

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

**Efecto de la temperatura sobre la corrosión localizada
de aleaciones de interés nuclear (*)**

Por Mag. Ing. Edgar C. Hornus

Directores

**Dr. Ricardo M. Carranza
Dr. Martín A. Rodríguez**

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

República Argentina

2018

A mi mujer, Jackeline
A mis hijas, Anna y Helena

Agradecimientos

Deseo expresar mi agradecimiento:

- Al Instituto Sabato.
- A la Comisión Nacional de Energía Atómica.
- A mis directores, los doctores Martín Rodríguez y Ricardo Carranza, por el importantísimo aporte, la participación y la paciencia en el desarrollo de esta tesis.
- Al doctor Raul Rebak por todo el material aportado y sus inestimables contribuciones y sugerencias para esta tesis.
- A Mabel Giordano, Dannisa Chalfoun y Mariano Kappes por su amistad y por iluminarme en mis momentos de oscuridad.
- A mi esposa y mis hijas por el apoyo constante recibido a lo largo de todo este proyecto.
- A mis compañeros y amigos del Laboratorio de Corrosión y del Departamento de Materiales por su constante colaboración y amistad.

Resumen

Las aleaciones Ni-Cr-Mo son materiales candidatos para la construcción de contenedores de residuos nucleares de nivel alto. La temperatura en la superficie de los contenedores aumentará después del cierre del repositorio debido al calor liberado por los residuos radiactivos hasta alcanzar un pico, luego del cual disminuirá de forma extremadamente lenta. En la presente tesis se estudia la corrosión localizada de aleaciones Ni-Cr-Mo y aceros inoxidable que son candidatos como barreras ingenieriles de contenedores de residuos radiactivos de nivel alto. Se analizó la corrosión localizada en el contexto del modelo de acidificación localizada de Galvele. Se analizaron los efectos de los cationes en solución y de los aleantes en la corrosión localizada. Se estudió la cinética de repasivación mediante ensayos de enfriamiento de aleaciones Ni-Cr-Mo, en soluciones de cloruro, mediante métodos potencioestáticos y galvanostáticos. Se desarrolló un procedimiento de cinco pasos para estudiar la repasivación de la corrosión en rendijas por enfriamiento. Los ensayos de repasivación por enfriamiento permitieron caracterizar diferentes parámetros que presentaron tendencias con la velocidad de enfriamiento, la concentración de cloruro y la resistencia a la corrosión localizada de las aleaciones. Las temperaturas de repasivación obtenidas se compararon con las temperaturas de repasivación estimadas mediante métodos isotérmicos. Las temperaturas de repasivación aumentaron al disminuir la velocidad de enfriamiento. Para un enfriamiento muy lento, todas las aleaciones repasarían a la temperatura por debajo de la cual la capa de óxido de cromo se estabiliza en medio ácido con cloruros. Se propuso que para temperaturas superiores a 66 °C, el Mo y el W protegerían el material de la misma manera que un polímero electroactivo.

Palabras Clave: aceros inoxidable, aleaciones de níquel, corrosión en rendijas, cloruro, temperatura

Abstract

Nickel alloys containing chromium and molybdenum are candidate materials for the construction of high-level nuclear waste containers. The temperature at the waste containers surface will rise after the repository closure due to the heat released from radioactive decay until reaching a peak, after which it will decrease extremely slowly. In the present thesis we have studied the localized corrosion of Ni-Cr-Mo alloys and stainless steels that are candidates to be part of the radioactive waste containers. Localized corrosion was analyzed in the context of Galvele's localized acidification model. The effects of the cations in solution and of the alloying elements in the localized corrosion were analyzed. The repassivation kinetics of Ni-Cr-Mo alloys was studied by cooling tests, in chloride solutions, by potentiostatic and galvanostatic methods. A five-step procedure was developed to study the repassivation of crevice corrosion by cooling. Cooling repassivation tests led to characterize different parameters that showed trends with cooling rate, chloride concentration and resistance to localized corrosion of the alloys. The repassivation temperatures obtained were compared with the repassivation temperatures estimated by isothermal methods. The repassivation temperatures increased as the cooling rate decreased. For very slow cooling, all alloys would repassivate at the temperature below which the chromium oxide layer is stabilized in an acidic chloride solution. It was proposed that for temperatures above 66 °C, Mo and W would protect the material in the same way as an electroactive polymer.

Key Words: stainless steels, nickel alloys, crevice corrosion, chloride, temperature

Glosario

AFM *Atomic Force Microscopy* / Microscopía de Fuerza Atómica

AISI *American Iron and Steel Institute*

B Constante de Stern-Geary

BSW *Basic Saturated Water* / Agua Concentrada Basificada

C Capacitancia

CCS *Critical Crevice Solution*

CCT *Critical Crevice Temperature*

C_{dc} Capacidad de la doble capa eléctrica

CNEA Comisión Nacional de Energía Atómica

CPE *Constant Phase Element* / Elemento de fase constante

CPP Método de Polarización Potenciodinámica Cíclica

CPT *Critical Pitting Temperature*

d Espesor de la película pasiva

DOE *United States Department of Energy*

E Potencial

E₁ (Potencial de ruptura de la pasividad) cuando la densidad de corriente en el barrido directo de potenciales es de 1 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$

E₂₀ (Potencial de ruptura de la pasividad) cuando la densidad de corriente en el barrido directo de potenciales es de 20 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$

E_B Potencial de ruptura de la pasividad

E_{Co} Potencial de repasivación de *cross over*, obtenido en la intersección de los barridos de potenciales directo e inverso.

E_{CORR}* Potencial de corrosión en la solución ácida de la región localizada

E_{CORR} Potencial de corrosión

E_{CREV} *Crevice Potential* / Potencial de ruptura de la pasividad de la corrosión en rendijas

EDX	<i>Energy Dispersive X-Ray Analysis</i> / Análisis Dispersivo en Energía
E_{INH}	Sobrepotencial debido a la presencia de inhibidores
EIS	<i>Electrochemical Impedance Spectroscopy</i> / Espectroscopia de Impedancia Electroquímica
E_P	Potencial de picado
E_R	Potencial de repasivación
E_{R1}	Potencial de repasivación obtenido cuando la densidad de corriente en el barrido inverso de potenciales disminuye por debajo de 1 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$.
E_{R10}	Potencial de repasivación obtenido cuando la densidad de corriente en el barrido inverso de potenciales disminuye por debajo de 10 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$.
E_{R,CREV}	<i>Crevice Repassivation Potential</i> / Potencial de repasivación de la corrosión en rendijas
E_U	Potencial Único de Picado
F	Constante de Faraday
fcc	Fase cúbica centrada en las caras
I	Corriente
i	Densidad de corriente
i_{CORR}	Densidad de corriente de corrosión
i_G	Densidad de corriente galvanostática en el método PD-GS-PD
i_M	Densidad de corriente máxima en los ensayos de repasivación por enfriamiento
i_P	Densidad de corriente en la zona pasiva
i_t	Densidad de corriente luego del tiempo de espera t en el Método PD-GS-PD-PS
i_{2 °C}	Densidad de corriente en la que la curva de enfriamiento se aleja del comportamiento lineal en 2 °C
J-13	Agua de pozo de Yucca Mountain
k	Constante de Faraday
L	Largo de la rendija
M	mol/L

m	Pendiente de la zona lineal de i vs. T para repasivación por enfriamiento
MA	<i>Mill Annealing</i> / Recocido de fábrica
MIT	<i>Massachusetts Institute of Technology</i>
MO	Microscopio Óptico
MTAT	Modo Térmico de Alta Temperatura
MTBT	Modo Térmico de Baja Temperatura
MWe	MegaWatts eléctricos
PCA	<i>Prism Crevice Assemblies</i>
PCTFE	Policlorotrifluoroetileno
PD-GS-PD	Técnica Potenciodinámica-Galvanostática-Potenciodinámica
PD-PS-PD	Técnica Potenciodinámica-Potenciostática-Potenciodinámica
PE	Peso equivalente
PRE	<i>Pitting Resistance Equivalent</i>
PRE_N	<i>Pitting Resistance Equivalent with Nitrogen</i>
PTFE	Politetrafluoroetileno (Teflon®)
R	Resistencia
R`	Constante universal de los gases
R_p	Resistencia de polarización
R²	Coeficiente de Correlación
S	Separación de la rendija (Gap)
SAW	<i>Simulated Acidified Water</i> / Agua Concentrada Acidificada
SCC	<i>Stress Corrosion Cracking</i> / Corrosión Bajo Tensión
SCW	<i>Simulated Concentrated Water</i> / Agua Concentrada Simulada
SEM	<i>Scanning Electron Microscopy</i> / Microscopía Electrónica de Barrido
T	Temperatura
T[*]	Temperatura de saturación para E_{Co}
T₁	Temperatura inicial en los ensayos de repasivación por enfriamiento

T₂	Temperatura final en los ensayos de repasivación por enfriamiento
T_{REP}^{PD-GS-PD}	Temperatura de repasivación esperada del método PD-GS-PD
T⁰	Temperatura de extrapolación de la zona lineal de la curva de repasivación por enfriamiento
t_{INC}	Tiempo de incubación de la corrosión en rendijas
T_L	Temperatura por encima de la cual se observa un comportamiento lineal de <i>i</i> con la disminución de <i>T</i>
ToF-SIMS	<i>Time-Of-Flight Secondary Ion Mass Spectrometry</i>
T_{PROT}	Temperatura de protección a la corrosión localizada
T_{R1}	Temperatura a la que se alcanza 1 μA/cm ² por disminución de <i>T</i>
T_R	Temperatura de Repasivación
T_{R,CREV}	Temperatura de Repasivación a la Corrosión en Rendijas
UNS	<i>Unified Numbering System</i> / Sistema de Numeración Unificado
v_{CORR}	Velocidad de corrosión generalizada
V_{ECS}	Potencial en Volts respecto del Electrodo de Calomel Saturado
x	Camino de difusión
x_{CRIT}	Camino de difusión crítico
XPS	<i>X-ray Photoelectron Spectroscopy</i> / <i>Espectroscopia de Rayos X</i>
β_A	Pendiente de Tafel anódica
β_C	Pendiente de Tafel catódica
η	Sobrepotencial necesario para mantener las condiciones críticas en la región localizada
ρ	Densidad
ε₀	Constante de permitividad en el vacío
ε	Constante dieléctrica de la película pasiva
ΔE	Sobrepotencial aplicado en los ensayos de repasivación por enfriamiento
ΔE_G	Caída de potencial durante una etapa galvanostática
Δφ	Caída de potencial óhmica

