único (Tabla 5.8). Se observaron ciertas discrepancias en sus valores de potencial de corrosión en el barrido anódico. Esto pudo deberse a problemas en el desaireado inicial. Para esta condición se presentan 6 ensayos.



(a) Barridos anódico y catódico

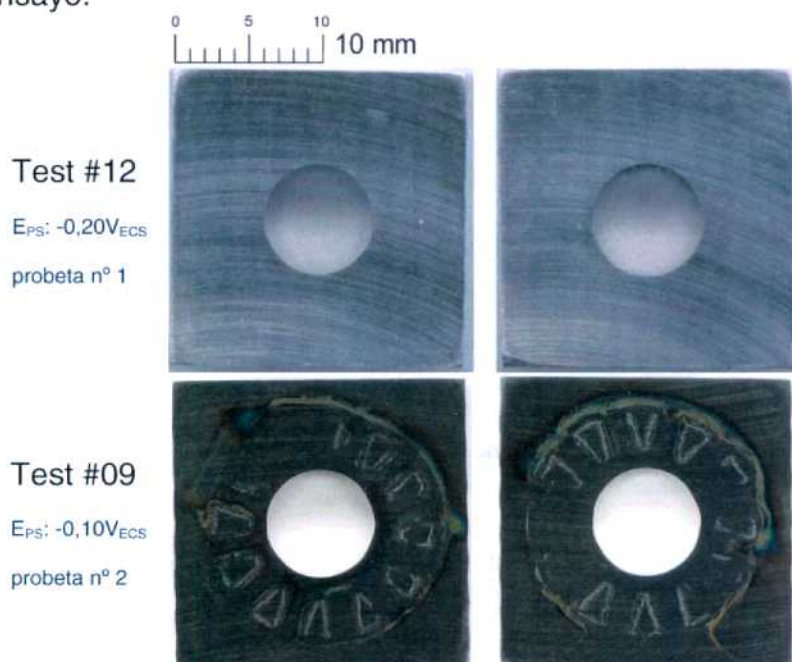


(b) Etapas Potenciostáticas 20hs, 24hs y 26hs

Figura 5.90 - Ensayos PD-PS-PD de grado austenítico 654SMO a 60°C y [Cl⁻] 10000ppm.

Los ensayos presentados en este apartado poseen diferentes duraciones respecto a la configuración descrita en 4.3.2. En general las duraciones fueron de 24 horas, excepto para el #8 que se extendió por 26 h; y el #12 de 20 h. El ensayo #12, el de menor E_{PS} , fue el único con el que no se llegó a provocar corrosión en rendijas en la aleación luego de 20 horas de polarización (Figura 5.91). Los otros ensayos provocaron en mayor o menor medida corrosión localizada: muy superficial para el #9, muy marcado para el #5 y el #8; y de menor intensidad en el #6 y el #7. La Figura 5.47 nos mostraba que uno de los ensayos PD-GS-PD en similares condiciones, presentaba un pico de densidad de corriente en su barrido catódico, ubicado aproximadamente en 0,20 V_{ECS} . En la Figura 5.90a, se observa lo mismo para el ensayo #5.

En la Figura 5.91 se muestran las imágenes de cada probeta luego de su respectivo ensayo.



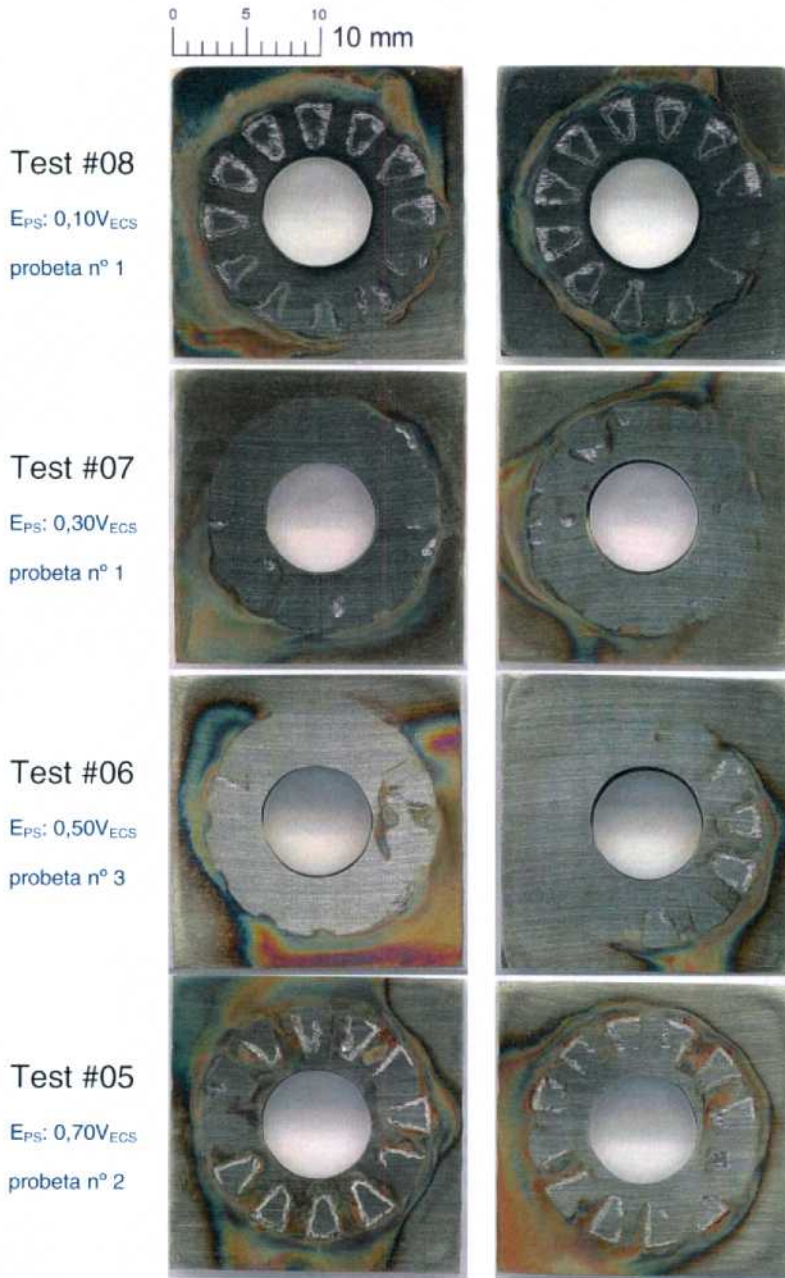


Figura 5.91 - Probetas 654SMO PCA ensayadas por método PD-PS-PD en solución [Cl] 10000 ppm y 60°C

En las figuras siguientes se presentan los ensayos PD-PS-PD del grado austenítico 654SMO realizados a 60 °C en la concentración de cloruros de 100000 ppm. Por motivos de legibilidad es que éstos se presentan separados en dos tandas de gráficos. En la Figura 5.92 se muestran los ensayos en los que no se observó corrosión en rendijas; mientras que la Figura 5.93 presenta los ensayos en donde sí se observó corrosión en rendijas. Vale recordar que para este acero en similares condiciones, los ensayos PD-GS-PD habían brindado un valor de E_{co}^{GS} de $-0,189 \pm 0,026 V_{ECS}$ (Tabla 5.8). Para esta condición se presentan 8 ensayos.

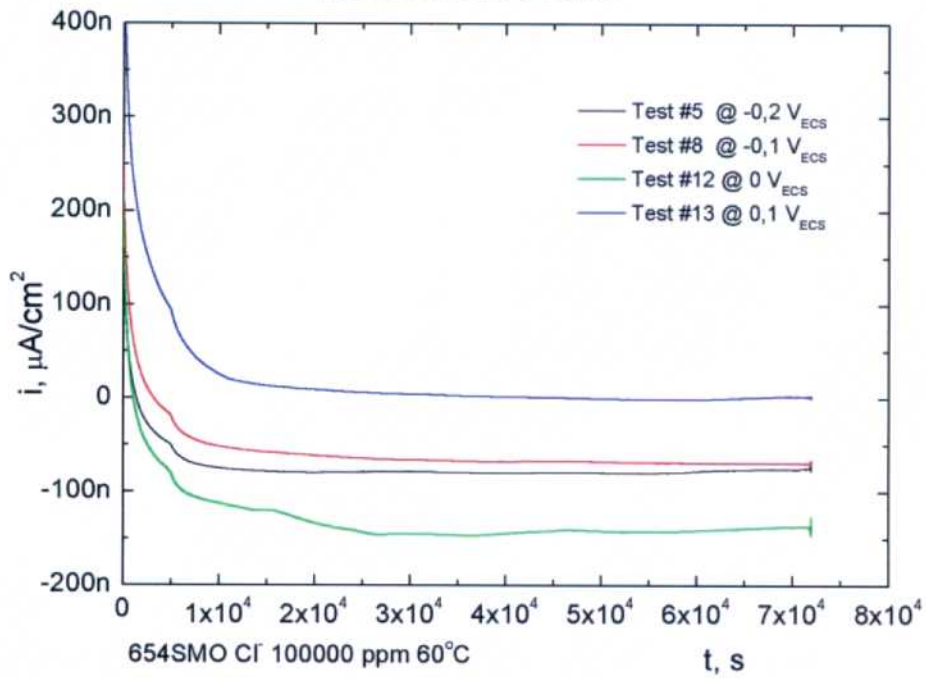
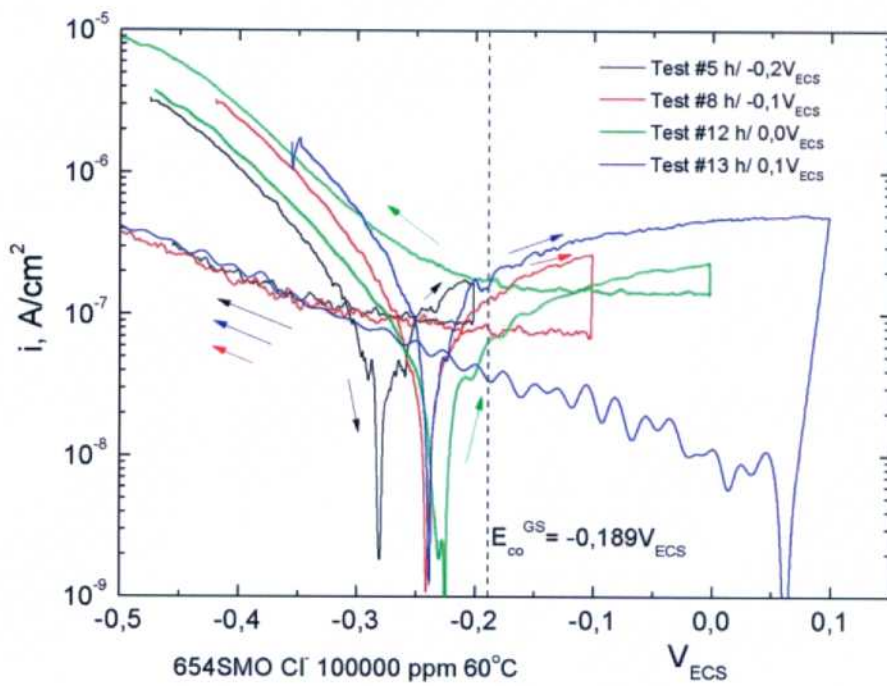
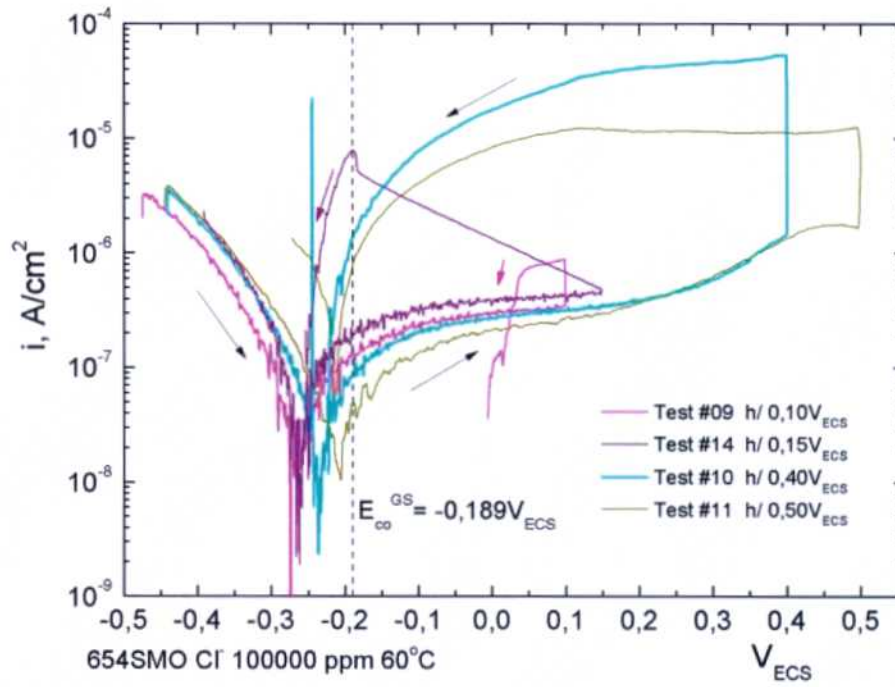
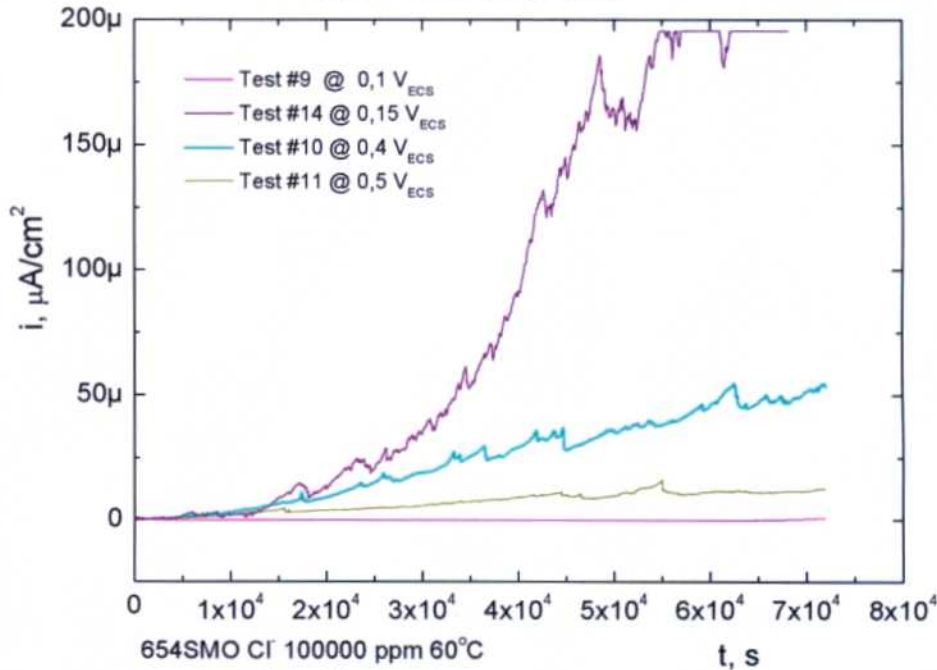


Figura 5.92 - Ensayos PD-PS-PD donde no se logró la corrosión en rendijas del grado austenítico 654SMO a 60°C y [Cl⁻] 100000 ppm.



(a) Barridos anódico y catódico



(b) Etapas Potenciostáticas 20hs

Figura 5.93 - Ensayos PD-PS-PD donde si se logró la corrosión en rendijas del grado austenítico 654SMO a 60°C y [Cl⁻] 100000 ppm.

Como puede verse en la Figura 5.92 ninguno de los ensayos con $E_{PS} \leq 0,0 V_{ECS}$ provocó la corrosión en rendijas de la aleación para esas condiciones. Para $E_{PS} = 0,1 V_{ECS}$ se realizaron dos ensayos, #9 y #13, ambos sobre la probeta PCA n° 2. El ensayo #9 presentó un poco de corrosión en rendijas mientras que el ensayo #13 no presentó ataque localizado (Figura 5.94). Sin embargo, el valor de potencial de cruce de curvas del ensayo #9 fue mucho mayor a los del resto de los ensayos que presentaron corrosión en rendijas y no fue tenido en cuenta en el cálculo del valor promedio de E_{CO} .

Los ensayos PD-GS-PD para esta aleación en la misma condición (Figura 5.48), mostraban la existencia de un máximo de corriente ubicado aproximadamente en $0,12 V_{ECS}$. De los ensayos PD-PS-PD con valores de E_{PS} más cercanos al valor de

ubicación del pico, el #13 no provocó corrosión en rendijas, el #9 provocó muy poca y el #14 (0,15 V_{ECS}) produjo un ataque muy profundo. De hecho el paso potencioestático del ensayo #14 debió ser cortado un poco antes de las 20 horas debido a la sobre-corriente (Figura 5.93b).

En la Figura 5.94 se muestran las imágenes de cada probeta luego de su respectivo ensayo.

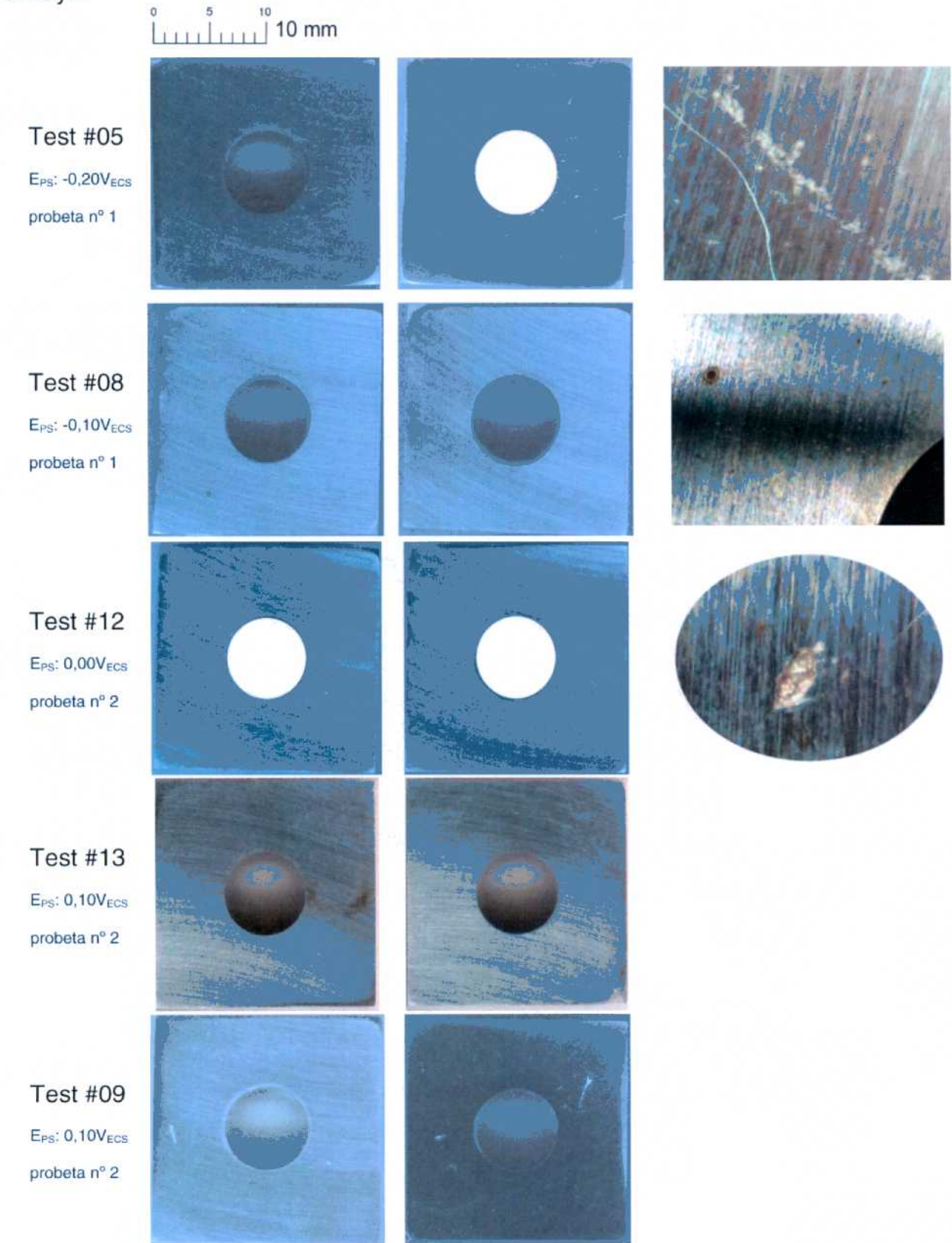


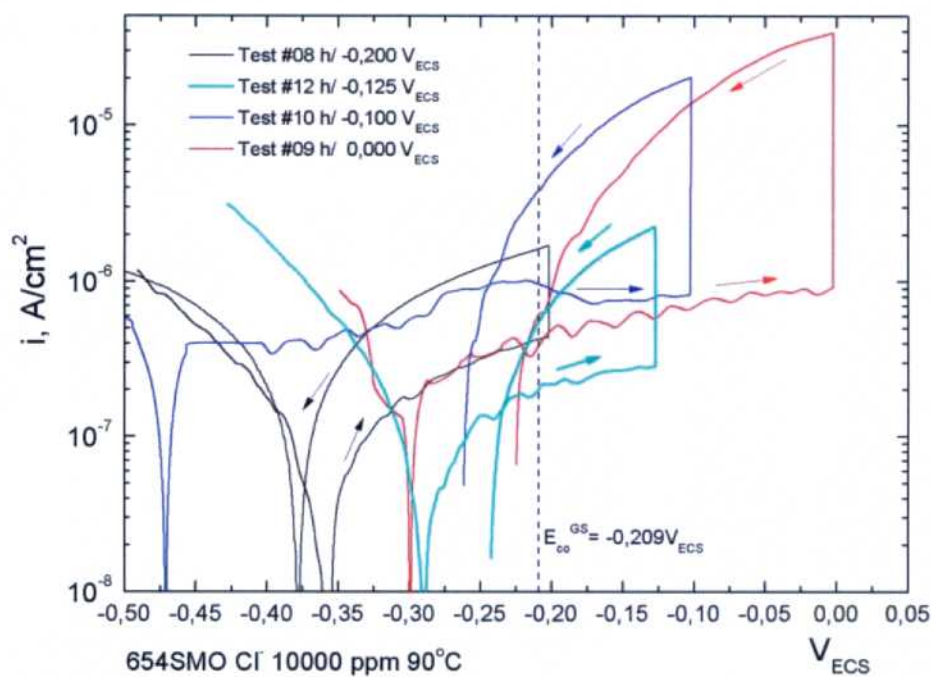


Figura 5.94 - Probetas 654SMO PCA ensayadas por método PD-PS-PD en solución $[Cl^-]$ 100000 ppm y 60°C

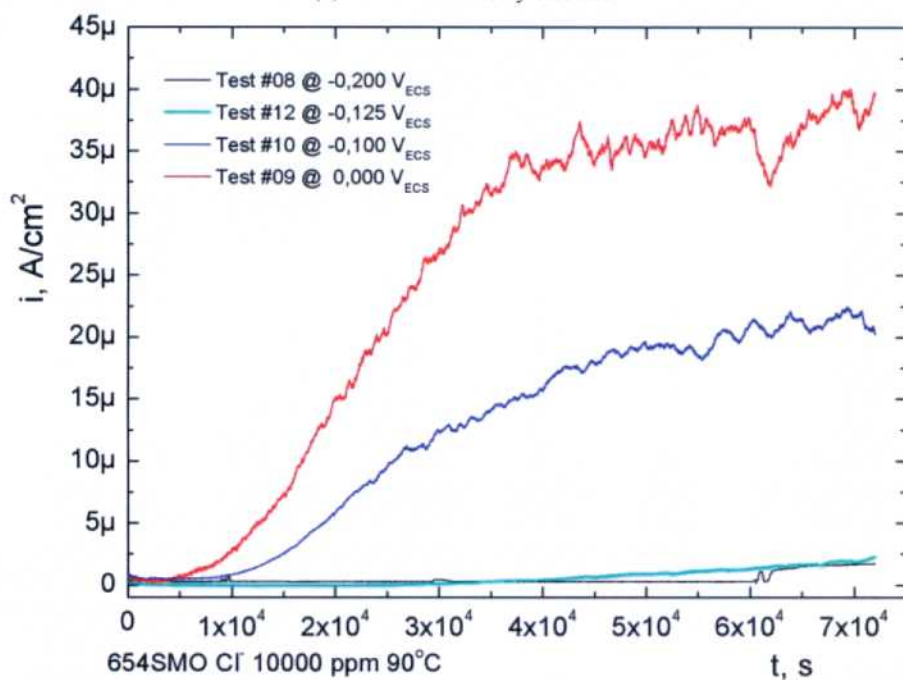
xi. Superaustenítico 654SMO – 90 °C

En la Figura 5.95 se observan los ensayos PD-PS-PD del grado austenítico 654SMO realizados a 90 °C en la concentración de cloruros de 10000 ppm. Para este grado, en similares condiciones, mediante los ensayos PD-GS-PD el valor de E_{CO}^{GS} había sido de $-0,209 \pm 0,050 V_{ECS}$ (Tabla 5.9). Se observaron ciertas discrepancias en sus valores de potencial de corrosión en el barrido anódico. Esto pudo deberse a problemas en el desaireado inicial. Para esta condición se presentan 4 ensayos.

El ensayo #8, de menor E_{PS} ($-0,200 V_{ECS}$), no produjo corrosión en rendijas en la aleación (Figura 5.96) y el aumento de la corriente anódica ocurrió recién a partir de los 60000 s de polarización potencioestática (Figura 5.95b). Además, para este ensayo, su respectivo potencial de cruce de barridos E_{CO}^{PS} resultó algo menor al del resto. Los ensayos de mayor E_{PS} sí produjeron corrosión en rendijas: de menor intensidad el #12 ($E_{PS} = -0,125 V_{ECS}$), y más marcadamente el #9 y #10 (E_{PS} de $0,000 V_{ECS}$ y $-0,100 V_{ECS}$), tal como puede verse en la Figura 5.96.



(a) Barridos anódico y catódico



(b) Etapas Potenciostáticas 20hs

Figura 5.95 - Ensayos PD-PS-PD del grado austenítico 654SMO a 90°C y [Cl⁻] 10000 ppm.

En la Figura 5.96 se muestran las imágenes de cada probeta luego de su respectivo ensayo.

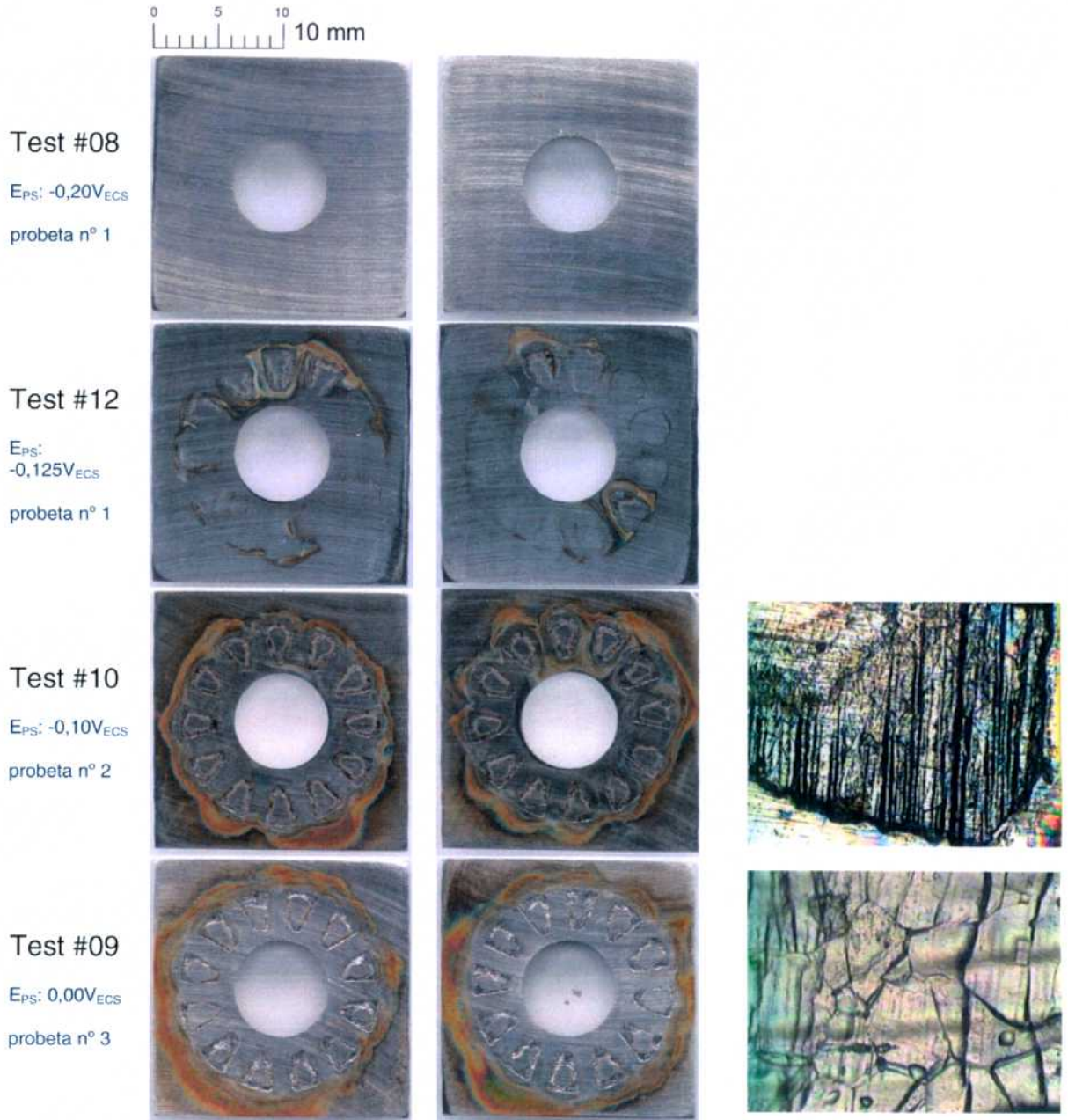
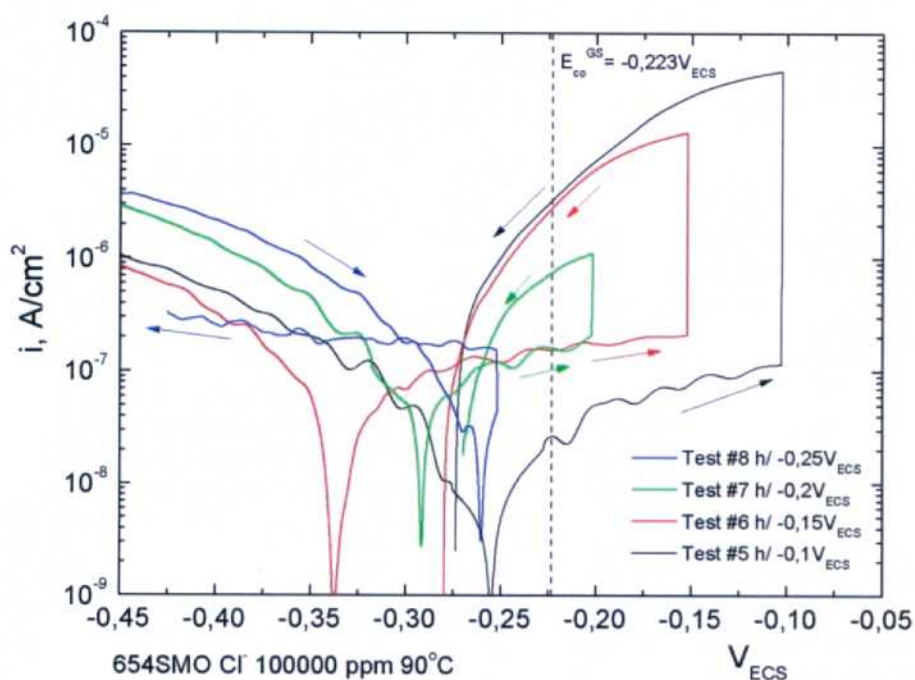
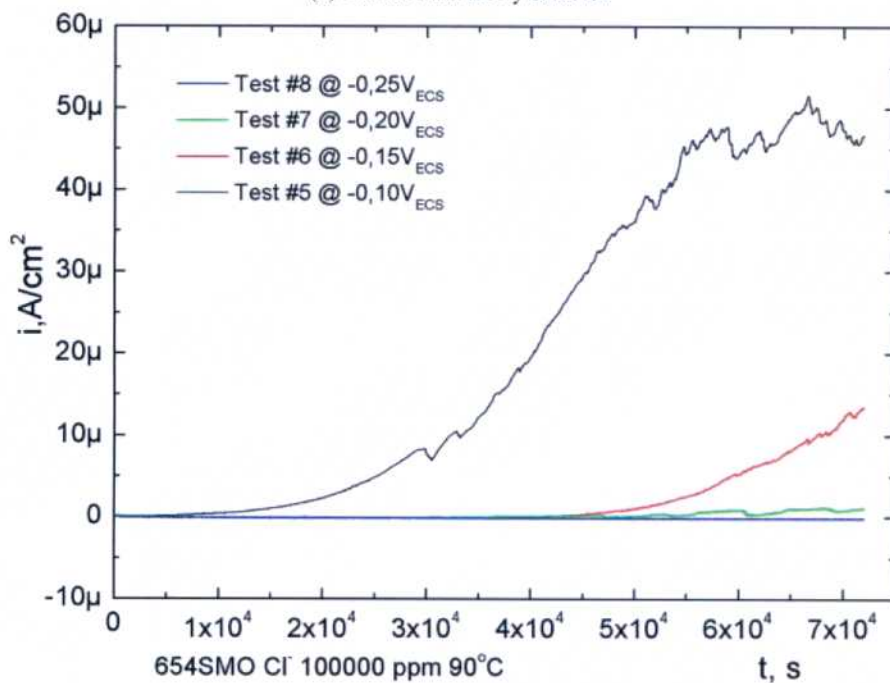


Figura 5.96 - Probetas 654SMO PCA ensayadas por método PD-PS-PD en solución $[Cl^-]$ 10000 ppm y 90°C

En la Figura 5.97 se observan los ensayos PD-PS-PD del grado austenítico 654SMO realizados a 90 °C en la concentración de cloruros de 100000 ppm. Para este grado en similares condiciones, mediante los ensayos PD-GS-PD el valor de E_{co}^{GS} había sido de $-0,223 \pm 0,011 V_{ECS}$ (Tabla 5.9). Para esta condición se presentan 4 ensayos.



(a) Barridos anódico y catódico



(b) Etapas Potenciostáticas 20hs

Figura 5.97 - Ensayos PD-PS-PD del grado austenítico 654SMO a 90°C y $[Cl^-]$ 100000ppm.

El ensayo #8, de $E_{PS} = -0,250 V_{ECS}$, no produjo la corrosión en rendijas de la aleación. En el ensayo #7 ($E_{PS} = -0,200 V_{ECS}$) se produjo una corrosión en rendijas moderada, y los experimentos #5 y #6 produjeron un mayor ataque por corrosión en rendijas (Figura 5.98).

En la Figura 5.98 se muestran las imágenes de cada probeta luego de su respectivo ensayo.

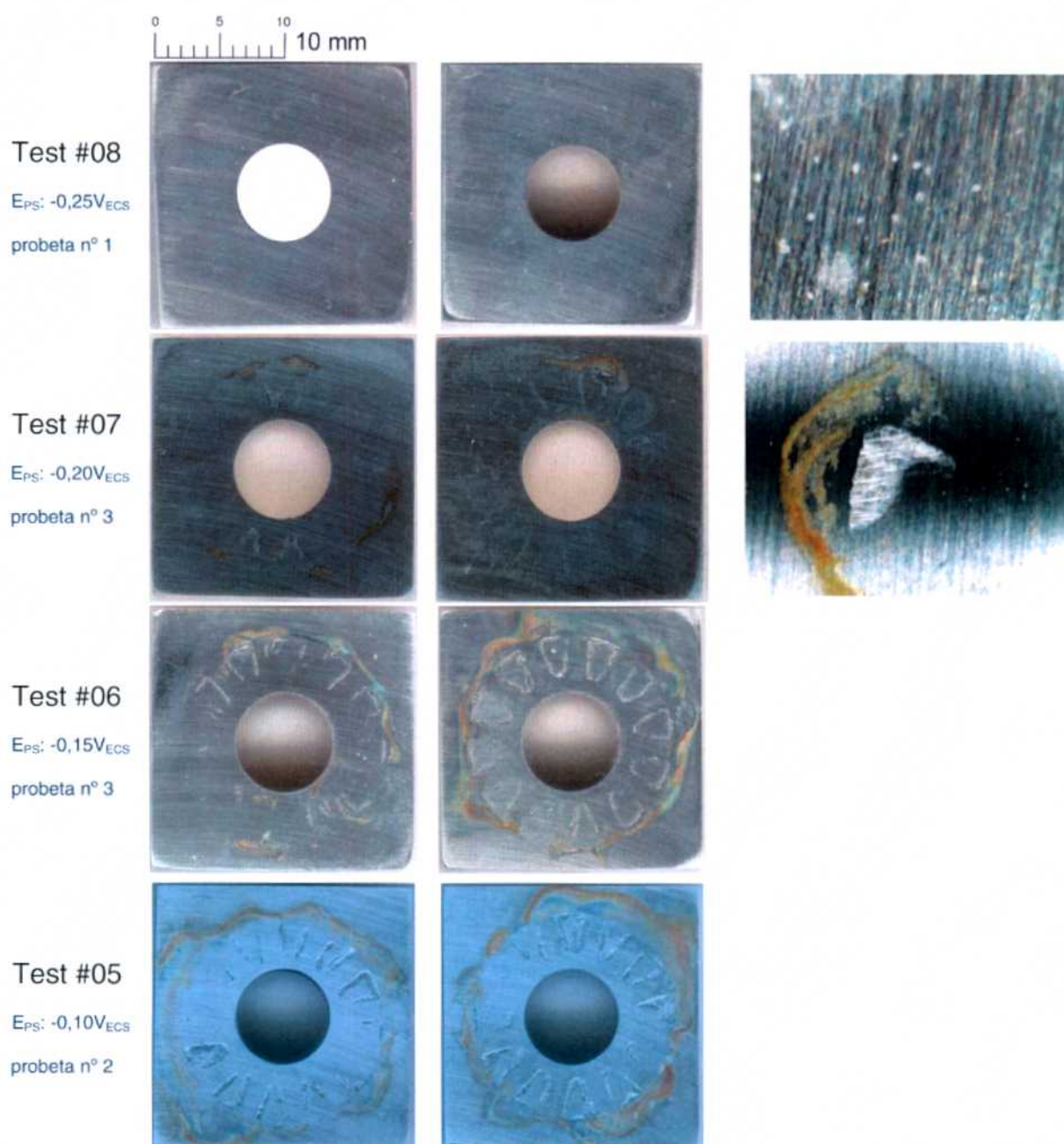


Figura 5.98 - Probetas 654SMO PCA ensayadas por método PD-PS-PD en solución $[Cl^-]$ 100000 ppm y 90°C

xii. Sumario Superaustenítico 654SMO

En la Figura 5.99 se muestran las variaciones de los potenciales de cruces de barridos anódico y catódico por el método PD-PS-PD (E_{co}^{PS}), para las diferentes condiciones en las que se ensayó al grado 654SMO. Para este gráfico se han tenido en cuenta a todos los ensayos cuyos barridos se cruzan acorde a los requisitos del método, hayan o no producido corrosión en rendijas de la probeta correspondiente. Se diferencian los casos donde no hubo ataque en el mismo gráfico.

Tal y como puede apreciarse para el acero 654SMO ensayado a 30 °C y 100000 ppm el E_{co}^{PS} presentó una variación de 0,2 V en función de E_{PS} . Mientras que a la misma temperatura con la concentración menor casi no presentó variación. Vale recordar que no se había obtenido clara corrosión en rendijas en los ensayos a 30 °C. Para la concentración de 10000 ppm las variabilidades fueron de 0,3 V a 60 °C y 0,2 V a 90 °C.

Para la solución más concentrada a 90 °C se observaron muy pocas variaciones; mientras que a 60°C para $E_{PS} = 0,1 V_{ECS}$ de los dos ensayos realizados el que provocó corrosión en rendijas mostró un potencial de cruce más alto que para los E_{PS} mayores.

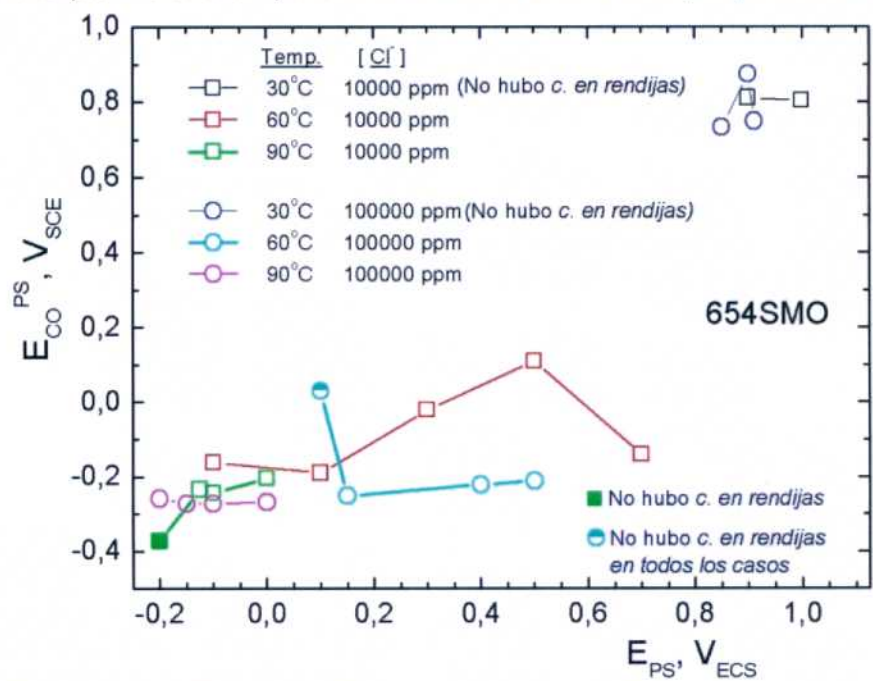


Figura 5.99 - Valores de E_{CO}^{PS} en función del E_{PS} utilizado, para todas las condiciones de ensayo del grado 654SMO.

Para cada condición, de los ensayos PD-PS-PD que sí produjeron corrosión en rendijas, se determinó el respectivo valor E_{CO}^{PS} promedio, con su respectivo desvío estándar. Los mismos son presentados en la Tabla 5.12. Para la temperatura de 30 °C, donde la corrosión localizada no se observó, la estimación se hizo utilizando todos los valores de potencial de cruce disponibles en cada caso y se muestran diferenciados para indicar que no son verdaderos potenciales de repasivación.

[Cl ⁻] (ppm)	Temp. (°C)	E_{CO} (V_{ECS})	$\sigma_{E_{CO}}$ (V)	E_{PROT} (V_{ECS})
10000	30	(0,808)	(0,005)	(1,000)
	60	-0,164	0,025	-0,200
	90	-0,227	0,021	-0,250
100000	30	(0,785)	(0,077)	(1,000)
	60	-0,228	0,020	-0,150
	90	-0,268	0,006	-0,250

Tabla 5.12 Potenciales de repasivación a la corrosión en rendijas para el austenítico 654SMO para todas las condiciones ensayadas, por método PD-PS-PD y mediante criterios E_{CO} y E_{PROT}

Al igual que se hizo para los aceros 2507 y 254SMO, en los ensayos PD-PS-PD también se tomó registro del máximo potencial del paso potenciostático (E_{PS}) al cual no se produjo corrosión en rendijas en cada condición (E_{PROT}). Los valores de E_{PROT} son presentados en la Tabla 5.12.

En la Figura 5.100 se presentan los valores de E_{CO}^{PS} y E_{PROT} de la Tabla 5.12, en forma gráfica y en función de la temperatura, para el rango en que sí se logró corrosión en rendijas. Los desvíos estándar de los valores medios de E_{CO}^{PS} se indican con barras de error verticales en cada punto. Como puede apreciarse, E_{PROT} siguió la misma tendencia que E_{CO}^{PS} (Figura 5.100) y E_{CO}^{GS} (Figura 5.55) decrecientes con la temperatura. Además, al igual que sucediera con E_{CO}^{GS} ni para E_{CO}^{PS} ni para E_{PROT} existió una gran variación con la concentración de cloruros para una misma temperatura. Además, no presentó una gran variación en la susceptibilidad al pasar de 60 °C a 90 °C en el rango de concentraciones ensayadas.

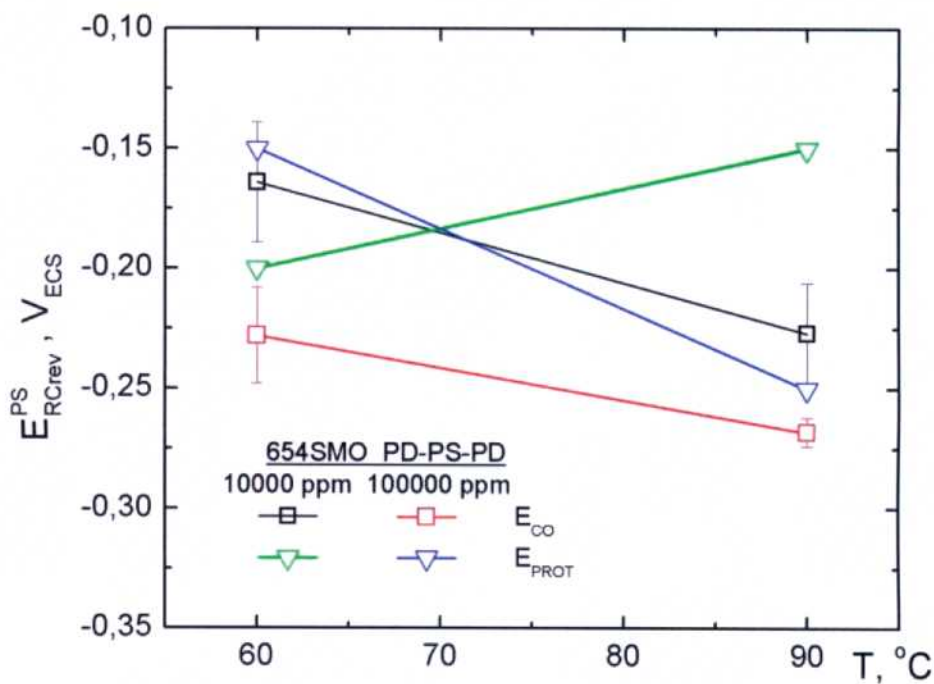


Figura 5.100 - Valores de E_{CO}^{PS} y E_{PROT} en función de la temperatura, para las dos concentraciones en las que se ensayó al grado 654SMO.

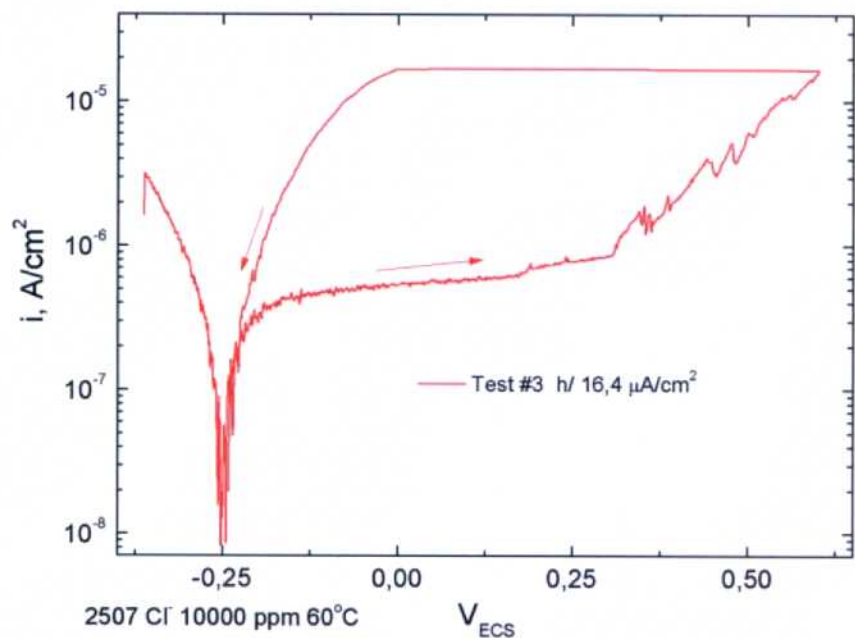
5.2.4 Ensayos PD-GS_{24h}-PD

En los casos en que se obtuvo una dispersión apreciable en los potenciales de repasivación, o bien se registraron notables diferencias entre E_{CO}^{PS} y E_{CO}^{GS} , se realizaron ensayos PD-GS-PD con el paso 2 (galvanostático) más prolongado. Estos ensayos se denominaron PD-GS_{24h}-PD y su procedimiento fue explicado en el apartado [4.3.3](#).

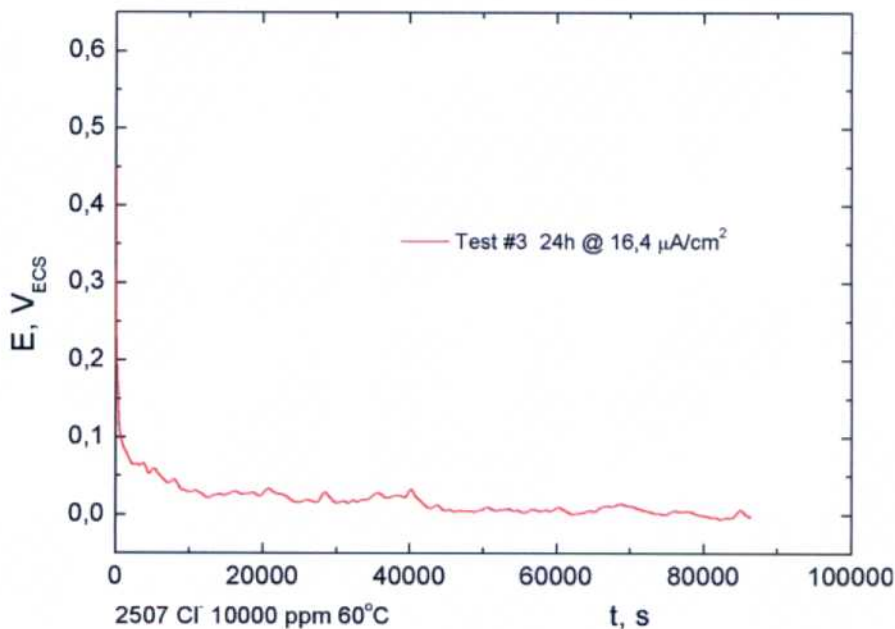
Lo que se hizo en este trabajo fue unificar los resultados de ambos tipos de ensayos galvanostáticos (2 h y 24 h) obteniendo valores E_{CO}^{GS} generalizados que son los que se presentan en el sumario general de corrosión en rendijas ([5.2.6](#)).

i. Superdúplex 2507 – 60 °C y 10000 ppm

Para este caso se realizó un ensayo con valor aproximado de $i_{GS}=16,4 \mu A/cm^2$. En la Figura 5.101 se muestran los barridos anódico y catódico junto a la polarización galvanostática. En la Figura 5.102 se presenta el aspecto de la probeta luego del mencionado ensayo.



(a) Barridos anódico y catódico



(b) Etapa Galvanostática 24hs

Figura 5.101 - Ensayos PD-GS_{24h}-PD de grado dúplex 2507 a 60°C y [Cl⁻] 10000 ppm

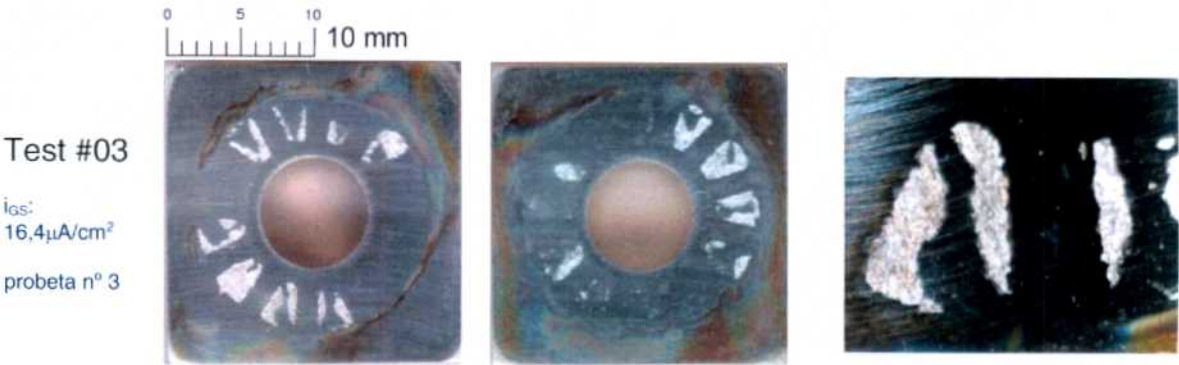
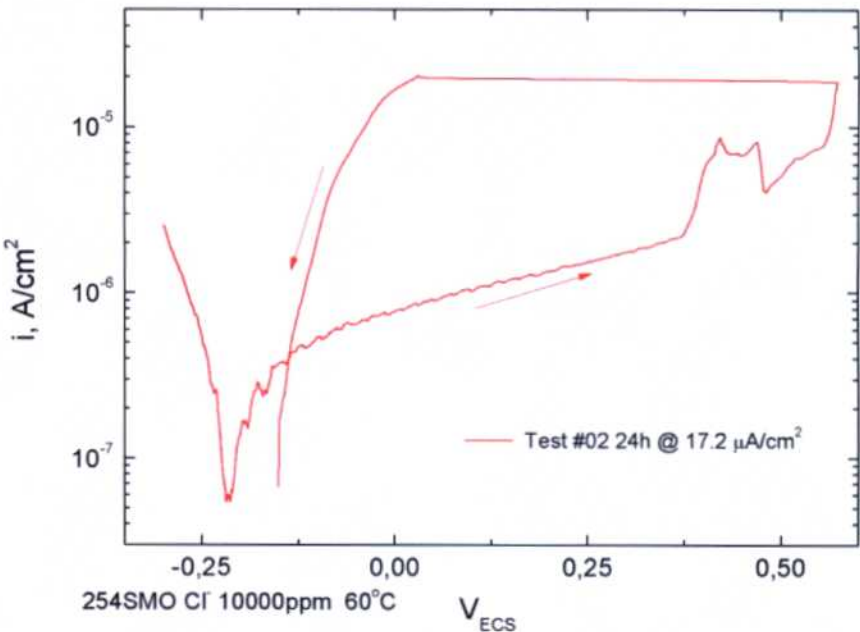


Figura 5.102 - Probeta 2507 PCA ensayada por método PD-GS_{24h}-PD en solución [Cl⁻] 10000 ppm y 60°C

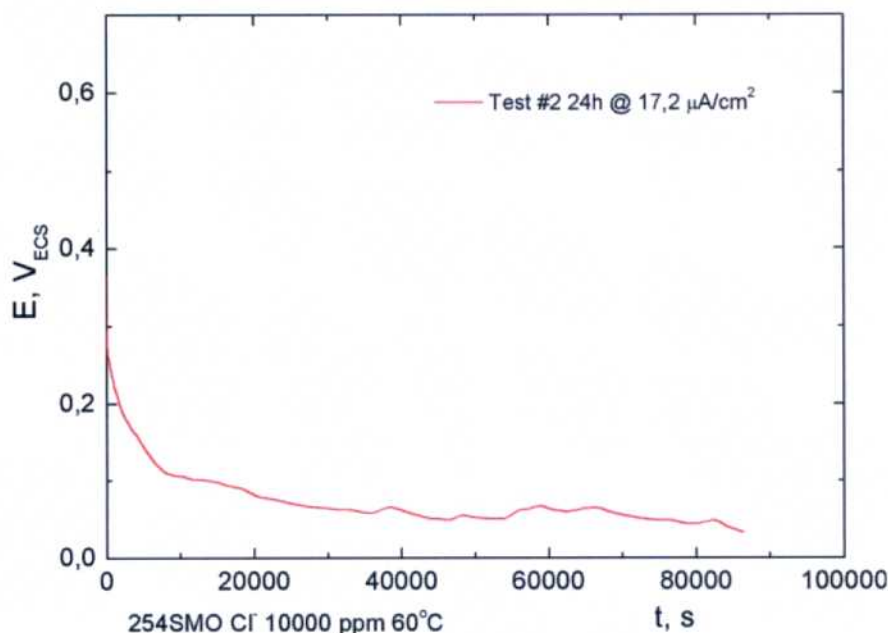
Durante el paso galvanostático tuvo lugar una caída de potencial en el orden de los 0,60 V. La mayor parte de este descenso se produjo durante los primeros segundos de polarización galvanostática (Figura 5.101b). El valor E_{co}^{GS} de los ensayos PD-GS-PD había sido $-0,250 \pm 0,111 V_{ECS}$ (Tabla 5.2). En este caso, el valor de potencial de cruce resultó $E_{co}^{GS24} = -0,224 V_{ECS}$, que incorporado al cálculo promedio, resulta: $E_{co}^{GS} = -0,244 \pm 0,091 V_{ECS}$.

ii. Superaustenítico 254SMO – 60 °C y 10000 ppm

Para este caso se realizó un ensayo con valor aproximado de $i_{GS}=17,2 \mu A/cm^2$, mostrado en la Figura 5.103. En la Figura 5.104 se muestra la probeta luego del ensayo.



(a) Barridos anódico y catódico



(b) Etapa Galvanostática 24hs

Figura 5.103 - Ensayos PD-GS_{24h}-PD de grado austenítico 254SMO a 60°C y [Cl⁻] 10000 ppm

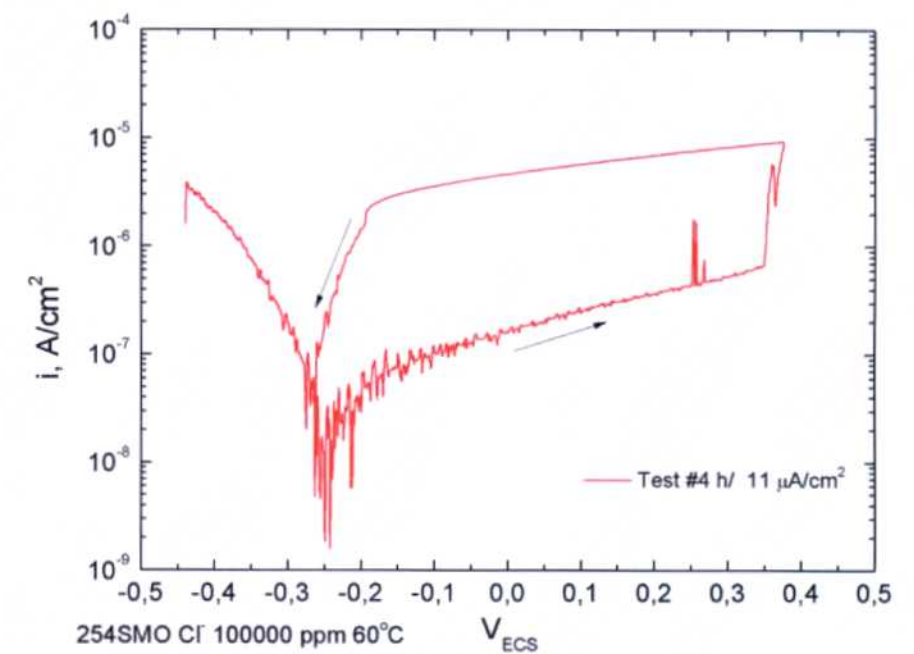


Figura 5.104 - Probeta 254SMO PCA ensayada por método PD-GS_{24h}-PD en solución [Cl⁻] 10000 ppm y 60°C

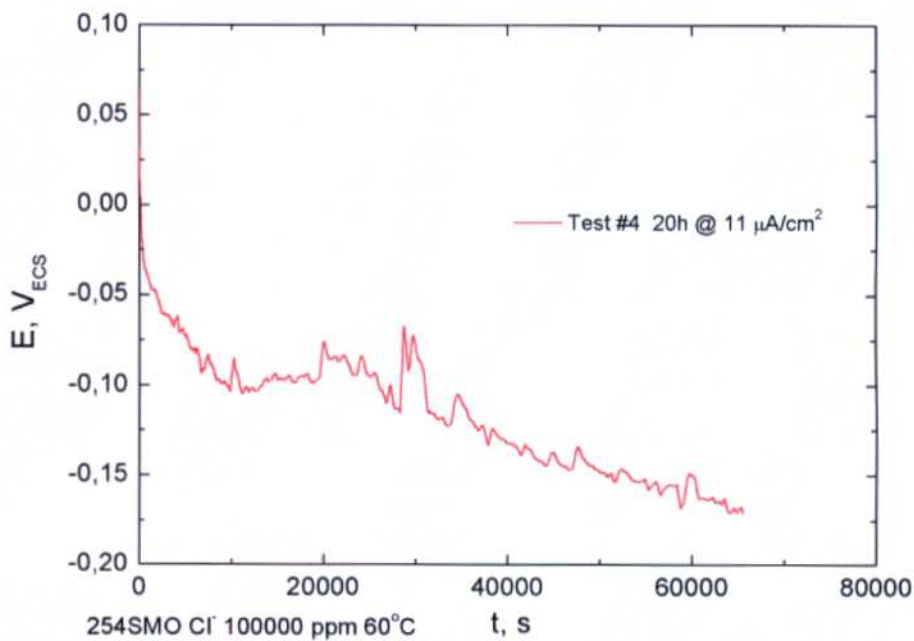
Durante el paso galvanostático tuvo lugar una caída de potencial en el orden de los 0,50 V, cuya mayor parte se produjo durante los primeros segundos de polarización galvanostática (Figura 5.103b). El valor E_{co}^{GS} de los ensayos PD-GS-PD había resultado de $-0,125 \pm 0,080 V_{ECS}$ (Tabla 5.5). En este caso, el valor de potencial de cruce resultó $E_{co}^{GS24} = -0,139 V_{ECS}$. Incorporando éste al cálculo promedio, resulta: $E_{co}^{GS} = -0,128 \pm 0,070 V_{ECS}$.

iii. Superaustenítico 254SMO – 60 °C y 100000 ppm

Para este caso se realizó un ensayo con valor aproximado de $i_{GS}=11 \mu A/cm^2$, mostrado en la Figura 5.105. En la Figura 5.106 se muestra la probeta luego del ensayo.



(a) Barridos anódico y catódico



(b) Etapa Galvanostática 24hs

Figura 5.105 - Ensayos PD-GS_{24h}-PD de grado austenítico 254SMO a 60°C y [Cl⁻] 100000 ppm

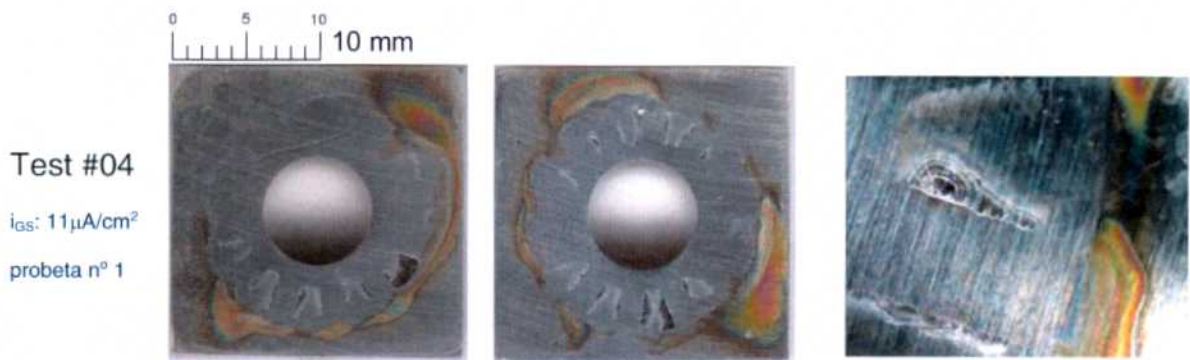
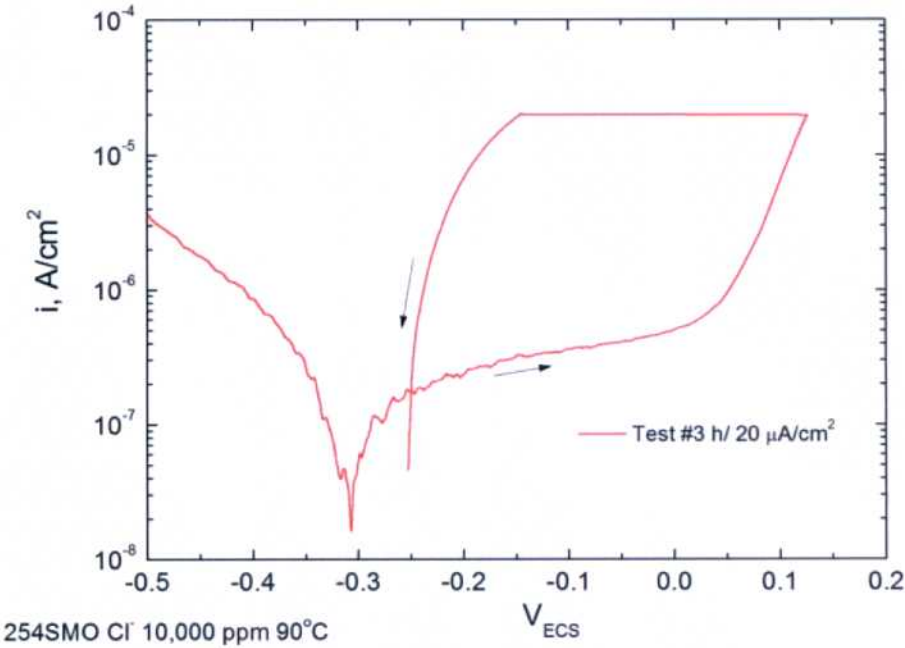


Figura 5.106 - Probeta 254SMO PCA ensayada por método PD-GS_{24h}-PD en solución [Cl⁻] 100000 ppm y 60°C

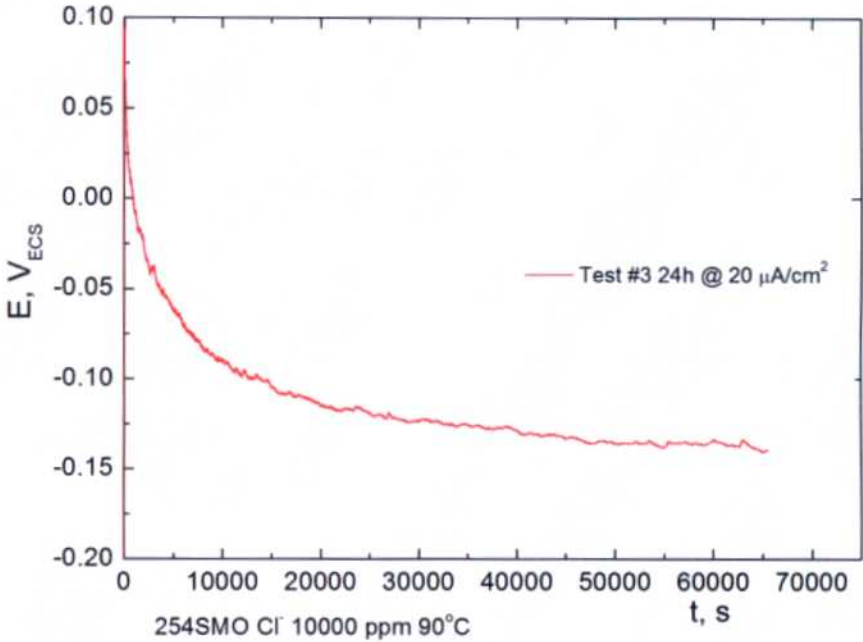
Durante el paso galvanostático tuvo lugar una caída de potencial en el orden de los 0,50 V, cuya mayor parte se produjo durante los primeros segundos de polarización galvanostática (Figura 5.105b). Debido a un problema de funcionamiento del registrador de datos, en el barrido catódico no se salvó la información correspondiente al inicio del mismo, razón por la cual el trazo de la curva de barrido catódico pareciera arrancar desde valores más bajos de corriente anódica en la Figura 5.105a. El valor E_{co}^{GS} de los ensayos PD-GS-PD había resultado de $-0,154 \pm 0,019 \text{ V}_{ECS}$ (Tabla 5.5), algo mayor al valor que arrojaba el método PD-PS-PD de $E_{co}^{PS} = -0,227 \pm 0,017 \text{ V}_{ECS}$ (Tabla 5.11). En este caso, el valor de potencial de cruce resultó $E_{co}^{GS24} = -0,261 \text{ V}_{ECS}$, más parecido al E_{co}^{PS} . Incorporando éste al cálculo promedio de métodos galvanostáticos, resulta: $E_{co}^{GS} = -0,181 \pm 0,056 \text{ V}_{ECS}$.

iv. Superaustenítico 254SMO – 90 °C y 10000 ppm

Para este caso se realizó un ensayo con valor aproximado de $i_{GS} = 20 \mu\text{A}/\text{cm}^2$, mostrado en la Figura 5.107. En la Figura 5.108 se muestra la probeta luego del ensayo.



(a) Barridos anódico y catódico



(b) Etapa Galvanostática 24hs

Figura 5.107 - Ensayos PD-GS_{24h}-PD de grado austenítico 254SMO a 90°C y [Cl⁻] 10000 ppm

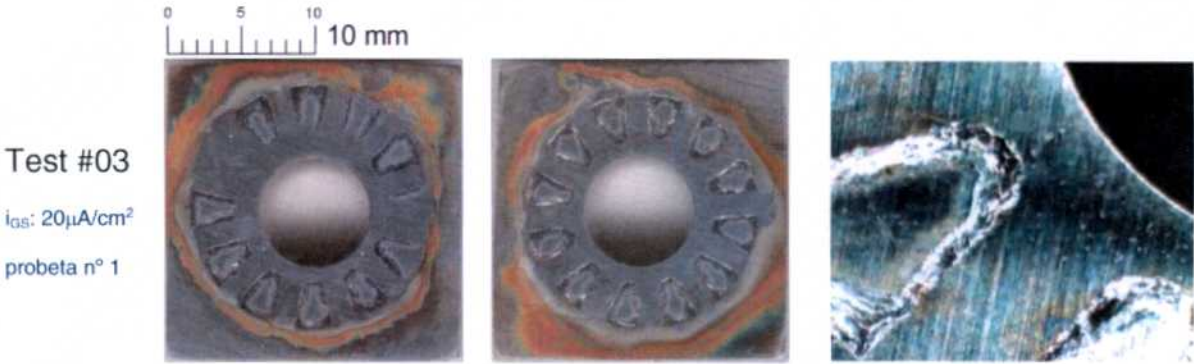
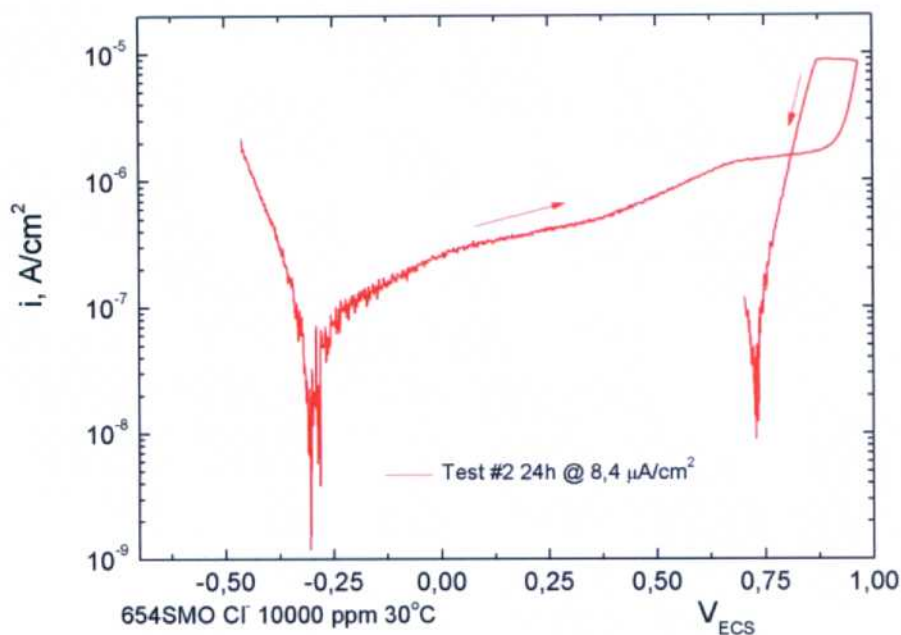


Figura 5.108 - Probeta 254SMO PCA ensayada por método PD-GS_{24h}-PD en solución [Cl⁻] 10000 ppm y 90°C

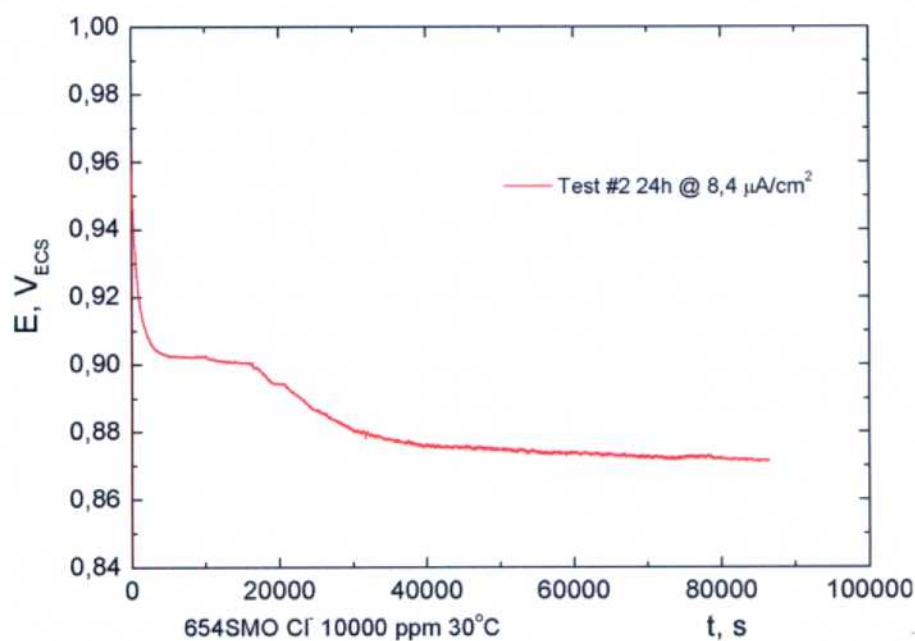
Durante el paso galvanostático tuvo lugar una caída de potencial en el orden de los 0,30 V, cuya mayor parte se produjo durante los primeros 10000 segundos de polarización galvanostática (Figura 5.107b). El valor E_{co}^{GS} de los ensayos PD-GS-PD había resultado de $-0,173 \pm 0,031 V_{ECS}$ (Tabla 5.6), frente al valor que arrojaba el método PD-PS-PD de $E_{co}^{PS} = -0,256 \pm 0,084 V_{ECS}$ (Tabla 5.11). En este caso, el valor de potencial de cruce resultó $E_{co}^{GS24} = -0,261 V_{ECS}$, más parecido al E_{co}^{PS} . Incorporando éste al cálculo promedio de métodos galvanostáticos, resulta: $E_{co}^{GS} = -0,181 \pm 0,056 V_{ECS}$.

v . Superaustenítico 654SMO – 30 °C y 10000 ppm

Para este caso se realizó un ensayo con valor aproximado de $i_{GS} = 8,4 \mu A/cm^2$, mostrado en la Figura 5.109. En la Figura 5.110 se muestra la probeta luego del ensayo.



(a) Barridos anódico y catódico



(b) Etapa Galvanostática 24hs

Figura 5.109 - Ensayos PD-GS_{24h}-PD de grado austenítico 654SMO a 30°C y [Cl⁻] 10000ppm

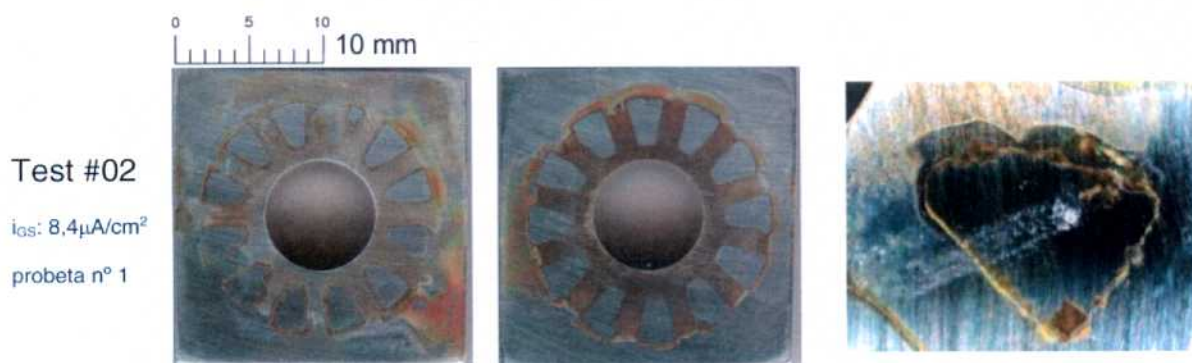
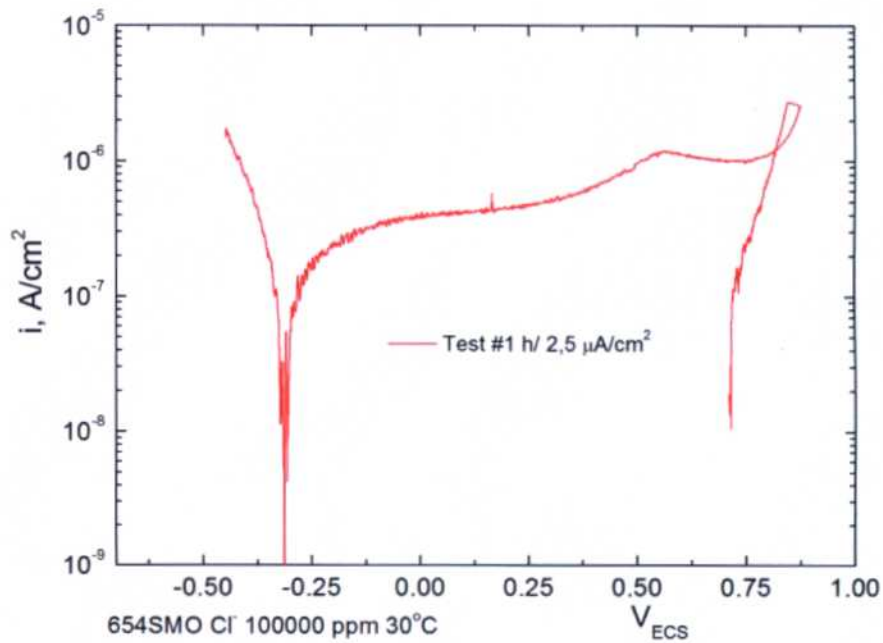


Figura 5.110 - Probeta 654SMO PCA ensayada por método PD-GS_{24h}-PD en solución [Cl⁻] 10000 ppm y 30°C

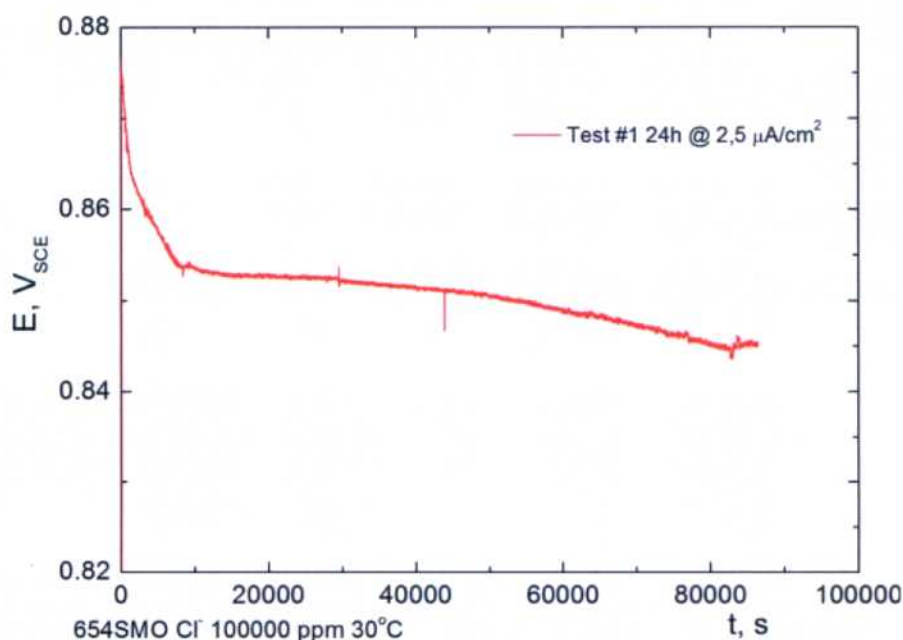
Al igual que sucediese con las otras técnicas, para esta aleación en esta condición no se observó corrosión en rendijas mediante los ensayos PD-GS_{24h}-PD (Figura 5.110). Durante el paso galvanostático se aprecia una pequeña caída de potencial. El valor E_{co}^{GS} de los ensayos PD-GS-PD había resultado de $0,829 \pm 0,012 V_{ECS}$ (Tabla 5.7). En este caso, el valor de potencial de cruce resultó $E_{co}^{GS24} = 0,814 V_{ECS}$. Incorporando éste al cálculo promedio de métodos galvanostáticos, resulta: **$E_{co}^{GS} = 0,828 \pm 0,013 V_{ECS}$** . Como se discutió anteriormente, este parámetro no es un verdadero potencial de repasivación de la corrosión en rendijas sino que está asociado al inicio de la disolución transpasiva de la aleación.

vi. Superaustenítico 654SMO – 30 °C y 100000 ppm

Para este caso se realizó un ensayo con valor aproximado de $i_{GS} = 2,5 \mu A/cm^2$, mostrado en la Figura 5.111. En la Figura 5.112 se muestra la probeta luego del ensayo.



(a) Barridos anódico y catódico



(b) Etapa Galvanostática 24hs

Figura 5.111 - Ensayos PD-GS_{24h}-PD de grado austenítico 654SMO a 30°C y [Cl⁻] 100000ppm

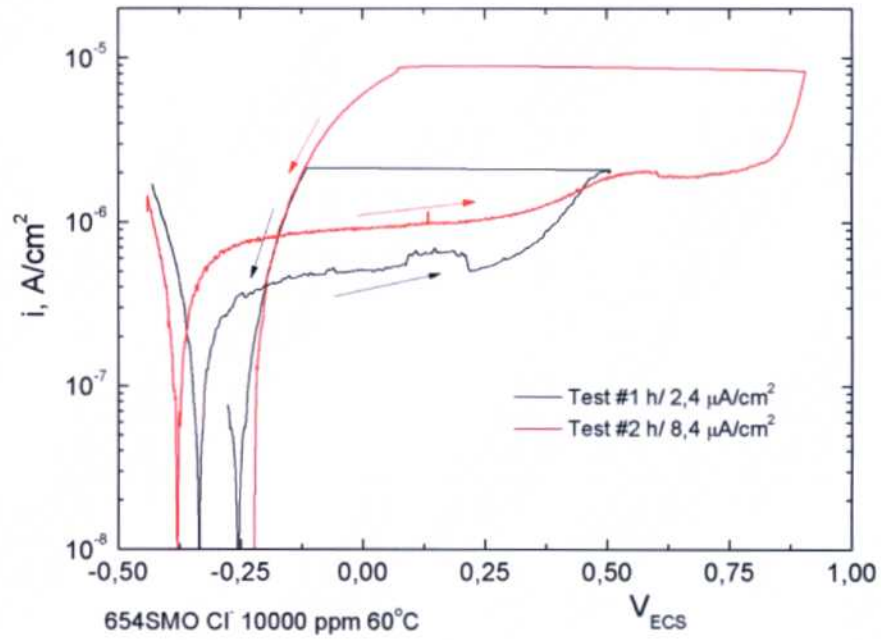


Figura 5.112 - Probeta 654SMO PCA ensayada por método PD-GS_{24h}-PD en solución [Cl⁻] 100000 ppm y 30°C

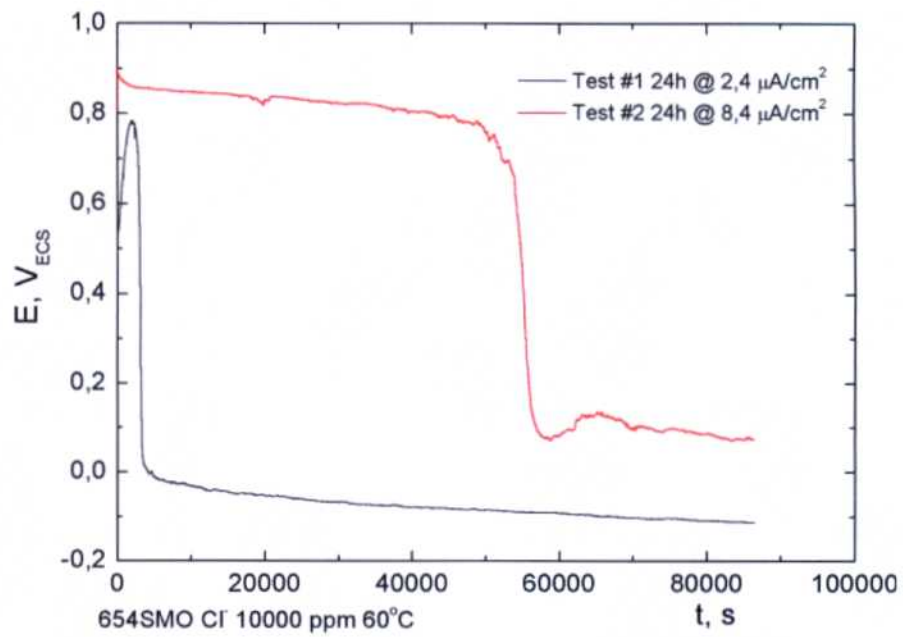
Al igual que sucediese con las otras técnicas para esta aleación en esta condición, no se observó corrosión en rendijas de esta aleación mediante los ensayos PD-GS_{24h}-PD (Figura 5.112). Durante el paso galvanostático se aprecia una muy pequeña caída de potencial. El valor E_{co}^{GS} de los ensayos PD-GS-PD había resultado de $0,791 \pm 0,053 \text{ V}_{ECS}$ (Tabla 5.7). En este caso, el valor de potencial de cruce resultó $E_{co}^{GS24} = 0,819 \text{ V}_{ECS}$. Incorporando éste al cálculo promedio de métodos galvanostáticos, resulta: **$E_{co}^{GS} = 0,798 \pm 0,045 \text{ V}_{ECS}$** . Como se discutió anteriormente, este parámetro no es un verdadero potencial de repasivación de la corrosión en rendijas sino que está asociado al inicio de la disolución transpasiva de la aleación.

vii. Superaustenítico 654SMO – 60 °C y 10000ppm

Para este caso se realizaron dos ensayos con valores aproximados de i_{GS} de $2,4 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ y $8,4 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ respectivamente, mostrados en la Figura 5.113. En la Figura 5.114 se muestra cada probeta luego del ensayo.