Contenido

1. INTRODUCCIÓN	17
1.1. RESIDUOS NUCLEARES DE NIVEL ALTO	17
1.1.1. GESTIÓN DE LOS RESIDUOS RADIATIVOS.....	18
1.1.2. CLASIFICACIÓN DE REPOSITORIOS GEOLOGICOS PROFUNDOS	19
1.1.3. REPOSITORIO GEOLÓGICO DE YUCCA MOUNTAIN	21
1.1.3.1. COMPOSICION DEL AGUA DE YUCCA MOUNTAIN	26
1.2. MATERIALES PARA LAS BARRERAS INGENIERILES RESISTENTES A LA CORROSIÓN	27
1.2.1. ACEROS INOXIDABLES	27
1.2.2. ALEACIONES DE BASE NÍQUEL.....	31
1.3. CORROSIÓN LOCALIZADA.....	35
1.3.1. CORROSIÓN POR PICADO	37
1.3.2. CORROSIÓN EN RENDIJAS	40
1.3.2.1. MODELO DE DISOLUCIÓN PASIVA.....	43
1.3.2.2. MODELO DE LA CAÍDA ÓHMICA	44
1.3.2.3. MODELO DE PICADO METAESTABLE	46
1.3.3. FACTORES QUE INFLUYEN EN LA CORROSIÓN EN RENDIJAS	47
1.3.3.1. EFECTO DE LOS ELEMENTOS ALEANTES	47
1.3.3.2. EFECTO DEL POTENCIAL Y LA SOLUCIÓN.....	52
1.3.3.3. NATURALEZA Y GEOMETRÍA DEL FORMADOR DE RENDIJAS.....	58
1.3.3.4. EFECTO DE LA TEMPERATURA.....	60
1.3.4. DETERMINACIÓN DE $E_{R, CREV}$ PARA ALEACIONES Ni-Cr-Mo	67
1.3.4.1. TÉCNICA CPP	68
1.3.4.2. TÉCNICA PD-PS-PD.....	69
1.3.4.3. TÉCNICA THE.....	70
1.3.4.4. TÉCNICA PD-GS-PD	71
1.4. TRABAJOS PREVIOS.....	72
2. OBJETIVOS	73
3. DESARROLLO EXPERIMENTAL.....	75
3.1. MATERIALES	75
3.1.1. PROBETAS PRISMATICAS	76

3.1.2.	PROBETAS PCA	77
3.2.	EQUIPAMIENTO UTILIZADO	79
3.2.1.	POTENCIOSTATOS-GALVANOSTATOS	79
3.2.2.	CELDA ELECTROQUÍMICA Y CRIOTERMOSTATO	79
3.3.	SOLUCIONES.....	81
3.4.	TÉCNICAS APLICADAS.....	81
3.4.1.	POLARIZACIÓN POTENCIODINÁMICA	82
3.4.2.	DETERMINACION DEL POTENCIAL DE REPASIVACIÓN	82
3.4.2.1.	METODO PD-GS-PD.....	82
3.4.2.2.	METODO PD-GS ₄₀ -PD	83
3.4.2.3.	METODO PD-GS-PD EN ALEACIONES DE BASE HIERRO	84
3.4.3.	SEGUIMIENTO DE E_{CORR} EN EL TIEMPO	84
3.4.4.	ENSAYOS POTENCIOSTÁTICOS	84
3.4.5.	ENSAYOS DE EIS	85
3.4.6.	REPASIVACIÓN POR DISMINUCIÓN DE LA TEMPERATURA.....	88
3.4.6.1.	MÉTODO POTENCIOSTÁTICO	88
3.4.6.2.	MÉTODO PD-GS-PD-PS.....	90
3.4.6.3.	MÉTODO GALVANOSTÁTICO.....	92
3.5.	OBSERVACIÓN EN MO Y SEM.....	93
4.	RESULTADOS	95
4.1.	RESULTADOS A T CONSTANTE	95
4.1.1.	EFFECTO DE LOS CATIONES SOBRE LA CORROSIÓN EN RENDIJAS	95
4.1.2.	ANÁLISIS DE E_{CO} EN ALEACIONES DE BASE NÍQUEL	104
4.1.3.	POTENCIALES DE REPASIVACIÓN EN ALEACIONES DE BASE HIERRO.....	117
4.1.4.	ANÁLISIS DEL EFFECTO DE LOS ALEANTES EN E_{CO}	134
4.1.5.	SUSCEPTIBILIDAD A LA CORROSIÓN EN RENDIJAS DE LA ALEACIÓN 5923-HMO	148
4.1.6.	SUSCEPTIBILIDAD A LA CORROSIÓN EN RENDIJAS DE LA ALEACIÓN 686	157
4.1.7.	CURVAS DE POLARIZACIÓN DE ALEACIONES Ni-Cr-Mo EN MEDIO ÁCIDO	166
4.2.	RESULTADOS A T VARIABLE	168
4.2.1.	MÉTODO POTENCIOSTÁTICO	168
4.2.2.	MÉTODO PD-GS-PD-PS.....	180
4.2.2.1.	CARACTERÍSTICAS DEL MÉTODO	180
4.2.2.2.	MODIFICACION DEL PROCEDIMIENTO. MÉTODO PD-GS-PD-PS.....	182
4.2.2.3.	REPASIVACIÓN POR EL MÉTODO PD-GS-PD-PS	188

4.2.3.	REPASIVACIÓN POR EL MÉTODO GALVANOSTÁTICO.....	200
4.2.4.	ANÁLISIS DE LA ETAPA DE NUCLEACIÓN	204
4.2.5.	ANÁLISIS DE LAS ETAPAS DE REPASIVACIÓN POR ENFRIAMIENTO.....	206
5.	DISCUSIÓN	219
5.1.	EFFECTO DE LOS CATIONES.....	219
5.2.	POTENCIAL DE REPASIVACIÓN EN ALEACIONES DE BASE NÍQUEL.....	221
5.3.	POTENCIALES DE REPASIVACIÓN EN ALEACIONES DE BASE HIERRO	231
5.4.	EFFECTO DE LOS ALEANTES Y LA TEMPERATURA	239
5.5.	REPASIVACIÓN CON ENFRIAMIENTO MUY LENTO.....	251
5.6.	COMPORTAMIENTO PROPUESTO A $T > T^0$	254
6.	CONCLUSIONES	259
7.	TRABAJO A FUTURO.....	263
8.	REFERENCIAS	265
9.	PRODUCCIÓN CIENTÍFICA.....	283

1. INTRODUCCIÓN

1.1. RESIDUOS NUCLEARES DE NIVEL ALTO

La actividad nuclear genera diferentes tipos de residuos radiactivos que se deben controlar, almacenar y disponer de forma segura. Estas son tareas de suma importancia que conciernen a los países que utilizan este tipo de tecnologías. [1,2] Los residuos radiactivos de nivel alto se caracterizan por tener periodos de semidesintegración mayores a 30 años. [1,3] Son emisores de energía térmica y su periodo de actividad puede durar desde miles hasta decenas de miles de años. Es por esto que necesitan un sistema de confinamiento que asegure su aislamiento del ambiente por periodos de hasta cientos de miles de años. [1,3,4]

Los residuos radiactivos de nivel alto se generan en el interior de los reactores nucleares debido a los procesos de fisión nuclear y captura neutrónica. [5] La actividad del combustible gastado irá disminuyendo con el tiempo. Como un ejemplo, la actividad a los 500 años de enfriamiento puede ser 700 veces menor. Durante los primeros dos siglos, la radiactividad será debida principalmente a los productos de fisión que son emisores beta y gamma (Cs^{137} , Sr^{90}). Después contribuirán los actínidos, principalmente emisores alfa (Am^{241} , Pu^{240} , Pu^{239}); y pasados 100.000 años, la radioactividad será estable y debida al Pu, Tc, I, Cs y U. La emisión de calor se debe principalmente a Cs^{137} y Sr^{90} . [6] Los residuos radiactivos que provienen de los combustibles gastados de un reactor nuclear contienen material que aún es fisionable (uranio y plutonio) y que, mediante su reprocesamiento, puede dar lugar a la fabricación de nuevos combustibles; es por esta razón que se los considera un recurso estratégico de uso potencial. [5] El reprocesamiento de los combustibles gastados es un proceso caro y complejo en el que son necesarias una serie de operaciones químicas y un manejo cuidadoso, por lo que requiere de consideraciones técnicas y económicas importantes. En términos generales, el reprocesamiento consiste en la separación de actínidos y productos de fisión de período largo para luego ser transmutados en radionucleídos de períodos más cortos o directamente en nucleídos estables. [5] Varios países han optado por el reprocesamiento como Francia, Japón, Gran Bretaña, Corea del Sur e India,

entre otros. [1] Por otro lado, los países que han optado por no reprocesar los combustibles gastados son Estados Unidos, Canadá, Suecia, Finlandia y España, entre otros. [1]

Nuestro país cuenta con un variado inventario de combustibles gastados en almacenamiento interino que provienen de tres plantas de potencia en operación (Atucha I, Atucha II y Embalse) y de un reactor de investigación y producción de radioisótopos (RA-3). [7] Las centrales de Embalse y Atucha II (600 y 750 MWe de potencia, respetivamente) utilizan uranio natural mientras que la central nuclear de Atucha I (365 MWe de potencia) utiliza como combustible uranio levemente enriquecido (0,85 % de U-235). El reactor de investigación RA-3 (10 MWe de potencia) utiliza como combustible uranio de bajo enriquecimiento (20 % de U-235).