(a) Barridos anódico y catódico



(b) Etapas Galvanostáticas 24hs

Figura 5.113 - Ensayos PD-GS_{24h}-PD de grado austenítico 654SMO a 60°C y [Cl⁻] 10000ppm

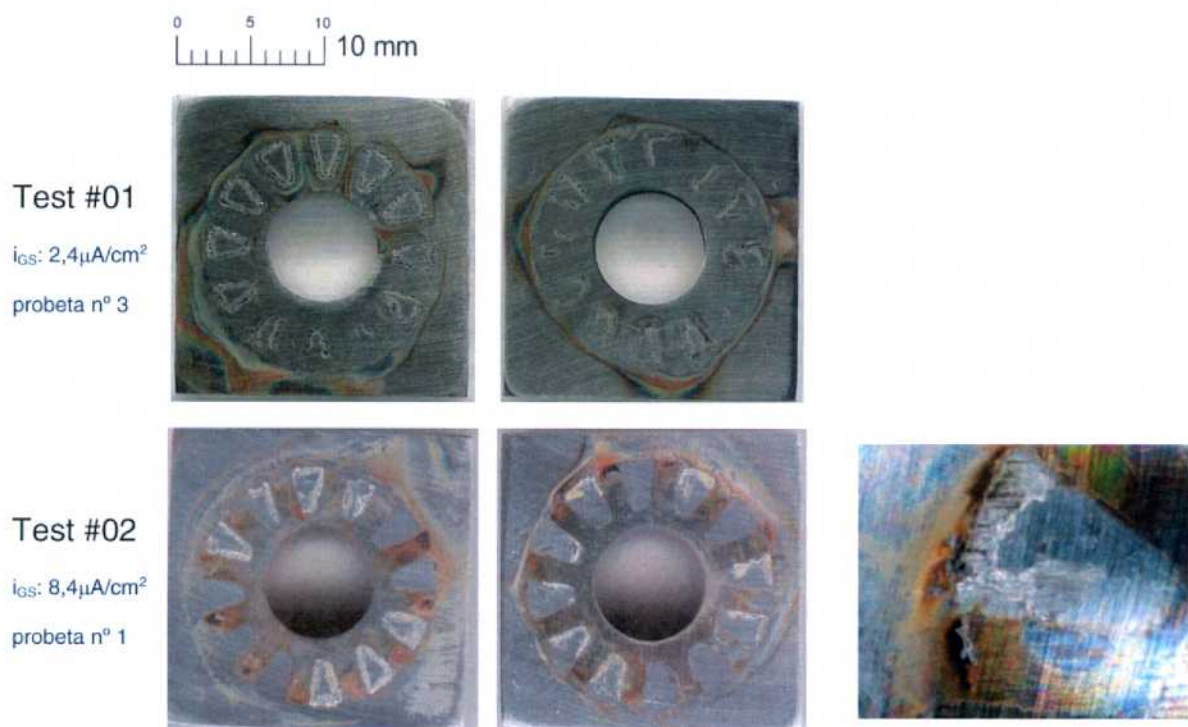


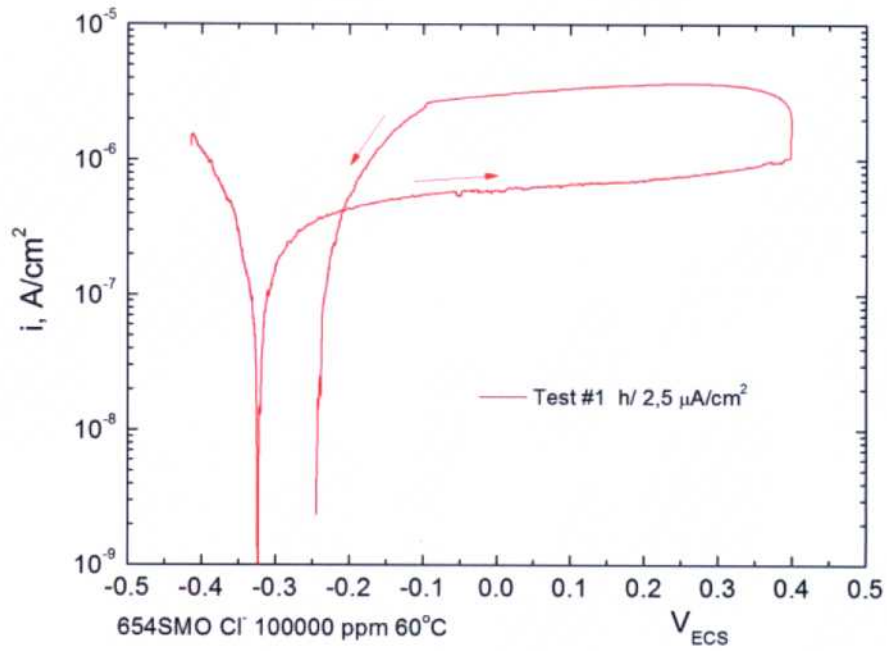
Figura 5.114 - Probetas 654SMO PCA ensayadas por método PD-GS_{24h}-PD en solución [Cl⁻] 10000 ppm y 60°C

Para el ensayo #2 durante el paso galvanostático tuvo lugar una caída de potencial en el orden de los 0,80 V, cuya mayor parte se produjo de forma súbita aproximadamente a los 55000 segundos de polarización galvanostática. Para el ensayo #1 se produjo una caída de potencial similar, pero a los 3000 segundos de polarización.

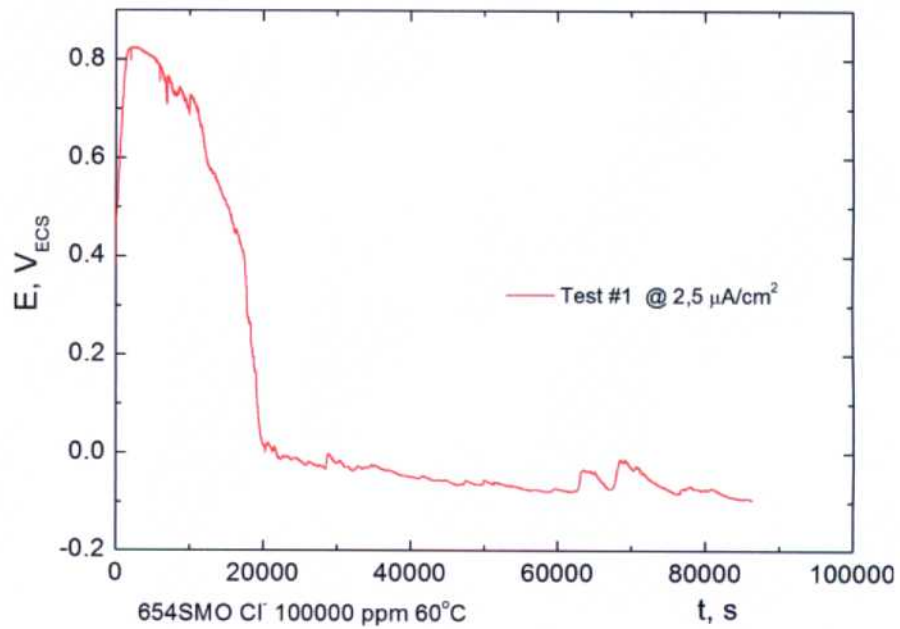
El valor E_{co}^{GS} de los ensayos PD-GS-PD había resultado de $-0,121 \pm 0,109 V_{ECS}$ (Tabla 5.8), frente al valor que arrojaba el método PD-PS-PD de $E_{co}^{PS} = -0,164 \pm 0,025 V_{ECS}$ (Tabla 5.12). En este caso, el valor de potencial promedio de cruce resultó $E_{co}^{GS24} = -0,186 \pm 0,018 V_{ECS}$, más parecido al E_{co}^{PS} y con mucha menor dispersión que el E_{co}^{GS} del PD-GS-PD. Incorporando éste al cálculo promedio de métodos galvanostáticos, resulta: $E_{co}^{GS} = -0,138 \pm 0,083 V_{ECS}$.

viii. Superaustenítico 654SMO – 60 °C y 100000ppm

Para este caso se realizó un ensayo con valor aproximado de $i_{GS} = 2,5 \mu A/cm^2$, mostrado en la Figura 5.115. En la Figura 5.116 se muestra la probeta luego del ensayo.



(a) Barridos anódico y catódico



(b) Etapa Galvanostática 24hs

Figura 5.115 - Ensayos PD-GS_{24h}-PD de grado austenítico 654SMO a 60°C y [Cl⁻] 100000 ppm

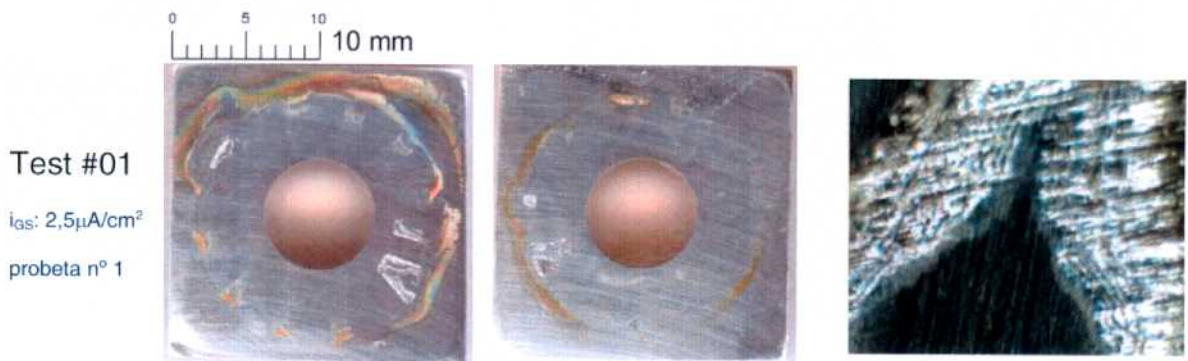


Figura 5.116 - Probeta 654SMO PCA ensayada por método PD-GS_{24h}-PD en solución [Cl⁻] 100000 ppm y 60°C

Durante el paso galvanostático tuvo lugar una caída de potencial en el orden de los 0,80 V, cuya mayor parte se produjo hasta los 20000 segundos de polarización galvanostática.

El valor E_{co}^{GS} de los ensayos PD-GS-PD había resultado de $-0,189 \pm 0,026 V_{ECS}$ (Tabla 5.8), frente al valor que arrojaba el método PD-PS-PD de $E_{co}^{PS} = -0,228 \pm 0,020 V_{ECS}$ (Tabla 5.12). En este caso, el valor de potencial de cruce resultó $E_{co}^{GS24} = -0,208 V_{ECS}$, intermedio a ambos promedios. Incorporando éste al cálculo promedio de métodos galvanostáticos, resulta: $E_{co}^{GS} = -0,194 \pm 0,023 V_{ECS}$.

ix. Superaustenítico 654SMO – 90 °C y 10000ppm

Para este caso se realizó un ensayo con valor aproximado de $i_{GS} = 2,5 \mu A/cm^2$, mostrado en la Figura 5.117. En la Figura 5.118 se muestra la probeta luego del ensayo.

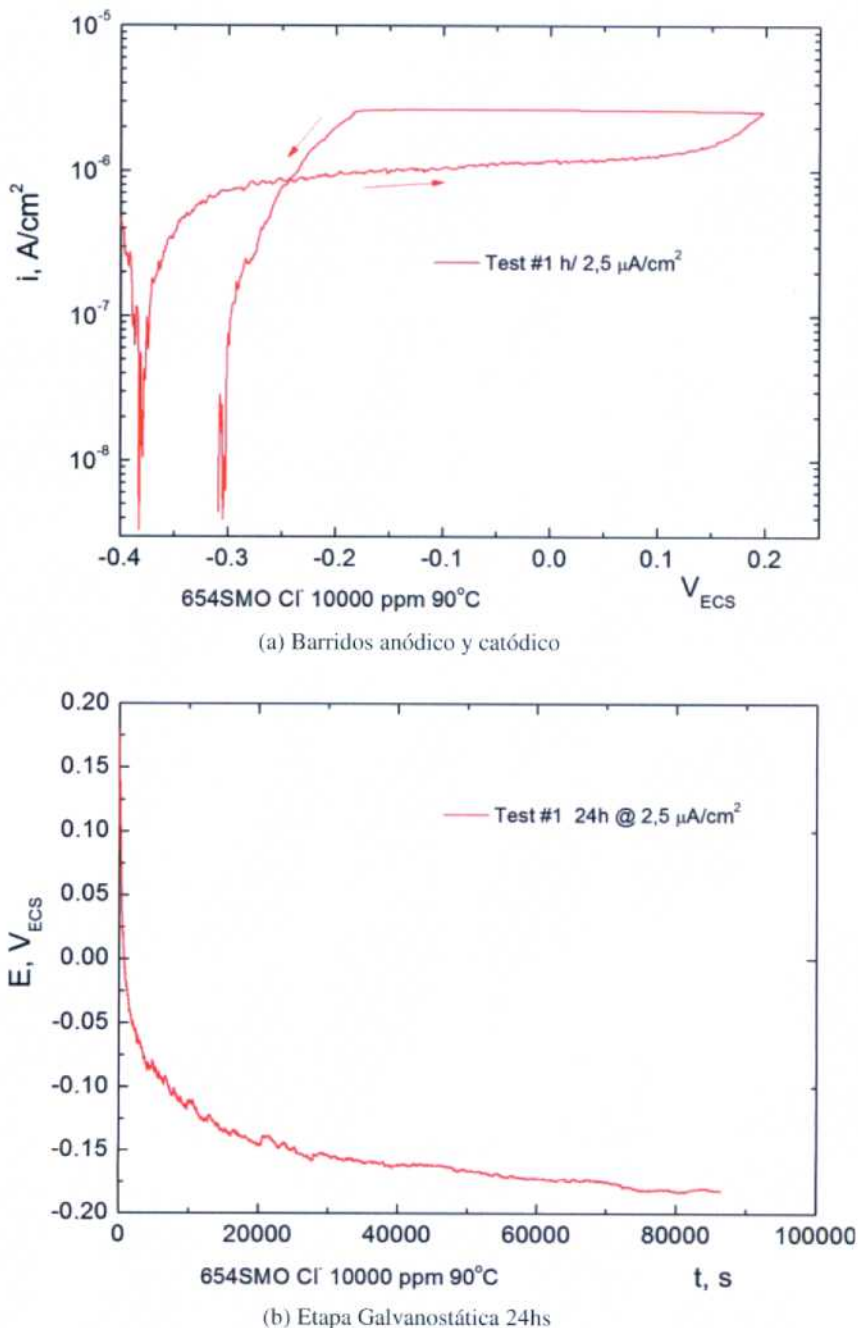


Figura 5.117 - Ensayos PD-GS_{24h}-PD de grado austenítico 654SMO a 90°C y [Cl⁻] 10000 ppm



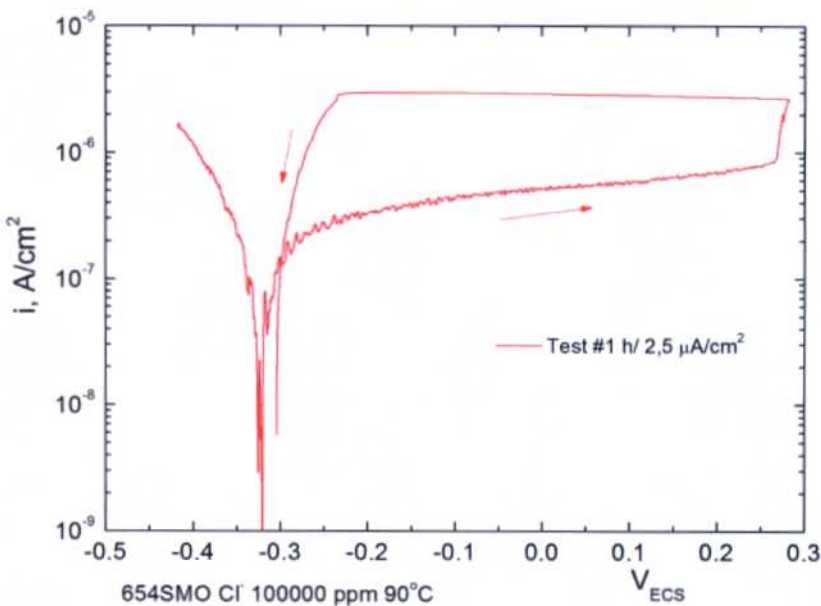
Figura 5.118 - Probeta 654SMO PCA ensayada por método PD-GS_{24h}-PD en solución [Cl⁻] 10000 ppm y 90°C

Durante el paso galvanostático tuvo lugar una caída de potencial en el orden de los 0,40 V, cuya mayor parte se produjo antes de los 1000 segundos de polarización galvanostática.

El valor E_{co}^{GS} de los ensayos PD-GS-PD había resultado de $-0,209 \pm 0,050 V_{ECS}$ (Tabla 5.9), similar al valor que arrojaba el método PD-PS-PD de $E_{co}^{PS} = -0,227 \pm 0,021 V_{ECS}$ (Tabla 5.12). En este caso, el valor de potencial de cruce resultó $E_{co}^{GS24} = -0,243 V_{ECS}$. Incorporando éste al cálculo promedio de métodos galvanostáticos, resulta: $E_{co}^{GS} = -0,215 \pm 0,046 V_{ECS}$.

x . Superaustenítico 654SMO – 90 °C y 100000ppm

Para este caso se realizó un ensayo con valor aproximado de $i_{GS} = 2,5 \mu A/cm^2$, mostrado en la Figura 5.119. En la Figura 5.120 se muestra la probeta luego del ensayo.



(a) Barridos anódico y catódico

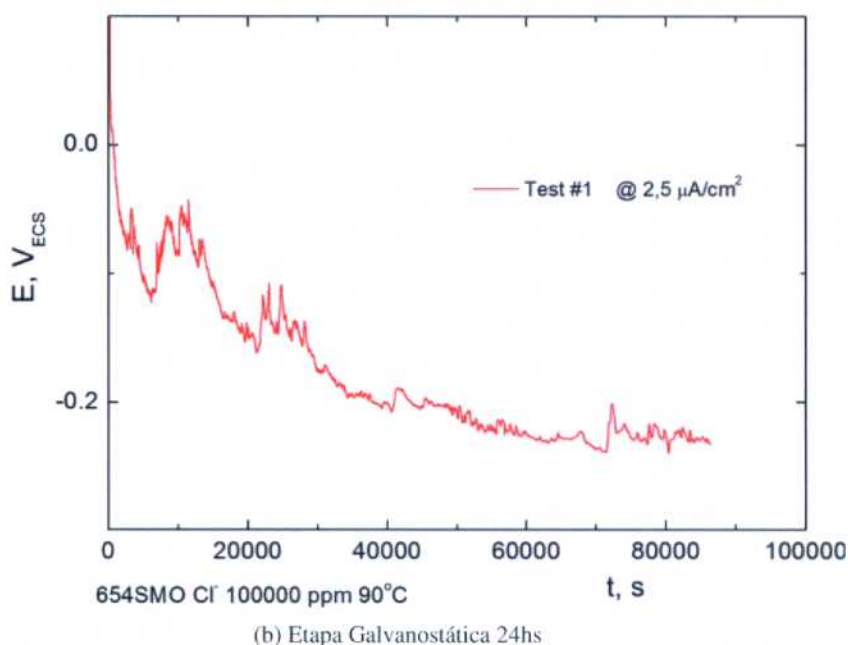


Figura 5.119 - Ensayos PD-GS_{24h}-PD de grado austenítico 654SMO a 90°C y [Cl⁻] 100000 ppm

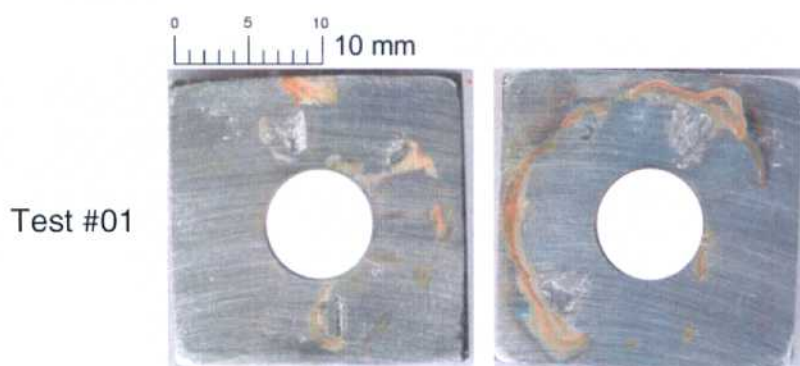


Figura 5.120 - Probetas 654SMO PCA ensayadas por método PD-GS_{24h}-PD en solución [Cl⁻] 100000 ppm y 90°C

Durante el paso galvanostático tuvo lugar una caída de potencial en el orden de los 0,55 V, que se produjo en forma gradual durante todo el paso de polarización galvanostática.

El valor E_{co}^{GS} de los ensayos PD-GS-PD había resultado de $-0,223 \pm 0,011 V_{ECS}$ (Tabla 5.9), similar al valor que arrojaba el método PD-PS-PD de $E_{co}^{PS} = -0,268 \pm 0,006 V_{ECS}$ (Tabla 5.12). Para este método, el valor de potencial de cruce resultó $E_{co}^{GS24} = -0,293 V_{ECS}$. Incorporando éste al cálculo promedio de métodos galvanostáticos, resulta: $E_{co}^{GS} = -0,241 \pm 0,036 V_{ECS}$.

5.2.5 Monitoreo de potenciales de corrosión

Se realizaron monitoreos prolongados del potencial de corrosión para las probetas PCA provistas de formadores de rendijas cerámicos tal y como se describe en el apartado 4.2. Las condiciones de este tipo de ensayos fueron:

Temperatura:	60 °C
[Cl ⁻]:	100000 ppm (aireado natural)
pH _{25°C} :	8,1 (□)
Duración:	24 horas

Estos registros se efectuaron por duplicado para cada una de las aleaciones bajo estudio. Los mismos se muestran en la Figura 5.121. A la derecha de cada curva se indica el valor final de potencial de circuito abierto correspondiente a cada ensayo. Tal y como puede observarse, el grado 2507 fue el que se estabilizó en valores de E_{CORR} más bajos al resto de los aceros luego de 24 h de inmersión. Los grados austeníticos presentaron valores de E_{CORR} mayores, siendo el 254SMO el que mayores valores exhibió.

Luego de los registros se obtuvieron imágenes de cada una de las probetas. Las imágenes se muestran de la Figura 5.122 a Figura 5.124. En algunos especímenes, especialmente para el grado 2507, se observaron productos de corrosión en contornos del formador de rendijas.

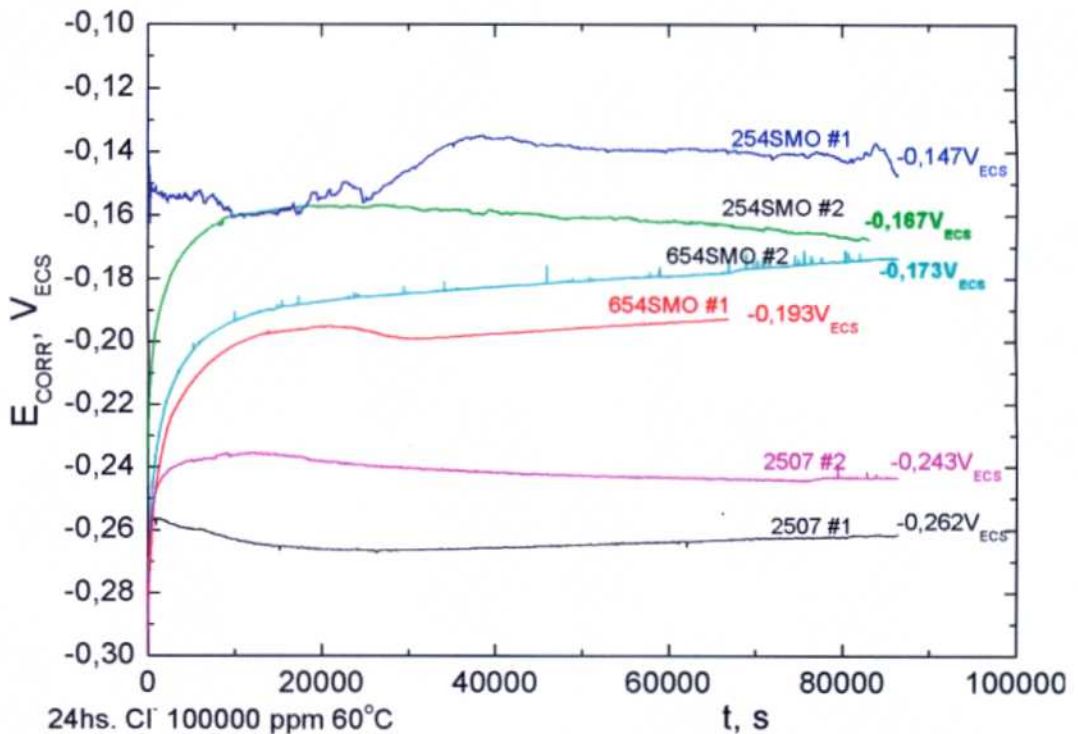


Figura 5.121 - Registros de E_{CORR} de 24 h de duración para los tres grados estudiados a 60 °C y [Cl⁻]: 100000 ppm.

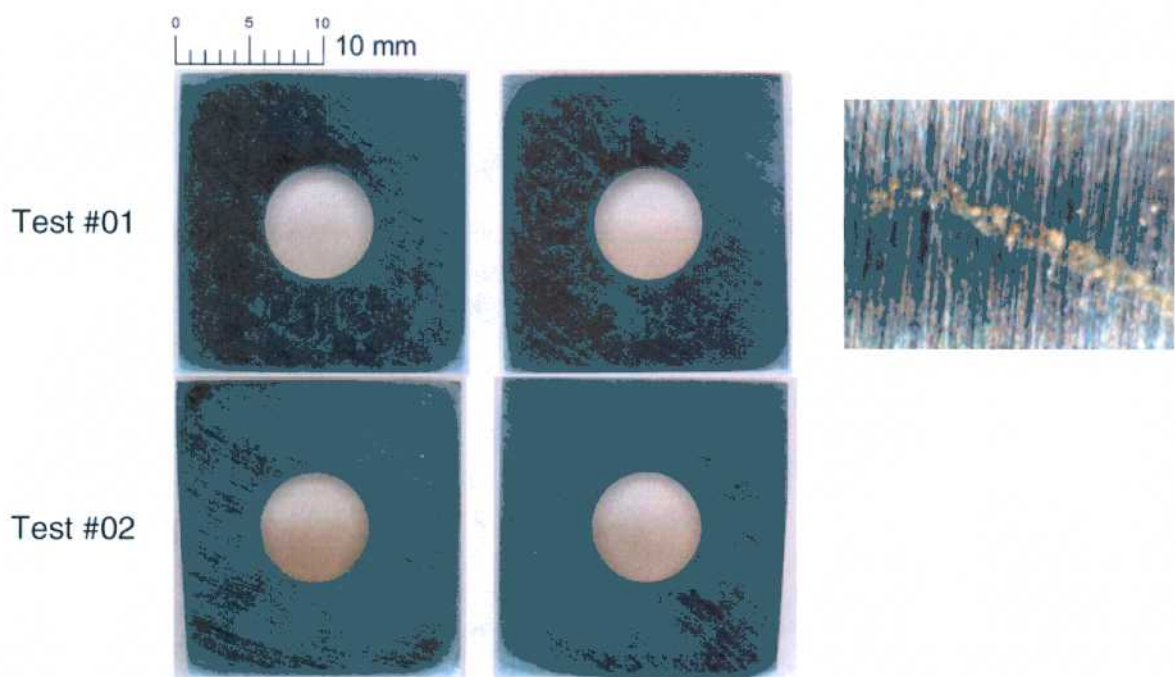


Figura 5.122 - Probetas 2507 PCA luego del registro E_{CORR} en solución $[Cl^-]$ 100000ppm y 60°C

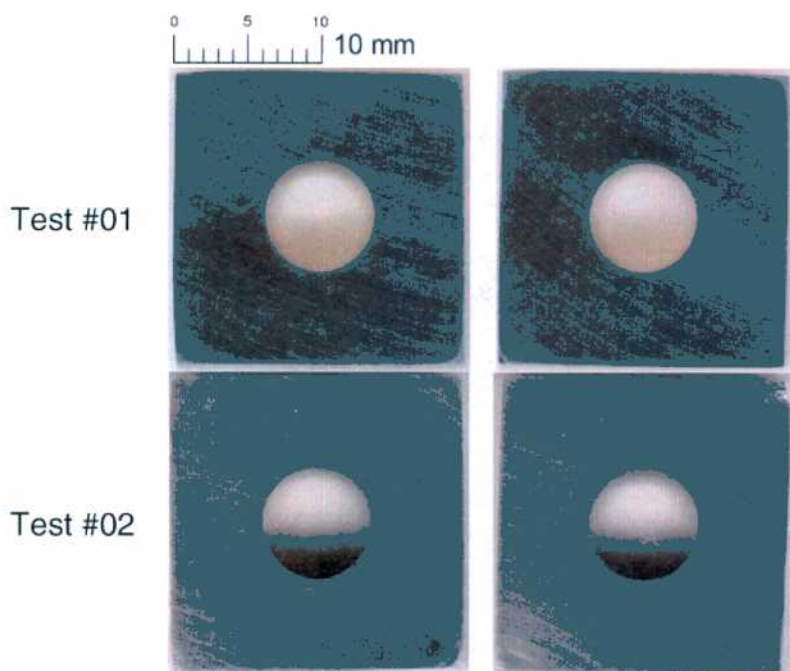


Figura 5.123 - Probetas 254SMO PCA luego del registro E_{CORR} en solución $[Cl^-]$ 100000ppm y 60°C

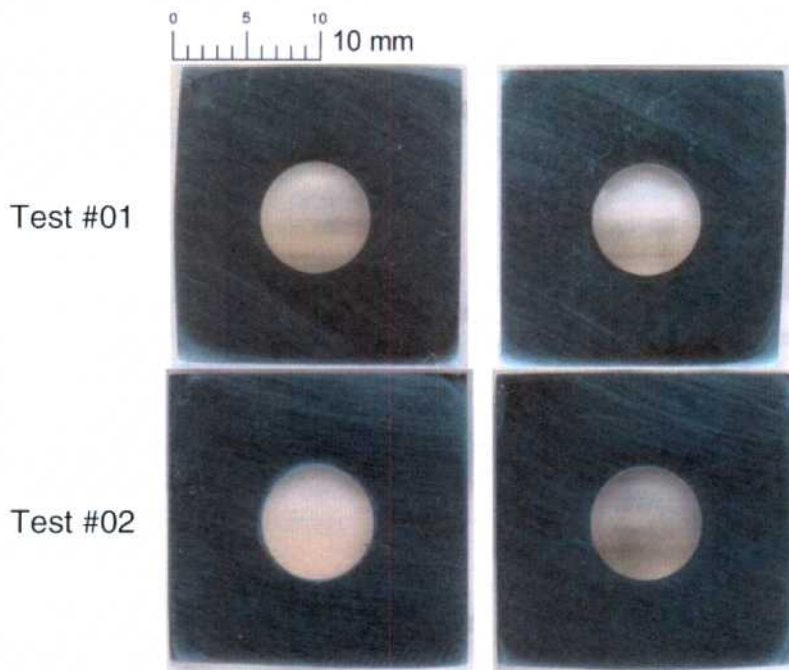


Figura 5.124 - Probetas 654SMO PCA luego del registro E_{CORR} en solución $[Cl^-]$ 100000ppm y 60°C

5.2.6 Observación de las Probetas PCA en Microscopio

En este apartado se presentan las imágenes de microscopio óptico y electrónico (SEM) realizadas para las probetas PCA de las tres aleaciones estudiadas, para algunos de los ensayos de corrosión en rendijas. Las aleaciones 654SMO y 254SMO presentaron un ataque de tipo cristalino, similar al observado en aleaciones Ni-Cr-Mo, en el cual los diferentes planos cristalinos se atacan con distintas velocidades. La aleación 2507 posee un grano más fino y dos fases diferentes (ferrita y austenita). De las presentes observaciones no puede distinguirse un ataque preferencial de una fase con respecto a la otra.

i. Superdúplex 2507

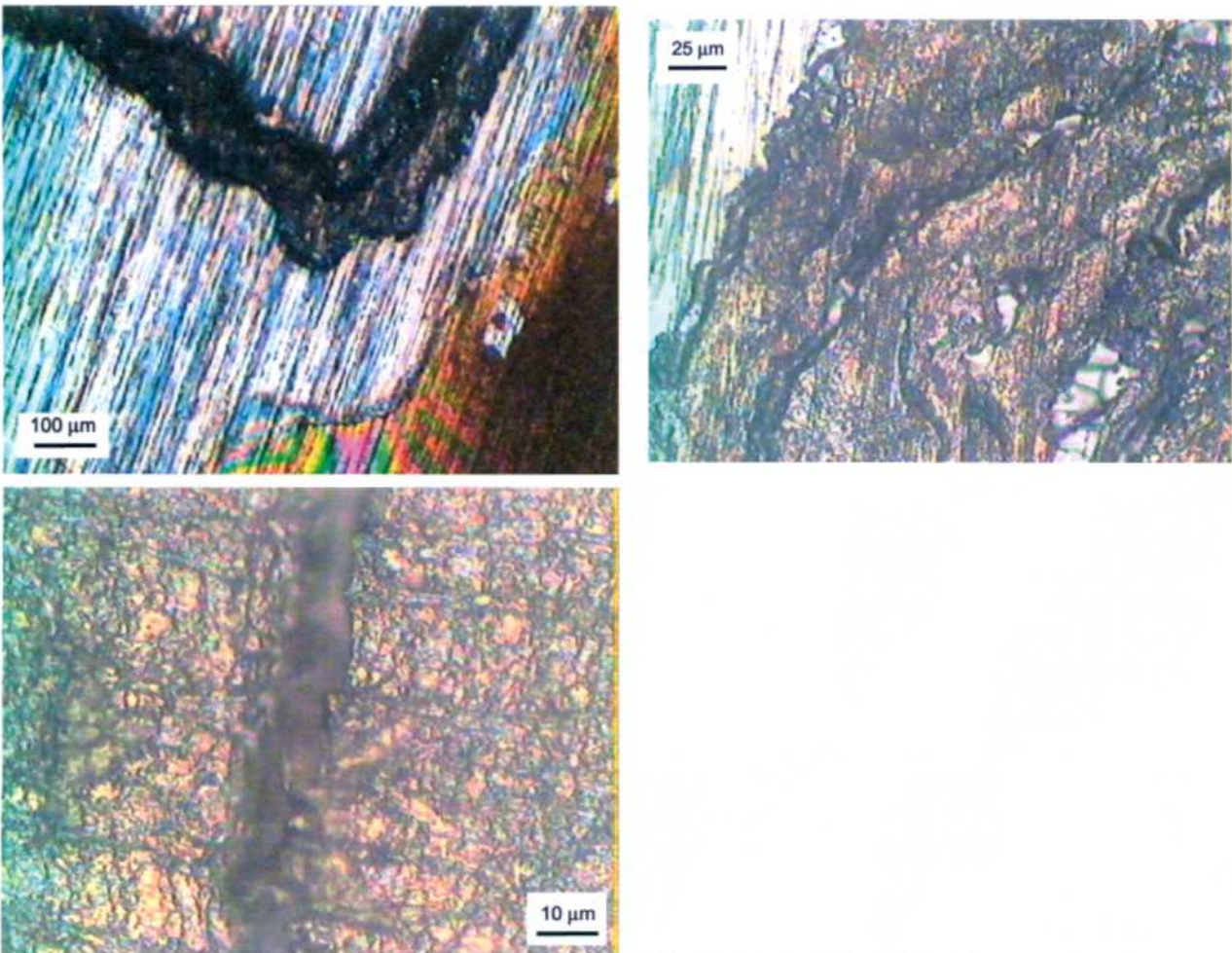


Figura 5.125 - Micrografías Ópticas Probeta 2507 n° 3 evaluada mediante PD-PS-PD
Ensayo #17: [Cl⁻] 100000 ppm / 30 °C / E_{ps}: 0,80 V_{ECS}

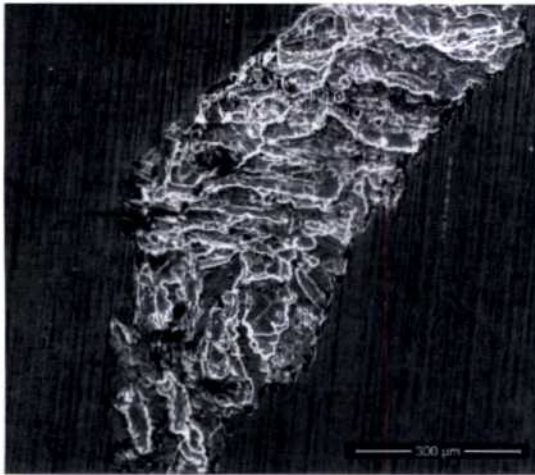


Figura 5.126 - Micrografías SEM Probeta 2507 n° 3 evaluada mediante PD-GS-PD
Ensayo #4: $[Cl^-]$ 10000 ppm / 60 °C / i_{GS} : 25 $\mu A/cm^2$

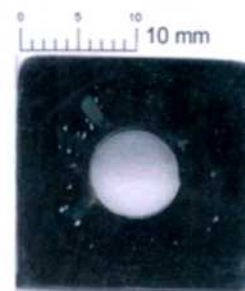
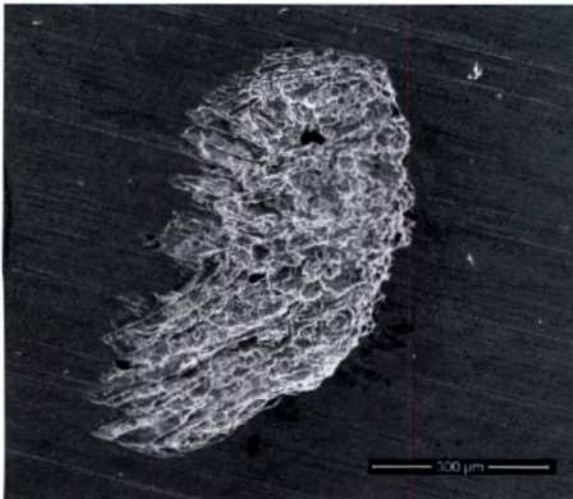


Figura 5.127 - Micrografías SEM Probeta 2507 n° 2 evaluada mediante PD-GS-PD
Ensayo #5: $[Cl^-]$ 10000 ppm / 60 °C / i_{GS} : 25 $\mu A/cm^2$

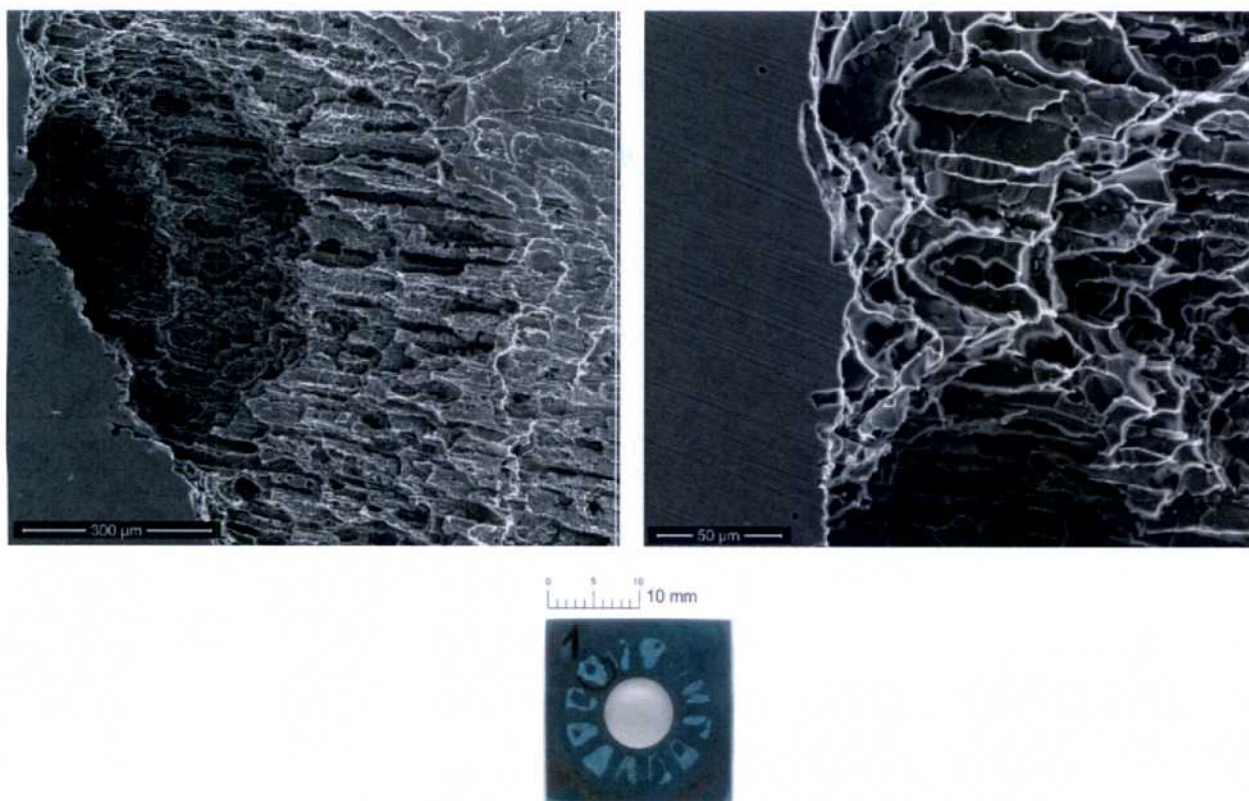


Figura 5.128 - Micrografías SEM Probeta 2507 n° 1 evaluada mediante PD-PS-PD
Ensayo #4: $[Cl^-]$ 100000 ppm / 60 °C / E_{PS} : -0,05 V_{ECS}

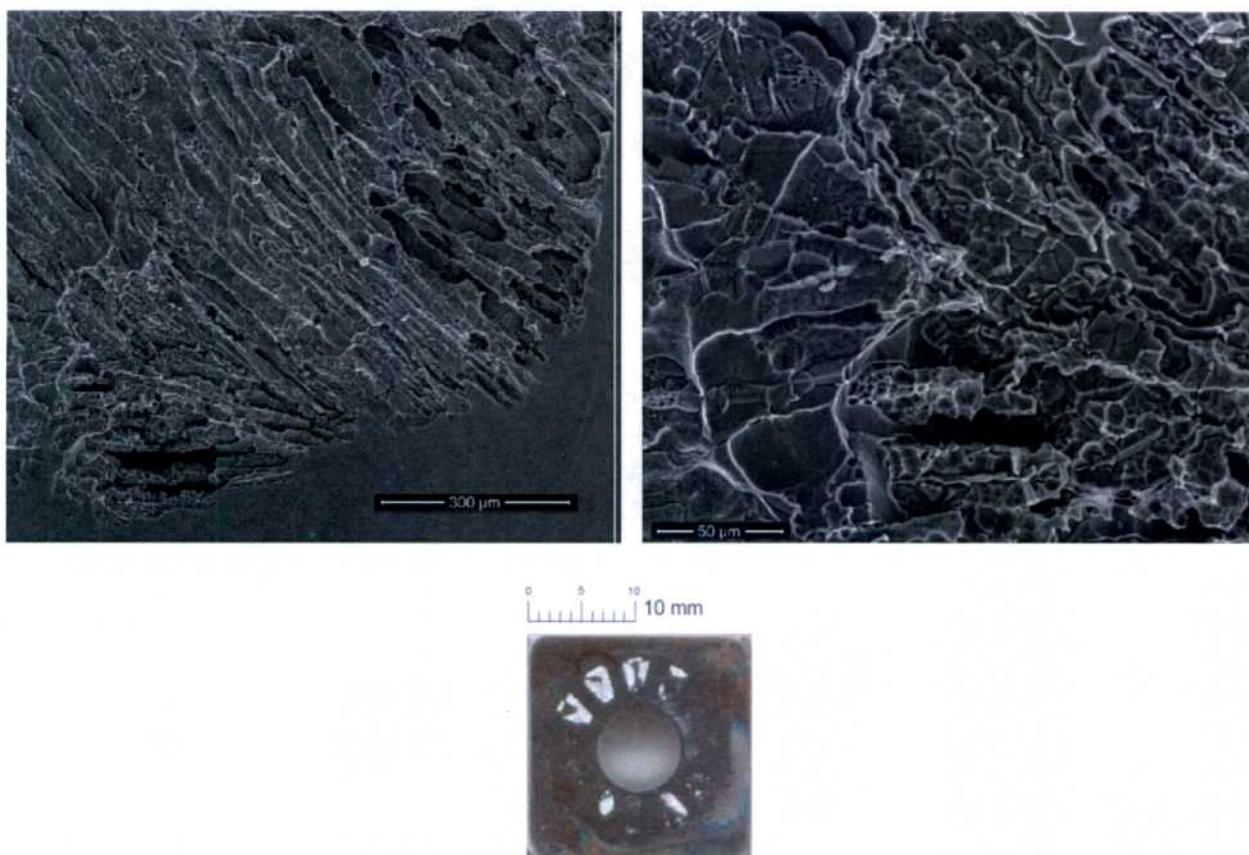


Figura 5.129 - Micrografías SEM Probeta 2507 n° 3 evaluada mediante PD-GS_{24h}-PD
Ensayo #3: $[Cl^-]$ 10000 ppm / 60 °C / i_{GS} : 16,4 $\mu A/cm^2$

ii. Superaustenítico 254SMO

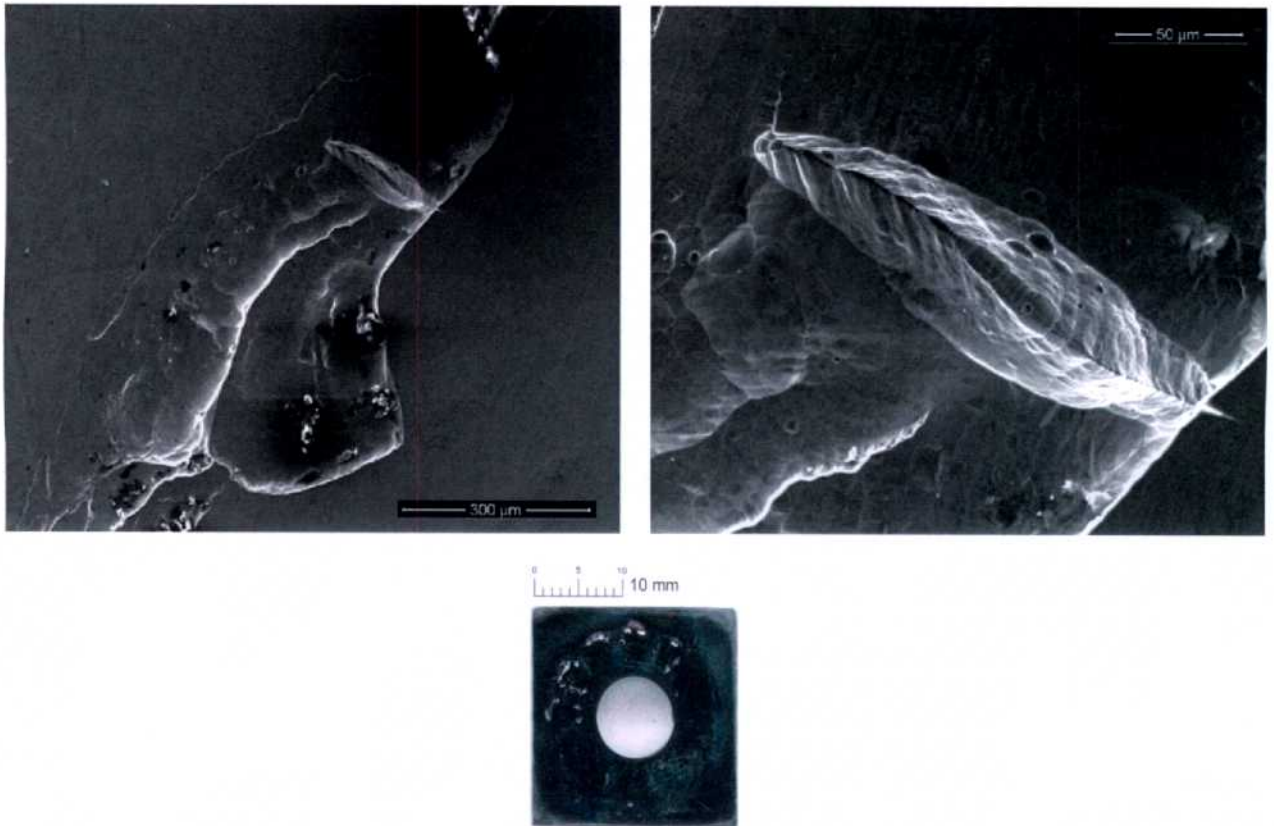
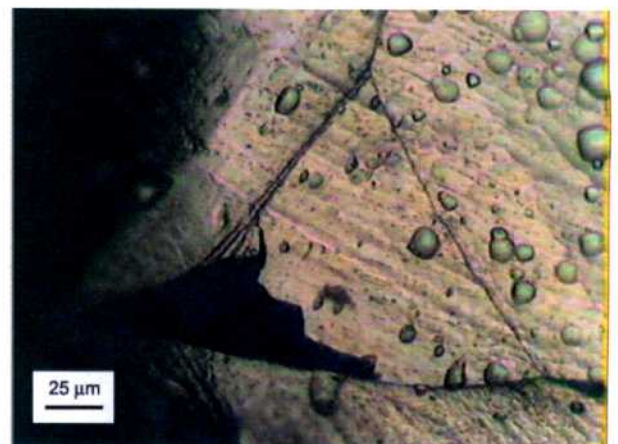
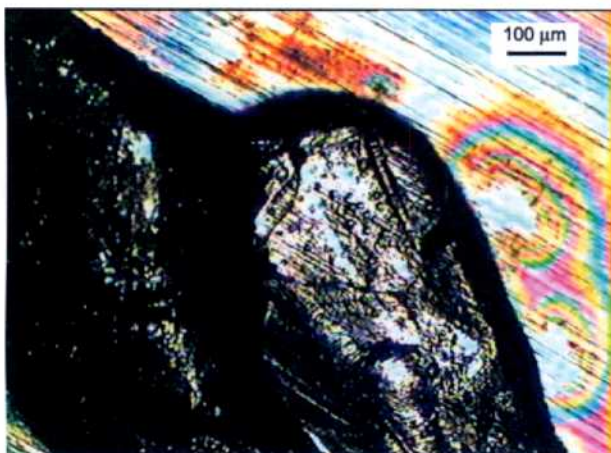


Figura 5.130 - Micrografías SEM Probeta 254SMO n° 3 evaluada mediante PD-GS-PD
Ensayo #3: [Cl⁻] 10000 ppm / 60 °C / i_{cs} : 25 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$



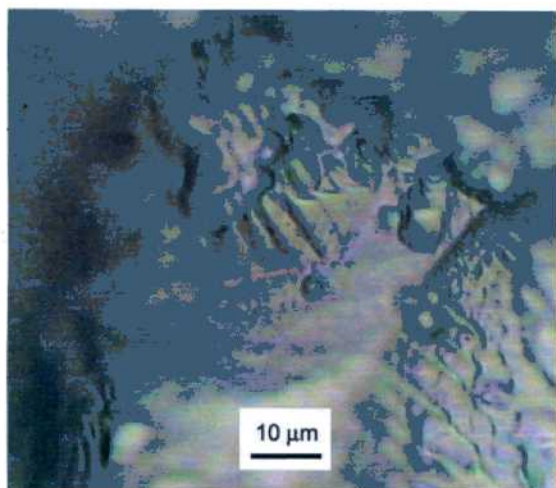
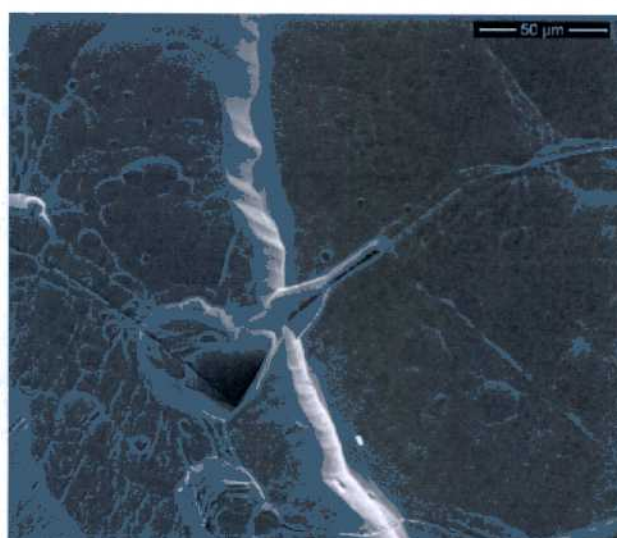
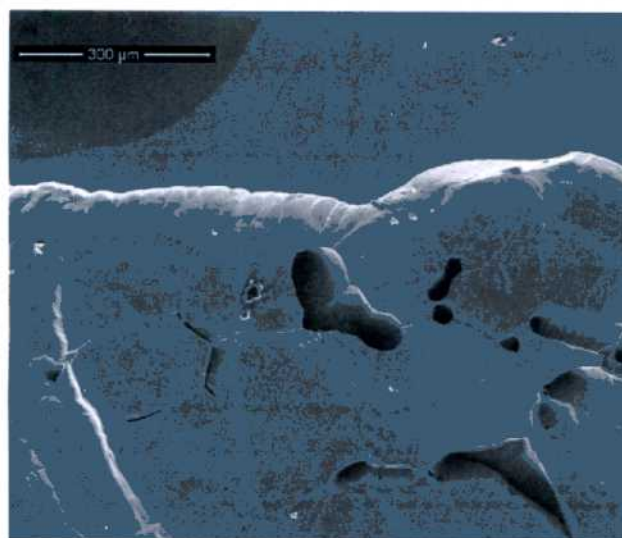


Figura 5.131 - Micrografías Ópticas Probeta 254SMO n° 1 evaluada mediante PD-PS-PD
Ensayo #8: [Cl⁻] 10000 ppm / 60 °C / E_{PS} : 0,10 V_{ECS}



0 5 10 10 mm



Figura 5.132 - Micrografías SEM Probeta 254SMO n° 1 evaluada mediante PD-GS_{24h}-PD
Ensayo #2: [Cl⁻] 10000 ppm / 60 °C / i_{GS} : 17,2 $\mu A/cm^2$

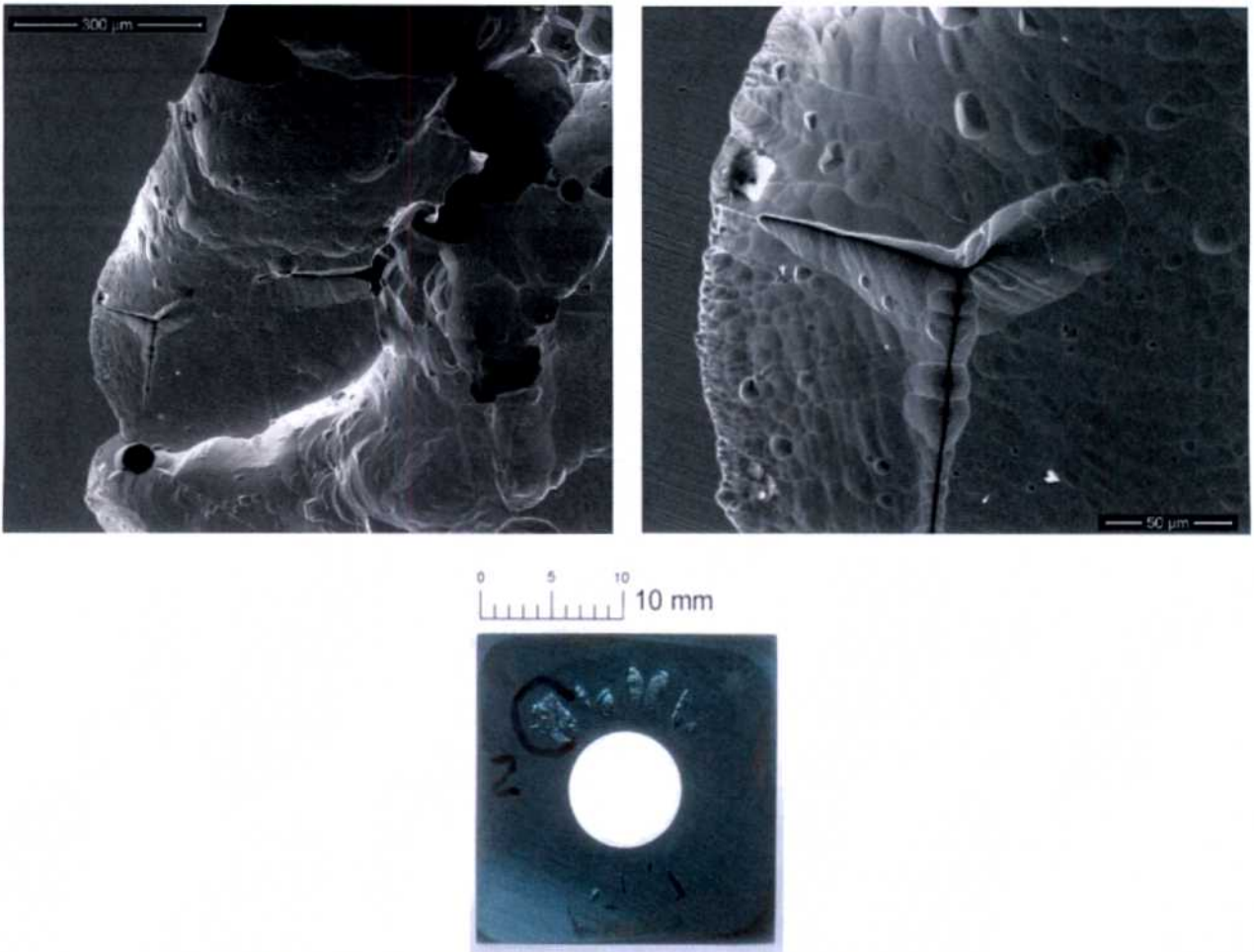


Figura 5.133 - Micrografías SEM Probeta 254SMO n° 3 evaluada mediante PD-PS-PD
Ensayo #10: [Cl⁻] 100000 ppm / 60 °C / E_{ps}: 0,00 V_{ECS}

iii. Superaustenítico 654SMO

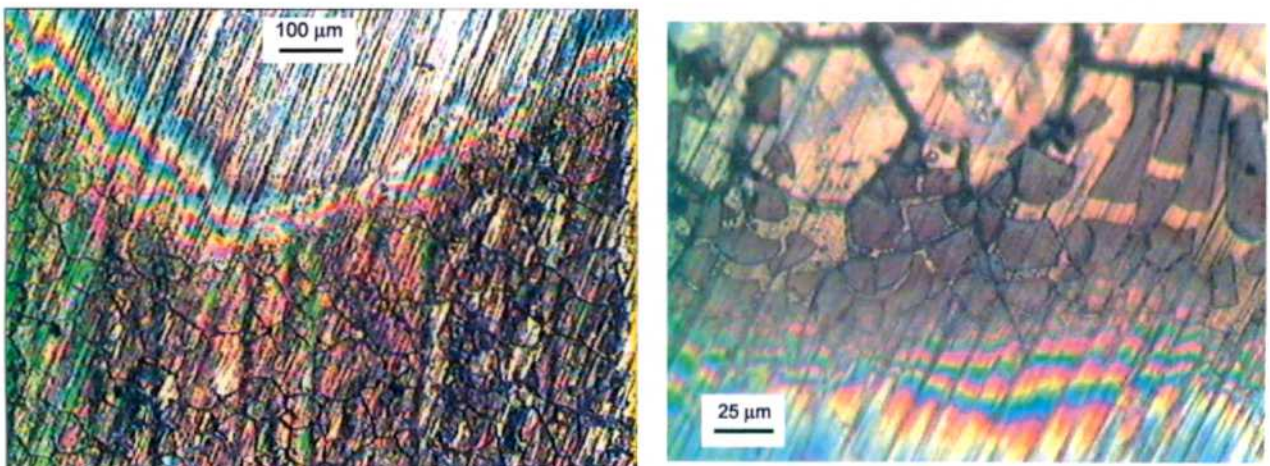


Figura 5.134 - Micrografías Ópticas Probeta 654SMO n° 3 evaluada mediante PD-PS-PD
Ensayo #4: [Cl⁻] 10000 ppm / 30 °C / E_{ps}: 1,0 V_{ECS}

Para el caso de la Figura 5.134 no se logró corrosión en rendijas, pero si abundantes productos de corrosión en la superficie libre, expuesta al electrolito.

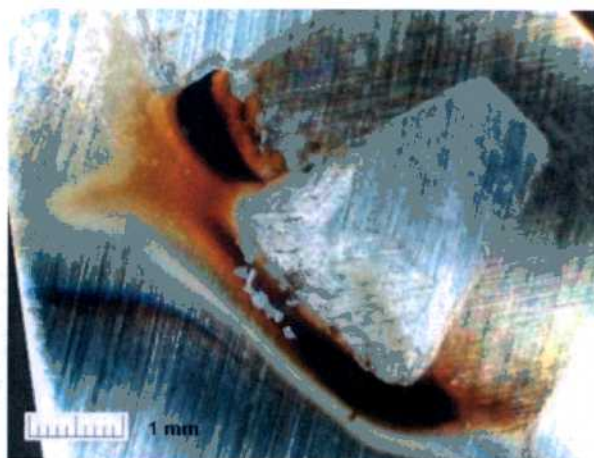
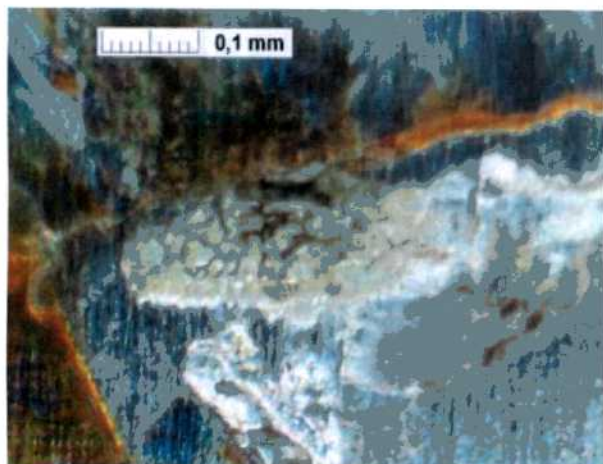
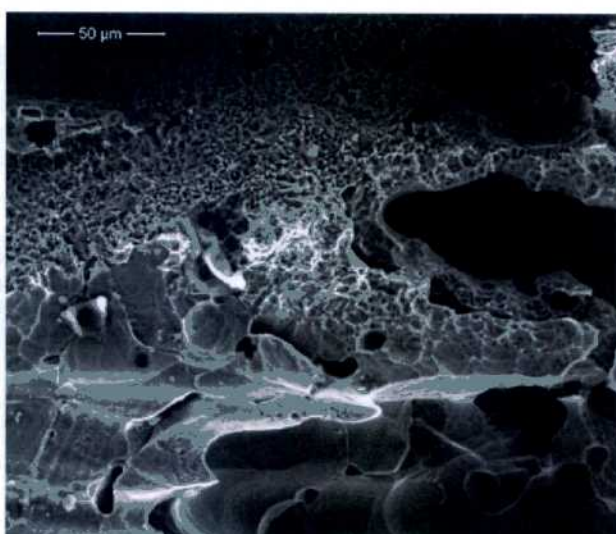
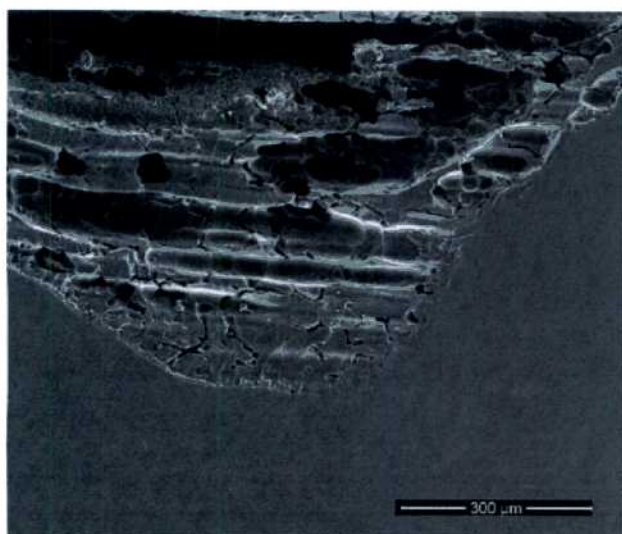


Figura 5.135 - Micrografías Ópticas Probeta 654SMO n° 1 evaluada mediante PD-GS_{24h}-PD
Ensayo #2: [Cl⁻] 10000 ppm / 60 °C / i_{GS} : 17,4 $\mu A/cm^2$



0 5 10 10 mm

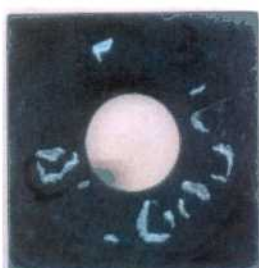


Figura 5.136 - Micrografías SEM Probeta 654SMO n° 2 evaluada mediante PD-PS-PD
Ensayo #14: [Cl⁻] 100000 ppm / 60 °C / E_{PS} : 0,15 V_{ECS}

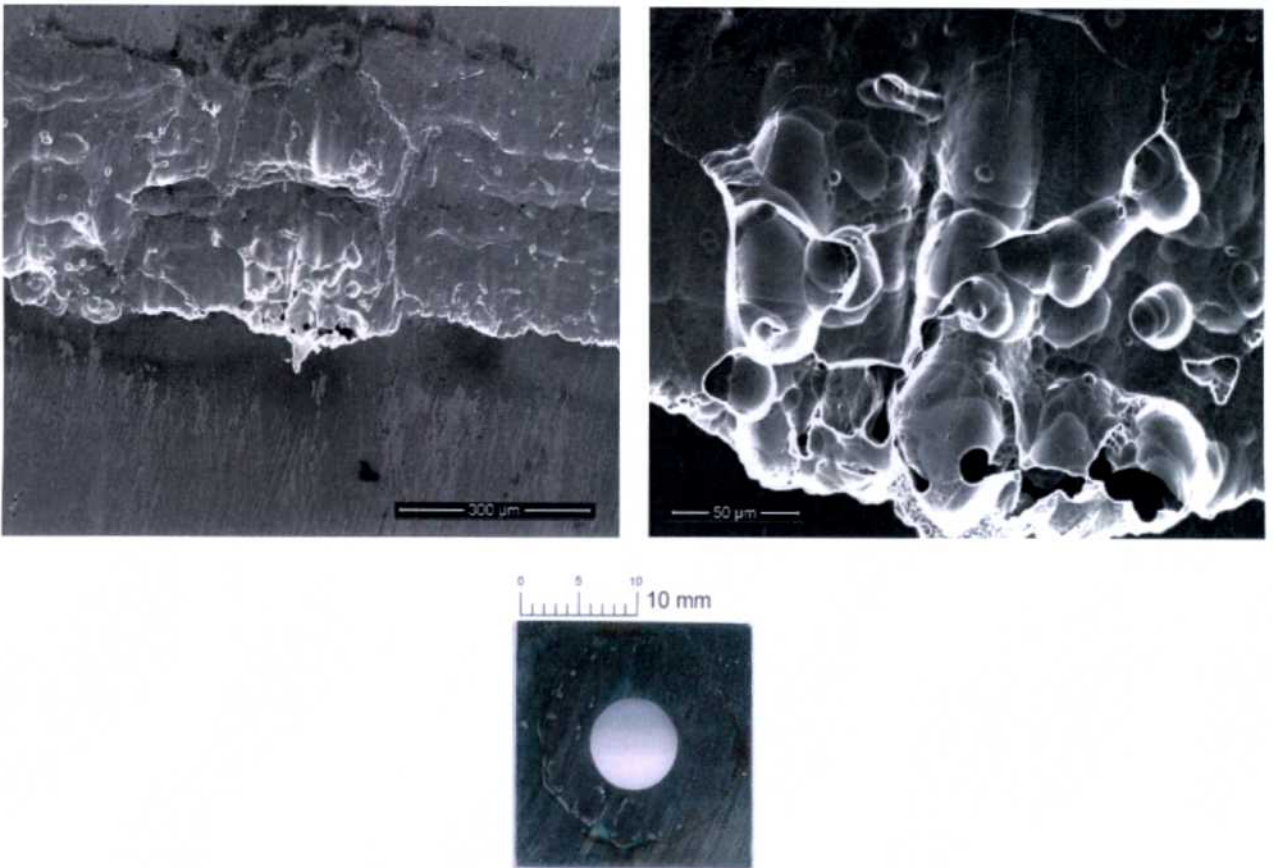


Figura 5.137 - Micrografías SEM Probeta 654SMO n° 2 evaluada mediante PD-GS-PD
Ensayo #3: [Cl] 10000 ppm / 90 °C / i_{GS} : 25 $\mu A/cm^2$

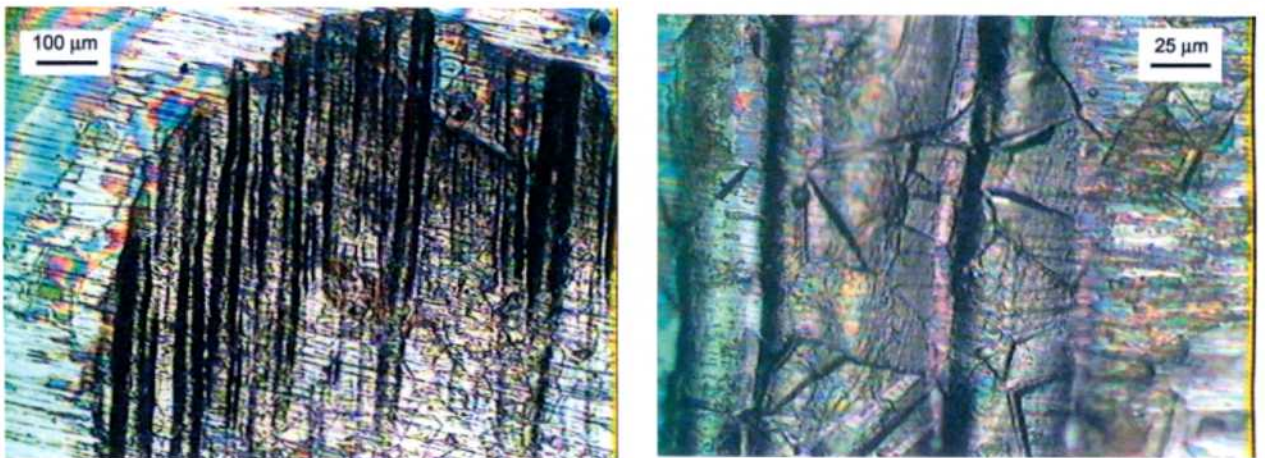


Figura 5.138 - Micrografías Ópticas Probeta 654SMO n° 1 evaluada mediante PD-PS-PD
Ensayo #12: [Cl] 10000 ppm / 90 °C / E_{PS} : -0,125 V_{ECS}

5.2.7 Sumario General Corrosión en Rendijas

En el presente apartado se analizarán los resultados obtenidos referentes a la corrosión en rendijas del grado superdúplex 2507 y los superausteníticos 254SMO y 654SMO, conforme a los mecanismos y modelos vigentes [51]. Se utilizará el modelo de acidificación localizada [39] en la interpretación de los resultados. Se discutirán los efectos de las diferentes condiciones de ensayo utilizadas. Se realizará una somera comparación del comportamiento frente a la corrosión en rendijas de los aceros estudiados en la presente tesis y las aleaciones base níquel previamente evaluadas por el grupo Corrosión de CNEA.

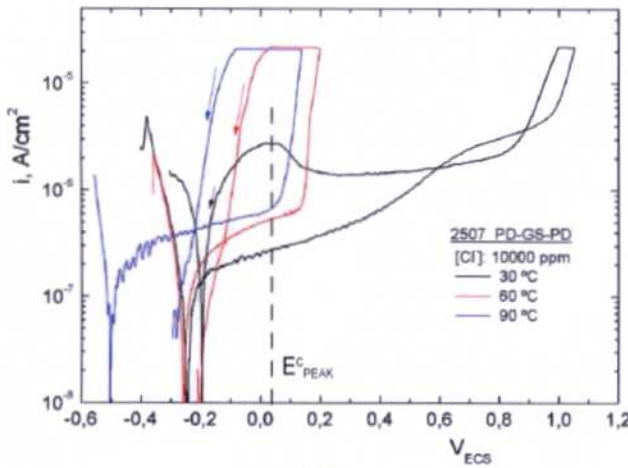
Las densidades de corriente de corrosión en rendijas en las aleaciones estudiadas presentaron un máximo a ciertos potenciales en los barridos catódicos de los siguientes casos: 2507 y 254SMO a 30 °C y 654SMO a 60 °C (Figura 5.17, Figura 5.18, Figura 5.30, Figura 5.31, Figura 5.47 y Figura 5.48). Este fenómeno fue apreciable especialmente en los ensayos PD-GS-PD, pero también para ciertos potenciales E_{PS} en los ensayos PD-PS-PD. Definiendo como E_{PEAK}^c a los valores de potencial en donde se ubicaron los mencionados picos de corriente, éstos estuvieron en un rango de valores por debajo de los potenciales en donde se ubicaron los pequeños picos anódicos de corriente (E_{PEAK}^a) de la Figura 5.14 y la Figura 5.15 para las probetas sin formadores de rendijas.

A modo de referencia, se muestra en la Figura 5.139, la Figura 5.140 y la Figura 5.141 un ensayo PD-GS-PD para cada aleación y condición. En los casos en que se observó un pico, la densidad de corriente fue menor a mayores potenciales en cierto tramo, lo cual suponemos que podría atribuirse al efecto inhibitor de los oxianiones (molibdatos y/o cromatos) liberados a mayores potenciales. Los oxianiones que pueden ser liberados a altos valores de potencial y luego migrar dentro de la rendija pueden inhibir el proceso de corrosión en rendijas. El potencial de la aleación dentro de la rendija puede ser significativamente menor al de la aleación en contacto con el seno de la solución debido a la caída óhmica. A causa de esto, puede ocurrir que la aleación dentro de la rendija se encuentre dentro del rango de pasividad, mientras que la superficie en contacto con el seno de la solución se halle sufriendo disolución transpasiva [68, 69].

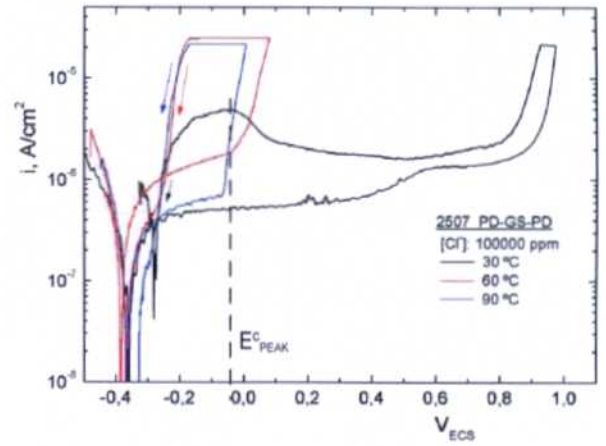
De los aceros estudiados, el grado 654SMO fue el que mostró mayor resistencia a la corrosión en rendijas. Para ambas concentraciones en este acero no se logró la corrosión en rendijas a 30 °C, se logró con cierta dificultad a 60 °C; y se obtuvo más fácilmente a 90 °C, según puede verse en la Figura 5.141 por los valores de potenciales alcanzados en cada caso.

Para los grados 254SMO y 2507 se logró la corrosión en rendijas en todo el rango de temperaturas considerado. Para ambos aceros en ambas concentraciones se alcanzó la corrosión en rendijas con cierta dificultad a 30 °C; y más fácilmente a las temperaturas más altas (Figura 5.139 y Figura 5.140).

López González [82] reportó tanto para el superdúplex S32760 (muy similar al 2507) y el superaustenítico 654SMO sendas temperaturas críticas de corrosión en rendijas (CCT) similares de aproximadamente 25 °C, en concentraciones de cloruros de 6000 ppm y pH 6. Esto resultó acorde a lo experimentado a 30 °C y 10000 ppm para el 2507 durante este trabajo; pero no para el 654SMO en el que a 30 °C no se logró corrosión en rendijas para ninguna concentración.

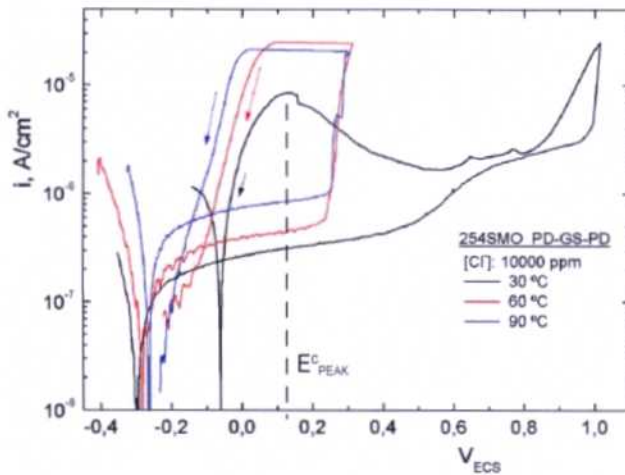


(a)

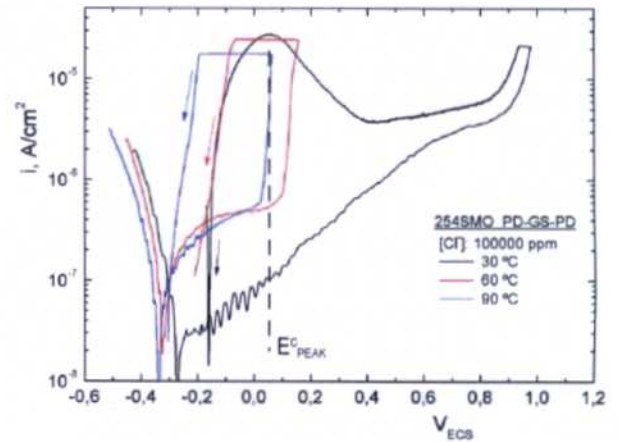


(b)

Figura 5.139 - Etapas potenciodinámicas anódica y catódica para el grado 2507 para las tres temperaturas evaluadas y ,
(a) $[Cl^-]$: 10000 ppm y (b) $[Cl^-]$: 100000 ppm

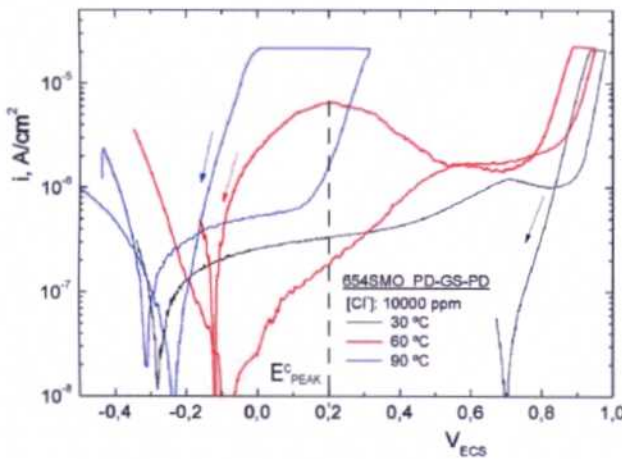


(a)

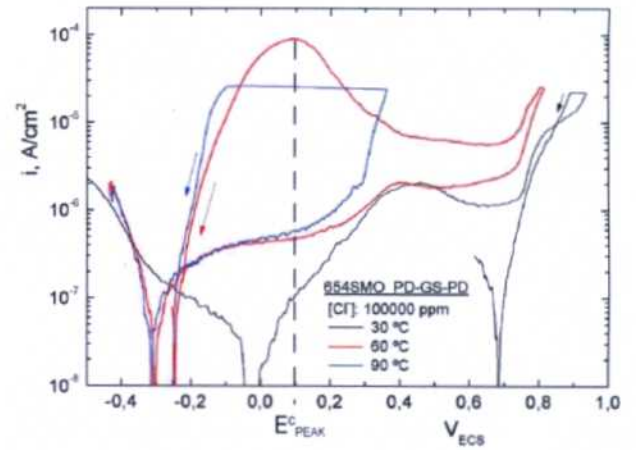


(b)

Figura 5.140 - Etapas potenciodinámicas anódica y catódica para el grado 254SMO para las tres temperaturas evaluadas y ,
(a) $[Cl^-]$: 10000 ppm y (b) $[Cl^-]$: 100000 ppm



(a)



(b)

Figura 5.141 - Etapas potenciodinámicas anódica y catódica para el grado 654SMO para las tres temperaturas evaluadas
(a) $[Cl^-]$: 10000 ppm y (b) $[Cl^-]$: 100000 ppm

Para los barridos anódicos de los ensayos PD-GS-PD del grado 654SMO a 30 °C, donde la corrosión en rendijas no se logró; al igual que sucediese en las polarizaciones anódicas de las probetas prismáticas (Figura 5.1, Figura 5.14 y Figura 5.15), pueden verse pequeños picos de densidad de corriente (Figura 5.141). Al igual que en las probetas prismáticas, los picos se ubicaron en un E^a_{PEAK} de aproximadamente a 0,7 V_{ECS} para la concentración más diluida y de 0,5 V_{ECS} para la solución más concentrada.

El potencial de inicio de la corrosión en rendijas mostró gran dependencia con la temperatura. El ataque localizado se inició a altos valores de potenciales para 30°C en los grados 254SMO y 2507 y a 60°C para el 654SMO; mientras que fue sensiblemente menor para las temperaturas mayores en cada caso (60 y 90°C para 254SMO y 2507; y 90°C para el 654SMO).

Dentro del conjunto de condiciones ensayadas pudo observarse que la temperatura de trabajo tuvo mayor impacto en los resultados que la concentración de cloruros, siendo 90 °C la condición más favorable para el inicio de la corrosión en rendijas. Sin embargo no existieron grandes variaciones en los valores de potencial de repasivación respecto de la temperatura; salvo para el grado 654SMO a 30 °C.

A modo comparativo, se presentan en la Figura 5.142 los barridos potenciodinámicos correspondientes a los tres aceros en ambas concentraciones de cloruro a 90 °C, junto a un ensayo de la aleación C-22 a 90 °C y 1 mol/L NaCl tomado de la referencia [46], con probeta PCA armada de la misma forma a la utilizada durante el presente trabajo (4.2). Según puede verse de los ensayos seleccionados en ambos gráficos la aleación C-22 presentó menor E_{CO} que los grados austeníticos ensayados a $[Cl^-]$: 10000 ppm y mayor al del dúplex (Figura 5.142a); pero mayor E_{CO} a los de los tres aceros ensayados a $[Cl^-]$: 100000 ppm (Figura 5.142b).