1.1.1. GESTIÓN DE LOS RESIDUOS RADIATIVOS

La gestión de los residuos radiactivos comprende al conjunto de actividades para aislarlos de la biosfera el tiempo necesario para que la radiactividad haya decaído a un nivel tal que su eventual reingreso a la misma no implique riesgos para el hombre y su ambiente, tanto para la generaciones presentes como para las futuras. [8] La alternativa más firme a nivel mundial para la disposición final de residuos radiactivos de nivel alto es el almacenamiento geológico profundo realizado en formaciones geológicas estables a 500 m de profundidad, aproximadamente. [1-3,9] El principio multibarrera es el mecanismo de protección fundamental en el que se basan los repositorios geológicos profundos. Este principio consiste en lograr interponer una serie de barreras redundantes e independientes, naturales e ingenieriles, entre el residuo y la biosfera. [1,3,9] La finalidad de estas barreras es retrasar el tránsito de cualquier radionucleído que accidentalmente pueda ser liberado, de tal forma que con un tiempo de tránsito lo suficientemente prolongado el material presente al final de su recorrido un nivel de actividad mínimo debido a su decaimiento natural. [3] Lo que se busca con estas barreras es la ausencia de un impacto ambiental no deseado sobre el hombre y el medio ambiente. De esta forma, las barreras naturales deben limitar el transporte de residuos minimizando la cantidad de agua que pueda transportarlos hacia el exterior. [9] Las barreras de ingeniería son las encargadas de encapsular los residuos y prolongar su aislamiento. [9] El contenedor en el que serán dispuestos es la principal barrera de ingeniería y para su construcción se seleccionan materiales metálicos que cumplan con requisitos fundamentales como la resistencia a la corrosión, buena

resistencia mecánica, buena disipación del calor y estabilidad frente al calor y a la radiación. [3,9]

Nuestro país no ha tomado una decisión formal acerca de la disposición final de los residuos radiactivos de nivel alto, al igual que muchos países con la misma problemática. Sin embargo, se analizan posibles sitios geológicos que podrían alojar a un repositorio geológico profundo, así como también los materiales de los que formará parte el contenedor. [1] Los países que ya han predeterminado la ubicación y el emplazamiento de un repositorio geológico profundo están en mejor posición para evaluar los posibles materiales de fabricación de los contenedores. La Comisión Nacional de Energía Atómica (CNEA) comenzó en el año 1980 el programa “Estudio de Factibilidad y Anteproyecto de Ingeniería – Repositorio de Residuos Radiactivos de Alta Actividad” [10] con el objeto de estudiar las formaciones graníticas en el país. Mediante este programa se comenzó la búsqueda de un sitio geológico apto para la instalación de un repositorio geológico profundo. De una cantidad de 200 posibles formaciones geológicas se seleccionaron ocho para estudiarlas en detalle. La elegida finalmente fue la formación granítica de Sierra del Medio en Chubut, a 40 km de la localidad de Gastre. Finalmente el programa no prosperó por falta de aceptación pública. [7]

1.1.2. CLASIFICACIÓN DE REPOSITORIOS GEOLOGICOS PROFUNDOS

En esta sección se hará una breve introducción a los distintos tipos de repositorios geológicos profundos, su clasificación, los materiales con los que se fabricarán los contenedores, etc. Se hará énfasis en el repositorio geológico de Yucca Mountain, que es uno de los más desarrollados desde el punto de vista de la ingeniería hasta el momento. Además, es el único proyecto que ha seleccionado una aleación de base níquel (material pasivo) como material de la barrera ingenieril resistente a la corrosión de los contenedores de residuos.

Los repositorios geológicos se pueden clasificar, en forma muy general, en dos grupos de acuerdo a las características electroquímicas medioambientales [3,4,11]:

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

En el grupo de ambiente reductor se hallan los repositorios proyectados por los países europeos, Canadá, los países asiáticos y el que correspondía al proyecto original del repositorio argentino. [1,3] Este tipo de repositorios busca limitar el ingreso de oxígeno a los contenedores. El relleno planificado para estos repositorios es generalmente arcilla que minimizaría el ingreso de agua, soportaría las tensiones y esfuerzos mecánicos de la formación, retardaría el transporte de residuos hacia la superficie y disiparía el calor generado por los residuos radiactivos. [3] La única reacción catódica posible en estos repositorios sería la de reducción del agua (o del protón). La temperatura de diseño de los contenedores no debería superar los 150 °C por la inestabilidad térmica de la arcilla a altas temperaturas. En este tipo de repositorios la elección del material del contenedor puede clasificarse en función del modo de degradación o su comportamiento frente a la corrosión como [3]:

- Materiales no pasivos: tienen una velocidad de corrosión general apreciable pero predecible y son necesarios grandes espesores de pared para un contenedor. Ejemplos: acero al carbono de fundición, cobre electrolítico y aleaciones de cobre en medios oxidantes.
- Materiales pasivos: tienen una gran resistencia a la corrosión y una muy baja velocidad de corrosión general por lo que posibilita la construcción con espesores de pared menores pero necesitan refuerzos estructurales. Ejemplos: aceros inoxidables, aleaciones de titanio y aleaciones de níquel.
- Materiales inmunes: son termodinámicamente estables si se garantiza la ausencia de ciertas especies oxidantes. Ejemplo: cobre en medios reductores sin agentes complejantes.

El repositorio argentino que se planificó originalmente constaba de un contenedor metálico de acero al carbono, una capa intermedia de plomo y una capa exterior de acero al carbono. Las capas de acero al carbono brindarían resistencia mecánica y resistencia contra la corrosión en tanto que la capa de plomo brindaría resistencia contra la radiación. Este modelo fue descartado finalmente por la desventaja asociada al plomo que permite una fluidez del material a muy baja temperatura. [3]

En el grupo de ambiente oxidante, se prevé el contacto de oxígeno con los contenedores durante toda su vida útil. A este grupo pertenece el repositorio de Yucca Mountain. [1,3,9] La construcción de los contenedores está prevista que sea realizada con una pared interna de acero inoxidable 316 grado nuclear y una pared externa de aleación C-22. La pared interna brindaría resistencia mecánica

y la externa resistencia a la corrosión. La aleación C-22 es una aleación Ni-Cr-Mo-W y ha sido seleccionada como candidata para formar parte del repositorio por sus excelentes cualidades de resistencia a la corrosión tanto en medios ácidos como alcalinos, y en condiciones tanto oxidantes como reductoras. [4,12-20]

Conforme a todo el contexto que se ha descrito es necesario evaluar, desde el punto de vista de la corrosión, aleaciones candidatas para formar parte de los contenedores de residuos, tanto en cuanto a su resistencia a la corrosión en ambientes agresivos como así también a las variables externas que determinan el comportamiento a la corrosión, como la temperatura. La propuesta del grupo Corrosión de CNEA es estudiar la degradación de diferentes materiales que son actualmente propuestos para la construcción de los contenedores con el objeto de seleccionar en el futuro los mejores materiales. [3] Para este estudio es necesaria una gran cantidad de ensayos y datos experimentales para lograr un entendimiento de los procesos de corrosión y una extrapolación del comportamiento en el largo plazo. En la presente tesis se estudia el comportamiento de diferentes aceros inoxidable y una gran variedad de aleaciones de alta resistencia a la corrosión, mediante ensayos electroquímicos de laboratorio junto con el auxilio de otras técnicas específicas. El objetivo es adquirir conocimientos sobre la cinética de corrosión de las aleaciones candidatas a formar parte del contenedor, en medios electrolíticos y temperaturas que simulen las condiciones de las aguas subterráneas con las que podrían entrar en contacto los contenedores de residuos nucleares de nivel alto, en lo que respecta a la corrosión general y localizada.

1.1.3. REPOSITORIO GEOLÓGICO DE YUCCA MOUNTAIN

En esta sección se resumirá brevemente la experiencia del DOE (DOE, *United States Department of Energy*). [9] El DOE es la institución encargada de llevar a cabo los estudios de factibilidad de un repositorio geológico profundo así como la puesta en marcha, operación y cierre del mismo. [2,9] Las autoridades decidieron que la alternativa más firme y efectiva, desde el punto de vista humano y ambiental, para la disposición final de residuos radiactivos de nivel alto es la construcción de un repositorio geológico profundo. [2,9] El emplazamiento para llevar a cabo el proyecto fue un lugar denominado Yucca Mountain, en el desierto de Nevada. Este sitio ha sido estudiado desde el punto de vista geológico por los últimos treinta años. Aunque en su momento la propuesta fue muy cuestionada por los ambientalistas y los residentes cercanos a la zona, ésta

fue aprobada en 2002 bajo la presidencia de George W. Bush. En 2009, la administración del presidente Barak Obama señaló que el sitio ya no era una opción viable y propuso la suspensión de todos los fondos ese mismo año, mientras que la administración elaboraba una nueva estrategia de gestión de residuos nucleares. [21] De retomarse el proyecto, más de 70.000 toneladas de residuos serán inmovilizadas en este repositorio. [2,9] Los residuos radiactivos que allí serán alojados provienen en su mayoría de los reactores nucleares de potencia, así como también de la industria naval, la medicina, la industria de la producción de armas nucleares, los reactores de investigación, entre otros. [2,9]

Se ha llevado a cabo una enorme cantidad de estudios de ingeniería por el proyecto de Yucca Mountain, fundamentalmente para evaluar la factibilidad de la construcción del repositorio. Entre los estudios que se han llevado a cabo están los de caracterización geológica, geoquímicos e hidrológicos al día de hoy, y cómo evolucionarán todos estos sistemas en el futuro. [6] La razón de estudiar estos sistemas en particular y su desarrollo a través del tiempo es la de intentar reducir las incertezas en los modelos y análisis para lograr proyectar el estado del repositorio por un periodo de hasta 10.000 años.

El emplazamiento elegido para el proyecto del repositorio se encuentra en el desierto de Nevada, en el condado de Nye (Nevada), entre las montañas áridas del desierto de Mojave, a 130 km al noroeste de la zona metropolitana de Las Vegas. Es un territorio federal en el que se extienden una serie de formaciones rocosas a lo largo de 40 km. Las napas de agua se encuentran situadas a una profundidad entre 550 y 750 m. [9] La zona limitada por la superficie y las napas de agua se denomina zona insaturada. El repositorio estaría ubicado precisamente en esta zona insaturada. Para tener una idea del desarrollo en superficie de suelo y la envergadura del proyecto, el diseño actual del repositorio consiste en un sistema de 100 túneles paralelos de 1 km cada uno, conteniendo aproximadamente 100 contenedores por túnel, lo que sería aproximadamente 10.000 contenedores. [22] La distancia proyectada entre los contenedores de residuos radiactivos y el suelo está estimada en 200-500 m de profundidad, por encima de la napa de agua. Una muy baja tasa anual de lluvias sobre esta zona es lo que produce una distancia tan grande entre la superficie y las napas de agua. Las precipitaciones anuales en Yucca Mountain apenas llegan a los 190 mm, además de que la zona presenta una elevada tasa de evaporación y transpiración (proceso por el cual el agua pasa desde el suelo hacia las plantas y de allí al aire). [9]

El repositorio se cimentaría sobre una roca volcánica que ha sido generada por erupciones hace más de once millones de años. Está formada por rocas volcánicas (principalmente de toba volcánica) expulsadas por un volcán hoy apagado. La toba volcánica resultante está compuesta principalmente de sílice y feldespatos, y consiste esencialmente en una roca volcánica conocida como *rhyolite*, cuya composición química es similar a la del granito. [22] El

proyecto contempla la caracterización de esta roca volcánica y el estudio de posibles fallas geológicas que podrían existir en la misma. [9] La roca sobre la que se construirá el repositorio debe ser lo suficientemente estable para soportar las excavaciones y poder disipar el calor del decaimiento de los residuos nucleares de forma eficiente y rápida. Así mismo la profundidad debe ser tal que sea posible desalentar cualquier intromisión humana en el futuro. La formación geológica de Yucca Mountain posee todas estas características. [9] Está previsto que el monitoreo del repositorio se realice por un periodo máximo de hasta 300 años. [9] La decisión de la clausura del repositorio quedará en manos de las futuras generaciones en ese periodo preclausura de hasta 300 años.