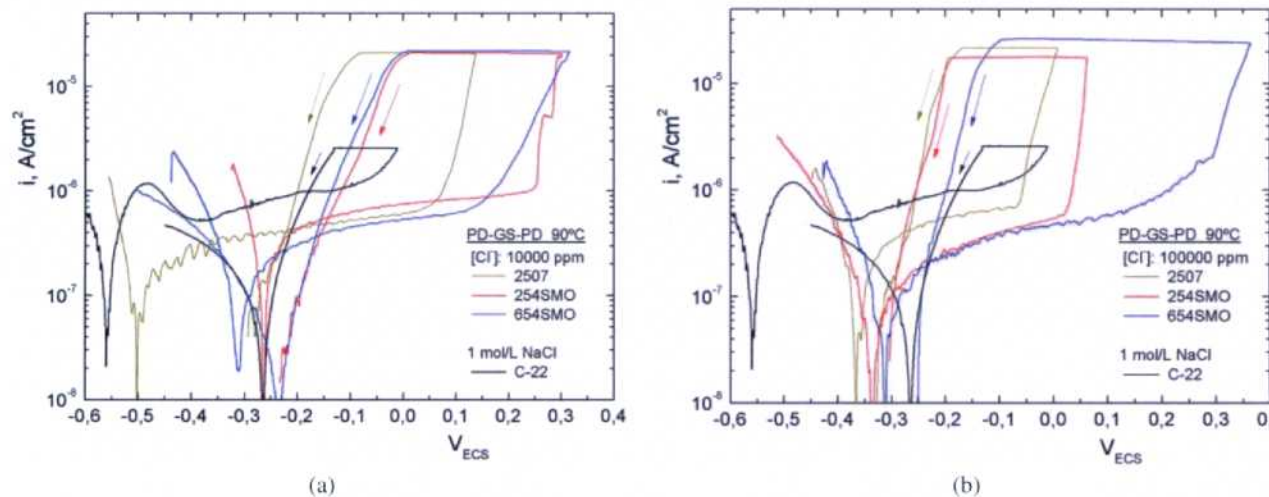


Figura 5.142 - Etapas potenciodinámicas para los aceros estudiados a 90°C, comparadas con aleación C-22 en solución 1 mol/L NaCl (a) $[Cl^-]$: 10000 ppm y (b) $[Cl^-]$: 100000 ppm

Sin embargo, teniendo en cuenta que: en la Figura 5.142 sólo se mostró un ensayo de cada concentración, los valores de E_{CO} resultaron muy próximos para las cuatro aleaciones, la aleación C-22 fue ensayada a una concentración de cloruros intermedia a las dos utilizadas en este trabajo (35700 ppm aprox.) y las respectivas dispersiones estadísticas, puede afirmarse que a 90 °C las cuatro aleaciones consideradas presentaron un grado de resistencia a la corrosión en rendijas comparable dentro del rango de concentraciones considerado. En la Figura 5.143 se presentan los valores de E_{CO}^{GS} promedio con sus respectivos desvíos estándar (líneas verticales), para 90°C en función del respectivo valor de PREN. Los valores de potencial de Cross Over

presentados para los tres aceros integran tanto a los E_{CO} obtenidos de los ensayos PD-GS-PD (5.2.2), como a los obtenidos por PD-GS_{24h}-PD (5.2.4). Se incluye en el gráfico el valor E_{CO}^{GS} promedio y su desvío estándar de la aleación C-22, evaluado a 90 °C y 1 mol/L obtenido de la referencia [46].

Vale recordar que en la expresión del *Pitting Resistance Equivalent Number* (PREN) para estos aceros (ec. 2.1), el contenido de Mo tenía mayor peso que el contenido de Cr. Lo mismo sucede para las aleaciones base Ni de la familia de la C-22, para las que se define un $PREN_{Ni-Cr-Mo}$ (ec. 5.1) que además del Cr y Mo involucra al Tungsteno (W). El W como aleante al igual que el Mo provee resistencia a la corrosión en medios reductores, ennoblecimiento del níquel en condiciones activas y mejora la resistencia a la corrosión localizada, entre otras bondades [46].

$$PREN_{Ni-Cr-Mo} = \%_{Cr} + 3,3 (\%_{Mo} + 0,5 \%_{W}) \quad \text{ec. 5.1}$$

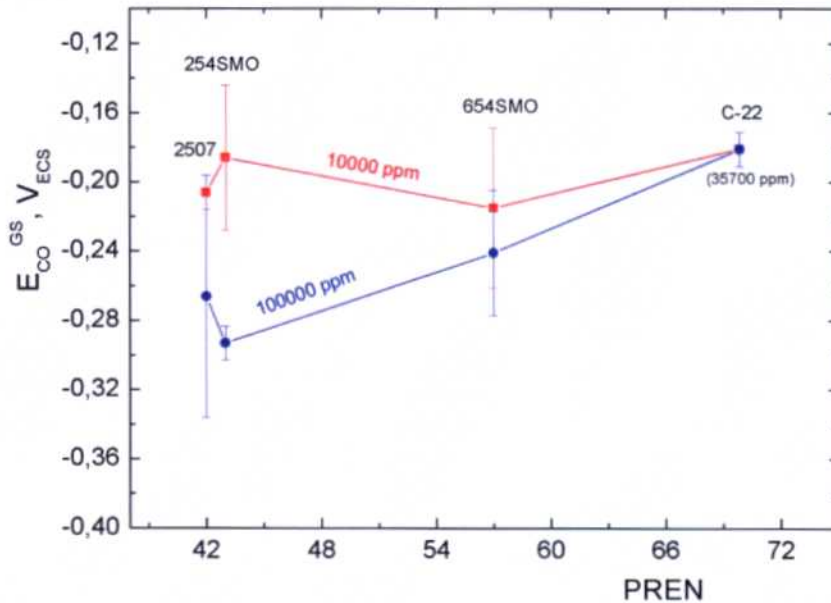


Figura 5.143 - Potenciales de repasivación a 90 °C en función del PREN, para los tres aceros en ambas concentraciones, comparados con C-22 en 1mol/L NaCl

De la Figura 5.143 puede verse que a 90 °C, la resistencia a la corrosión en rendijas obtenida por el método PD-GS-PD de la aleación C-22 supera sólo levemente a las de los aceros evaluados, dentro del rango de concentraciones abarcado en este trabajo. Sin embargo, no es posible hacer alguna correlación entre el PREN y la resistencia a la corrosión en rendijas a 90 °C de las aleaciones comparadas.

Para las aleaciones Ni-Cr-Mo existen diferentes estudios realizados [42, 46, 50, 66, 68, 69] acerca de la influencia de la temperatura y concentración de cloruros sobre el correspondiente potencial de repasivación. Dunn et al. [85] introdujeron la fórmula semiempírica de la ec. 5.2 para predecir el E_{RCrev} de la aleación C-22; donde A, B, C y D son constantes que dependen de la aleación y $[Cl^-]$ la concentración de cloruros medidas en mol/L.

$$E_{RCrev} = (A + B \cdot T) \cdot \log [Cl^-] + C \cdot T + D$$

ec. 5.2

Hornus et al. [84] utilizaron el análisis PD-GS-PD para obtener valores de E_{RCrev} de diferentes aleaciones Ni-Cr-Mo en diferentes condiciones de concentración y temperatura, para luego obtener las constantes de la ec. 5.2 para cada una de sus aleaciones estudiadas mediante la correlación de valores. Se listan las aleaciones y resultados en la Tabla 5.13. La columna T_{range} corresponde al rango de temperaturas de validez de cada correlación.

Alloy	A, V _{SCE}	B, V/K	C, V/K	D, V _{SCE}	T range
625	-0.121 ± 0.015	0.00075 ± 0.00025	-0.00379 ± 0.00020	0.126 ± 0.012	20–90°C
C-22	-0.289 ± 0.021	0.00324 ± 0.00030	-0.00522 ± 0.00027	0.294 ± 0.019	40–110°C
C-22HS	-0.267 ± 0.024	0.00266 ± 0.00032	-0.00494 ± 0.00031	0.326 ± 0.023	40–117°C
HYBRID-BC1	-0.226 ± 0.018	0.00176 ± 0.00022	-0.00393 ± 0.00020	0.363 ± 0.016	60–117°C

Tabla 5.13 Parámetros de la ec. 5.2 correlacionados para diferentes aleaciones Ni-Cr-Mo [84]

	Ni-Cr-Mo			Inox.	Ni-Cr-Mo	Inox.	
Aleación	Hybrid BC1	C-22HS	C-22	654SMO	625	254SMO	2507
PREN	88	79	70	54	51	43	41

Tabla 5.14 Valores de PREN para las aleaciones N-Cr-Mo y los inoxidables analizados

En la Figura 5.144 y la Figura 5.145 se muestran las representaciones gráficas de los potenciales de repasivación a la corrosión en rendijas en función de la temperatura para dos concentraciones de cloruros respectivamente de las aleaciones Ni-Cr-Mo consideradas, calculadas mediante la ec. 5.2 y los parámetros en Tabla 5.13. Se agregan los valores medios de potenciales de repasivación de los aceros estudiados durante este trabajo, obtenidos mediante método PD-GS-PD y criterio E_{co}

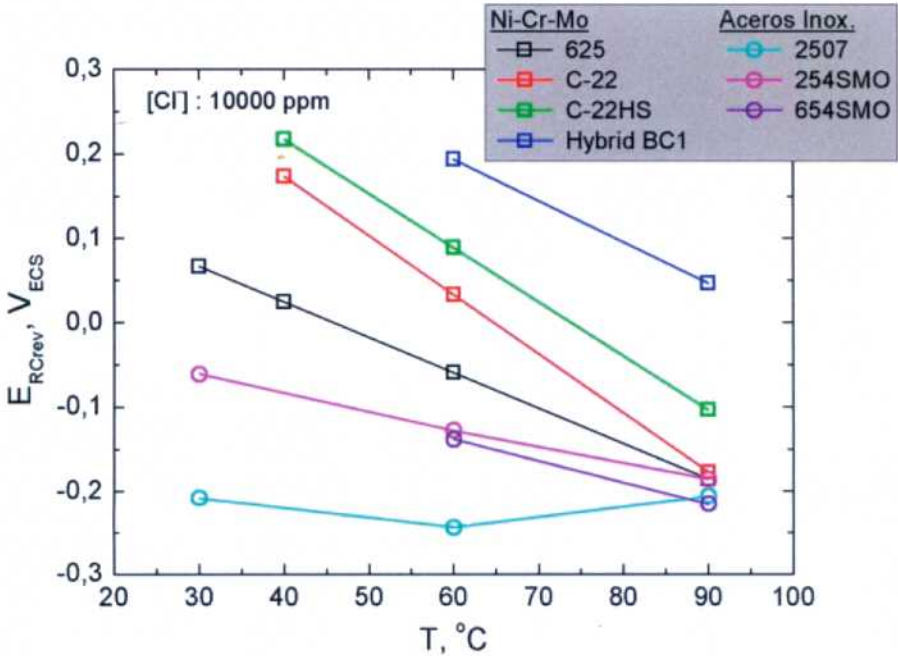


Figura 5.144 - Potenciales de repasivación en solución [Cl⁻]: 10000 ppm en función de T de cuatro aleaciones Ni-Cr-Mo, determinadas por la ec. 5.2, comparados a los valores obtenidos para los tres grados inoxidables estudiados

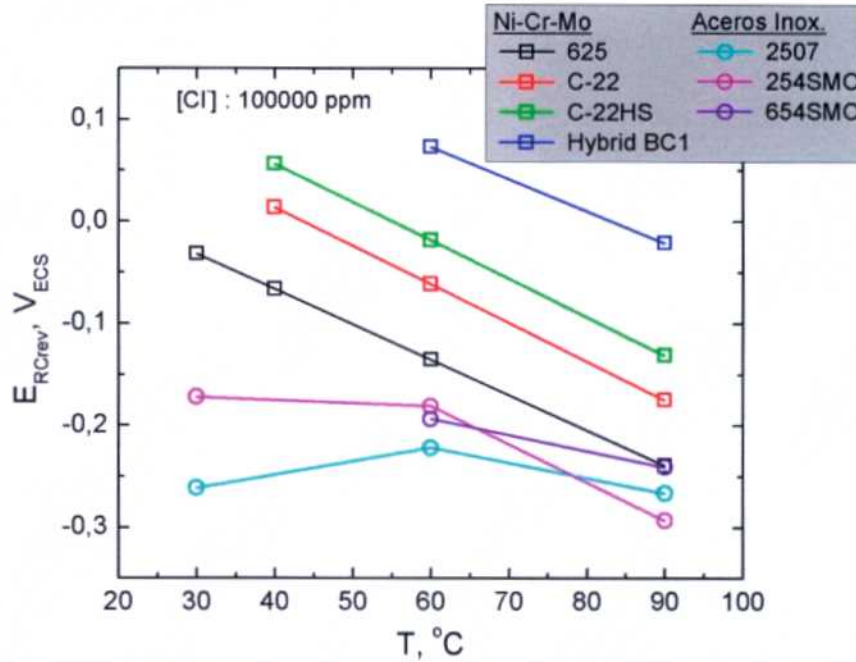


Figura 5.145 - Potenciales de repasivación en solución [Cl⁻]: 100000 ppm en función de T de cuatro aleaciones Ni-Cr-Mo, determinadas por la ec. 5.2, comparados a los valores obtenidos para los tres grados inoxidables estudiados

Para temperaturas menores a 90 °C casi todas las aleaciones Ni-Cr-Mo consideradas superarían la *performance* de los grados inoxidables estudiados respecto a su resistencia a la corrosión en rendijas asumiendo la validez de la ec. 5.2 y los parámetros en Tabla 5.13. Sin embargo, la aleación 625 sufre corrosión en rendijas a 30 °C mientras que el acero 654SMO no es susceptible a la corrosión en rendijas. La aleación 625 posee un PREN = 51 (Tabla 5.14) y es la de menor PREN de las aleaciones Ni-Cr-Mo consideradas. El acero 654SMO posee un potencial de repasivación menor al de la aleación 625 (Figura 5.144 y Figura 5.145). Sin embargo, su temperatura crítica de corrosión en rendijas (CCT) sería mayor al de la aleación 625 de acuerdo a los resultados del presente trabajo. A 90 °C y 10000 ppm el comportamiento de la aleación C-22 se asemeja a los grados inoxidables estudiados, tal y como se viera anteriormente en la Figura 5.143 donde se comparaban los potenciales de repasivación de los aceros con el E_{co} experimental para C-22 a 90 °C.

En las Figura 5.146 y Figura 5.147 se muestran los valores E_{co} en función de la temperatura, por los métodos PD-GS-PD y PD-PS-PD, respectivamente para los tres aceros estudiados. Los valores de E_{co}^{GS} presentados para los tres aceros integran tanto a los E_{co} obtenidos de los ensayos PD-GS-PD (5.2.2), como a los obtenidos por PD-GS_{24h}-PD (5.2.4). Se omiten los resultados del grado 654SMO a 30 °C, por no presentar este acero corrosión en rendijas en esa temperatura. Mediante ambos métodos se obtuvieron valores de potenciales de repasivación muy similares en cada aleación y condición; pero el método PD-PS-PD brindó menor dispersión estadística de los resultados (en especial a 60 °C).

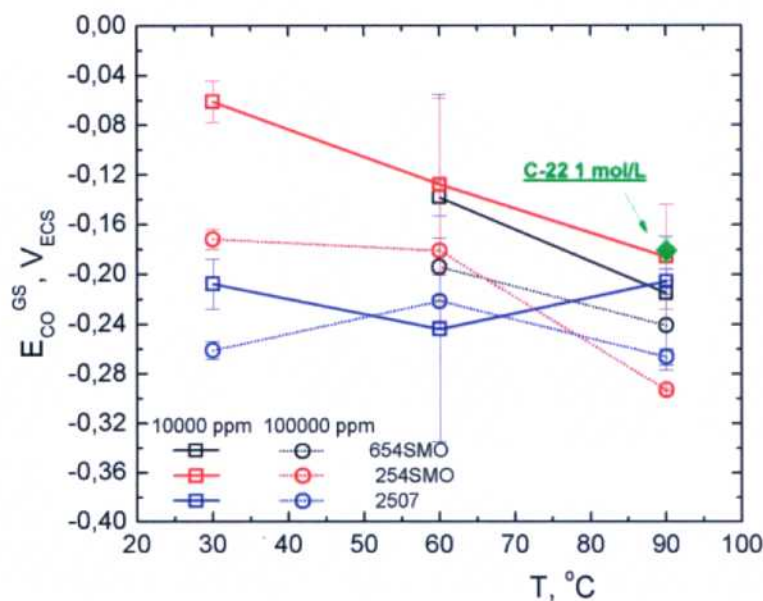


Figura 5.146 - Potenciales de repasivación en función de la temperatura de los tres aceros en ambas concentraciones, mediante el método PD-GS-PD

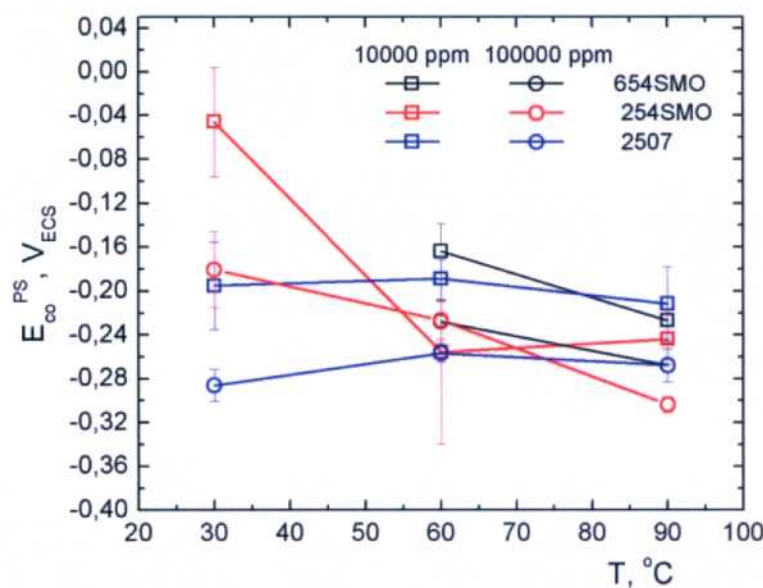


Figura 5.147 - Potenciales de repasivación en función de la temperatura de los tres aceros en ambas concentraciones, mediante el método PD-PS-PD

Los grados austeníticos presentaron valores de E_{CO} decrecientes con la temperatura (Figura 5.146 y Figura 5.147). El incremento de la concentración de cloruros provocó muy pequeños decrementos en los valores de E_{CO} para los grados austeníticos (Figura 5.148).

Para el grado superdúplex no puede apreciarse una dependencia clara del correspondiente E_{CO} , ni con la concentración (Figura 5.148), ni con la temperatura (Figura 5.146 y Figura 5.147) dentro de los rangos estudiados. Esto podría ser debido a la estructura bifásica de la aleación. Los elementos aleantes Ni, Mo y Cr no se distribuyen de igual forma en la austenita y ferrita.

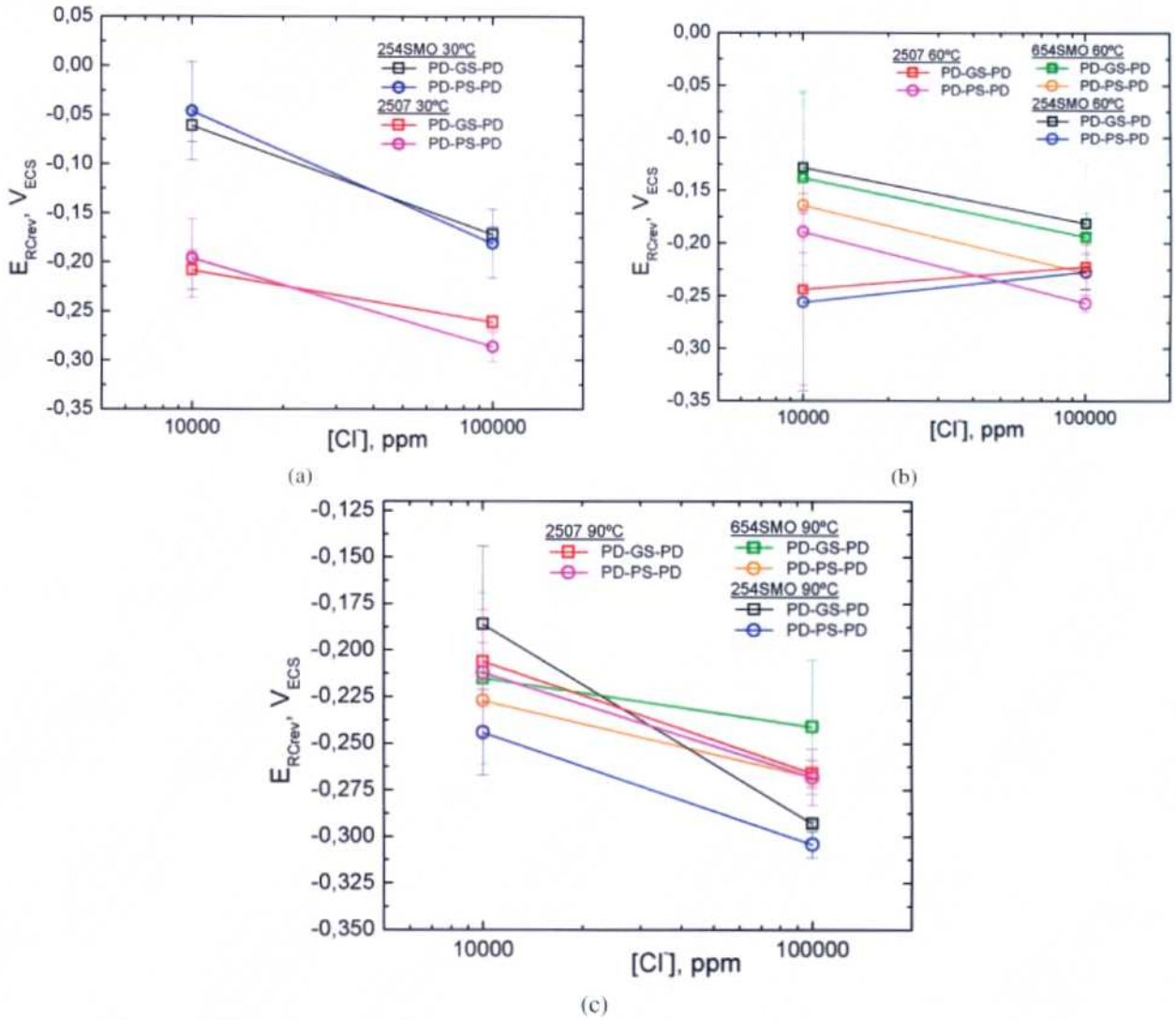


Figura 5.148 Potenciales de cross-over para los grados estudiados y condiciones estudiadas en función de [Cl⁻] por ambos métodos
(a) 30°C (b) 60°C (c) 90°C

Hornus et al. [84] evaluaron el potencial de repasivación de la corrosión en rendijas de aleaciones Ni-Cr-Mo en función de la temperatura y la concentración de cloruros. Estos autores reportan que E_{RCrev} disminuye al incrementarse la temperatura y la concentración de cloruros hasta alcanzar un valor mínimo característico de cada aleación. Este valor es el potencial de corrosión de la aleación en la solución ácida de la rendija (E_{CORR^*}). De acuerdo al modelo de acidificación localizada, E_{RCrev} es la suma de tres contribuciones: E_{CORR^*} , la polarización necesaria para satisfacer las condiciones críticas en la rendija (η) y la caída óhmica de potencial ($\Delta\Phi$). Hornus et al. [84] indican que, para aleaciones Ni-Cr-Mo, E_{CORR^*} es prácticamente independiente de la temperatura por encima de 30 °C, mientras que η disminuye linealmente al aumentar la temperatura. E_{CORR^*} y η son independientes de la concentración de cloruro por definición. $\Delta\Phi$ es función de la temperatura y la concentración de cloruros. En el contexto del modelo de acidificación localizada, la escasa o nula dependencia de E_{RCrev} con la temperatura y la concentración de cloruros que presentaron los aceros inoxidable 2507 y 254SMO entre 30 y 90 °C, y el acero inoxidable 654 entre 60 y 90 °C puede atribuirse al aporte marginal de los términos η y $\Delta\Phi$ al parámetro E_{RCrev} , resultando aproximadamente $E_{RCrev} = E_{CORR^*}$.

Considerando sus respectivos potenciales de repasivación, para 30 °C las aleaciones estudiadas pueden ser ranqueadas en cuanto a su resistencia a la corrosión rendijas de mayor a menor en el siguiente orden: 654SMO, 254SMO y 2507. Esto resulta acorde a los valores de PREN de cada aleación. Sin embargo, para 60 y 90 °C las tres aleaciones estudiadas mostraron valores comparables de potenciales de repasivación considerando las respectivas dispersiones estadísticas (Figura 5.146 y Figura 5.147). Por lo tanto, una clasificación de estos tres aceros respecto a la susceptibilidad a la corrosión en rendijas basada sólo en sus valores de PREN sería errónea.

Los monitoreos prolongados del E_{CORR} de las probetas PCA (5.2.5) con formadores de rendijas incorporados mostraron que luego de 24 h de inmersión en condición aireada el grado 2507 estabiliza aproximadamente en $-0,250\text{ V}_{ECS}$, el 654SMO en $-0,180\text{ V}_{ECS}$ y el 254SMO en $-0,155\text{ V}_{ECS}$ (Figura 5.121). En la Figura 5.149 a, b y c se reproducen esos monitoreos en comparación a los respectivos potenciales de repasivación (E_{co}^{GS} y E_{co}^{PS}) con su correspondiente banda de dispersión estadística, para los aceros 2507, 654SMO y 254SMO, en la condición de 60 °C y $[Cl^-]$: 100000 ppm. Vale la aclaración que la suposición del uso de las técnicas PD-GS-PD o PD-PS-PD es que el nivel de desaيرة, si bien afecta a la agresividad de la solución, no influirá marcadamente en el valor del potencial de repasivación.

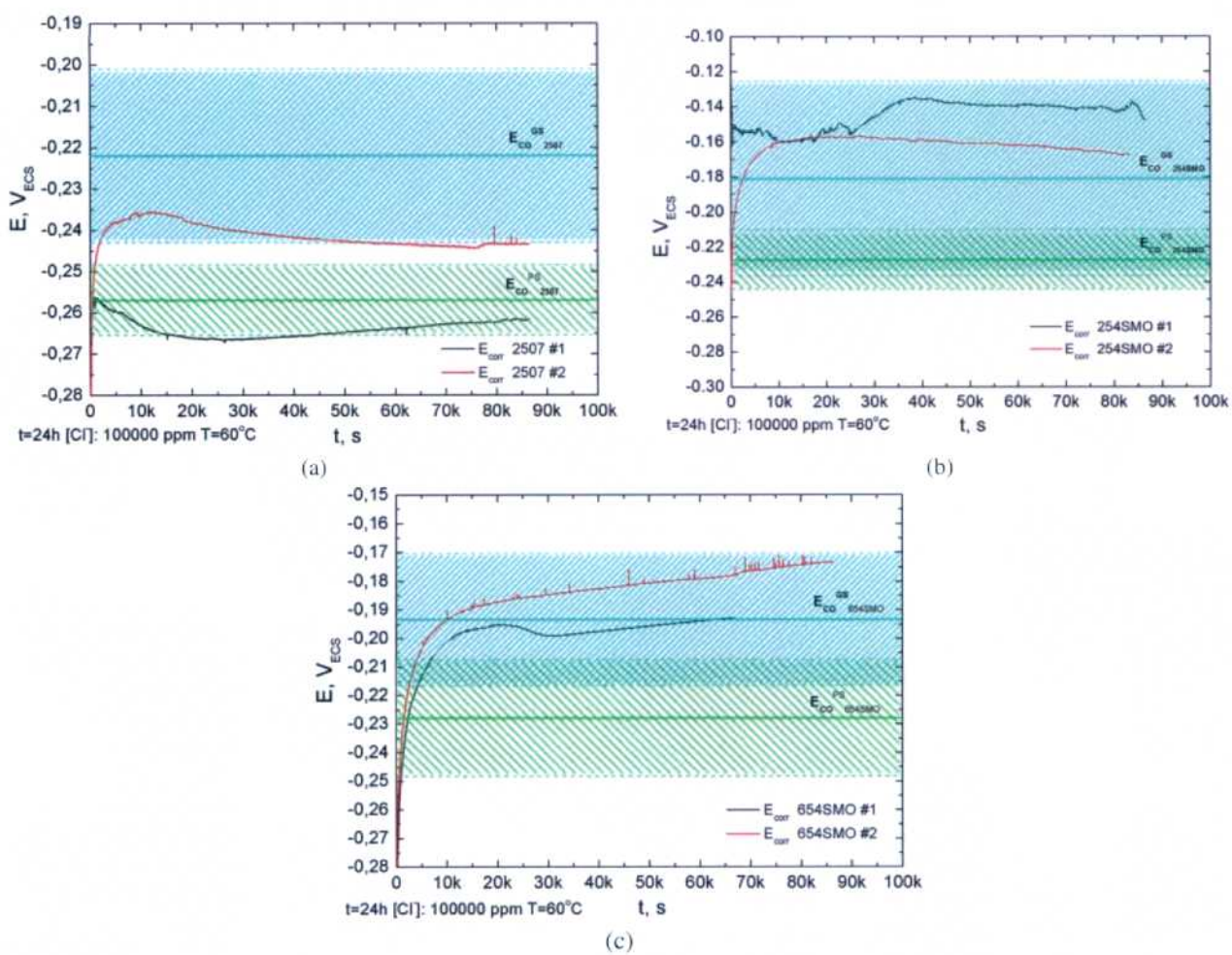


Figura 5.149 Potenciales de corrosión transitorios comparados con los potenciales de *cross-over* para los grados estudiados a 60 °C y $[Cl^-]$: 100000 ppm
(a) 2507 (b) 254SMO (c) 654SMO

Para los tres aceros según puede observarse, para 60 °C y 100000 ppm de cloruros el potencial de repasivación obtenido por el método PD-PS-PD resultó más conservativo y de menor desvío estándar que el obtenido por el método PD-GS-PD.

De las partes b y c de la Figura 5.149 puede observarse que los potenciales de corrosión de los grados austeníticos se mantuvieron levemente por encima de los respectivos E_{co}^{GS} y en las proximidades de los mismos, mientras que en el grado dúplex (Figura 5.149a) E_{CORR} se mantuvo por debajo de E_{co}^{GS} y más próximo a E_{co}^{PS} . Por otro lado, las polarizaciones anódicas de las probetas PCA en iguales condiciones habían mostrado potenciales de iniciación de corrosión en rendijas (E_{Crev}) de aproximadamente 0,0 V_{ECS} para el 2507 (Figura 5.139b), 0,1 V_{ECS} para el 254SMO (Figura 5.140b) y 0,7 V_{ECS} para el 654SMO (Figura 5.141b).

Para profundizar este análisis, se agregan a los gráficos de la Figura 5.149 registros de potenciales de corrosión de probetas prismáticas sin formadores de rendijas correspondientes al apartado 5.3; y los potenciales E_{PROT} obtenidos durante los ensayos PD-PS-PD para cada uno de los grados estudiados. Se muestra esa información de la Figura 5.150 a la Figura 5.152. Vale recordar que para el grado 254SMO a 100000 ppm y 60 °C se habían detectado para diferentes especímenes, diferentes valores de E_{PROT} . Se toma como válido al más conservativo, pero se presenta a ambos en el gráfico Figura 5.151.

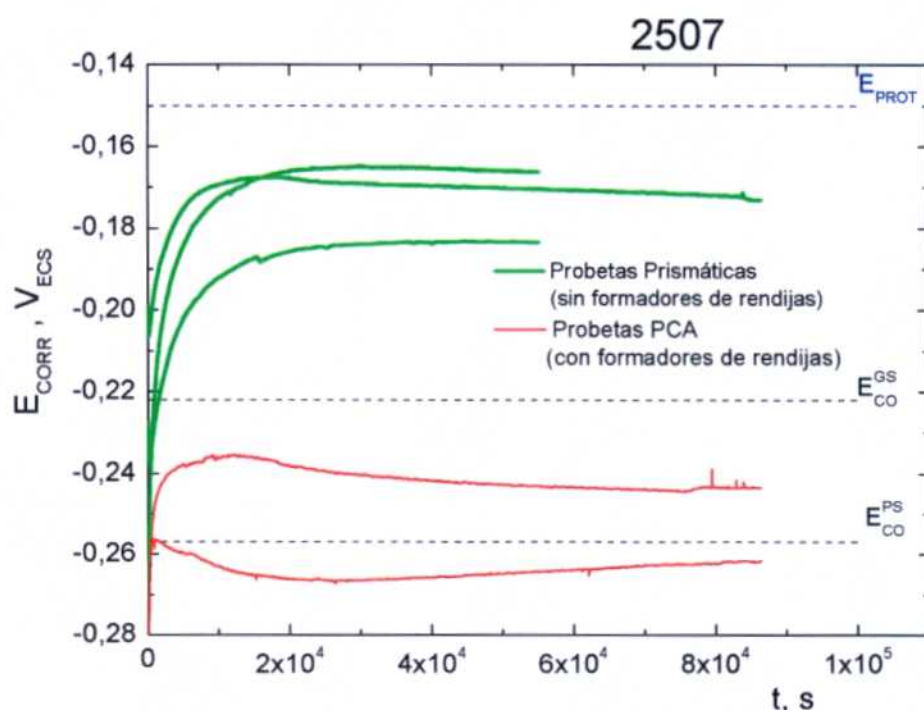


Figura 5.150 - Potenciales de corrosión transitorios comparados con los potenciales de cross-over para el grado dúplex 2507 a 60 °C y [Cl⁻]: 100000 ppm.

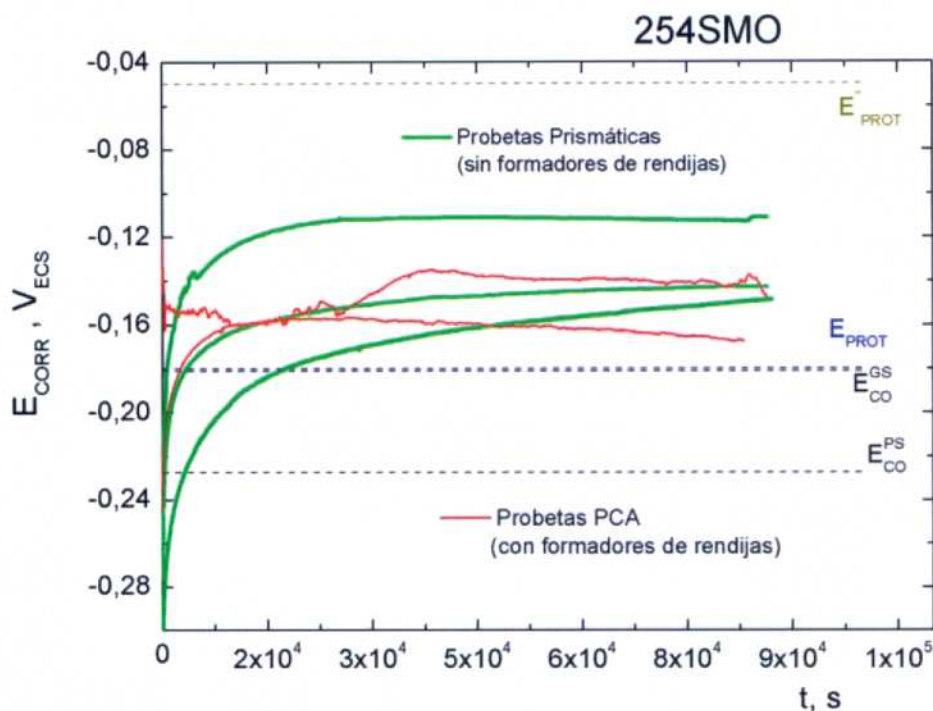


Figura 5.151 - Potenciales de corrosión transitorios comparados con los potenciales de cross-over para el grado dúplex 2507 a 60 °C y [Cl⁻]: 100000 ppm.

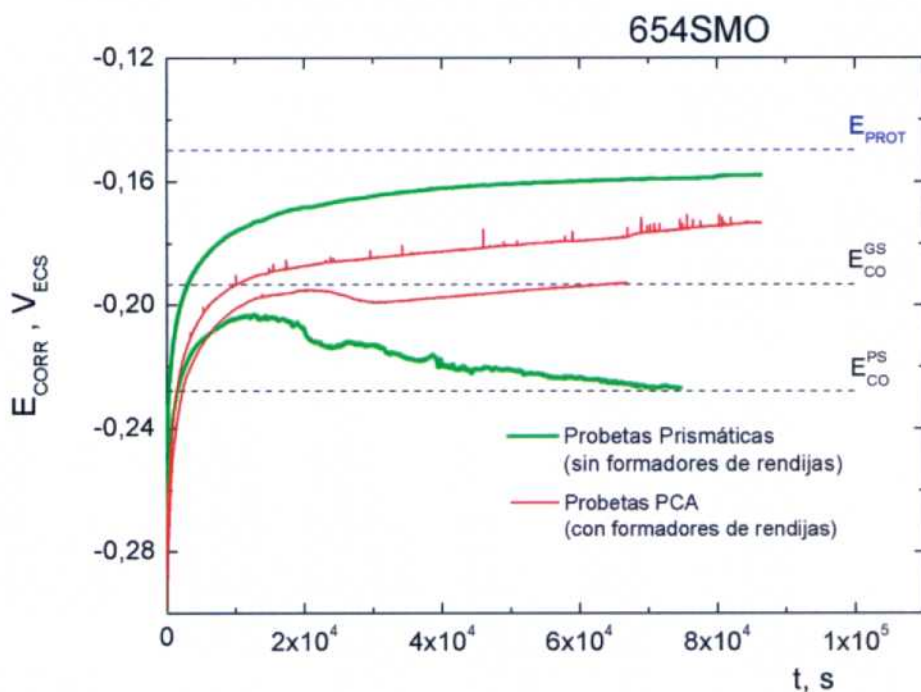


Figura 5.152 - Potenciales de corrosión transitorios comparados con los potenciales de cross-over para el grado dúplex 2507 a 60 °C y [Cl⁻]: 100000 ppm.

Los grados austeníticos muestran baja dispersión de sus respectivos E_{corr} respecto a la existencia o no de rendijas. Por el contrario el grado dúplex mostró mayores valores transitorios de E_{corr} para el caso de probetas prismáticas, sin formadores de rendijas.

Para el grado 654SMO en todos los casos y el 2507 con formadores de rendijas; los respectivos E_{corr} se mantienen en las inmediaciones del respectivo E_{RCrev} y por debajo de E_{PROT} luego de 24 h de inmersión (Figura 5.150 y Figura 5.152).

Para el grado 254SMO en todos los casos los E_{corr} se mantuvieron por encima del E_{RCrev} y del E_{PROT} más conservativo ($-0,180 V_{ECS}$), pero por debajo del E_{PROT} menos conservativo ($-0,05 V_{ECS}$). Sin embargo debe mencionarse que en ningún caso se produjo corrosión en rendijas de este acero durante los ensayos de 24 h de inmersión a circuito abierto.

En síntesis, la evidencia sugiere que si bien la corrosión en rendijas es posible para los grados analizados en las condiciones de circuito abierto, $60\text{ }^{\circ}\text{C}$ y 100000 ppm de cloruros por ser en general $E_{corr} > E_{RCrev}$, la probabilidad de ocurrencia será baja para los grados 2507 y 654SMO por resultar $E_{corr} < E_{PROT}$ para la condición evaluada; y un poco más probable para el grado 254SMO.

Durante los ensayos PD-GS-PD (5.2.2), en muchos de los casos se ha utilizado un valor de densidad de corriente en la etapa galvanostática de: $i_{GS} = 25\text{ }\mu\text{A}/\text{cm}^2$. Este valor de densidad de corriente fue más alto que las densidades de corriente anódicas luego de 20 o 24 horas de polarización potencioestática (i_{PS}^{20h} o i_{PS}^{24h}) para muchos de los casos durante los ensayos PD-PS-PD (5.2.3 y Figura 5.153 a Figura 5.161). Consecuentemente, durante los ensayos PD-GS-PD se han alcanzado valores de potenciales de transpasividad, por lo que puede deducirse que para las aleaciones estudiadas en las condiciones consideradas, el método PD-PS-PD es una mejor opción que el PD-GS-PD para la determinación de la susceptibilidad a la corrosión en rendijas debido a que permite la adopción de valores de E_{PS} que eviten la disolución transpasiva y la liberación de oxianiones inhibidores que pudieran afectar la determinación del potencial de repasivación de la corrosión en rendijas E_{RCrev} .

En las Figura 5.153 a Figura 5.161 se presentan las etapas potencioestáticas en escala doble logarítmica de los ensayos PD-PS-PD (5.2.3) en los casos en que se logró la corrosión en rendijas. En los casos en que se produjo la inversión de la corriente pueden observarse los cruces de curva con el eje de abscisas.

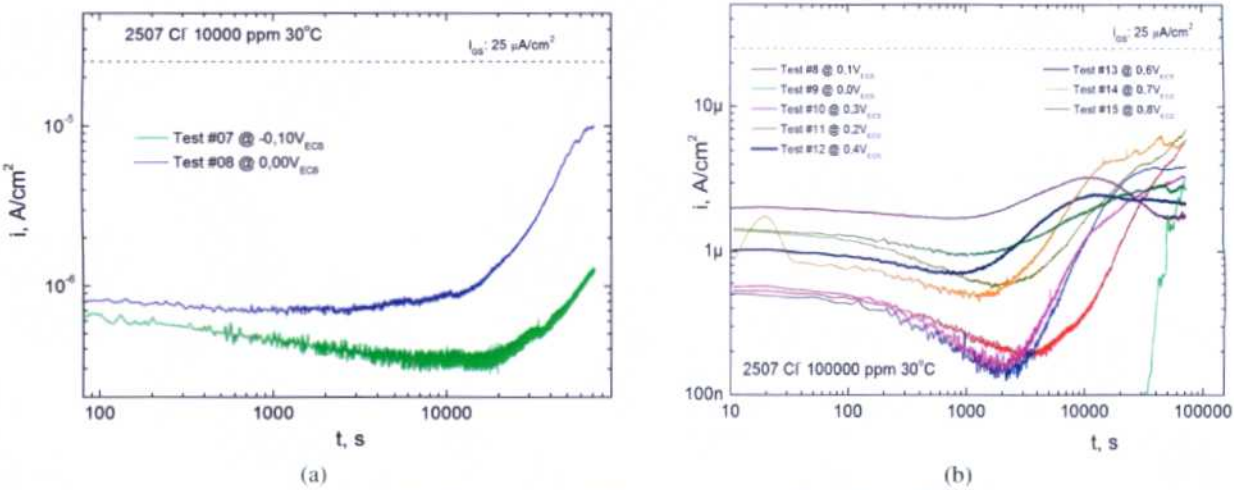
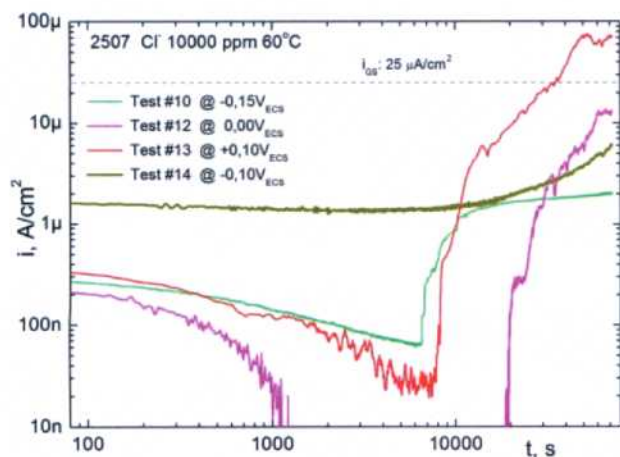
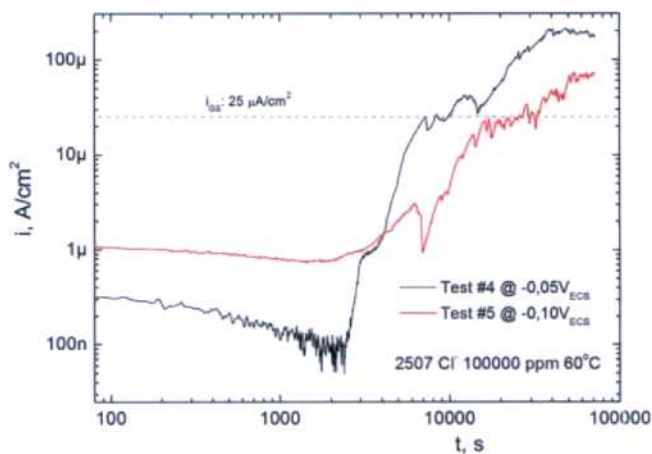


Figura 5.153 - Etapas potencioestáticas para el acero dúplex 2507 a 30°C
(a) $[\text{Cl}^-]$: 10000 ppm y (b) $[\text{Cl}^-]$: 100000 ppm

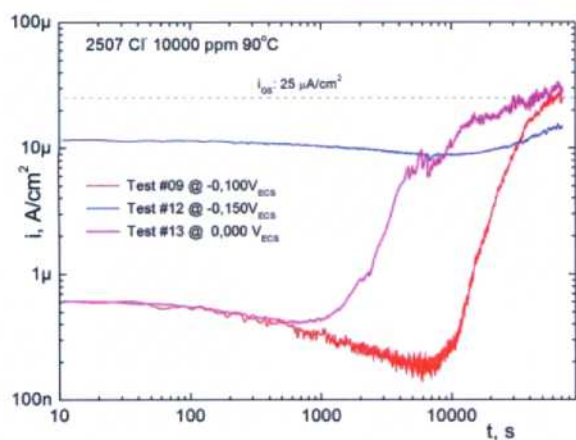


(a)

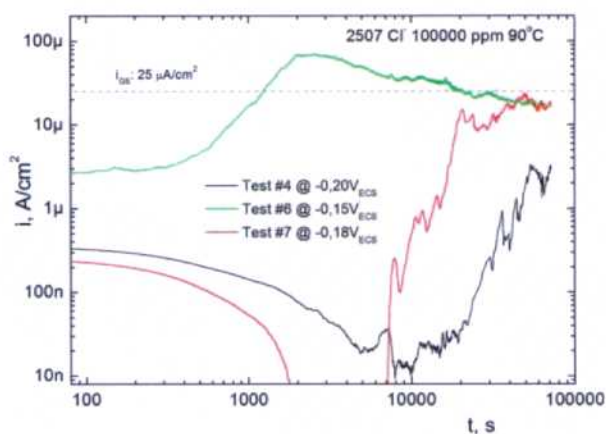


(b)

Figura 5.154 - Etapas potenciostáticas para el acero dúplex 2507 a 60°C
(a) [Cl⁻]: 10000 ppm y (b) [Cl⁻]: 100000 ppm

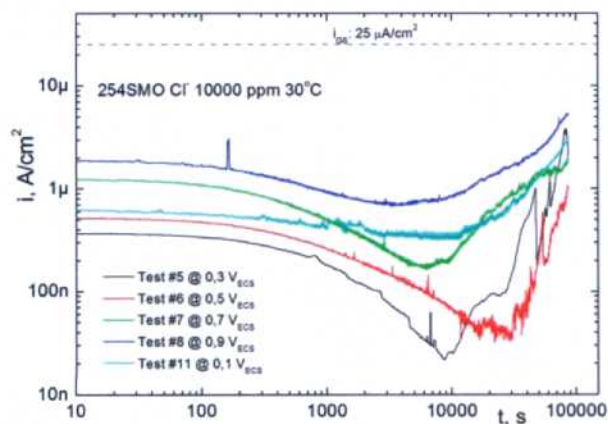


(a)

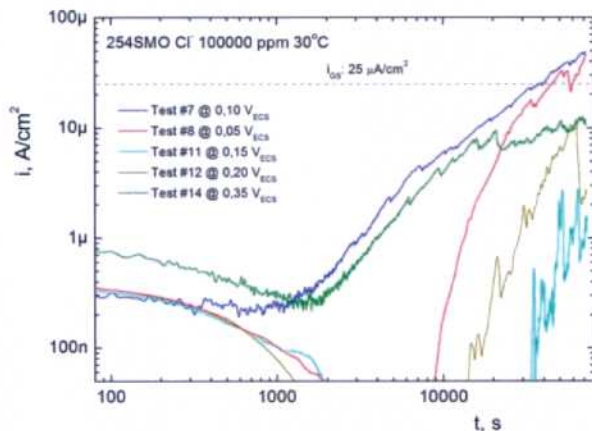


(b)

Figura 5.155 - Etapas potenciostáticas para el acero dúplex 2507 a 90°C
(a) [Cl⁻]: 10000 ppm y (b) [Cl⁻]: 100000 ppm



(a)



(b)

Figura 5.156 - Etapas potenciostáticas para el acero austenítico 254SMO a 30°C
(a) [Cl⁻]: 10000 ppm y (b) [Cl⁻]: 100000 ppm

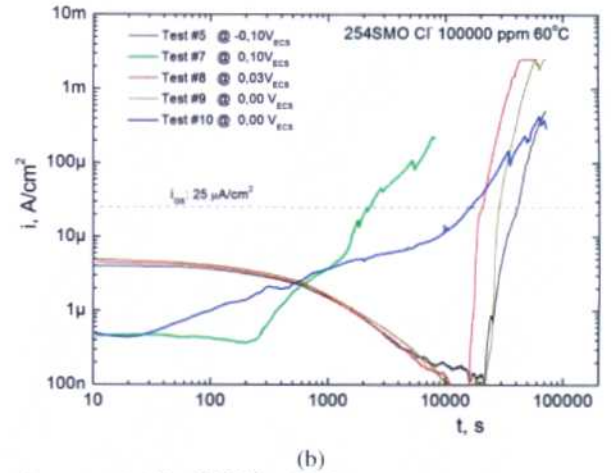
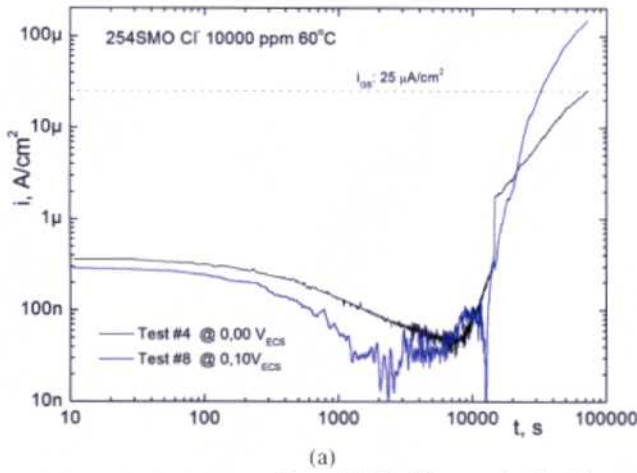


Figura 5.157 - Etapas potenciostáticas para el acero austenítico 254SMO a 60°C
(a) [Cl⁻]: 10000 ppm y (b) [Cl⁻]: 100000 ppm

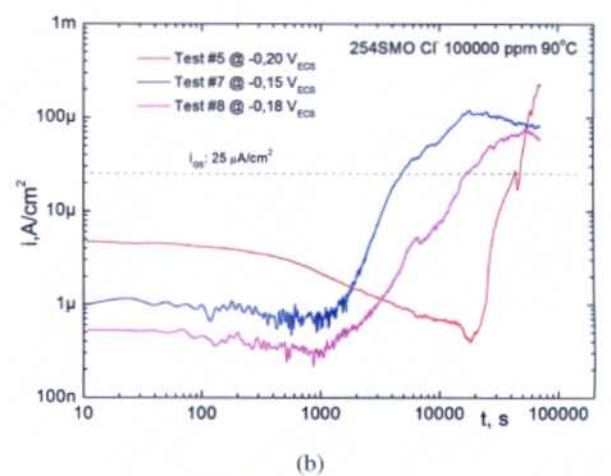
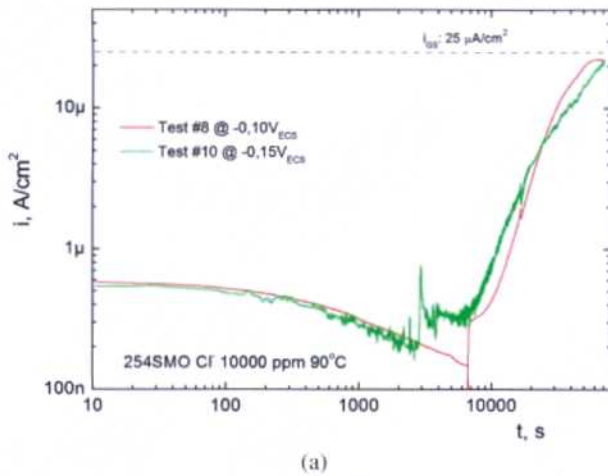


Figura 5.158 - Etapas potenciostáticas para el acero austenítico 254SMO a 90°C
(a) [Cl⁻]: 10000 ppm y (b) [Cl⁻]: 100000 ppm

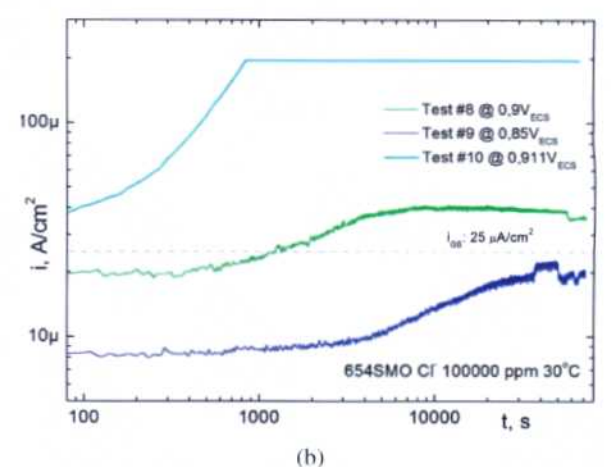
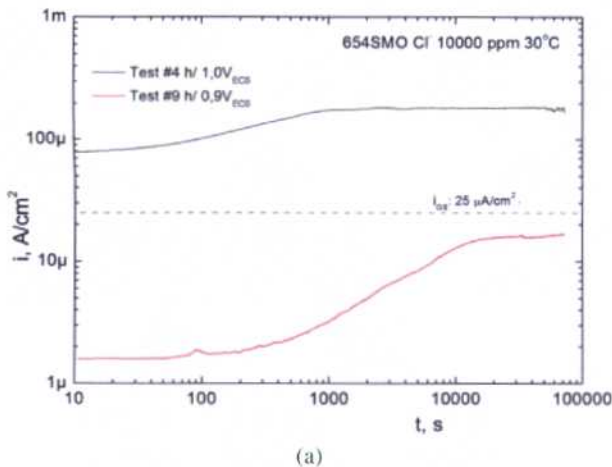
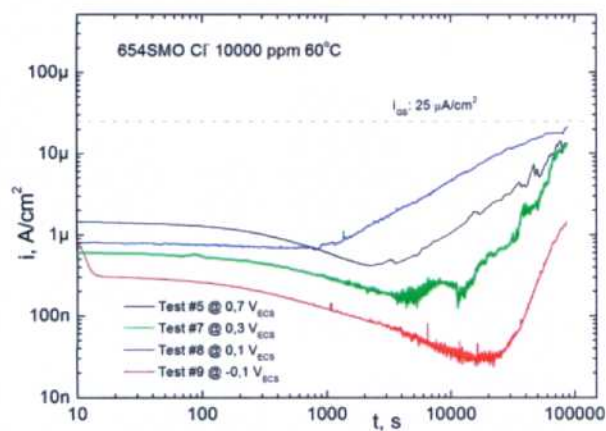
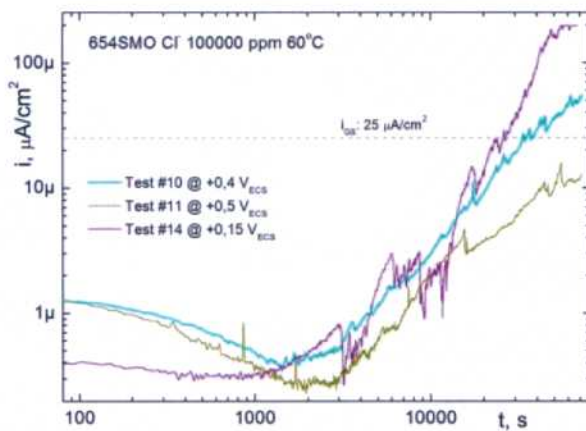


Figura 5.159 - Etapas potenciostáticas para el acero austenítico 654SMO a 30°C
(a) [Cl⁻]: 10000 ppm y (b) [Cl⁻]: 100000 ppm



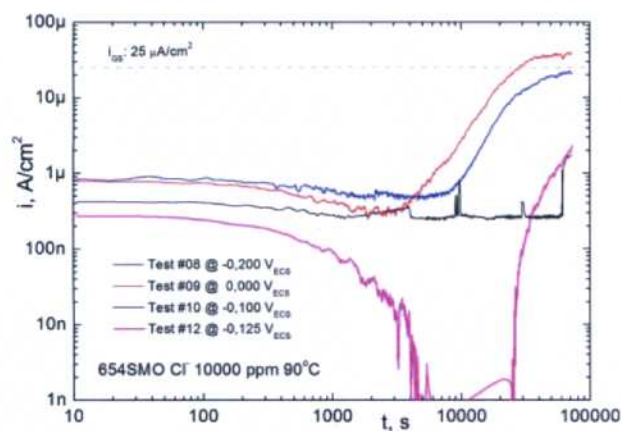
(a)



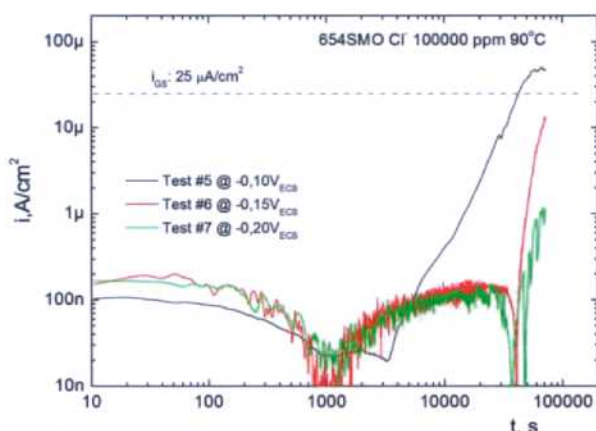
(b)

Figura 5.160 - Etapas potenciostáticas para el acero austenítico 654SMO a 60°C

(a) [Cl⁻]: 10000 ppm y (b) [Cl⁻]: 100000 ppm



(a)



(b)

Figura 5.161 - Etapas potenciostáticas para el acero austenítico 654SMO a 90°C

(a) [Cl⁻]: 10000 ppm y (b) [Cl⁻]: 100000 ppm

En la mayoría de los casos, para cada potencial aplicado, se distinguieron dos regiones. La primera (Región 1) se caracterizó por una disminución de la densidad de corriente con el tiempo de polarización. Esta región se asoció a la formación de la película pasiva [46]. En la segunda región (Región 2) se observó un incremento de la corriente vinculado a la nucleación y propagación de la corrosión en rendijas [46].

En general, las densidades de corriente medidas aumentaron con el potencial aplicado.

Para cada valor E_{PS} utilizado con el que se logró la corrosión en rendijas se definió el tiempo de incubación (t_{INC}) tal como se indica en la Figura 5.162. El mismo correspondería al punto de intersección de las rectas correspondientes a los ajustes lineales de las curvas $\log(i)$ vs. $\log(t)$, en las Regiones 1 y 2.

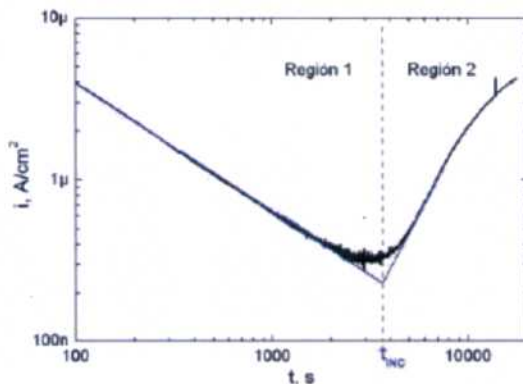


Figura 5.162 - tiempo de incubación para la corrosión en rendijas

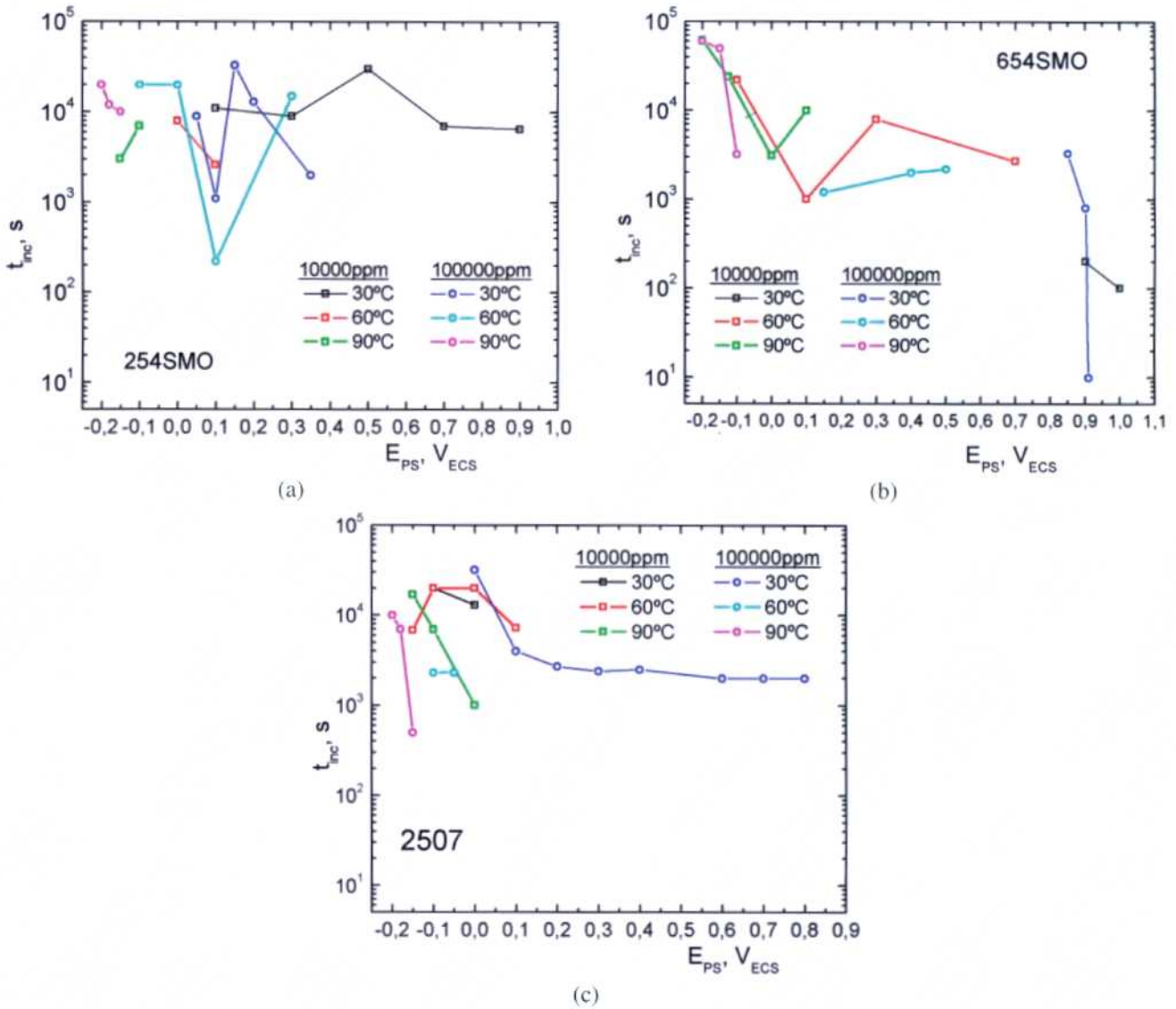


Figura 5.163 - Tiempos de incubación para la corrosión en rendijas en los ensayos PD-PS.PD
(a) 254SMO (b) 654SMO (c) 2507

Para la aleación 2507 (Figura 5.163c) pudo apreciarse que:

- Para 30 °C (Figura 5.153) el t_{INC} tuvo baja dependencia de los E_{PS} utilizados y se halló entre 10 y 11 ks para 10000 ppm y cerca de los 2 ks para los casos de 100000 ppm que provocaron corrosión en rendijas con facilidad.
- Para 60 °C (Figura 5.154) el t_{INC} tuvo baja dependencia de los E_{PS} utilizados y se halló cercano a los 10 ks para 10000 ppm y cerca de los 2 ks para 100000 ppm.
- Para 90 °C (Figura 5.155) el t_{INC} resultó altamente dependiente de E_{PS} . Para 10000 ppm resultó aproximadamente de 1 ks para el mayor E_{PS} y 10 ks para los casos de menor E_{PS} (mayor dificultad). Para 100000 ppm, t_{INC} estuvo cerca de los 700 s para el caso de mayor E_{PS} y entre 2 y 10 ks en los casos de mayor dificultad.

Para la aleación 254SMO (Figura 5.163a) pudo apreciarse que:

- Para 30 °C (Figura 5.156) el t_{INC} tuvo baja dependencia de los E_{PS} utilizados y se halló entre 10 y 11 ks para 10000 ppm y cerca de los 2 ks para 100000 ppm en los casos en que no existió inversión del signo de la corriente.
- Para 60 °C (Figura 5.157) el t_{INC} se halló entre los 5 y 10 ks para 10000 ppm. Para 100000 ppm en el caso en que la corrosión se logró más fácilmente el t_{INC} rondó los 200 s, y se mantuvo entre 10 y 11 ks en los que fue más difícil.
- Para 90 °C (Figura 5.158) el t_{INC} de aproximadamente 7 ks para 10000 ppm. Para 100000 ppm resultó de 11 ks aproximadamente para el caso de mayor dificultad; y cercano a 1 ks para los casos de mayor E_{PS} .

Para la aleación 654SMO (Figura 5.163b) pudo apreciarse que:

- Para 30 °C (Figura 5.159) vale recordar que la corrosión en rendijas no se alcanzó con lo que el t_{INC} no representa un tiempo de incubación de corrosión en rendijas. Este tiempo se halló entre 100 y 300 s para 10000 ppm; presentó gran dependencia con E_{PS} para 100000 ppm.
- Para 60 °C (Figura 5.160) y 10000 ppm existió gran variabilidad de t_{INC} con el E_{PS} . En general el tiempo disminuyó con el aumento del potencial, salvo para el valor de E_{PS} más cercano al E_{PEAK} (Figura 5.47) para el cual la corrosión en rendijas se presentó con mayor facilidad. Para 100000 ppm, dentro del rango de valores de E_{PS} ensayados, no existió gran variación de t_{INC} que se mantuvo entre 1 y 2 ks.
- Para 90 °C (Figura 5.161) el t_{INC} disminuyó con el aumento de E_{PS} .

5.3 Velocidad de corrosión Generalizada

Se realizaron ensayos de inmersión por períodos de hasta 24 horas. Se registró el valor de E_{CORR} y seguidamente se realizaron ensayos de Espectroscopía de Impedancia electroquímica (EIS) al potencial E_{CORR} .

Estos ensayos se realizaron sobre las probetas Prismáticas en soluciones de cloruros con la siguiente condición:

Temperatura: 60 °C
 [Cl⁻]: 100000 ppm
 pH_{25°C}: 8,1 aprox. (*)

Aireación natural (no se eliminó el oxígeno de las soluciones)

Para los ensayos EIS se utilizaron los siguientes ajustes:

V: 0,01V eficaces
 Frecuencia inicial: 10000 Hz
 Frecuencia Final: 0,001 Hz
 Puntos por década: 5

Para algunos casos fue necesario descartar algunos puntos de los resultados a muy baja frecuencia, por resultar éstos erróneos. Se realizaron ajustes mediante circuitos equivalentes sencillos del tipo $R_s + \sum R_i // CPE_i$ (4.4.2) a los datos de los ensayos EIS con el objeto de obtener el respectivo valor de resistencia de polarización (R_P) para el cálculo de la velocidad de corrosión (v_{CORR}) en cada caso. Se definió R_P como la suma de todas las resistencias exceptuando a la resistencia óhmica; por ejemplo $R_P = R_1 + R_2 + R_3$, para un circuito con tres constantes de tiempo.

5.3.1 Superdúplex 2507

En la Figura 5.164 se presenta la evolución de E_{CORR} de probetas 2507 prismáticas:

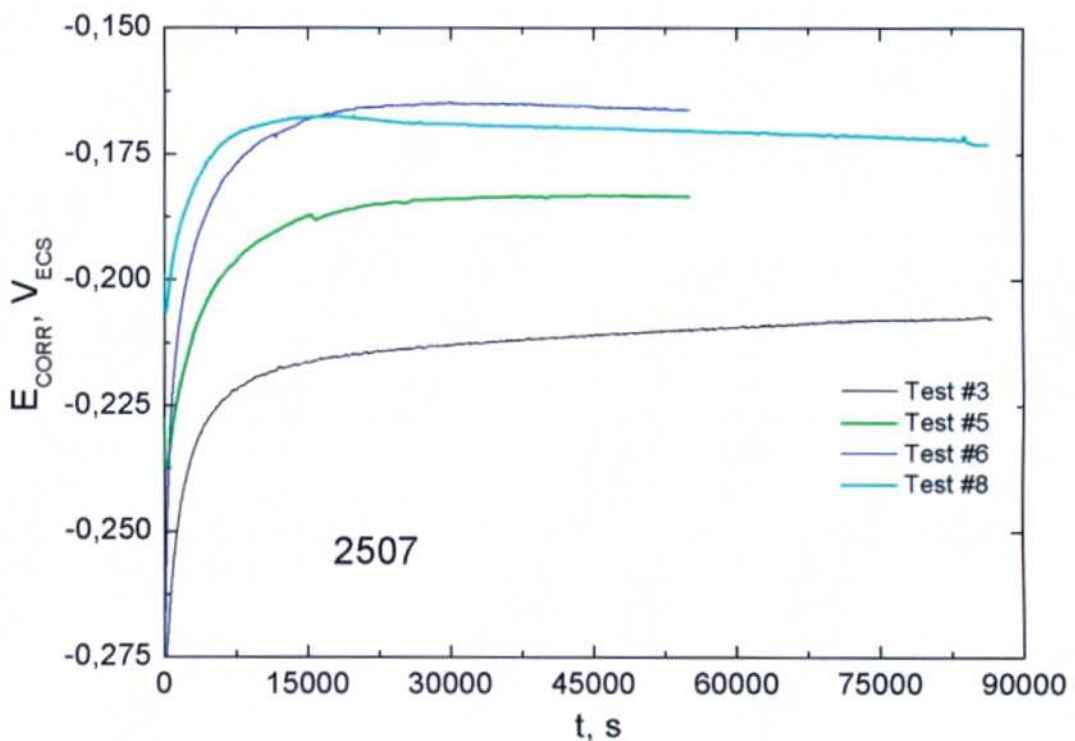
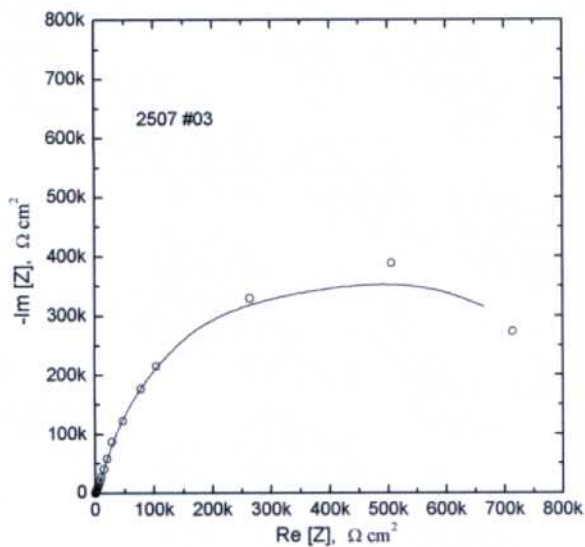


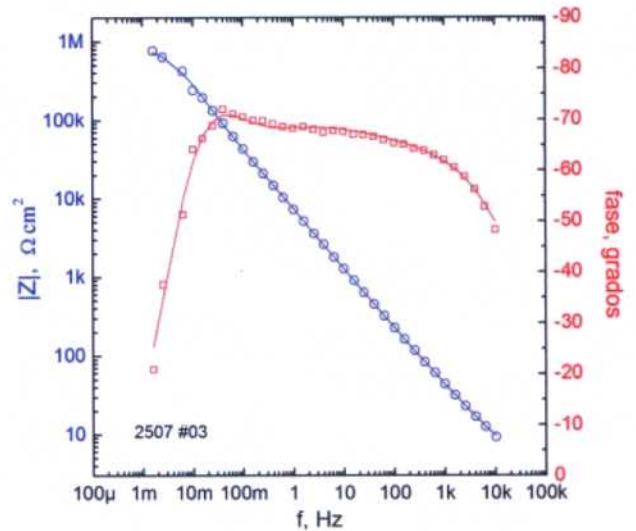
Figura 5.164 - Potencial de corrosión (E_{CORR}) en función del tiempo de inmersión para probetas prismáticas en solución de $[Cl^-]$ 100000ppm, pH 8,5 y 60°C, sin desaireado de grado dúplex 2507.

Los ensayos #5 a #8 fueron realizados con un equipo Gamry® modelo Reference 600, y el ensayo #3 se efectuó con los equipos Solartron® 1270 (potenciostato) y 1260 (generador de onda y analizador de frecuencia). El registro de los respectivos E_{CORR} se extendió a las 24 horas para los experimentos #3 y #8, y aproximadamente 16 horas para los ensayos #5 y #6. Tal como puede verse en la Figura 5.164, en todos los casos se logró la estabilidad del E_{CORR} y aceptable repetitividad en sus valores finales para la misma condición ensayada. La variabilidad con que se obtuvieron los valores fue de 0,044V (de -0,165 a -0,209 V_{ECS}). (Figura 5.164 y Tabla 5.19).

En las Figura 5. 165 a Figura 5. 168 se presentan los diagramas de impedancia correspondientes a ensayos realizados al potencial E_{CORR} , en los casos presentados en la Figura 5.164. En trazos de puntos se muestran los resultados del ensayo y en línea continua el ajuste mediante circuito equivalente. De la Tabla 5.15 a la Tabla 5.18 se presentan los respectivos circuitos equivalentes utilizados en cada ajuste.



(a) Diagrama de Nyquist

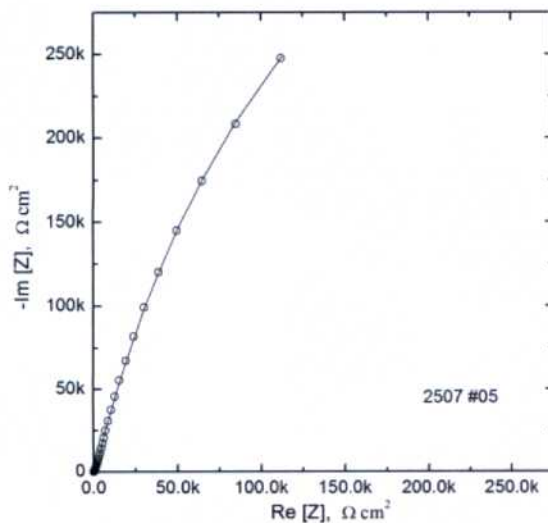


(b) Diagrama de Bode

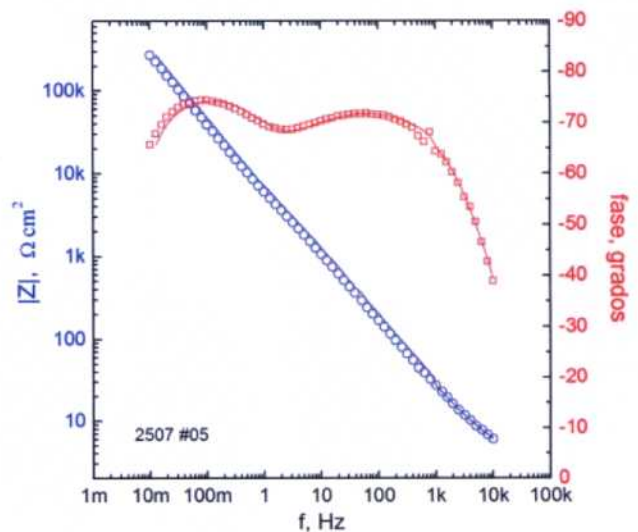
Figura 5. 165 - Ensayo #3 de EIS grado dúplex 2507 a 60°C y [Cl⁻] 100000ppm.

R_s:	0,222 Ω			Área	11,3 cm ²
R₁:	1,26 kΩ	R₂:	75,7 kΩ	R₃:	-
Q₁:	8,68 E-4 Ω ⁻¹ s ⁿ¹	Q₂:	4,75 E-4 Ω ⁻¹ s ⁿ²	Q₃:	-
n₁:	0,677	n₂:	0,919	n₃:	-
C₁:	1,30 μF/cm ²	C₂:	18,8 μF/cm ²	C₃:	-

Tabla 5.15 Circuito equivalente grado dúplex 2507 EIS ensayo #3



(a) Diagrama de Nyquist



(b) Diagrama de Bode

Figura 5. 166 - Ensayo #5 de EIS grado dúplex 2507 a 60°C y [Cl⁻] 100000ppm.

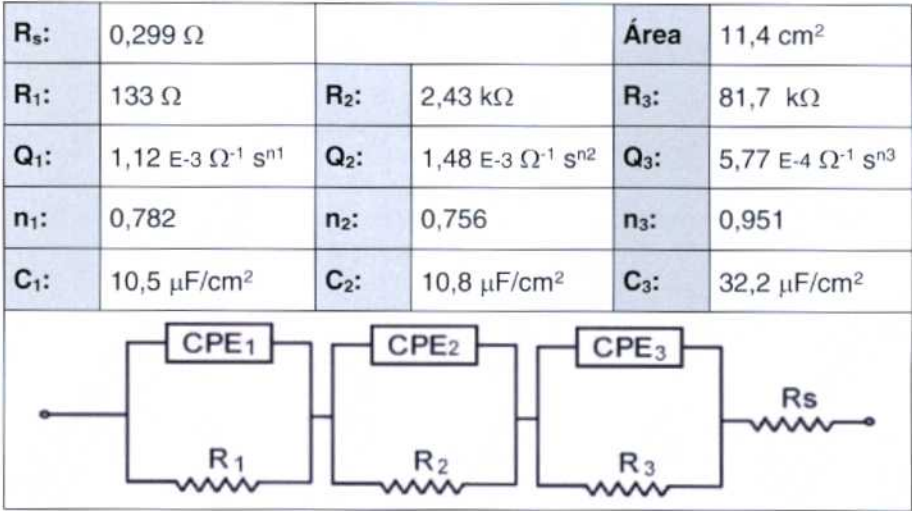
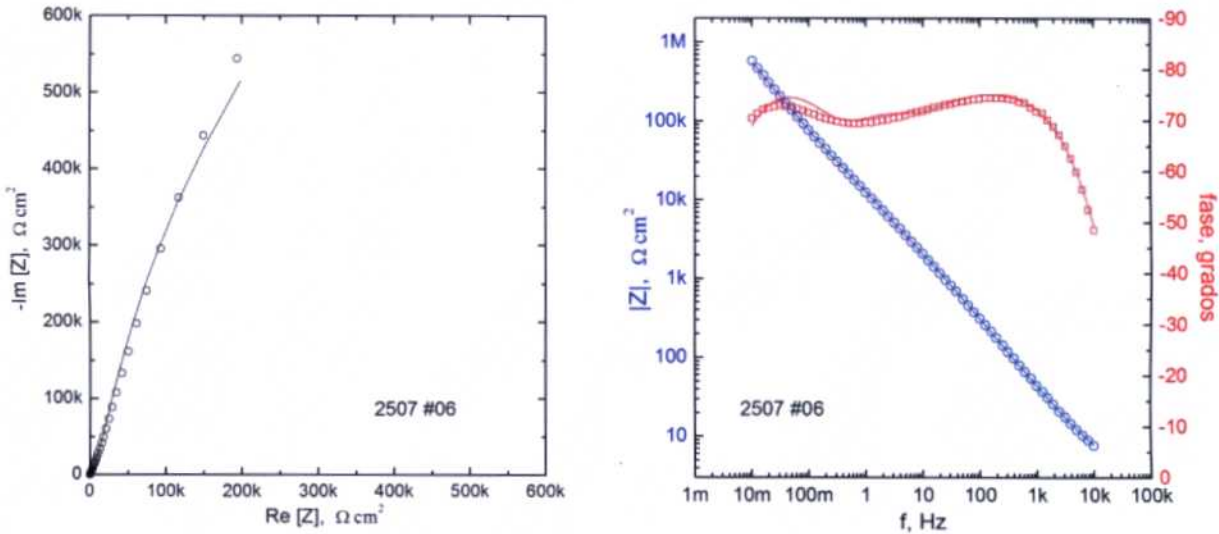


Tabla 5.16 Circuito equivalente grado dúplex 2507 EIS ensayo #5



(a) Diagrama de Nyquist (b) Diagrama de Bode
Figura 5. 167 - Ensayo #6 de EIS grado dúplex 2507 a 60°C y [Cl⁻] 100000ppm.

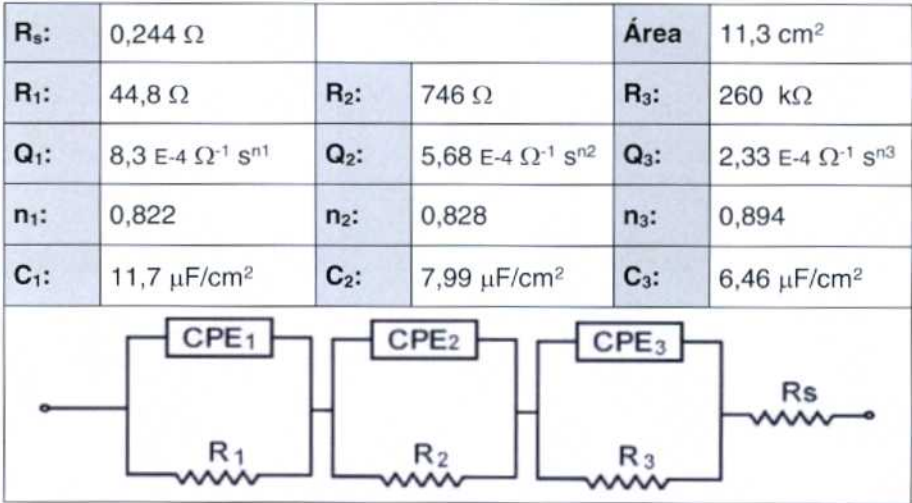
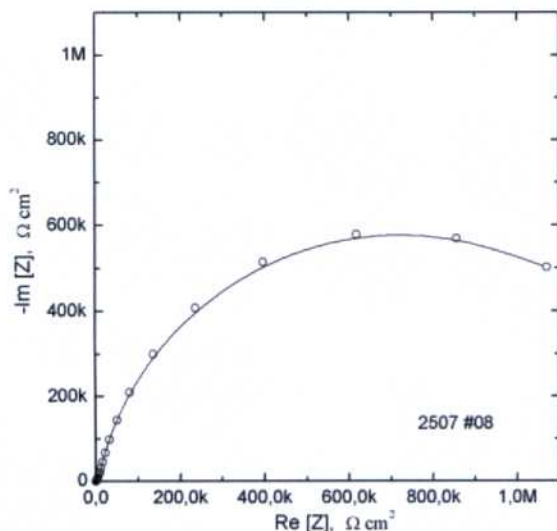
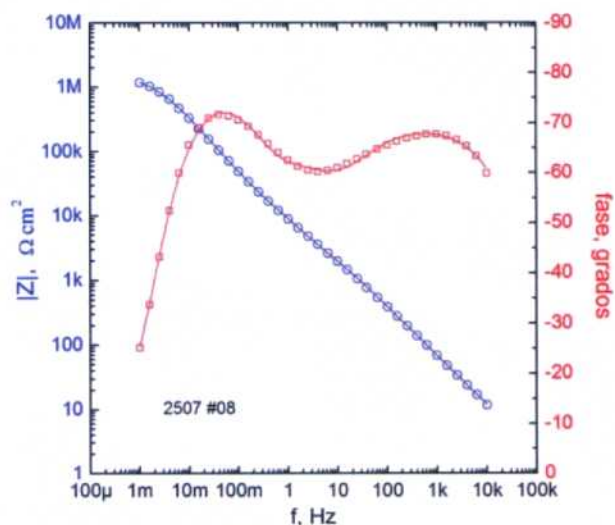


Tabla 5.17 Circuito equivalente grado dúplex 2507 EIS ensayo #6



(a) Diagrama de Nyquist



(b) Diagrama de Bode

Figura 5. 168 - Ensayo #8 de EIS grado dúplex 2507 a 60°C y [Cl⁻] 100000ppm.