Los residuos radiactivos liberan energía en forma de calor y de radiación. La energía liberada va disminuyendo lentamente con el paso del tiempo. Esta energía liberada puede modificar las condiciones hidrológicas, químicas y mecánicas del entorno del repositorio. [9] El diseño del repositorio debería tener en cuenta los diferentes modos de transferencia energética entre los residuos y el entorno. Temperaturas mayores a la de ebullición de soluciones en contacto con los contenedores podrían limitar la cantidad de estas sustancias en contacto con las paredes de los contenedores. Pero temperaturas menores a las de ebullición reducirían el impacto químico y térmico en las rocas y sería menos complejo de modelizar que los efectos a temperaturas más altas. [9] Por medio de variables geométricas y operacionales como el espaciado de los contenedores, la humedad ambiente, la forma de los contenedores, el uso de ventilación forzada o natural, etc. puede mantenerse la temperatura de los contenedores y la roca adyacente a estos por encima de la temperatura de ebullición del agua durante miles de años, luego del cierre definitivo del repositorio. [9]

En la Figura 1 se presenta la temperatura proyectada de la superficie de los contenedores en función del tiempo. En la figura se observa el modo térmico de alta temperatura (MTAT) a la izquierda y el modo térmico de baja temperatura (MTBT) a la derecha. Una temperatura pico de unos $\sim 85\text{ }^{\circ}\text{C}$ se espera para el MTBT al finalizar el período de ventilación y un posterior decaimiento hasta $\sim 50\text{ }^{\circ}\text{C}$ al llegar a los 10.000 años. Por otro lado, una temperatura pico de unos $160\text{-}180\text{ }^{\circ}\text{C}$ se espera para el MTAT en un período de ventilación más corto, decayendo hasta $\sim 90\text{ }^{\circ}\text{C}$ a los 1.000 años y a $\sim 55\text{ }^{\circ}\text{C}$ a los 5000 años. [22,23] En el diseño se consideran, modos de comportamiento térmico de hasta $400\text{ }^{\circ}\text{C}$ de pico de temperatura. [9] El modo térmico a seguir y proyectar estará determinado por diferentes parámetros de diseño tales como la separación de los contenedores en el interior de los túneles, la potencia térmica efectiva de cada contenedor, el espaciado entre los contenedores mismos, el período de ventilación, si es natural o forzada, etc. [22] De acuerdo al modo térmico seleccionado el área superficial requerida para la construcción del repositorio puede variar entre $4,5\text{ km}^2$ (MTAT) y 10 km^2 (MTBT) aproximadamente. [9]

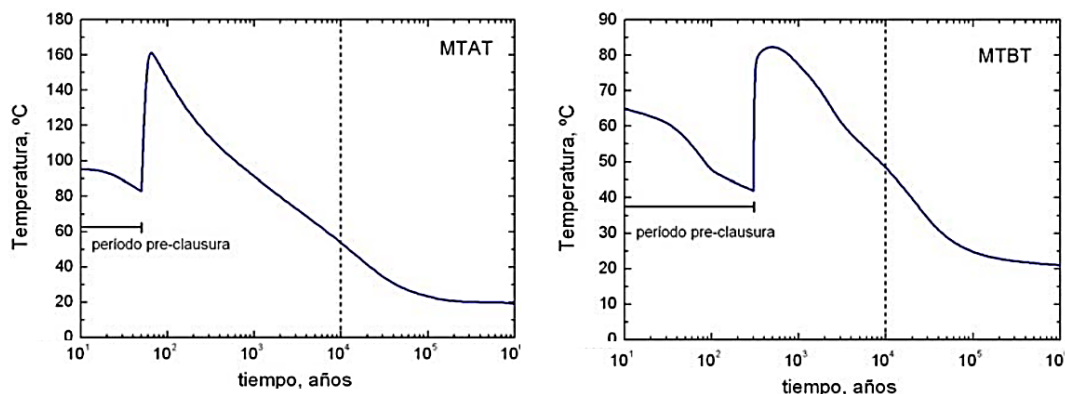


Figura 1: Evolución de la temperatura en el tiempo para los MTAT y MTBT. Se indica el periodo de preclausura y el estado proyectado a los 10.000 años de vida útil (adaptado de [23])

Un repositorio geológico profundo separa los residuos radiactivos mediante barreras geológicas y de ingeniería. [1,3,9] Las barreras externas o naturales son aquellas que por medio de características geológicas e hidrológicas dificultan o retardan el potencial contacto de los residuos con el medio ambiente externo. En el caso particular de Yucca Mountain estas barreras son las rocas volcánicas, los depósitos por debajo de la napa de agua, la zona insaturada, las capas de roca insaturada, la superficie del suelo, entre otras. [9]

Las barreras geológicas deben poder preservar la vida útil de los contenedores. Éstas no han sido construidas por el hombre pero sí seleccionadas y caracterizadas de forma que reúnan los requisitos funcionales necesarios para que, en conjunción con las barreras de ingeniería artificiales, confieran al sistema la seguridad adecuada. Las barreras geológicas deben poder limitar el transporte ocasional de los residuos hacia el medio ambiente. Es por eso que durante el análisis de factibilidad, en el caso de Yucca Mountain, se tuvo en cuenta la extremadamente baja densidad de fallas que posee la formación geológica, debido a que las fallas y la presencia de agua proveen un camino rápido por el que los radionucleídos disueltos puedan alcanzar el medio ambiente externo. [9] Una ventaja extra que posee este emplazamiento es la presencia de zeolitas, que son una clase de silicatos capaces de absorber iones o elementos radiactivos como pueden ser diferentes tipos de radioisótopos. [9]

Las barreras de ingeniería se diseñan, construyen y colocan considerando el diseño del repositorio por el que se haya optado y tienen en consideración las características y la conexión con el sistema de barreras naturales. [24] Estas barreras son diseñadas exclusivamente para contener los residuos y complementar a las barreras naturales en el aislamiento de los mismos. [1,3,9] Para la construcción de las barreras ingenieriles deben tenerse en cuenta el nivel

de agresividad del medio y la estabilidad de los materiales de tal forma que presenten una vida útil acorde a los tiempos del proyecto. El diseño del repositorio de Yucca Mountain ha llegado al detalle de las diferentes barreras ingenieriles que son: el contenedor de residuos, un escudo de protección para el goteo y un soporte inferior (Figura 2). [9,12]

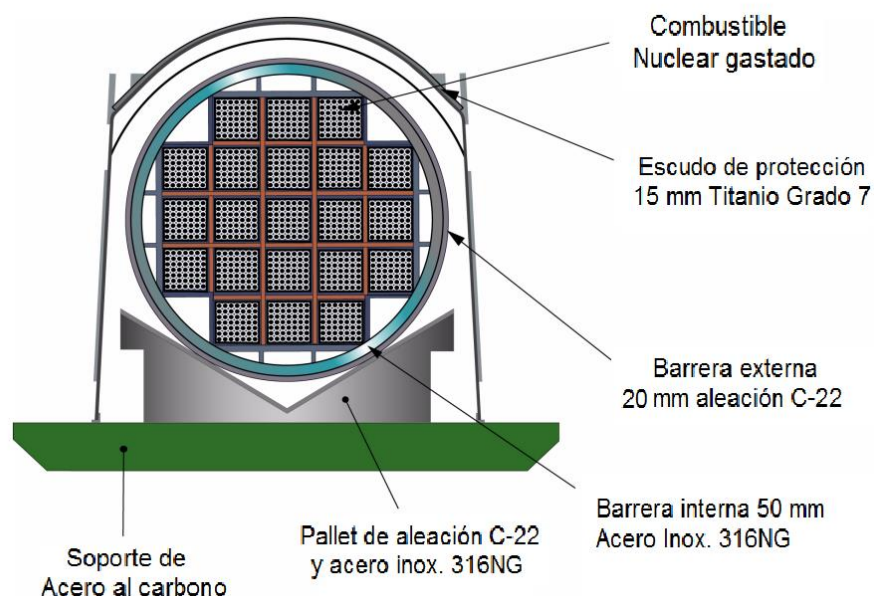


Figura 2: Esquema del contenedor de residuos del repositorio geológico de Yucca Mountain [9]

Una estructura de acero al carbono es la que forma parte del soporte inferior. [9] La función principal de este soporte es sostener la estructura de rieles sobre los que descansará el contenedor, así como también los escudos de goteo.

El material para los escudos de goteo será titanio grado 7. Este material está proyectado para proveer resistencia mecánica y prevenir el contacto de agua de los contenedores de residuos. El titanio grado 7 posee una alta resistencia a la corrosión. [9] El escudo de titanio debería seguir prestando servicio aun en un caso eventual de derrumbe.

Se ha proyectado que el contenedor de residuos presente aspecto cilíndrico con una doble pared de material metálico. [9,12,25] La parte interna del contenedor será de acero inoxidable 316 grado nuclear (NG). Esta capa de material tendrá un espesor de 5 cm y será la responsable de proveer resistencia mecánica al contenedor. [9,12,25] Para la pared externa del contenedor se ha proyectado la utilización de aleaciones Ni-Cr-Mo, muy resistentes a la corrosión. Las ventajas de las aleaciones Ni-Cr-Mo son una excelente resistencia a la

corrosión tanto en medios ácidos como alcalinos. [9,12,25] Se ha especificado un espesor mínimo de 2 cm para la capa externa de material resistente a la corrosión. Las tapas de los cilindros estarán formadas también por acero inoxidable y el material resistente a la corrosión. Estas tapas serán soldadas y la soldadura será inspeccionada en su totalidad; todo este proceso se realiza en forma remota. La forma básica del contenedor será la misma en todos los casos, pudiendo variar sus dimensiones acorde a cada tipo de residuo radiactivo a disponer. [9]

Para resumir, un repositorio geológico profundo presenta una serie de atributos claves para asegurar su buen desempeño a lo largo de toda su vida útil [9]:

- Limitar la cantidad de agua en contacto con el contenedor.
- Limitar la liberación de material radiactivo, dada por las barreras ingenieriles.
- Si fuera el caso, retardar la transferencia de material radiactivo por medio de las barreras naturales.
- Limitar la dosis media de radiación ante un eventual evento perjudicial.

1.1.3.1. COMPOSICION DEL AGUA DE YUCCA MOUNTAIN

La composición del agua que podría estar en contacto con los contenedores tendrá una influencia importante sobre el comportamiento frente a la corrosión de éstos. [26] La extracción de aguas de Yucca Mountain presentan variabilidad en cuanto a su pH y composición, tanto de la zona saturada como la insaturada. [27] Se han tomado muestras de aguas provenientes de pozos adyacentes al sitio del repositorio. Las mismas son soluciones multiiónicas que contienen diferentes concentraciones de los aniones cloruro, nitrato, sulfato, fluoruro y bicarbonato, y de los cationes sodio, potasio, calcio y magnesio. También se ha hallado sílice disuelta. [22,23] Una de las primeras muestras de agua analizadas fue la que se denominó J-13. Este tipo de agua es la que resultó representativa del emplazamiento Yucca Mountain. [27,28] La Tabla 1 presenta la composición del agua subterránea J-13 y de algunas otras aguas de zonas insaturadas. También se muestra la composición de diferentes tipos de soluciones simuladas experimentalmente en el laboratorio que se creen representativas de los medios potencialmente en contacto con los contenedores. [23]

<i>Ion, mg/L</i>	<i>Agua de pozo (J-13) pH 7,4</i>	<i>Agua de la zona insaturada pH 5,6</i>	<i>Agua concentrada simulada (SCW) pH 8</i>	<i>Agua concentrada acidificada (SAW) pH 2,8</i>	<i>Agua concentrada basificada (BSW) pH 12</i>	<i>Agua concentrada de la zona insaturada pH 6,3</i>
K⁺	5,04	0,01	3400	3400	81480	661
Na⁺	45,8	9	40900	40900	231224	727
Mg²⁺	2,01	12	<1	1000	-	470
Ca²⁺	13	65	<1	1000	-	273
F⁻	2,18	0	1400	0	1616	<251
Cl⁻	7,14	77	6700	24250	169204	681
NO₃⁻	8,78	12	6400	23000	177168	501
SO₄²⁻	18,4	79	16700	38600	16907	25
HCO₃⁻	128,9	66	700000	0	107171	< 2,2
SiO₂(aq)	61,1	46	~ 40	~ 40	9038	52

Tabla 1: Composición de las soluciones potencialmente en contacto con el contenedor de residuos de Yucca Mountain [22,23]

1.2. MATERIALES PARA LAS BARRERAS INGENIERILES RESISTENTES A LA CORROSIÓN

En esta sección se realizará una introducción a los aceros inoxidables y aleaciones de base níquel que formarán parte de los contenedores de residuos radiactivos, así como partes estructurales de los repositorios geológicos profundos.

1.2.1. ACEROS INOXIDABLES

Los aceros inoxidables son aleaciones con un máximo de 1,2 % de carbono y un mínimo de 10,5 % de cromo, en peso. Esta es la cantidad mínima de cromo que previene la formación de herrumbre en atmósferas húmedas, de

ahí la designación "inoxidable" (Figura 3). La resistencia a la corrosión de los aceros inoxidable es proporcionada por una película superficial muy fina y protectora, conocida como película pasiva, que cuando es dañada, se regenera en presencia de una amplia variedad de entornos.

Las especificaciones AISI (*American Iron and Steel Institute*) usan un código de tres dígitos para identificar los aceros inoxidable, por su estructura. El primer dígito define las siguientes clases [29]:

- Serie AISI 300: Aceros austeníticos con níquel como el principal estabilizador de la austenita.
- Serie AISI 200: Aceros austeníticos con manganeso y nitrógeno como sustitutos de níquel.
- Serie AISI 400: Aceros ferríticos y martensíticos con poco o nada de níquel

Los otros dígitos identifican los aceros y los sufijos de letras indican otras características como L, que denota un bajo contenido de carbono. Los aceros dúplex y de endurecimiento por precipitación se especifican con formatos diferentes.

Los grados austeníticos, ferríticos y martensíticos más populares han sido del tipo 304 (que contiene 19%Cr-10%Ni, también conocido por el número del Sistema de Numeración Unificado (UNS), S30400, el tipo 430 (17%Cr, S43000), y tipo 410 (12 %Cr, S41000), respectivamente. Otro grado popular ha sido el tipo 409 (11% Cr, S40900). Los grados dúplex (que contienen aproximadamente 50 % de austenita y 50 % de ferrita) y los grados de endurecimiento por precipitación (en su mayoría martensíticos) también están disponibles para aplicaciones de alta resistencia. En la Figura 4 se observa un resumen de la clasificación de los aceros inoxidable en función de sus elementos aleantes principales. [30]

Los aceros inoxidable se utilizan para productos de consumo; para maquinaria; en arquitectura; para aplicaciones militares (particularmente para cascos no magnéticos de submarinos); y para equipos en las industrias petrolera, química, aeroespacial, energética y de procesos. Se pueden reconocer aproximadamente 180 aleaciones diferentes que pertenecen al grupo de los aceros inoxidable y actualmente se producen con aleantes determinados para dar una resistencia mejorada al picado, la corrosión en rendijas, corrosión intergranular causada por sensibilización, corrosión bajo tensión (SCC), fragilización por hidrógeno, corrosión uniforme y ataque por gases a alta temperatura. [30]

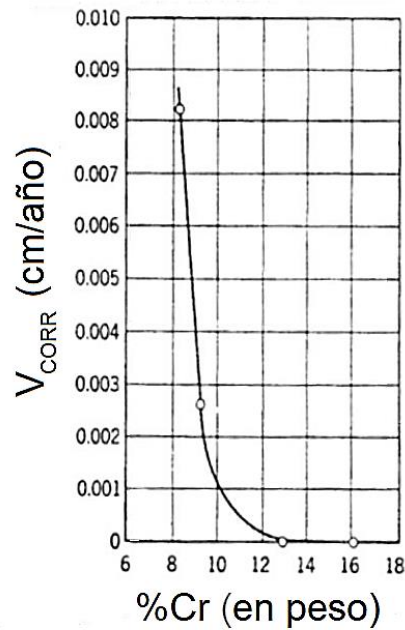


Figura 3: Velocidad de corrosión de las aleaciones Fe-Cr bajo inmersión intermitente de agua a temperatura ambiente [31]

La resistencia a la corrosión por picado y en rendijas generalmente mejora al alear los grados austenítico y dúplex con cromo, molibdeno y nitrógeno, y los grados ferríticos con cromo y molibdeno. Los efectos beneficiosos de estos elementos de aleación son complejos. Los proveedores de aceros inoxidable y aleaciones base de níquel han intentado desarrollar un índice de resistencia a la corrosión por picado y en rendijas derivado de la composición, conocido como número PRE_N (*Pitting Resistance Equivalent with Nitrogen*). El PRE_N viene dado por la Ecuación 1:

$$PRE_N = \% Cr + 3,3\% Mo + 16\% N \quad (1)$$

En general, cuanto mayor es el valor numérico de PRE_N , mayor será la resistencia a la corrosión por picado y rendijas, aunque un alto valor numérico de PRE_N no debe verse como una garantía absoluta de ausencia de ataque localizado. El mayor inconveniente al usar un parámetro basado únicamente en el contenido de aleación es que ignora los efectos perjudiciales encontrados frecuentemente de componentes microestructurales tales como inclusiones de sulfuro de manganeso, fases Sigma y Chi, zonas empobrecidas en Cr y segregación de elementos de aleación. [32,33]

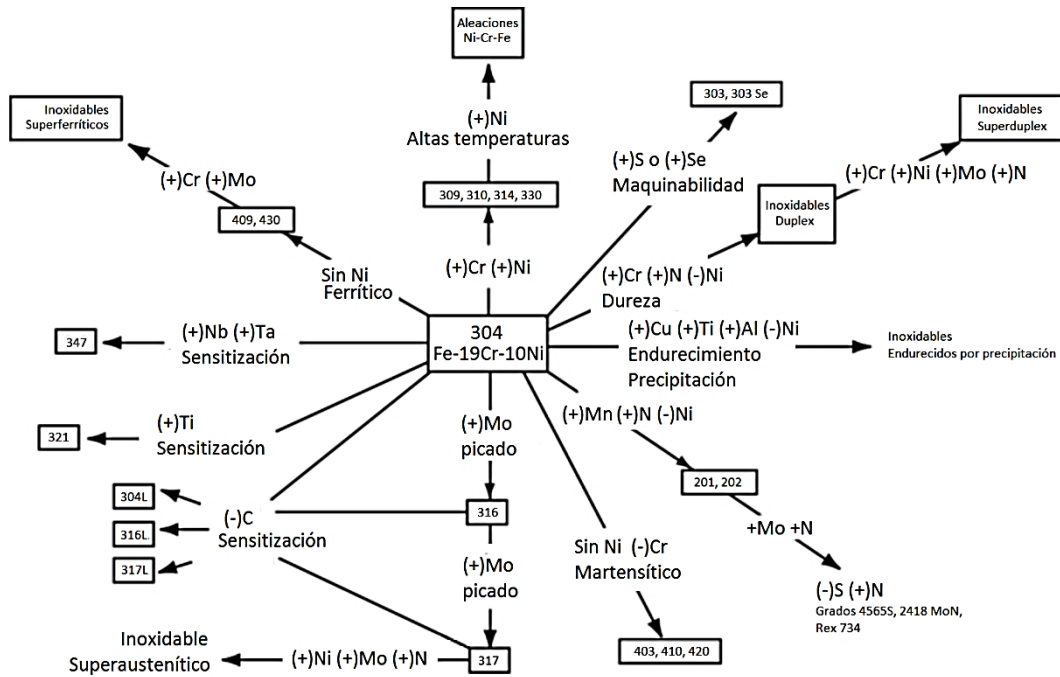


Figura 4: Composición y propiedades de los aceros inoxidables [32]