R_s:	0,166 Ω			Área	11,3 cm ²
R₁:	464 Ω	R₂:	69,9 Ω	R₃:	126 kΩ
Q₁:	6,66 E-4 Ω ⁻¹ s ⁿ¹	Q₂:	5,34 E-4 Ω ⁻¹ s ⁿ²	Q₃:	3,64 E-4 Ω ⁻¹ s ⁿ³
n₁:	0,755	n₂:	0,749	n₃:	0,878
C₁:	3,08 μF/cm ²	C₂:	2,09 μF/cm ²	C₃:	8,36 μF/cm ²

Tabla 5.18 Circuito equivalente grado dúplex 2507 EIS ensayo #8

Los diagramas obtenidos se caracterizaron por una respuesta de tipo capacitiva, mostrando de dos a tres constantes de tiempo separadas en frecuencia. La atribución de cada una de las constantes de tiempo a procesos fisicoquímicos determinados está fuera del alcance del presente trabajo.

La Tabla 5.19 sintetiza los resultados de los ensayos de EIS para el grado 2507:

Ensayo	Probeta n°	E _{CORR} [V _{ECS}]	Tiempo de monitoreo [Horas]	Cantidad de constantes de Tiempo	Velocidad de Corrosión [μm/año]
#3	3	-0,207	24	2	0,30
#5	2	-0,183	16	3	0,27
#6	3	-0,166	16	3	0,09
#8	3	-0,173	24	3	0,18

Tabla 5.19 Síntesis de los ensayos EIS grado dúplex 2507

Los diferentes ensayos realizados para 24 h mostraron diferencias cualitativas. En el ensayo #3 se logró el ajuste con dos constantes de tiempo, mientras que para el #8 se observaron tres. Para los casos de 16 h (#5 y #6) se observaron tres constantes de tiempo.

Para todos los casos las velocidades de corrosión calculadas se hallaron por debajo de $0,5 \mu\text{m/año}$, con diferencias cuantitativas. Los experimentos #3 y #5 de 24 y 16 h de monitoreo de E_{CORR} respectivamente, brindaron los valores de velocidad de corrosión más altos de entre $0,30$ y $0,27 \mu\text{m/año}$; mientras que el ensayo #8 de 24 h presentó una velocidad de $0,18 \mu\text{m/año}$. Finalmente el ensayo #6 de 16 h brindó el menor de los valores de v_{CORR} (Tabla 5.19). Vale aclarar que el ensayo #6 fue del que menor cantidad de puntos válidos de baja frecuencia se dispuso.

No es posible hallar una tendencia respecto de los valores de velocidad de corrosión obtenidos con relación al valor de E_{CORR} . Si bien el ensayo de mayor E_{CORR} (#6) fue el de menor v_{CORR} calculada y el ensayo de menor E_{CORR} (#3) presentó la mayor de las v_{CORR} , no puede inferirse una tendencia del resto de los ensayos de valores intermedios.

En ninguno de los casos mencionados el módulo de la impedancia (IZI) sufrió cambios cuantitativos importantes. En los ensayos realizados, no existieron evidencias de un importante efecto del tiempo de inmersión sobre las características del diagrama de EIS para el grado 2507.

5.3.2 Superaustenítico 254SMO

En la Figura 5.169 se presenta la evolución de E_{CORR} de probetas 254SMO prismáticas:

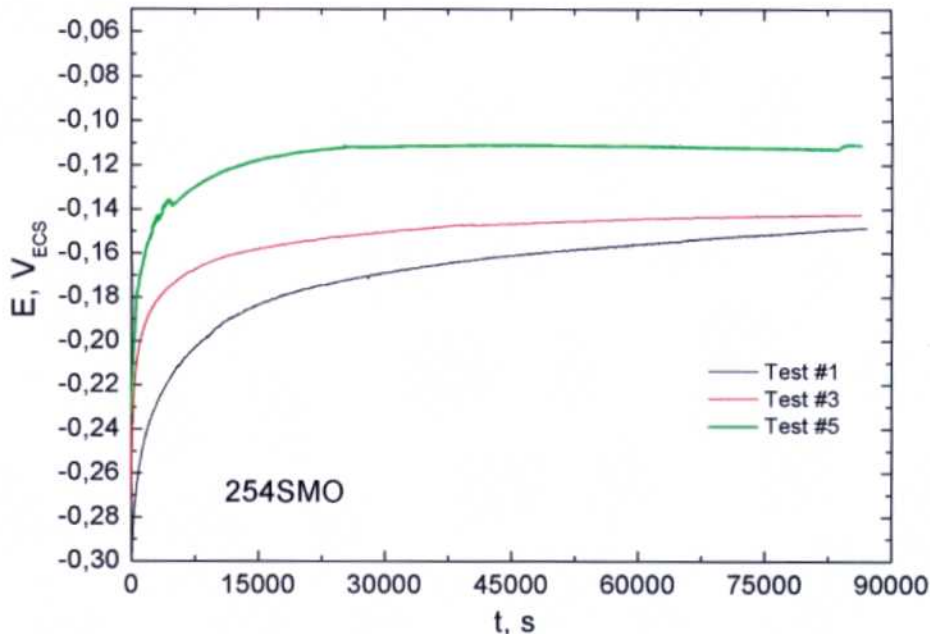


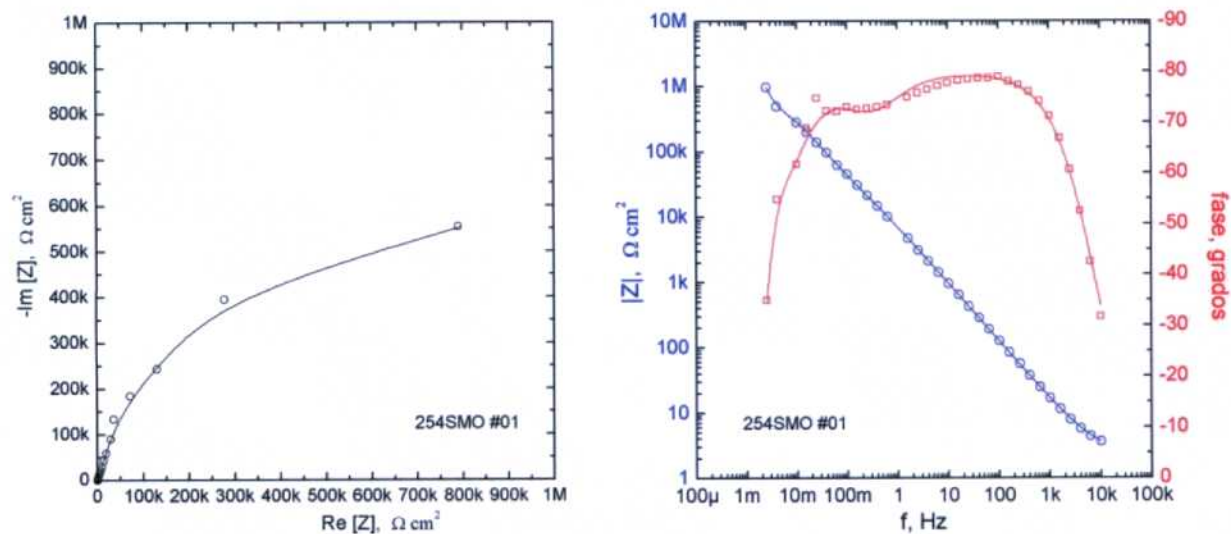
Figura 5.169 - Potencial de corrosión (E_{CORR}) en función del tiempo de inmersión para probetas prismáticas en solución de $[\text{Cl}^-]$ 100000ppm, pH 8,5 y 60°C , sin desaireado de grado austenítico 254SMO.

El ensayo #3 fue realizado con un equipo Gamry® modelo Reference 600. Los ensayos #1 y #5 se efectuaron con los equipos Solartron® 1270 (potenciostato) y 1260

(generador de onda y analizador de frecuencia). El registro de los respectivos E_{CORR} se extendió a las 24 horas para todos los casos.

Tal como puede verse en la Figura 5.169, se logró la estabilidad del E_{CORR} en todos los casos, con aceptable repetitividad para la misma condición ensayada. La variabilidad con que se obtuvieron los valores fue de 0,049 V (de -0,110 a -0.159 V_{ECS}).

En las Figura 5.170 a Figura 5.172 se presentan los diagramas de impedancia correspondientes a ensayos realizados a E_{CORR} en los casos presentados en la Figura 5.169. En trazos de puntos se muestran los resultados del ensayo y en línea continua el ajuste mediante circuito equivalente. De la Tabla 5.20 a la Tabla 5.22 se presentan los respectivos circuitos equivalentes utilizados en cada ajuste.



(a) Diagrama de Nyquist (b) Diagrama de Bode
Figura 5.170 - Ensayo #1 de EIS grado austenítico 254SMO a 60°C y [Cl⁻] 100000ppm.

R_s:	0,284 Ω			Área	9,3 cm ²
R₁:	531 Ω	R₂:	92,2 kΩ	R₃:	10,3 kΩ
Q₁:	9,54 E-4 Ω ⁻¹ s ⁿ¹	Q₂:	3,40 E-4 Ω ⁻¹ s ⁿ²	Q₃:	1,75 E-1 Ω ⁻¹ s
n₁:	0,875	n₂:	0,892	n₃:	1,00
C₁:	31,6 μF/cm ²	C₂:	11,9 μF/cm ²	C₃:	12,7 mF/cm ²

The diagram illustrates an equivalent circuit model. It begins with an input terminal on the left, which connects to a parallel combination of a capacitor labeled CPE1 and a resistor labeled R1. This parallel branch is followed by a series connection to a second parallel branch consisting of a capacitor CPE2 and a resistor R2. This pattern repeats for a third parallel branch with capacitor CPE3 and resistor R3. Finally, the circuit terminates at an output terminal on the right, passing through a series resistor labeled Rs.

Tabla 5.20 Circuito equivalente grado austenítico 254SMO EIS ensayo #1

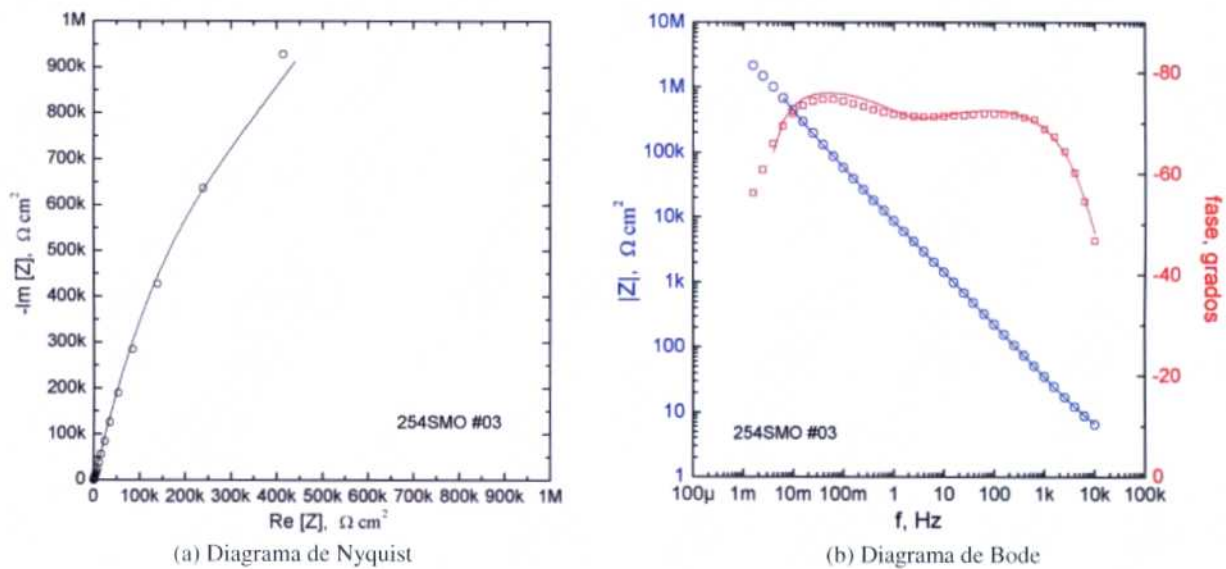


Figura 5.171 - Ensayo #3 de EIS grado austenítico 254SMO a 60°C y [Cl⁻] 100000ppm.

R_s:	0,262 Ω			Área	11,3 cm ²
R₁:	70,1 Ω	R₂:	132 kΩ	R₃:	103 kΩ
Q₁:	1,64 E-3 Ω ⁻¹ s ⁿ¹	Q₂:	3,06 E-4 Ω ⁻¹ s ⁿ²	Q₃:	2,81 E-3 Ω ⁻¹ s
n₁:	0,781	n₂:	0,828	n₃:	1,00
C₁:	18,7 μF/cm ²	C₂:	3,78 μF/cm ²	C₃:	1,35 mF/cm ²

Tabla 5.21 Circuito equivalente grado austenítico 254SMO EIS ensayo #3

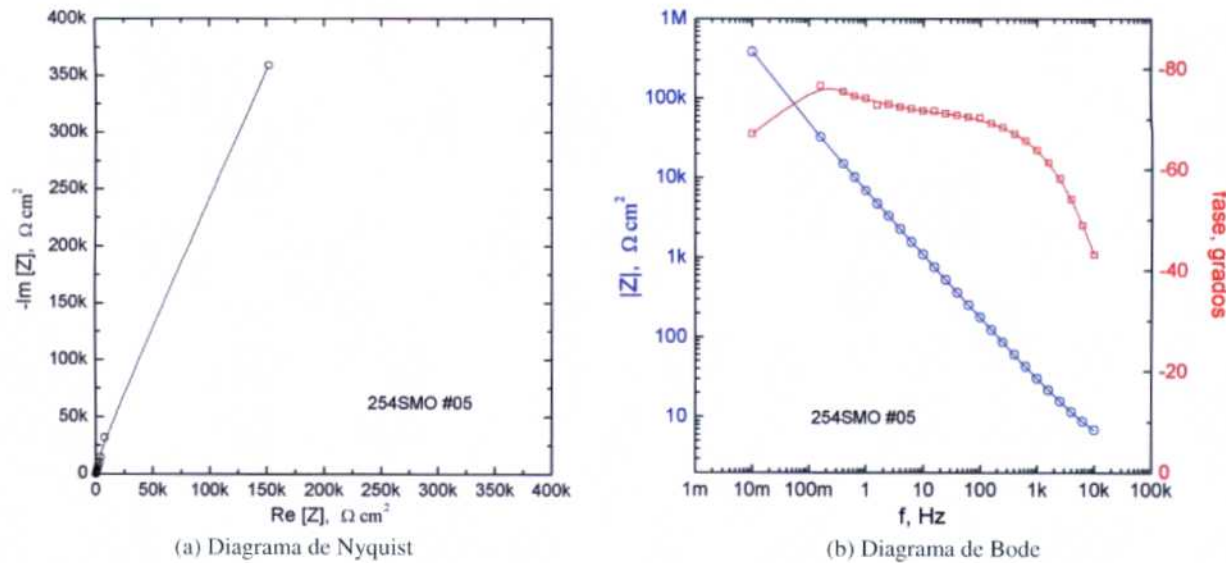


Figura 5.172 - Ensayo #5 de EIS grado austenítico 254SMO a 60°C y [Cl⁻] 100000ppm.

R_s:	0,274 Ω			Área	11,2 cm ²
R₁:	16,0 Ω	R₂:	574 Ω	R₃:	115 kΩ
Q₁:	4,29 E-3 Ω ⁻¹ s ⁿ¹	Q₂:	1,28 E-3 Ω ⁻¹ s ⁿ²	Q₃:	3,73 E-4 Ω ⁻¹ s ⁿ³
n₁:	0,736	n₂:	0,708	n₃:	0,949
C₁:	34,0 μF/cm ²	C₂:	4,26 μF/cm ²	C₃:	20,3 μF/cm ²

Tabla 5.22 Circuito equivalente grado austenítico 254SMO EIS ensayo #5

Los diagramas obtenidos se caracterizaron por una respuesta de tipo capacitiva, mostrando tres constates de tiempo separadas en frecuencia. La atribución de cada una de las constantes de tiempo a procesos fisicoquímicos determinados está fuera del alcance del presente trabajo. Para el ajuste de algunos de los ensayos (#1 y #2) se han obtenido valores del factor exponencial por encima de 1 y en consecuencia el valor de capacidad de la respectiva constante de tiempo muy elevado. Si bien dichos circuitos equivalentes no servirían para predecir los procesos que tienen lugar, estos pueden ser usados para la estimación de la resistencia de polarización del sistema.

La Tabla 5.23 sintetiza los resultados de los ensayos de EIS para el grado 254SMO. El ensayo # 5 (Figura 5.172 y Tabla 5.22) no resultó efectivo para el cálculo confiable de la velocidad de corrosión, debido a que dispone de muy pocos puntos válidos de baja frecuencia.

Ensayo	Probeta n°	E _{CORR} [V _{ECS}]	Tiempo de monitoreo [Horas]	Cantidad de constantes de Tiempo	Velocidad de Corrosión [μm/Año]
#1	3	-0,148	24	3	0,27
#3	1	-0,143	24	3	0,12

Tabla 5.23 Síntesis de los ensayos EIS grado austenítico 254SMO

Los ensayos EIS realizados para el grado 254SMO en la condición elegida de 60°C y [Cl⁻]:100000 ppm si bien presentaron cambios cuantitativos para un mismo tiempo de inmersión se hallaron siempre dentro del mismo orden. Los valores calculados de v_{CORR} se encontraron entre 0,12 y 0,27 μm/año (Tabla 5.23).

Para los tres ensayos presentados el ajuste se logró con tres constantes de tiempo. No se observó una dependencia clara de la velocidad de corrosión con el valor del E_{CORR}.

5.3.3 Superaustenítico 654SMO

En la Figura 5.173 se presenta la evolución de E_{CORR} de probetas 654SMO prismáticas:

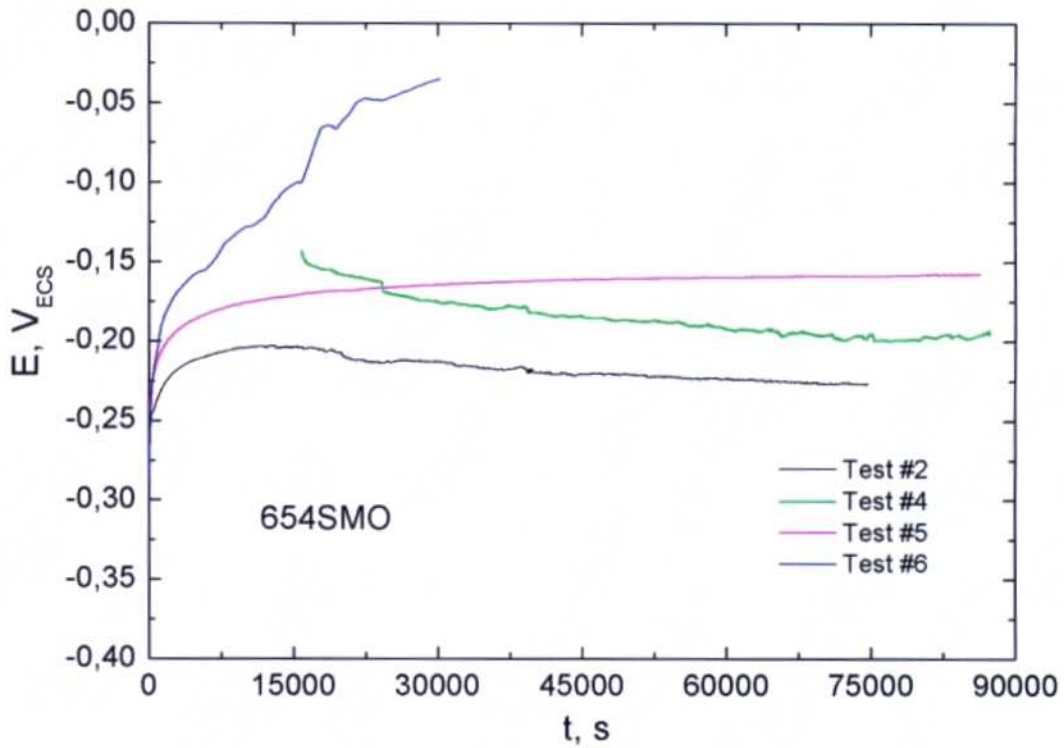
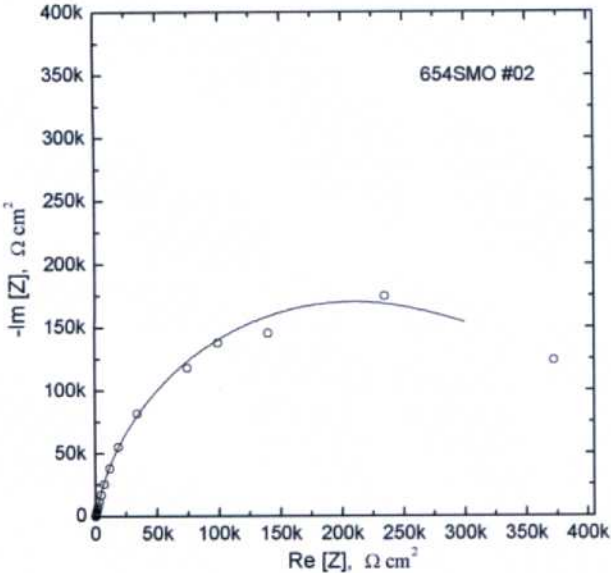


Figura 5.173 - Potencial de corrosión (E_{CORR}) en función del tiempo de inmersión para probetas prismáticas en solución de $[Cl^-]$ 100000 ppm, pH 8,5 y 60°C sin desairear, de grado austenítico 654SMO.

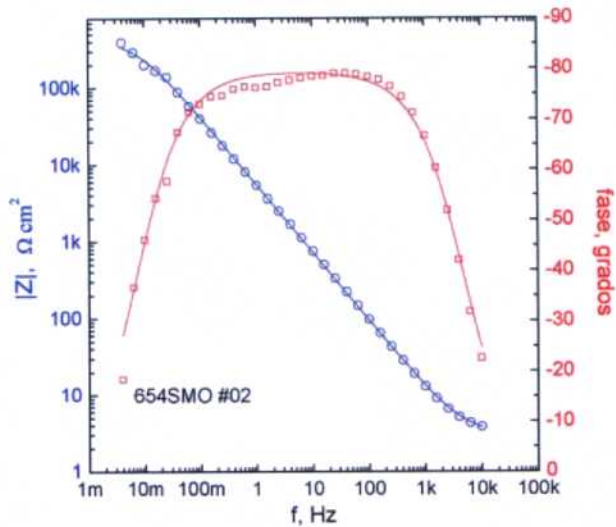
Los ensayos #2 y #4 fueron realizados con los equipos Solartron® 1270 (potenciostato) y 1260 (generador de onda y analizador de frecuencia) y los ensayos #5 y #6 con el Gamry® modelo Reference 600. Para el ensayo #2 el registro de E_{CORR} quedó trunco a las 20 horas y el #6 a las 8,4 horas. Para el resto de los casos el registro se extendió a las 24 horas de duración.

Tal como puede verse en la Figura 5.173, se logró la estabilidad del E_{CORR} en casi todos los casos, con pequeñas fluctuaciones para el #5, y con aceptable repetitividad para la misma condición ensayada. La variabilidad con que se obtuvieron los valores fue de 0,107 V (de -0,157 a -0,264 V_{ECS}). El ensayo #6 presentó una clara deriva en el registro de E_{CORR} .

En la Figura 5.174 a Figura 5.176 se presentan los diagramas de impedancia correspondientes a ensayos realizados a E_{CORR} para los casos presentados en la Figura 5.173. En trazos de puntos se muestran los resultados del ensayo y en línea continua el ajuste mediante circuito equivalente.



(a) Diagrama de Nyquist

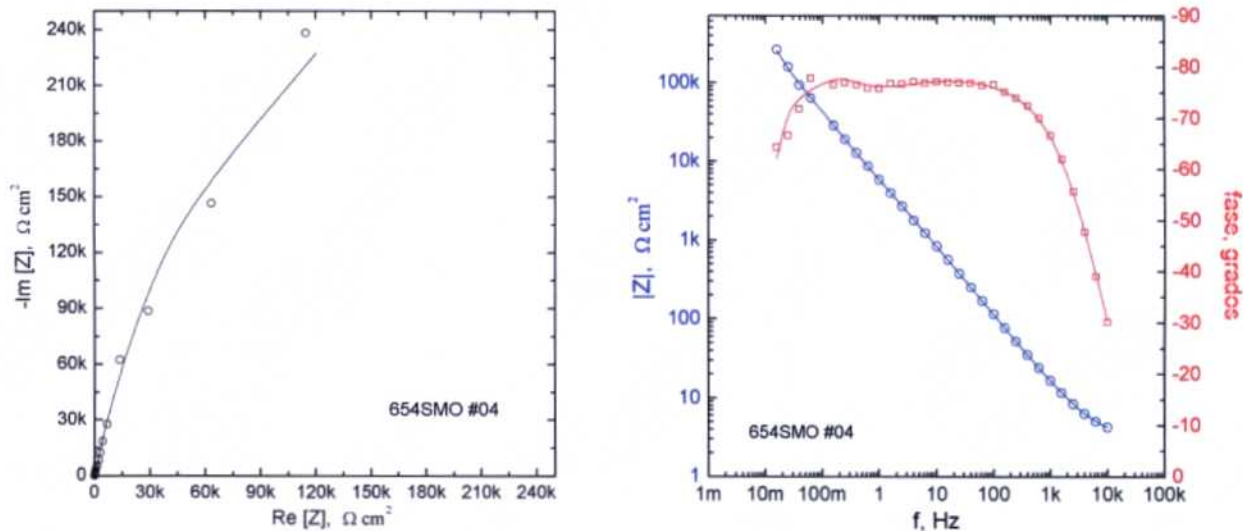


(b) Diagrama de Bode

Figura 5.174 - Ensayo #2 de EIS grado austenítico 654SMO a 60°C y [Cl⁻] 100000ppm.

R_s:	0,281 Ω			Área	11,2 cm ²
R₁:	25,7 kΩ	R₂:	11,7 kΩ	R₃:	-
Q₁:	5,83 E-4 Ω ⁻¹ s ⁿ¹	Q₂:	1,29 E-3 Ω ⁻¹ s ⁿ²	Q₃:	-
n₁:	0,883	n₂:	0,883	n₃:	-
C₁:	16,4 μF/cm ²	C₂:	40,1 μF/cm ²	C₃:	-

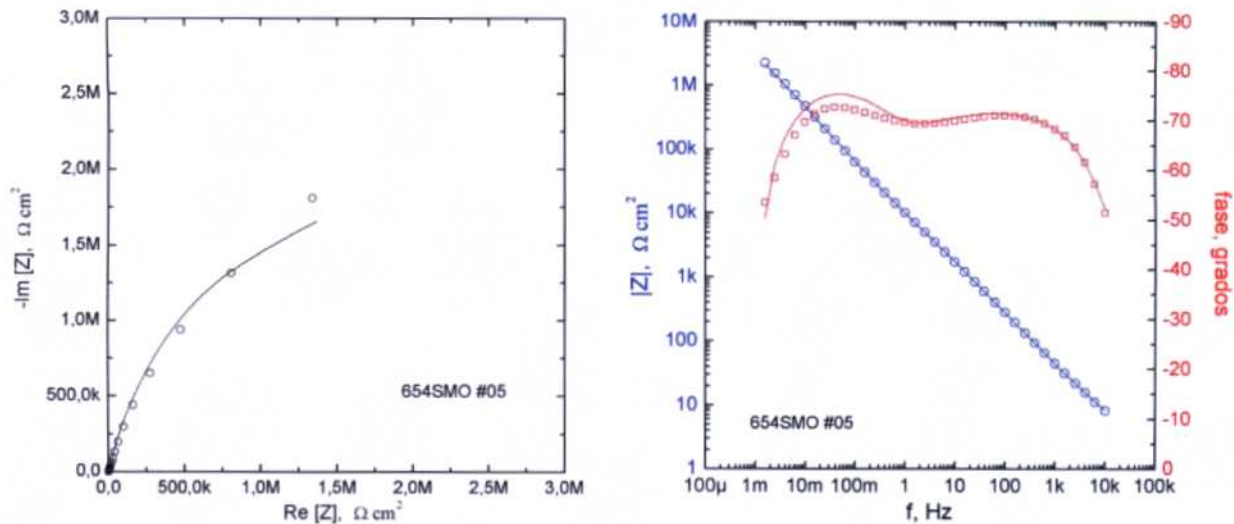
Tabla 5.24 Circuito equivalente grado austenítico 654SMO EIS ensayo #2



(a) Diagrama de Nyquist (b) Diagrama de Bode
Figura 5.175 - Ensayo #4 de EIS grado austenítico 654SMO a 60°C y [Cl⁻] 100000ppm.

R_s:	0,274 Ω		Área	11,2 cm ²	
R₁:	5,84 kΩ	R₂:	213 Ω	R₃:	27 kΩ
Q₁:	8,97 E-3 Ω ⁻¹ s	Q₂:	1,55 E-3 Ω ⁻¹ s ⁿ²	Q₃:	4,08 E-4 Ω ⁻¹ s ⁿ³
n₁:	1,00	n₂:	0,775	n₃:	0,938
C₁:	8,14 mF/cm ²	C₂:	14,5 μF/cm ²	C₃:	20,0 μF/cm ²

Tabla 5.25 Circuito equivalente grado austenítico 654SMO EIS ensayo #4



(a) Diagrama de Nyquist (b) Diagrama de Bode
Figura 5.176 - Ensayo #5 de EIS grado austenítico 654SMO a 60°C y [Cl⁻] 100000ppm.

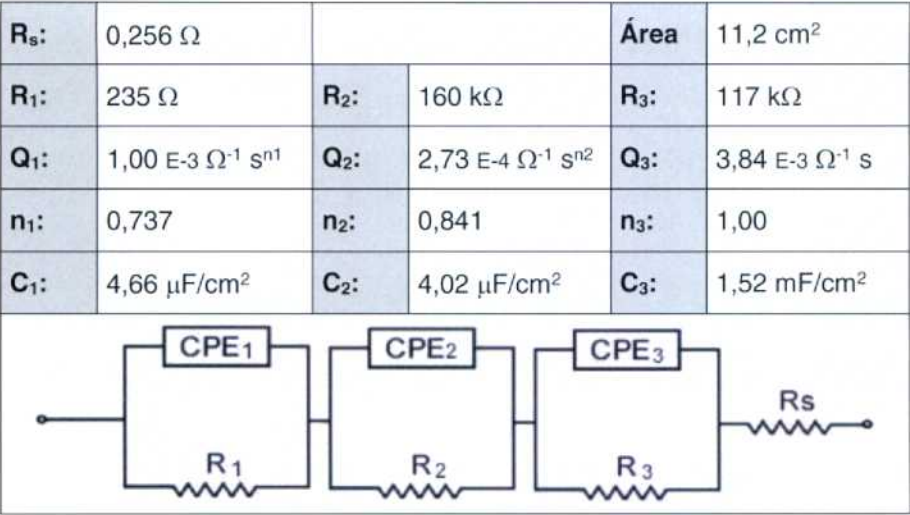
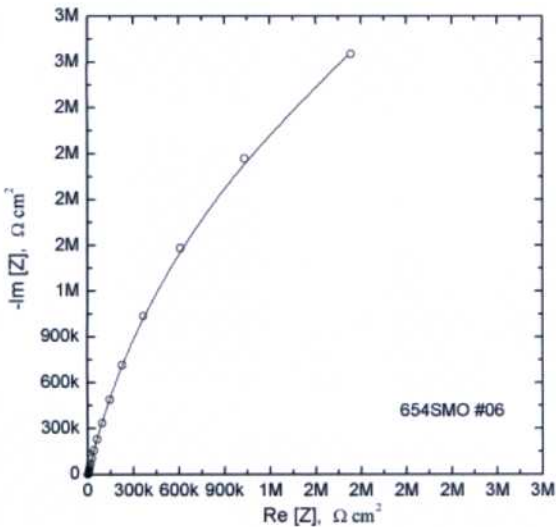
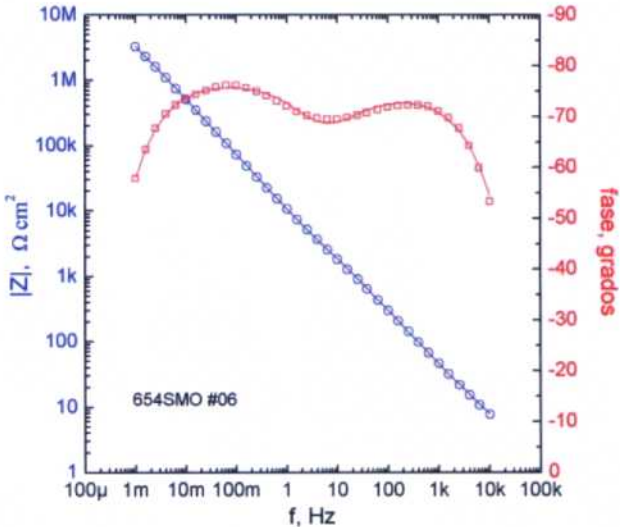


Tabla 5.26 Circuito equivalente grado austenítico 654SMO EIS ensayo #5



(a) Diagrama de Nyquist



(b) Diagrama de Bode

Figura 5.177 - Ensayo #6 de EIS grado austenítico 654SMO a 60°C y [Cl⁻] 100000ppm.

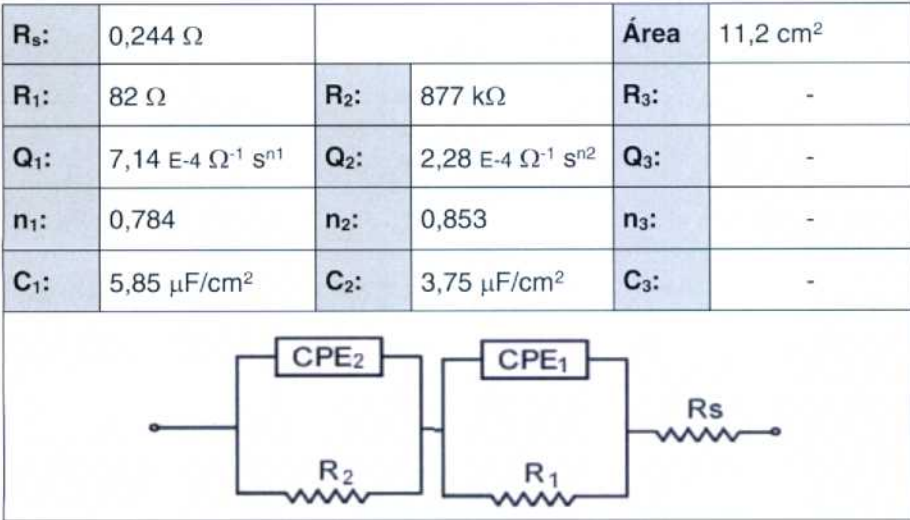


Tabla 5.27 Circuito equivalente grado austenítico 654SMO EIS ensayo #6

Los diagramas obtenidos se caracterizaron por una respuesta de tipo capacitiva, mostrando de dos a tres constates de tiempo separadas en frecuencia. La atribución de cada una de las constantes de tiempo a procesos fisicoquímicos determinados está fuera del alcance del presente trabajo. Para el ajuste de algunos de los ensayos (#4 y #5) se han obtenido valores del factor exponencial por encima de 1 y en consecuencia el valor de capacidad de la respectiva constante de tiempo muy elevado. Si bien dichos circuitos equivalentes no servirían para predecir los procesos que tienen lugar, estos pueden ser usados para la estimación de la resitencia de polarización del sistema.

La Tabla 5.28 sintetiza los resultados de los ensayos de EIS para el grado 654SMO:

Ensayo	Probeta n°	E _{CORR} [V _{ECS}]	Tiempo de monitoreo [Horas]	Cantidad de constantes de Tiempo	Velocidad de Corrosión [µm/Año]
#2	2	-0,226	20,2	2	0,60
#4	2	-0,193	24	3	0,67
#5	1	-0,157	24	3	0,10

Tabla 5.28 Síntesis de los ensayos EIS grado austenítico 654SMO

En los ensayos del grado 654SMO en la condición elegida no se observó una dependencia clara de la cantidad de constantes de tiempo ni del valor de v_{CORR} respecto del valor de E_{CORR} . Para 24 h de registro de potencial, los dos respectivos ensayos (#4 y #5) presentaron valores E_{CORR} bastante próximos y cierta diferencia en sus correspondientes v_{CORR} (Tabla 5.28).

El ensayo #6 mostró una evidente anomalía en su registro de E_{CORR} , quedando éste trunco antes de las 10 h y alcanzando valores de potencial más altos de lo esperable. Se completó el ensayo EIS sólo a fines comparativos, resultando de éste una velocidad de corrosión un orden de magnitud más bajo que las del resto de los ensayos para esta aleación.

5.3.4 Sumario ensayos EIS

Para las tres aleaciones estudiadas las condiciones de trabajo para la formación de las películas pasivas y la posterior medida de los espectros de impedancia, fueron las mismas; de 60 °C y [Cl⁻]: 100000 ppm. Durante las inmersiones de 16 a 24 h se alcanzaron en cada tipo de acero, potenciales de corrosión muy por debajo de los respectivos potenciales de transpasividad (Figura 5.4). De este modo, se considera una etapa estacionaria del crecimiento de la película tras realizar la inmersión de cada probeta durante 24 h, tras lo cual se realizó cada ensayo EIS.

Las representaciones de los espectros de impedancias en diagramas de Nyquist mostraron semicírculos incompletos, los cuales no llegaron a cruzar con el eje real para bajas frecuencias. Resulta importante destacar que, según las representaciones de estos diagramas, el límite de altas frecuencias de la parte real de la impedancia $Re [Z]$ resultó muy pequeño y (por cuestiones de escala) prácticamente el mismo en todas las situaciones estudiadas; por lo que implica que la resistencia de la solución, R_s es, a priori muy pequeña y similar en todos los casos como era lo esperable (de 0,166 a 0,299 Ω).

Sin embargo, las representaciones de los espectros de impedancias en diagramas de Bode permiten ver que la frecuencia máxima elegida (10 kHz), no resultó lo suficientemente alta como para lograr representar el valor R_s ; es decir que no se alcanzó fase nula e independencia del módulo de la impedancia respecto de la frecuencia.

Debido a inestabilidades en el sistema electrolítico, para algunos de los casos debieron descartarse los puntos de más baja frecuencia. En ninguno de los casos ensayados (diagramas de Bode), los puntos de menor frecuencia considerados llegaron a mostrar una respuesta resistiva pura, dado que no se llegó a fase cero.

Para frecuencias intermedias, las impedancias presentaron una componente imaginaria fuertemente capacitiva, ya que los ángulos de fase en general se encontraron algo cercanos a los -90° .

En los espectros de impedancias en cuyos diagramas de Bode se distinguen dos máximos y un valle en las representaciones de fase, los ajustes mediante circuitos equivalentes de lograron generalmente con tres constantes de tiempo.

De los ensayos EIS al potencial de corrosión, se realizaron los correspondientes ajustes y cálculos de las velocidades de corrosión (ec. 4.11 a ec. 4.13) de cada aleación a 60°C y $[\text{Cl}^-]$: 100000 ppm aireado natural. Debido las inestabilidades de los sistemas bajo estudio no se logró obtener los valores de v_{CORR} con aceptable repetitividad en ninguno de los aceros ensayados (Tabla 5.19, Tabla 5.23 y Tabla 5.28). Sin embargo, resulta posible afirmar que en las mencionadas condiciones para el grado dúplex 2507 y el austenítico 254SMO las velocidades de corrosión respectivas se mantuvieron por debajo de $0,3\ \mu\text{m/año}$; y para el austenítico 654SMO por debajo de $0,7\ \mu\text{m/año}$.

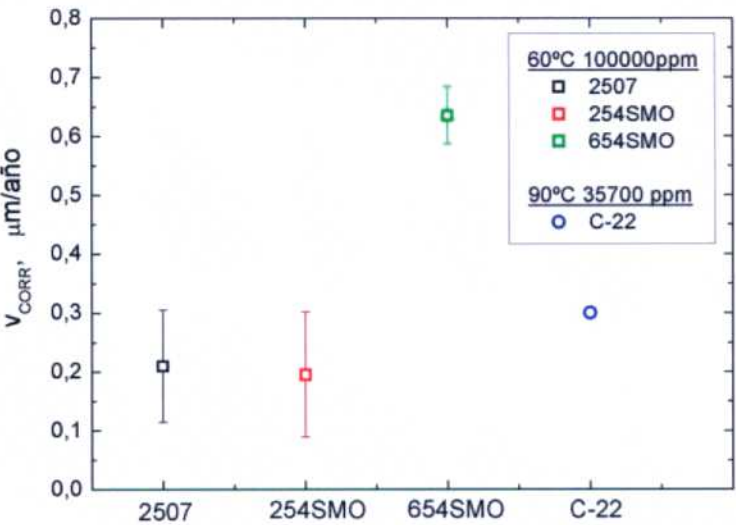


Figura 5.178 - Velocidades de corrosión de las aleaciones estudiadas a $[\text{Cl}^-]$ 100000 ppm, ph 8,5 y 60°C sin desairear. Se agrega el caso de la C-22 a 90°C y 1 mol/L de cloruros

A modo comparativo se puede mencionar un estudio realizado por Rodríguez [46], acerca de la velocidad de corrosión de la aleación C-22 en solución de cloruro 1 mol/L y 90°C . En el mismo se informa que v_{CORR} para el C-22 se encontró por debajo de $0,3\ \mu\text{m/año}$ luego de 24 h de inmersión. Con esa referencia, es posible estimar que la velocidad de corrosión generalizada de los grados austeníticos 654SMO y 254SMO y del dúplex 2507 sería tan baja como la de la aleación C-22 (Figura 5.178).

5.4 Caracterización de la Película Pasiva

Se realizaron una serie de experiencias de Mott-Schottky (M-S) con el objeto de determinar las propiedades semiconductoras de la película pasiva en las mismas condiciones en que se realizaron los ensayos de EIS (60 °C y $[Cl^-]$: 100000 ppm). Los ensayos M-S fueron efectuados inmediatamente después de algunos de los ensayos EIS y conservan la numeración de los mismos.

En la Figura 5.179, la Figura 5.180 y la Figura 5.181 se presentan los experimentos efectuados para los grados 2507, 254SMO y 654SMO, respectivamente. Estas experiencias se realizaron midiendo la impedancia del sistema a una frecuencia de 10 kHz con una señal de 0,01 V eficaces. En cada una de ellas se realizó el barrido de potenciales, desde 1,0 V_{ECS} a -0,8 V_{ECS} en algunos casos y desde 1,0 V_{ECS} a -1,0 V_{ECS} en otros. La velocidad de barrido fue de 0,1 V/s en pasos de 0,1V.

Se eligió un valor de frecuencia alto a fin de disminuir la contribución a los resultados de la capacidad de la doble capa de Helmholtz y minimizar el error (4.5.1). La selección de una frecuencia alta también permite minimizar la duración del ensayo lo cual contribuye a alterar lo menos posible la película pasiva formada.