La corrosión intergranular es el resultado del empobrecimiento de cromo en la matriz de la aleación cerca de los carburos de cromo formados (en ocasiones, nitruros). Éstos pueden precipitar durante la soldadura u otra exposición a altas temperaturas. Este empobrecimiento se produce para ciertas relaciones de tiempo y temperatura que son suficientes para precipitar el carburo de cromo, pero insuficientes para redifundir el cromo de regreso a la austenita, en las inmediaciones del carburo. Por ejemplo, el calentamiento del acero inoxidable 304 que contiene 0,039 % de carbono durante 10 h a una temperatura de 700 °C produce como resultado la formación de carburos de cromo que reducen el nivel de cromo del 19 % a menos del 13 % en la región contigua al precipitado de carburo y el límite de grano, lo que resulta en una pérdida de resistencia a la corrosión en esta región. Este agotamiento se conoce como sensibilización. Se produce un empobrecimiento de cromo similar en aceros inoxidables dúplex de alto nitrógeno debido a la formación de nitruros de cromo. Las medidas correctivas para la sensibilización incluyen procedimientos de control de elementos de aleación tales como reducir el contenido de carbono al 0,03 % como máximo, como en 304L (S30403), o estabilización con adiciones de titanio o niobio más tantalio o tratamientos metalúrgicos tales como para volver a difundir el cromo de nuevo en las regiones empobrecidas. Los aceros inoxidables dúplex no presentan sensibilización en los límites del grano de austenita-ferrita debido a la difusión más rápida de cromo y la cinética de crecimiento del carburo en la fase de ferrita.

Las aleaciones base de níquel son generalmente resistentes a la sensibilización, ya que generalmente se fabrican con un contenido de carbono suficientemente bajo o se estabilizan con niobio.

Desde el punto de vista de la corrosión uniforme, la resistencia a la corrosión en ácido sulfúrico y ácidos orgánicos mejora con el agregado de aleantes como cobre, molibdeno y níquel. Entre las aleaciones utilizadas en la industria química para el servicio de ácido sulfúrico se encuentran los aceros inoxidables que contienen cobre y otras aleaciones, como la aleación 904L (N08904), Carpenter 20Cb-3 (N08020), la aleación 825 (N08825) y el acero inoxidable CN7M (J95150), mientras que el acero inoxidable con mayor contenido de silicio, como S32615, se ha utilizado para el manejo de ácido sulfúrico concentrado a altas temperaturas. En presencia de ácido fosfórico se recomiendan grados con alto contenido de molibdeno, como la aleación 28 (N08028), G-30 (N06030) y 3127hMo (N08031). En ácido nítrico pueden utilizarse aceros inoxidables menos aleados, como el tipo 304L (S30403). El acero inoxidable ferrítico E-Brite (S44627), así como la versión baja en carbono del níquel comercialmente puro, níquel 201 (N02201), se han utilizado en ambientes cáusticos a temperaturas elevadas. [32,33]

1.2.2. ALEACIONES DE BASE NÍQUEL

Las aleaciones a base de níquel conforman un segmento importante de los materiales resistentes a la corrosión, tomando el relevo de los aceros inoxidables y otras aleaciones a medida que aumenta la temperatura de servicio o la corrosividad del medio. [11] El níquel comercial, níquel 200 (N02200), o su versión baja en carbono, el níquel 201 (N02201), se utiliza como material resistente a la corrosión en el procesamiento de alimentos y en soluciones cáusticas. La velocidad de corrosión del níquel 200 en 50 % NaOH es insignificante hasta el punto de ebullición, por lo tanto, el níquel 200 puede ser utilizado para todas las concentraciones de soda cáustica y potasa cáustica a todas las temperaturas hasta el estado fundido. La resistencia es debida a la formación de una película de óxido de níquel negro que protege la aleación durante periodos prolongados de tiempo. [34] La aleación Ni-201 también se utiliza en aplicaciones atmosféricas y ambientes marinos donde desarrolla una película salina pseudo-protectora. [34] No se conoce que la aleación Ni-200 sufra corrosión por picado pero sí corrosión en rendijas, por ejemplo en presencia de agua de mar estancada. Las aleaciones de níquel con otros elementos (por ejemplo, cromo, cobre o molibdeno) amplían en gran medida su uso en aplicaciones resistentes a la corrosión.

La resistencia a la corrosión localizada de las aleaciones de base níquel se clasifica generalmente por el valor de PRE (*Pitting Resistance Equivalent*) que se define por la Ecuación 2, en función de los porcentajes en peso de Cr, Mo y W. [35-37] La resistencia a la corrosión en rendijas de estas aleaciones generalmente aumentan con PRE. Aunque hay algunas críticas sobre el uso de PRE [37], se usa ampliamente como una indicación aproximada de la resistencia a la corrosión localizada de estas aleaciones.

$$PRE = \%Cr + 3,3(\%Mo + 0,5\%W) \quad (2)$$

Las aleaciones de níquel-cromo son, con mucho, la familia más grande de aleaciones de níquel, con la aleación 600 (N06600) como aleación base de esta familia (Figura 5). El cromo imparte resistencia a los ambientes oxidantes y resistencia a altas temperaturas. Aumentar el cromo al 30 %, como en la aleación 690 (N06690), también aumenta la resistencia a la corrosión bajo tensión en agua a alta temperatura (300 °C) y a la corrosión en soluciones de ácido nítrico, vapor y gases oxidantes. La resistencia a la corrosión a alta temperatura de las aleaciones de níquel-cromo mejora aún más mediante el agregado de aluminio, como en las aleaciones 601 (N06601) y 617 (N06617). [30]

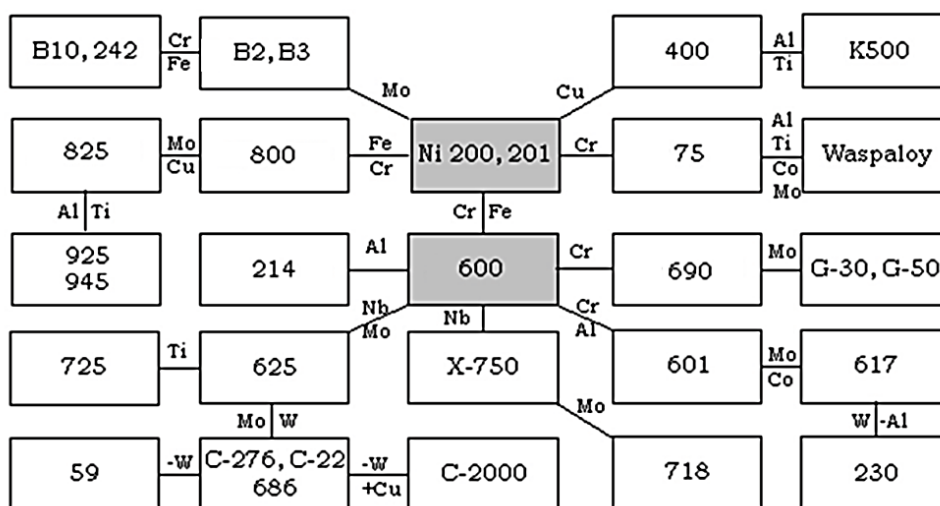


Figura 5: Evolución de las aleaciones de níquel a partir de las Ni-200 y 600 [38]

Las aleaciones de níquel-cobre representan otro grupo de materiales de importancia tecnológica. Las aleaciones de este grupo con contenidos de níquel

más altos son las aleaciones 400 (N04400), R-405 (N04405), y K-500 (N05500), que se utilizan para el manejo de ciertos productos químicos corrosivos, tales como ácido fluorhídrico, y en agua de mar. Las aleaciones que poseen mayores contenidos de cobre son los cupro-níqueles tales como 706 (C70600) y 715 (C71500), que son ampliamente utilizados para aplicaciones de agua de mar debido a su resistencia a la corrosión y la facilidad con que el ensuciamiento marino puede ser eliminado por procesos mecánicos.

Las aleaciones de níquel-molibdeno o aleaciones de tipo B (por ejemplo, las B-2 y B-3 en la Figura 5) fueron diseñadas especialmente para manejar ácidos reductores calientes tales como el ácido clorhídrico en todas sus concentraciones. Las aleaciones de tipo B tienen una excelente resistencia a la corrosión en ácido clorhídrico caliente, principalmente debido al efecto del Mo que retarda la reacción catódica de evolución de hidrógeno y, por lo tanto, la reacción de oxidación también es notablemente lenta. Dado que las aleaciones de tipo B no forman una película pasiva sobre la superficie, no son susceptibles a la clásica corrosión por picado. Sin embargo, pueden ser susceptibles a ataque localizado si son acoplados localmente a un metal pasivo o grafito, por el mecanismo de corrosión galvánica. La Figura 6 muestra la velocidad de corrosión por pérdida de peso de varias aleaciones comerciales de base níquel y aceros inoxidable. A la izquierda se graficó la velocidad de corrosión de estas aleaciones en hidróxido de sodio como una función del contenido de Ni y, a la derecha, en ácido clorhídrico como una función del contenido de Mo. Es observable que a medida que aumenta el contenido de Ni y Mo en cada caso, las velocidades de corrosión disminuyen varios órdenes de magnitud. Debe mencionarse que la pérdida de peso no es la forma más adecuada de examinar el comportamiento a la corrosión en soluciones cáusticas ya que algunas aleaciones pueden sufrir ataque intergranular (por ejemplo la 600) y otras pueden sufrir dealeado (por ejemplo la C-276). [38]

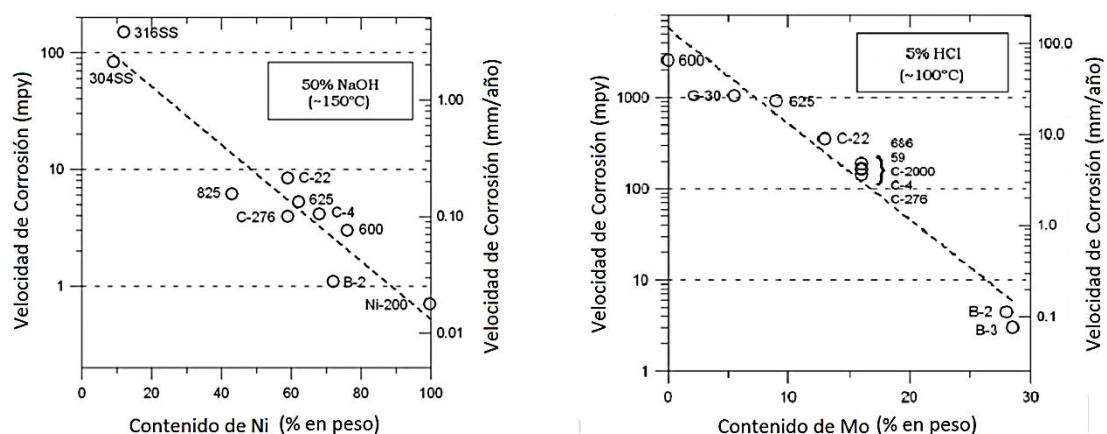


Figura 6: Velocidades de corrosión como una función del contenido de Ni y Mo [38]

Las aleaciones utilizadas para servicio en ácidos reductores, soluciones oxidantes con cloruros y agua de mar en presencia de rendijas y uniones estrechas son las aleaciones Ni-Cr-Mo, tales como 625 (N06625), C-276 (N10276), C-22 (N06022), 59 (N06059), 686 (N06686) y C-2000 (N06200). Las aleaciones Ni-Cr-Mo forman una de las familias más grades y fueron especialmente diseñadas para contener todos los elementos de aleación beneficiosos en su concentración máxima posible. El níquel contribuye a aumentar la resistencia contra la corrosión en soluciones cáusticas y a la fisuración en soluciones de cloruros. Los elementos que fundamentalmente desempeñan un papel primordial en la resistencia a la corrosión localizada y al fortalecimiento de la capa de óxido resistente (capa pasiva) son el cromo (Cr) y el molibdeno (Mo). [39] El cromo está presente para ofrecer protección contra la oxidación en ácidos o sales oxidantes tales como sales de los cationes cúprico y férrico. Este elemento forma principalmente una película pasiva de Cr_2O_3 sobre la superficie, impartiendo así mejores propiedades de pasivación. Es necesaria una concentración mínima de 12 % de Cr para que se forme una capa pasiva en la superficie, pero un porcentaje demasiado alto de Cr da lugar a fragilidad y malas propiedades mecánicas. [40] El molibdeno se añade para dar una velocidad de corrosión baja en medios ácidos reductores calientes, como ácido clorhídrico. Es un elemento conocido por inhibir la corrosión localizada debido a la formación de óxidos en el interior de las picaduras, lo que produce una disminución de la velocidad en el crecimiento de la picadura. [41,42] El Mo además disminuye la velocidad de corrosión pasiva (i_p) de una aleación, lo que resulta en una disminución de la concentración de iones metálicos que puedan conducir a la hidrólisis y a la acidificación. [43,44] Para que estas aleaciones exhiban la máxima resistencia a la corrosión en rendijas en ambientes de agua de mar, deben estar libres de precipitados y capas superficiales con empobrecimiento de cromo. Por lo tanto, es importante eliminar por decapado, pulido electrolítico o procesos mecánicos como abrasión, cualquier capa de superficie en la que se haya agotado el cromo durante los pasos de fabricación a alta temperatura (superior a 980 °C). Hay otros elementos de aleación, como Ti, Nb, Cu, etc., que también mejoran las propiedades de resistencia a la corrosión de este tipo de aleaciones.

1.3. CORROSIÓN LOCALIZADA

Los metales o aleaciones que forman una película pasiva son ampliamente utilizados en ambientes agresivos porque la pasividad reduce la velocidad de disolución en varios órdenes de magnitud. Las películas pasivas están compuestas por óxidos e hidróxidos con espesores de unos pocos nanómetros. [40] La Figura 7 ilustra una curva de polarización anódica que muestra una transición activo-pasiva en un metal. La transición tiene lugar después de alcanzar un pico de corrientes anódicas. Por encima del potencial del pico anódico, el metal alcanza la pasividad, y el grado de pasividad queda definido por la densidad de corriente de pasividad. La pasividad se adquiere cuando la superficie metálica se cubre de una película de óxido que esencialmente está compuesta de óxidos metálicos, M_xO_y . [40] Las películas pasivas que se generan naturalmente en un medio presentan buena resistencia a la corrosión, pero su disolución localizada puede conducir a procesos de corrosión acelerados. El ataque por corrosión localizada se ubica en zonas específicas y se propaga con gran rapidez, presentando altas velocidades de penetración, por lo que se considera más peligrosa que la corrosión de generalizada. 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. Este tipo de ataque sólo ocurre en presencia de ciertos aniones agresivos. En general, son aniones de ácidos fuertes. El anión que aparece con más frecuencia es el cloruro. La presencia de agentes oxidantes dispara o acelera la corrosión localizada. Las reacciones anódicas y catódicas se separan espacialmente durante este proceso. La reacción anódica se desarrolla principalmente en la picadura o rendija, como se verá más adelante, y la reacción catódica se desarrolla sobre la superficie pasiva. El medio corrosivo localizado se enriquece en cationes metálicos, cuya hidrólisis conduce a la acidificación del medio. La carga positiva asociada a los cationes disueltos induce la migración de aniones, tales como el cloruro, al medio localizado. [45,46] La corrosión localizada ocurre a una velocidad rápida, es difícil de detectar durante el servicio y puede causar un fallo catastrófico de forma repentina. [40]

En las curvas de polarización electroquímica, la degradación de la película pasiva da lugar a un aumento de la densidad de corriente, y el potencial por encima del cual se produce este aumento se define como potencial de ruptura de la pasividad (E_B). En el caso de que ocurra picado, E_B queda definido como el potencial de picado (E_P) (Figura 8) o de corrosión en rendijas según corresponda. [40] La curva de polarización (Figura 8) muestra un potencial de

protección o repasivación (E_R) que se define como el potencial en el que la corriente de polarización, en un barrido en el sentido catódico de potenciales, cruza la curva de polarización barrida en el sentido anódico. El potencial de protección suele considerarse un parámetro conservador ya que a potenciales menores que E_R la corrosión localizada (por picado o en rendijas) no se produciría. [40] En algunos casos, el aumento de la densidad de corriente se debe a la disolución transpasiva. Si la ruptura de la pasividad se produce a potenciales por debajo de la región de transpasividad, este evento puede atribuirse a la corrosión localizada.

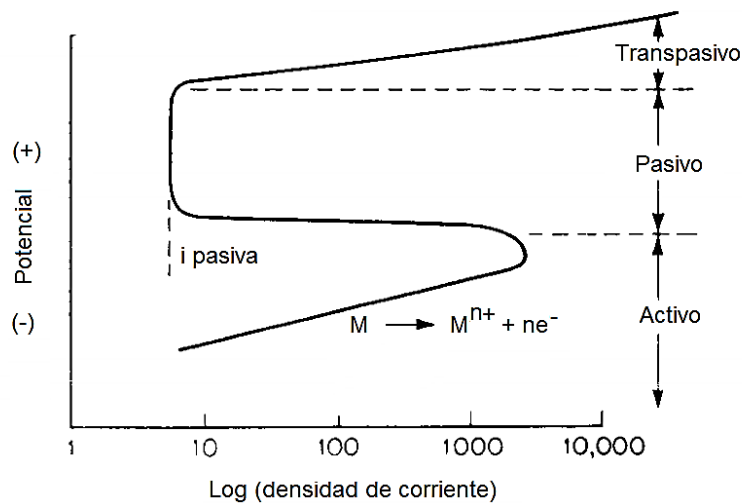


Figura 7: Curva de polarización anódica esquemática que presenta un comportamiento de transición activo-pasivo

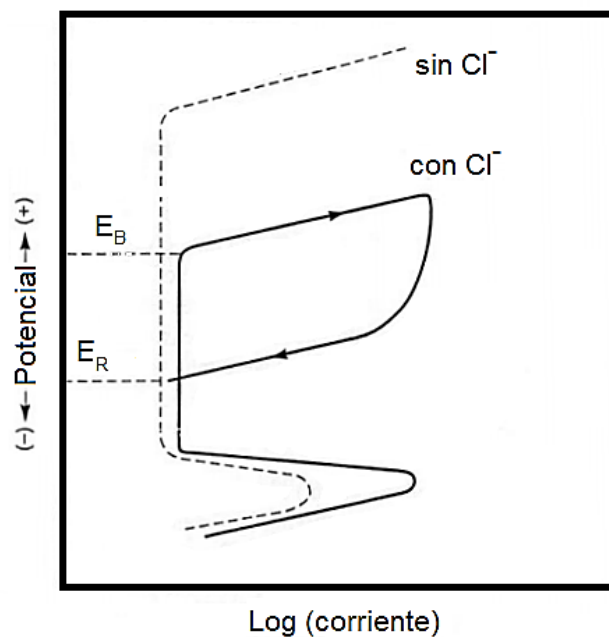
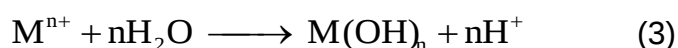


Figura 8: Curva de polarización esquemática que muestra E_B , E_R

Para las aleaciones de acero inoxidable o las aleaciones de base Ni con alto contenido de Cr, la película pasiva protectora de óxido de cromo se vuelve inestable a altos potenciales debido a la oxidación de los iones Cr^{+3} a Cr^{6+} , lo cual puede estar acompañado, en paralelo, de la formación de O_2 . [47] La región transpasiva de los aceros resistentes a la corrosión se ha dividido en tres regiones [47]: (1) un aumento de la densidad de corriente debido a la oxidación de Cr^{+3} a Cr^{6+} ; (2) una saturación o disminución de la densidad corriente debido a una pasivación secundaria, atribuida a la adsorción de O_2 en la superficie antes de su evolución como gas; esta pasividad secundaria es sólo parcial ya que la disolución del metal continúa a un ritmo considerable; (3) la evolución eventual de O_2 que da como resultado un aumento continuo de la densidad de corriente. Generalmente, la disolución transpasiva no se observa en condiciones de corrosión natural, ya que sólo las condiciones extremadamente oxidantes pueden conducir al potencial de corrosión a esta región.