Las curvas de M-S corresponden a la inversa del cuadrado de la capacidad específica de la película pasiva ($1/C^2$) en función del potencial aplicado. Junto a cada curva se indica el correspondiente valor del potencial de corrosión (E_{CORR}) inmediatamente antes del inicio del ensayo de M-S.

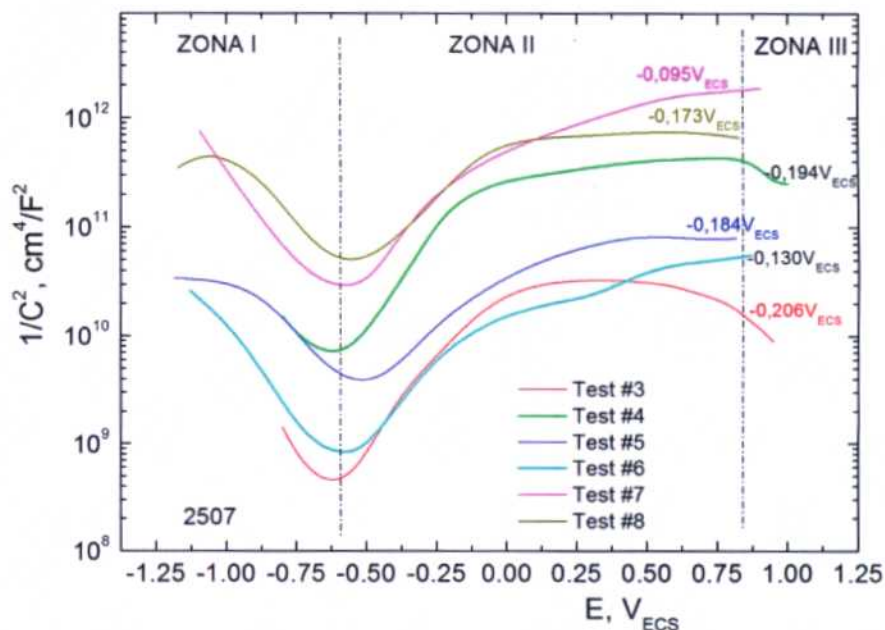


Figura 5.179 - Ensayos de Mott- Schottky para el grado dúplex 2507 en solución de $[Cl^-]$ 100000ppm, pH 8,5 y 60°C sin desaiaear.

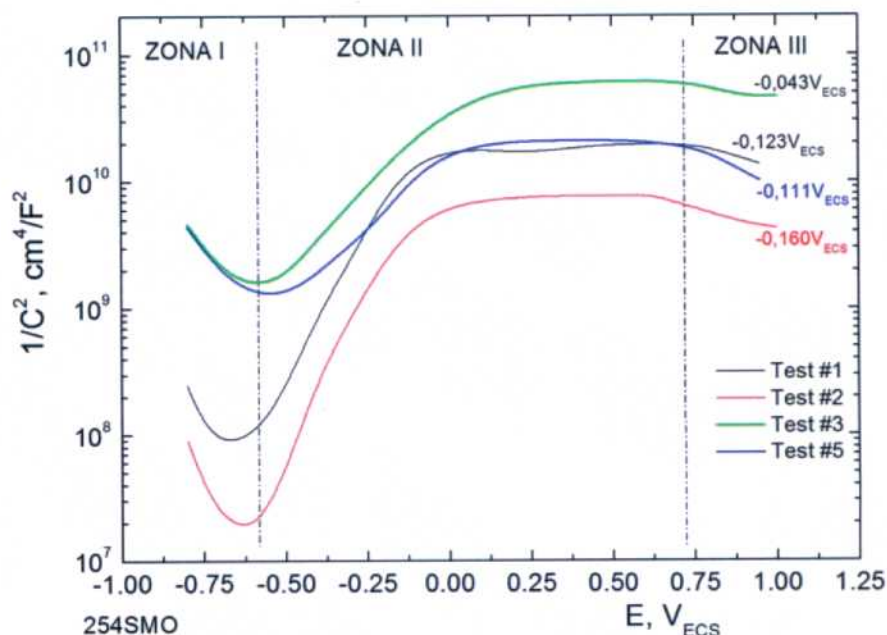


Figura 5.180 - Ensayos de Mott- Schottky para el grado austenítico 254SMO en solución de $[Cl^-]$ 100000ppm, pH 8,5 y 60°C sin desairear.

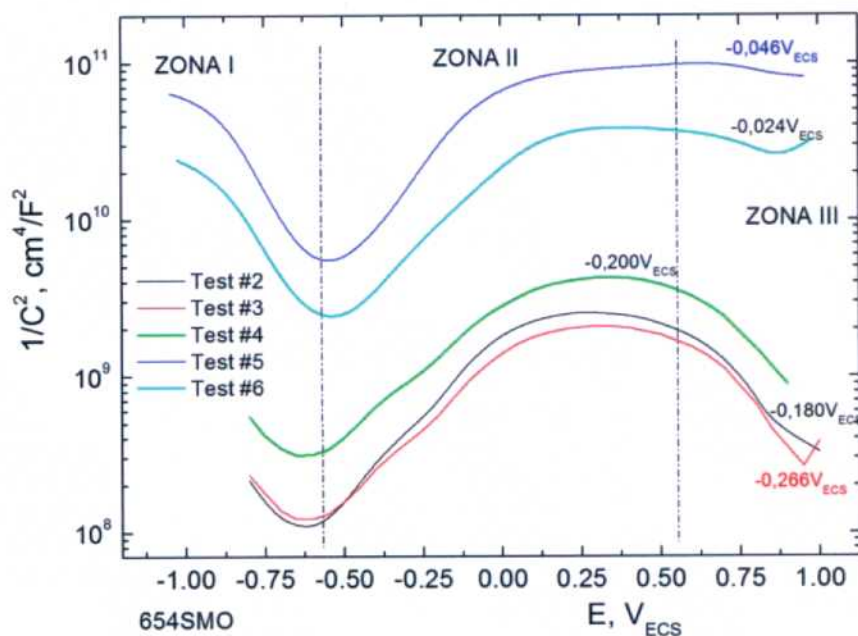


Figura 5.181 - Ensayos de Mott- Schottky para el grado austenítico 654SMO en solución de $[Cl^-]$ 100000ppm, pH 8,5 y 60°C sin desairear.

Como puede observarse, para los grados estudiados en el presente trabajo de tesis hubo repetitividad cualitativa para un mismo acero en las mismas condiciones; pero no hubo repetitividad cuantitativa.

De los resultados cualitativos pueden diferenciarse tres Regiones: Zona I de pendiente negativa (semiconductor tipo p), la Zona II de comportamiento lineal de $1/C^2$ versus E y pendiente positiva (tipo n) seguida de un achatamiento, y a mayores potenciales de polarización la Zona III que en algunos de los casos presentó una leve pendiente negativa.

Según Hakiki et al. [52], la estructura electrónica de las películas pasivas formadas sobre aceros inoxidable puede describirse como un modelo de dos capas, las cuales se componen de una región externa de tipo n, atribuida a la presencia de óxido de hierro (Fe_2O_3) e hidróxidos cerca de la disolución y otra región interna de tipo p, compuesta por óxidos de cromo (Cr_2O_3) más cercanos al metal. Sin embargo, se ha postulado que la estructura de las películas pasivas formadas sobre aceros inoxidable es mucho más compleja y en la mayoría de los casos, requiere de otro tipo de análisis adicional para conocer exactamente su composición y estructura [55].

Según varios autores [53, 54, 55], el responsable de proporcionar el comportamiento tipo n a las películas pasivas, es principalmente el Fe_2O_3 . Este compuesto es uno de los más frecuentemente encontrados sobre la superficie de las aleaciones y presenta este tipo de comportamiento eléctrico [54]. No obstante, el trióxido de Molibdeno (MoO_3) también otorga el mismo tipo de comportamiento [54, 55] y debido a los altos contenidos de Mo de los grados estudiados (en especial los austeníticos) se podría a priori pensar que la formación de este óxido insoluble en la película pudiera también contribuir al comportamiento eléctrico de la misma.

Montemor et al. [57], valiéndose del análisis Auger, concluyeron que el Mo no tiene un efecto muy significativo sobre el espesor de las películas pasivas. No obstante, la presencia de Mo como aleante en el inoxidable fomenta mayor contenido de Cr en la película más interna, la cual es muy importante respecto a la resistencia a la corrosión y es la que confiere el comportamiento tipo n al *film* pasivante [55].

Para el análisis de los resultados obtenidos se seleccionó un ensayo de cada aleación que presentaron valores de C comparables. Éstos fueron el ensayo #3 del acero 2507, el ensayo #5 del acero 254SMO y el ensayo #6 del acero 654SMO, presentados en Figura 5.182.

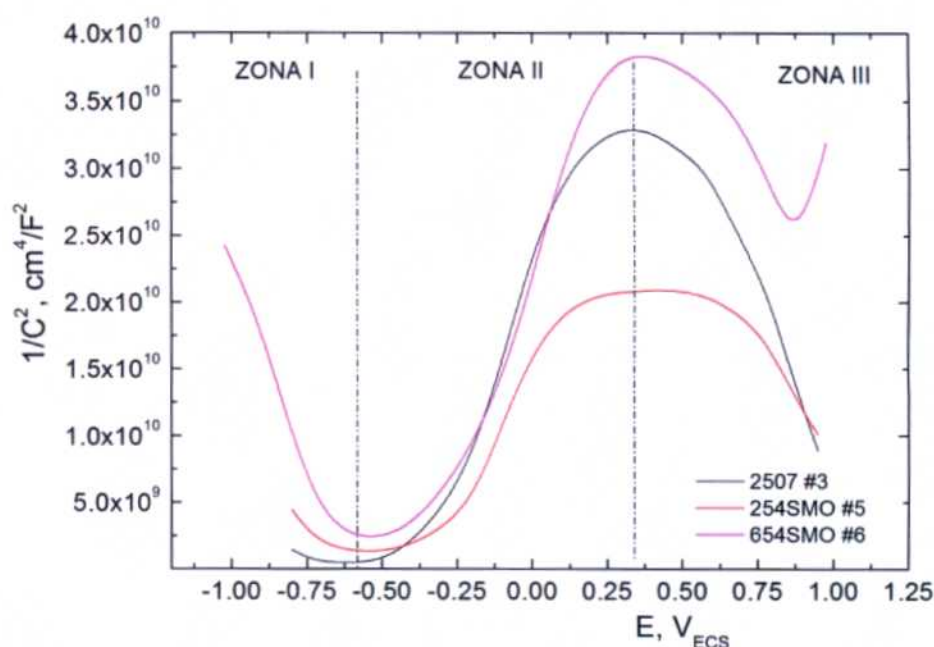


Figura 5.182 - Selección de ensayos de Mott- Schottky para los tres grados estudiados en solución de $[\text{Cl}^-]$ 100000ppm, pH 8,5 y 60°C sin desaiaear.

Los ensayo 2507 #3 y 254SMO #5 tuvieron pocos datos de la Zona I, pero igualmente es posible apreciar una pendiente negativa (tipo p) en dicha región. El ensayo 654SMO #6 presentó una evidente pendiente negativa en la Zona I. En la Zona II los tres ensayos mostraron un claro tramo lineal de pendientes positivas, correspondientes al comportamiento semiconductor tipo n. Este es el rango de potenciales de pasividad. Finalmente, para la Zona III los tres ensayos seleccionados mostraron a partir del potencial 0,50 V_{ECS} un tramo de marcada pendiente negativa.

De acuerdo con la ec. 4.15, las concentraciones de portadores de carga de las películas pasivas pueden determinarse a partir de la pendiente de los datos experimentales de los gráficos de M-S. Para las tres experiencias seleccionadas se realizaron los cálculos de densidades de donores (N_D) y potencial de banda plana (E_{FB}) a partir del ajuste de cada uno de los tramos lineales de las Zonas II mediante la expresión de una recta. Se muestran los ajustes en la Figura 5.183, y los resultados numéricos en la Tabla 5.29.

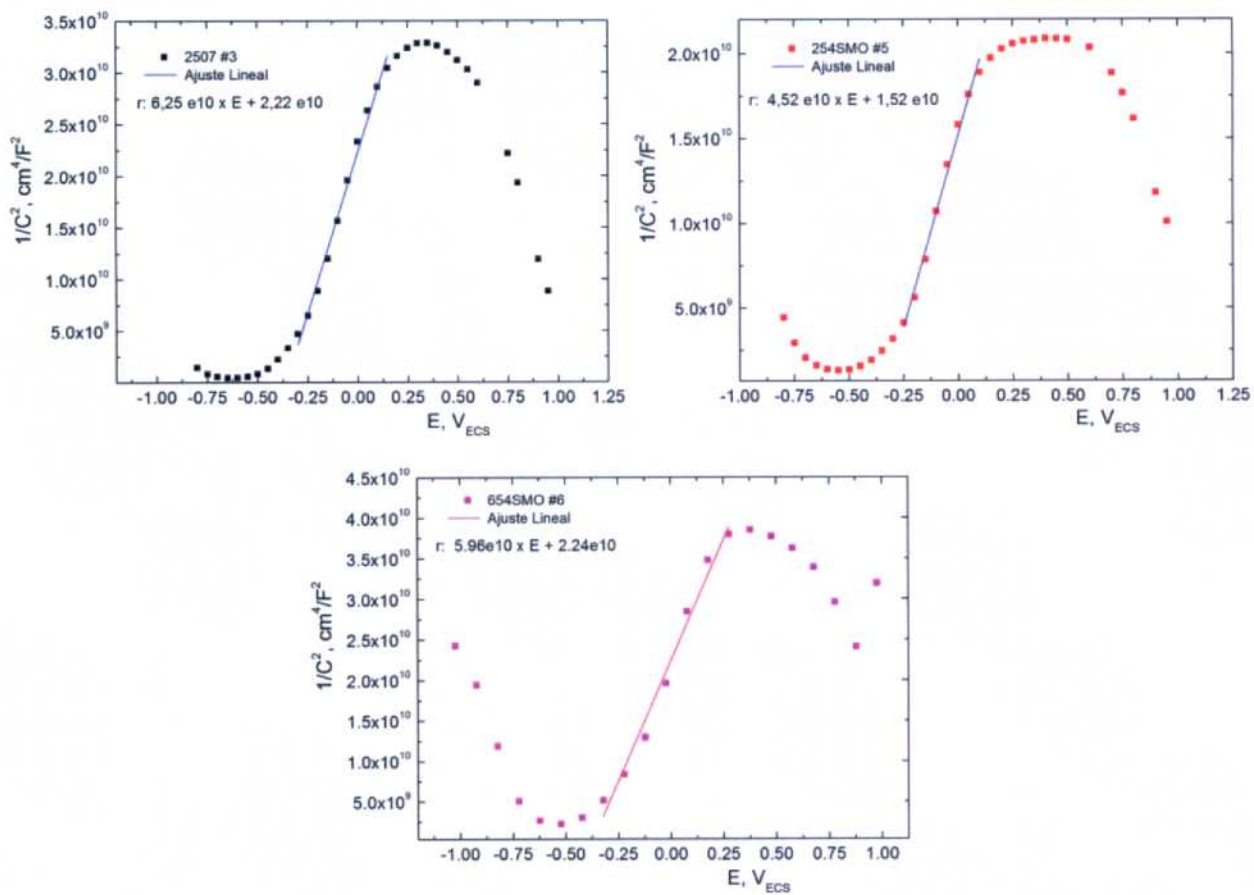


Figura 5.183 - Ajustes lineales de los tramos de comportamiento tipo n de las Zonas II de las tres experiencias seleccionadas

Asumiendo que el comportamiento tipo n de la película pasiva en el rango de potenciales de la Zona II se debe principalmente al contenido de Fe_2O_3 , para el cálculo de concentraciones de portadores de carga se adoptó como valor de permeabilidad relativa “ ϵ ” de la capa tipo n un valor de 30 [46, 55].

Ensayo	Ecuación de ajuste	N_D ($10^{20} \times \text{cm}^{-3}$)	E_{FB} (V_{ECS})
2507 #3	$r = (6,25 \cdot E + 2,22) \cdot 10^{10}$	0,752	-0,369
254SMO #5	$r = (4,52 \cdot E + 1,52) \cdot 10^{10}$	1,039	-0,343
654SMO #6	$r = (5,96 \cdot E + 2,24) \cdot 10^{10}$	0,788	-0,388

Tabla 5.29 - Resultados de los ajustes para los ensayos M-S seleccionados

De los resultados de la Tabla 5.29 puede verse que:

- Los respectivos valores de potencial de banda plana resultaron muy similares
- Las concentraciones de portadores de carga resultaron en todos los caso en el orden de 10^{20} cm^{-3} , cercano a los valores de la bibliografía consultada [54, 53, 55, 56] y comparables entre sí.
- La mayor de las concentraciones la presentaría el 254SMO. Los otros dos aceros dan valores de N_D muy parecidos entre sí y algo menores a la del primero.

La concentración de portadores de carga de un material está ligada a la impedancia que éste presente a altas frecuencias. De forma intuitiva resulta fácil suponer que a mayor N_D menor debiera ser la oposición al paso de la corriente que el material semiconductor presente [86]. A partir de este concepto y los resultados presentados en la Tabla 5.29, a priori podríamos suponer que para 60 °C: para frecuencias cercanas a 10 kHz y potenciales cercanos al respectivo E_{CORR} , la película pasiva del grado 254SMO aportaría menos a la respectiva impedancia electroquímica que en el caso de los aceros 654SMO y 2507. El análisis M-S hace referencia sólo a reacciones electrónicas y no considera el flujo de iones metálicos. Conocida esa limitación, en la Figura 5.184 se muestra un extracto de los gráficos de Bode que se habían obtenido de los ensayos de EIS homólogos a los análisis de M-S seleccionados y que fueran realizados inmediatamente antes. Teniendo en cuenta que para los análisis de M-S se adoptó una frecuencia de 10 kHz, sólo se resume el comportamiento de los módulos de las impedancias en el rango de 1 kHz a 10 kHz.

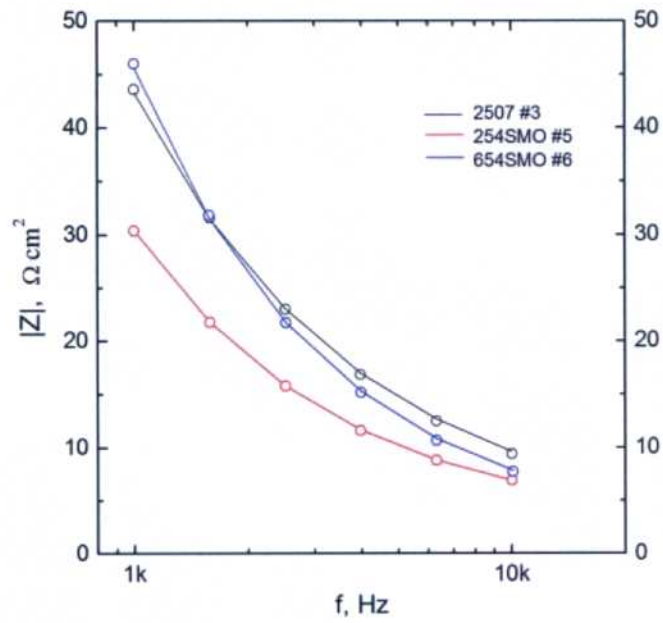


Figura 5.184 - Módulos de las Impedancias para los casos seleccionados obtenidos por EIS.

Los módulos de las impedancias de los grados 2507 y 654SMO resultaron ambos levemente mayores que el módulo de la impedancia del grado 254SMO en los ensayos elegidos. Esto podría deberse al menor aporte a la impedancia por parte de la película pasiva del acero 254SMO a causa de su mayor N_D .

6 - CONCLUSIONES

La resistencia a la corrosión en rendijas de las aleaciones 654SMO, 254SMO y 2507 se estableció a partir de los potenciales de repasivación obtenidos por los métodos PD-GS-PD y PD-PS-PD y el potencial de protección obtenido por el método PD-PS-PD. Los valores de estos parámetros fueron similares en las condiciones estudiadas, teniendo en cuenta sus respectivas dispersiones estadísticas. Con el método PD-PS-PD se obtuvieron potenciales de repasivación de la corrosión en rendijas un poco más conservadores y con menor dispersión estadística que con el método PD-GS-PD.

La aleación 654SMO presentó una mayor resistencia a la corrosión en rendijas en soluciones de 10000 ppm y 100000 ppm de cloruros, a 30 °C, con respecto a las aleaciones 254SMO y 2507. Sin embargo, para temperaturas de 60 °C y 90 °C, las tres aleaciones presentaron una resistencia a la corrosión en rendijas similar en soluciones de 10000 ppm y 100000 ppm de cloruros.

No se observó una dependencia importante de la resistencia a la corrosión en rendijas de las aleaciones estudiadas con la concentración de cloruros en el rango de 10000 ppm a 100000 ppm.

La aleación 654SMO presentó un descenso abrupto de la resistencia a la corrosión en rendijas al aumentar la temperatura de 30 °C a 60 °C. En general, los grados austeníticos 254SMO y 654SMO presentaron resistencias a la corrosión en rendijas decrecientes con la temperatura, mientras que el grado dúplex 2507 no presentó una dependencia evidente con la temperatura en las condiciones estudiadas.

Sólo se observó una buena correlación del PREN con la susceptibilidad a la corrosión en rendijas de las aleaciones a 30 °C, en las condiciones estudiadas.

Las aleaciones estudiadas presentaron velocidades de corrosión a las 24 horas de inmersión en las condiciones estudiadas del orden de las observadas para la aleación C-22 en condiciones similares.

Las películas pasivas evaluadas en solución de cloruro de 100000 ppm y 60 °C sobre los aceros 2507, 254SMO y 654SMO se comportaron como semiconductores tipo n para potenciales cercanos a los respectivos potenciales de corrosión.

COMISION NACIONAL DE ENERGIA ATOMICA
CENTRO DE INFORMACION CAC

8 - PRODUCCIÓN CIENTÍFICA

- P. A. Martínez; E. C. Hornus, M. A. Rodríguez, "Corrosión en rendijas de aceros inoxidables dúplex y austeníticos para repositorios nucleares". 14º Congreso Internacional de Metalurgia y Materiales SAM-CONAMET. Santa Fe, Argentina, 21 a 24 de octubre de 2014.
- P. A. Martínez, E. C. Hornus, M. A. Rodríguez, "Corrosión en rendijas de aceros inoxidables para repositorios nucleares". XLI Reunión Anual de la Asociación Argentina de Tecnología Nuclear. Buenos Aires, Argentina, 1 al 5 de diciembre de 2014.
- P. A. Martínez, E. C. Hornus, M. A. Rodríguez, R. M. Carranza, R. B. Rebak. Paper C2015-5740, Crevice corrosion resistance of super-austenitic and super-duplex stainless steels in chloride solutions. Corrosion/2015, NACE Intl., Houston, TX, 2015.

7 - TRABAJOS A FUTURO

- Estudiar el comportamiento frente a la corrosión localizada de los aceros inoxidables dúplex 2507 y austeníticos 254SMO y 654SMO en distintas condiciones metalúrgicas.
- Estudiar el efecto de diferentes iones inhibidores sobre la corrosión en rendijas de los aceros inoxidables dúplex 2507 y austeníticos 254SMO y 654SMO.
- Estudiar los efectos del pH en soluciones de cloruros sobre la corrosión generalizada y las características del *film* pasivante de los aceros inoxidables dúplex 2507 y austeníticos 254SMO y 654SMO.
- Estudiar los efectos de la temperatura sobre la corrosión generalizada y las características del *film* pasivante de los aceros inoxidables dúplex 2507 y austeníticos 254SMO y 654SMO en soluciones de cloruros.

9 - PROYECTOS VINCULADOS

Listado y descripción de los proyectos científico-tecnológicos en los que participó el presente trabajo de tesis de maestría:

Código del proyecto	PICT 2008-A2216
Nombre del proyecto	Degradación de barreras ingenieriles en repositorios de residuos nucleares
Institución en donde se realiza	Comisión Nacional de Energía Atómica
Fecha de inicio	03/2011
Fecha de finalización	03/2014
Director del proyecto	Gustavo Sergio Duffó
Investigadores integrantes	Gustavo Sergio Duffó, Ricardo Mario Carranza, Silvia Beatriz Farina, Martín Alejandro Rodríguez
Monto asignado al proyecto	\$ 280.000,00
Código del proyecto	-
Nombre del proyecto	Degradación de materiales de las barreras ingenieriles de repositorios de residuos nucleares
Institución en donde se realiza	Comisión Nacional de Energía Atómica
Fecha de inicio	01/2014
Fecha de finalización	12/2014
Director del proyecto	Ricardo Mario Carranza
Investigadores integrantes	Gustavo Sergio Duffó, Ricardo Mario Carranza, Silvia Beatriz Farina, Martín Alejandro Rodríguez
Monto asignado al proyecto	\$ 65.000,00

10 - REFERENCIAS

1. 6to Plan General de Residuos Radioactivos. Ministerio Español de Industria Turismo y comercio. Madrid, 2006.
2. Ley 25.018 "Régimen de Gestión de Residuos Radiactivos". Boletín Oficial de la Nación nro. 29007. Buenos Aires, Argentina. 23 de octubre de 1998.
3. Artículo: WHEN THE ATOMIC AGE BEGAN. International Atomic Energy Agency. Disponible en:
<http://www.iaea.org/Publications/Magazines/Bulletin/Bull096/09605000303.pdf>
Consultado el 18-03-2014
4. R. Van der Zwaan. Perspectivas de la energía nuclear en Europa. Int. J. Global Energy Issues, Vol. 30, Nros. 1/2/3/4, 2008.
5. G. Honty. Energía nuclear en América Latina: el día después. Revista Nueva Sociedad nro 234, julio-agosto de 2011.
6. I. Argüello. El Futuro de la Energía Nuclear en América Latina. Fundación No Proliferación para la seguridad Global, 2009.
7. I. Argüello. Argentina busca consolidar su rol como potencia nuclear. World Politics Review, Julio de 2014.
8. J. Rodríguez Pardo (2006). En la Patagonia no - El repositorio nuclear de Gastre. Proyecto Lemu, Grupo de amigos del libro. El Bolsón, Río Negro, Argentina.
9. Correa, J.P. "Uruguay pide informe sobre central atómica de Argentina". El País Digital [en línea]. 18 de agosto de 2014. Consulta: 20 de octubre de 2014. Disponible en: <http://www.elpais.com.uy/informacion/uruguay-pide-informe-central-atmica.html>
10. CEPAL. La crisis y su impacto futuro en la economía internacional. Panorama de la inserción internacional de América Latina y el Caribe • 2008-2009.
11. A. E. Ringwood, S. E. Kessom, N. G. Ware, W. O. Hibberson and A. Major. The SYNROC process: A geochemical approach to nuclear waste immobilization. Geochemical Journal, Vol. 13, pp. 141 to 165, 1979.
12. De Pahissa, M. (2007). Gestión final del combustible gastado y residuos de alta actividad: situación y tendencias en el mundo. CNEA - Año 7 - Número 27-28, Buenos Aires.
13. Programa Nacional de Gestión de Residuos Radiactivos. Comisión Nacional de Energía Atómica. Buenos Aires, 2013
14. Äspö Hard Rock Laboratory - Annual report 2012. Svensk Kärnbränslehantering AB (2013), Stockholm
15. Sánchez, G. (2009). Reactores nucleares de hace 2000 millones de años y las constantes del universo. Nuclear España.
16. The Äspö Hard Rock Laboratory, brochure. Svensk Kärnbränslehantering AB (2006), Stockholm. Disponible en:
http://www.skb.se/upload/publications/pdf/Aspo_Laboratory.pdf Consultado el 20-10-2014

17. M. A. Rodríguez. Anticipated Degradation Modes of Metallic Engineered Barriers for High-Level Nuclear Waste Repositories. JOM, Vol. 66, No. 3, 2014.
18. CNEA - Estudio de Factibilidad y Anteproyecto de Ingeniería – Repositorio de Residuos Radiactivos de Alta Actividad. (1ra Parte), (1991)
19. J. A. Pastor (2001). El almacenamiento geológico profundo de los residuos radiactivos de alta actividad, Principios básicos y tecnología. Empresa Nacional de Residuos Radiactivos S.A., Madrid.
20. The viability of a phased geological repository concept for the long-term management of the UK's radioactive waste. Nirex Report n°. N/122, UK, 2005.
21. Sabato, J. Bases para un debate sobre los residuos nucleares. Diario Clarín, 27 de marzo de 1982, p. 13.
22. Martín, M.; Crespo, M. (1996): Por qué sí y por qué no en mi patio de atrás. Una revisión del concepto del (Not In My Back Yard) en torno al tema de la gestión de residuos radiactivos, Política y Sociedad, n° 23, pp 147-152. Madrid.
23. Štefula, V. (2006). SAPIERR Final report. DECOM Slovakia.
24. Wolsink, M. (1993): "Entanglement of interests and motives: assumptions behind the NIMBY-theory on facility siting", publicado en Urban Studies, vol. 31, n° 6, pp 851-866
25. Bernstein, L. et al. (2007). Cambio climático 2007 Informe de síntesis. El Grupo Intergubernamental de Expertos sobre el Cambio Climático. Organización mundial de la salud.
26. Franca, R. et al. (2013). Energía: Una visión sobre los retos y oportunidades en América Latina y el Caribe. Fundación Bariloche - La Universidad de São Paulo - Corporación Andina de Fomento.
27. Energía Nuclear, una respuesta a la crisis energético-ambiental. Asociación de Trabajadores del estado. Argentina, octubre de 2013
28. The Cost of Generating Electricity. The Royal Academy of Engineering. Londres, 2004.
29. Desmantelan importante proyecto nuclear. Consejo para el Proyecto Argentino, revista on-line. Año XXVII, agosto de 2010. Disponible en: http://gabinete.org.ar/Agosto_2010/basurero_nuclear.htm Consultado el 15-11-2014.
30. Reactores nucleares del futuro. Publicación on-line del Foro Nuclear. Disponible en: <http://www.foronuclear.org/es/el-experto-te-cuenta/iguales-son-los-nuevos-reactores-del-futuro?highlight=WYJdWFydGEiLCJnZW5lcmFjaVx1MDBmM24iLCJjdWFydGEgZ2VuZXJhY2lCdTAwZjNlU0> Consultado el 20-11-2014
31. El almacenamiento temporal a largo plazo de los residuos radiactivos: seguridad y sostenibilidad. Consejo de Seguridad Nuclear, Madrid, 2008.
32. Andresen, P.; Ford, F.; Murphy, S.; Perks, J. (1989). State of knowledge of radiation effects on environmental cracking in light water reactor core materials. Nace International.
33. Sedriks, J. (1996). Corrosion of Stainless Steels. Wiley Interscience. New York.
34. Rodríguez, M.; Almagro, J.; Botella, J.; Valerga, P. (2004). Cinéticas de transformación de fases a 850 °C de aceros inoxidables dúplex clásicos (2205 y

- 2507) y de uno nuevo de bajo contenido en níquel y alto en manganeso (DBNi). Boletín de la Sociedad Española de Cerámica y Vidrio, 43 p237-242..
35. Anteri, G. (2002). Aceros Inoxidables. Instituto Sabato - Universidad Nacional de San Martín. Buenos Aires.
 36. Monti, A. M. (1998). Defectos en Cristales. Instituto Sabato - Universidad Nacional de San Martín. Buenos Aires.
 37. Dymment, F. et al. (2002). Difusión en Sólidos. Instituto Sabato - Universidad Nacional de San Martín. Buenos Aires.
 38. Jones, D. (1996). Principles and Prevention of Corrosion. Simon & Schuster. New Jersey.
 39. Galvele, J., Duffó, G. (2006). Degradación de Materiales –I. Corrosión, Primera Edición. Jorge Baudino Ediciones - Instituto Sabato. Buenos Aires.
 40. Carranza, R. (2008). Técnicas electroquímicas para la determinación de la velocidad de corrosión. Instituto Sabato - UNSAM, Buenos Aires.
 41. Stainless grades and properties. The International Molybdenum Association, Belgium. Disponible en: <http://www.imoa.info/molybdenum-uses/molybdenum-grade-stainless-steels/steel-grades.php>
Consultado el 10-01-2015
 42. Hornus, E. (2011). Efecto de la Temperatura sobre la Corrosión en Rendijas de Aleaciones de Níquel para Repositorios Nucleares. Tesis de Maestría. Instituto Sabato. Buenos Aires.
 43. López Teijelo, M. et al. (1995). Disolución, deposición y pasivación de metales: Transferencia de materia. Proyectos de Investigación. Ministerio de Ciencia y Tecnología de la provincia de Córdoba. Argentina.
 44. Fehlnner, F. Graham, M. (2000). Thin oxide film formation on metals in Corrosion mechanisms in theory and practice, Second edition. Philippe Marcus, Marcel Dekker.
 45. Hashimoto, K. et al. (2007). The role of corrosion-resistant alloying elements in passivity. Corrosion Science N°49.
 46. Rodríguez, M. (2008). Aleación C-22: una barrera resistente a la corrosión en contenedores de residuos nucleares de alta actividad. Tesis de Doctoral, Instituto de Tecnología "Prof. Jorge A. Sabato", Universidad Nacional de General San Martín. Argentina.
 47. Clayton, C. Lu, Y. (1986). 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.
 48. Sakashita, M. , Sato, N. (1978). Bipolar fixed charged-induced passivity– in Passivity of Metals, Eds. R.P.Frankenthal and J.Kruger, The Electrochemical Society, Princeton NJ, pp. 479-483.
 49. A.K. Mishra and G.S. Frankel, "Crevice corrosion repassivation of alloy 22 in aggressive environments", Corrosion NACE, pp. 836-844, 2008
 50. M. Rincón Ortiz, M.A. Rodríguez, R.M. Carranza, R.B. Rebak, Determination of the Crevice Corrosion Stabilization and Repassivation Potentials of a Corrosion-Resistant Alloy, Corrosion. 66 (2010) 105002–1–105002–12

51. Z. Szklarska-Smialowska, Pitting and Crevice Corrosion, NACE International, Houston, TX, USA, 2005
52. N. B. Hakiki, S. Boudin, B. Rondot y M. Cunha Belo, The electronic structure of passive films formed on stainless steels, *Corrosion Science*, 37 (1995) 1809-1822.
53. Xuequn Cheng, Xiaogang Li y CuiWei DU, Properties of passive film formed on 316L / 2205 stainless steel by Mott-Schottky theory and constant current polarization method, *Chinese Science Bulletin*, 54 (2009) 2239-246.
54. M. H. Dean y U. Stimming, The electronic properties of disordered passive films, *Corrosion Science*, 29 (1989) 199-211.
55. Cerdán, C. E. (2013). Caracterización de la pasividad del acero inoxidable UNS N08031 en ácido fosfórico contaminado mediante técnicas electroquímicas. Tesis doctoral, Universitat Politècnica del València. España.
56. A. Pardo, M. C. Merino, A. E. Coy, F. Viejo, R. Arrabal y E. Matykina, Effect of Mo and Mn additions on the corrosion behaviour of AISI 304 and 316 stainless steels in H_2SO_4 , *Corrosion Science*, 50 (2008) 780-794.
57. M. F. Montemor, A. M. Simoes, M. G. S. Ferreira y M. D. C. Belo. The role of Mo in the chemical composition and semiconductive behaviour of oxide films formed on stainless steels, *Corrosion Science*, 41 (1999) 17-34.
58. Pueyo, H., Marco C. (1981). Análisis de modelos circuitales – Tomo 1. Ed. Arbó. Buenos Aires, Argentina.
59. Gamry Instruments® - Notas de aplicación: Basics of Electrochemical Impedance Spectroscopy. Disponible en: <http://www.gamry.com/application-notes/basics-of-electrochemical-impedance-spectroscopy>. Consultado el 21-01-2014
60. Impedance Spectroscopy: Theory, Experiment, and Applications, edited by E Barsoukov and J. Ross Macdonald, John Wiley & Sons Inc. 2nd ed., 2005
61. 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, in *Scientific Basis for Nuclear Waste Management XXIV*. K. P. Hart and G. R. Lumpkin, Eds. MRS Warrendale, PA. Symposium Proceedings, Vol. 663, 2001
62. Gustaf Bäck, Preet M. Singh . Susceptibility of stainless steel alloys to crevice corrosion in ClO_2 bleach plants. *Corrosion Science* 46 (2004) 2159–2182
63. A. Klarin, Corrosion of austenitic stainless steels in bleaching filtrates, *Paperi ja Puu—Paper and Timber* 78 (8) (1996) 451–455. (citado en [62])
64. P.-E. Ahlers, The effect of chlorine dioxide on corrosion in the chlorination stage, in: *Pulp & Paper Industry Corrosion Problems*, CPPA, Vancouver, vol. 5, 1986, pp. 99–104. (citado en [62])
65. Bo Deng et al. Critical pitting and repassivation temperatures for duplex stainless steel in chloride solutions. *Electrochimica Acta* 53 (2008) 5220–5225
66. Rodríguez, M. (2004). Cinética de corrosión de la aleación Ni-22Cr-13Mo-3W como material estructural de contenedores de residuos nucleares de alta actividad. Tesis de maestría, Instituto de Tecnología “Prof. Jorge A. Sabato”, Universidad Nacional de General San Martín. Argentina
67. N. J. Laycock, J. Stewart and R. C. Newman, The initiation of crevice corrosion in stainless steels, *Corrosion Science* Vol. 39, N°10-11, pp. 1791-1809, 1997.

68. M.A. Rodríguez, "Inhibition of localized corrosion in chromium containing stainless alloys" *Corrosion Reviews* 30 (2012): pp. 19–32.
69. M. Rincón Ortiz, M.A. Rodríguez, R.M. Carranza, R.B. Rebak, "Oxyanions as inhibitors of chlorideinduced crevice corrosion of Alloy 22" *Corrosion Science* 68 (2013): pp. 72–83.
70. B. Wållen, M. Liljas, P. Stenvall, "A new high-Molybdenum, high-Nitrogen stainless steel". *Materials & Design* Vol. 13 N° 6 1992
71. A.U. Malik, N.A. Siddiqi, S. Ahmad, I.N. Andijani, "The effect of dominant alloy additions on the corrosion behavior of some conventional and high alloy stainless steels in seawater" *Corrosion Science* 37 (1995): pp. 1521–1535.
72. J. Gómez, "Cuatro días de batalla contra el tren de residuos radiactivos". *Diario el País*, España, 28 de noviembre de 2011.
73. A. Di Paola, *Semiconducting Properties of Passive Films on Stainless Steels*, *Electrochimica Acta* Vol. 34, N°2, pp. 203-210, 1989.
74. G. Bäck, P.M. Singh, "Susceptibility of stainless steel alloys to crevice corrosion in ClO₂ bleach plants" *Corrosion Science* 46 (2004): pp. 2159–2182.
75. K. S. Raja and D. A. Jones, Effects of dissolved oxygen on passive behavior of stainless alloys, *Corrosion Science* Vol. 48, pp. 1623-1638, 2006.
76. S. R. Morrison, *Electrochemistry at Semiconductor and Oxidized Metal Electrodes*, Plenum Press, Second edition, 1984.
77. 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.
78. A. E. Bohe, J. R. Vilche, K. Jüttner, W. J. Lorenz, W. Paatsch, Investigations of the semiconductor properties of anodically formed passive layers on Zn and ZnO single crystals in different aqueous electrolytes by EIS, *Electrochimica Acta*, Vol. 34, No. 10, pp 1443-1448, 1989.
79. E.A. Abd El Meguid, A.A. Abd El Latif, "Electrochemical and SEM study on Type 254 SMO stainless steel in chloride solutions" *Corrosion Science* 46 (2004) pp. 2431–2444
80. S.T. Arab, M.I. Abdulsalam, H.M. Alghamdi, "Susceptibility of 254 SMO Alloys to Crevice Corrosion in NaCl Solution" *Arabian Journal of Science and Engineering* 39 (2014): 5405–5412.
81. V.M. Salinas-Bravo, R.C. Newman, An alternative method to determine critical pitting temperature of stainless steels in ferric chloride solution. *Corros. Sci.* 36 (1994) 67.
82. López González M. D. (1998). Resistencia a la corrosión de aceros inoxidables de última generación en medios que contienen cloruros y mezclas cloruro-fluoruro. Tesis Doctoral. Universidad Complutense de Madrid.
83. G. J. Brug, A. L. G. Van Den Eeden, M. Sluyters-Rehbach, and J. H. Sluyters, J. The analysis of electrode impedances complicated by the presence of a constant phase element. *Electroanal. Chem.*, 176, 275 (1984).
84. E. C. Hornus, C. M. Giordano, M. A. Rodríguez, R. M. Carranza, and R. B. Rebak, Effect of Temperature on the Crevice Corrosion of Nickel Alloys Containing

- Chromium and Molybdenum. Journal of The Electrochemical Society, 162 (3) C105-C113 (2015)
85. D. S. Dunn, Y.-M. Pan, L. Yang, and G. A. Cragnolino, Corrosion, 62, 3 (2006).
86. Tremosa, A. (1980). Electrónica del estado sólido 2^{da} ed. Ediciones Marymar. Buenos Aires.
87. Betancour, A. (2009). Como disminuir la presencia del CO₂ en la atmósfera. Portal del Cambio Climático – Artículo on-line. Disponible en : <http://www.cambioclimatico.org/content/como-disminuir-la-presencia-del-co2-en-la-atmosfera> Consultado el 20-02-2015
88. World Energy Outlook 2009. International Energy Agency. Paris, 2009.
89. Norsok Standars. M-001 "Materials Selection" Rev 3. Norwegian Technology Centre, Oslo, 2002
90. Ricardo Andresik, Gestión de residuos radiactivos y combustibles gastados. Actividades desarrolladas por la Comisión Nacional de Energía Atómica, XXXII Reunión Anual Asociación Argentina de Tecnología Nuclear, Buenos Aires, 29 de Noviembre de 2005
91. J. –M. Gras, Life prediction for HLW containers – issues related to long-term extrapolation of corrosion resistance, C. R. Physique 3 pp. 891-902, 2002.
92. F. King, Corrosion Resistance of Austenitic and Duplex Stainless Steels in Environments Related to UK Geological Disposal, A Report to NDA RWMD (Cumbria, U.K.: Nuclear Decommissioning Authority, Radioactive Waste Management Directorate, 2009
93. Prediction of long term corrosion behaviour in nuclear waste systems, European Federation of Corrosion Publications Number 36, edited by Damien Féron and Digby D. Macdonald, Maney Publishing, 2003
94. J. Oldfield, Test Techniques for Pitting and Crevice Corrosion Resistance of Stainless Steel and Nickel-Base Alloys in Chloride-Containing Environments. Nickel Institute, Reprinted from International Materials Reviews, Vol. 32 (3), 1987.
95. G. Hinds, P. Cooling and A. Turnbull. Measurement of pH in concentrated brines. National Physical Laboratory. Teddington, Middlesex, TW11 0LW, U.K.