1.3.1. CORROSIÓN POR PICADO

Hay cuatro etapas en el ciclo de picado: la iniciación de la picadura, el picado metaestable, el crecimiento de la picadura estable y la repasivación. [40,48,49] Es necesaria la presencia de especies agresivas como el cloruro para la iniciación del picado. [40] Una vez que la iniciación ocurre, el O_2 se agota en el interior de la picadura mientras permanece disponible en regiones fuera de la misma. Esto da como resultado la separación de las reacciones, anódicas (dentro de la picadura) y catódicas (fuera de la picadura) sobre la superficie metálica. [40] La hidrólisis de cationes metálicos (Ecuación 3) disueltos da lugar a un pH bajo dentro de la picadura [40]:



Para mantener la electroneutralidad de la carga, los aniones (por ejemplo el Cl^-) migran hacia el interior de la picadura produciendo una solución rica en cloruro y además ácida (muy agresiva) que evita la repasivación. Esta solución ácida acelera la reacción anódica y el proceso se auto-propaga (proceso autocatalítico). [40,49] En la Figura 9 se observa una representación esquemática de este proceso para Fe en soluciones de cloruro. [40]

Han sido propuestos numerosos mecanismos para explicar el picado en metales pasivos. [46] Galvele [50-52] desarrolló un modelo de picadura unidimensional basado en el mecanismo de acidificación localizada, que ha sido capaz de explicar una gran variedad de hechos experimentales. [53] El mecanismo considera una picadura unidimensional de paredes pasivas en cuyo fondo se produce la disolución activa del metal. La hidrólisis del catión metálico produce la acidificación localizada del medio. El modelo que fue propuesto originalmente considera a la solución electrolítica como electrolito soporte por lo que el único mecanismo actuante para el movimiento de iones es la difusión. [50] Al resolver las ecuaciones de transporte iónico y considerando que los equilibrios se alcanzan de forma instantánea, se obtuvieron las diferentes concentraciones de las especies en el interior de la picadura. Las concentraciones han sido calculadas en función del factor $x \cdot i$, en donde x es la profundidad de la picadura o el camino de difusión e i es la densidad de corriente en la misma. Los resultados indican que hay un valor crítico de $x \cdot i$ a partir del cual se produce la depasivación en el fondo de la picadura. [50] De acuerdo al modelo propuesto por Galvele, E_p es la suma de una variedad de aportes, que son el potencial de corrosión en la solución de la picadura (E_{CORR}^*), un sobrepotencial necesario para alcanzar las condiciones críticas (η) y un potencial de caída óhmica en el interior de la picadura ($\Delta\phi$). Todo esto está representado en la siguiente ecuación:

$$E_p = E_{CORR}^* + \eta + \Delta\phi \quad (4)$$

En el caso del acero inoxidable, por ejemplo, ocurre la formación de un film insoluble encima de la picadura cuando los cationes metálicos disueltos se encuentran con el ambiente neutro fuera de la picadura. Esto promueve la reacción autocatalítica manteniendo el ambiente agresivo y las condiciones críticas de concentración de cloruro. Cuando el Cr se encuentra en el estado de oxidación Cr^{3+} le confiere pasividad al acero inoxidable, pero una vez disuelto se hidroliza fuertemente dando lugar a un pH bajo que promueve el crecimiento y la propagación de las picaduras. [54,55]

El modelo de Galvele da cuenta de un mecanismo por el cual se obtienen las condiciones para que inicie la corrosión localizada y se desarrolle, pero no da cuenta de la forma en que comenzará. Varios investigadores han llegado a la conclusión de que un precursor de las picaduras [49,56,57] y la corrosión en rendijas [58,59] es una picadura metaestable. [56-66] La observación de la picadura metaestable sugiere que las picaduras estables provienen de un período de metaestabilidad. En las curvas de polarización, las picaduras metaestables pueden detectarse como transitorios de corriente, que se producen

por debajo del potencial de picado. La Figura 10 [56] muestra un ejemplo registrado en el acero inoxidable 302. La ruptura de la película pasiva presenta un aumento de la corriente y luego una disminución de la misma a medida que la repasivación ocurre. La vida de una picadura metaestable es usualmente de pocos segundos. Cuando se forman por primera vez, el tamaño de las picaduras metaestables es demasiado pequeño para generar una barrera de difusión suficiente para crear el ambiente agresivo requerido para el picado estable. [60] Se cree que las picaduras metaestables tienen cubiertas porosas de productos metálicos o de productos de corrosión que dificultan el transporte de iones pero que conservan el ambiente agresivo dentro de la picadura. [56,60] Cuando la cubierta se rompe y el tamaño de la picadura todavía no es lo suficientemente grande para actuar como una barrera para la difusión, el electrolito en la picadura se diluye rápidamente causando la repasivación. [56,60]

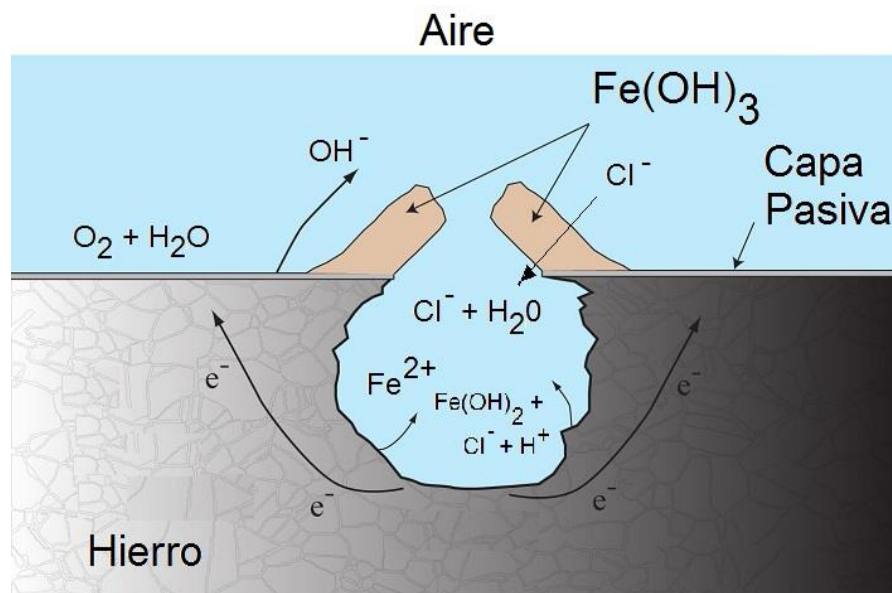


Figura 9: Esquema que muestra la picadura de hierro en una solución salina acuosa.

De acuerdo con Frankel *et al.*, se forma una picadura estable si la cubierta porosa permanece durante un tiempo suficiente para permitir que una película de sal precipite sobre la superficie del metal o la aleación, [56] mientras que Pistorius y Burstein sugieren que la picadura se estabiliza cuando ha alcanzado la suficientemente profundidad para actuar como una barrera a la difusión. [60] En el contexto de estos argumentos, el picado metaestable se ve como una condición necesaria pero no suficiente para que el picado se estabilice, ya que la rotura de la capa pasiva y la precipitación de una película de sal también son necesarios para la estabilización del picado. [61]

Varios estudios se han llevado a cabo con el fin de establecer los criterios que determinan la transición del picado metaestable a picado estable. [57,62]

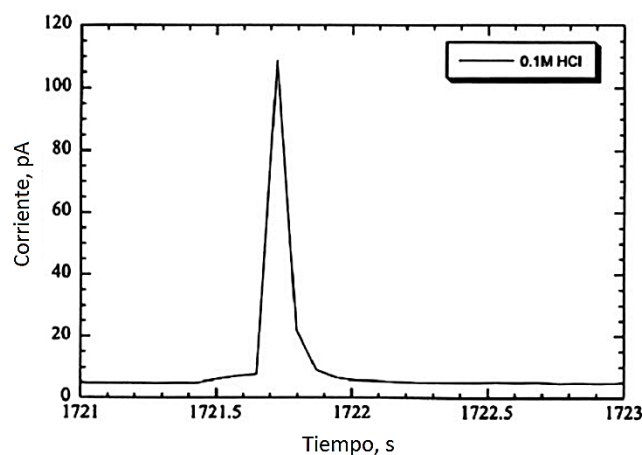


Figura 10: Transitorios de una picadura metaestable registrado a un potencial constante en el acero inoxidable 316 en solución ácida de cloruro. [63]

1.3.2. CORROSIÓN EN RENDIJAS

La corrosión en rendijas es un tipo de ataque localizado que ocurre en el interior de regiones ocluidas (rendijas) en componentes metálicos. El ataque ocurre por un cambio en la solución en el interior de la rendija con respecto a la solución en el exterior de la rendija. Habitualmente, el término “corrosión en rendijas” se limita al ataque en metales y que normalmente se encuentran pasivos (por ejemplo, aceros inoxidable y aleaciones de base níquel); sin embargo, en el sentido amplio la corrosión en rendijas de metales y aleaciones no pasivas (por ejemplo, acero al carbono) mediante aireación diferencial también puede considerarse como una forma de corrosión en rendijas. Las rendijas pueden producirse en muchas estructuras de ingeniería. Como consecuencia, la corrosión en rendijas es una forma común de corrosión en la mayoría de las industrias, si no en todas.

Las rendijas pueden ser diseñadas y fabricadas por el hombre, por ejemplo, en arandelas, bridas de tubería o superposición de superficies metálicas en el fuselaje de aviones, o pueden ocurrir de forma natural como resultado de bioincrustaciones, depósitos y desechos. [45,64] La corrosión en rendijas generalmente posee tres fases: iniciación, propagación y repasivación.

La fase de iniciación puede subdividirse en tres etapas: desoxigenación, alteración de la química en la solución de la rendija y depasivación. El mecanismo para la corrosión en rendijas es similar al de la corrosión por picado. Este proceso podría implicar la formación de picaduras metaestables dentro de la zona apta para la corrosión en rendijas, [65] y puede implicar la coalescencia de una cantidad de picaduras metaestables formando una profundidad crítica. [56,58,66] La corrosión en rendijas es afectada por muchas variables, tanto en términos del tiempo de iniciación como de la velocidad y el grado de propagación. Los factores más importantes son la geometría de la rendija y las propiedades de la solución.

La reacción catódica tiene lugar fuera de la región atacada, ya que el oxígeno se agota en el interior de la rendija lo que conduce a la deslocalización de las reacciones catódicas y anódicas. [54] La hidrólisis del catión metálico conduce a la acidificación y la acumulación iones de Cl^- en el interior de la rendija. [40] El entorno en el interior de una rendija se vuelve muy agresivo y produce la rotura localizada de la película pasiva. Esto conduce a una rápida disolución del metal en el interior de la rendija. El principal requisito para la existencia de la corrosión en rendijas es la existencia de un volumen de electrolito ocluido, a menudo creado por el diseño de una estructura ingenieril. [40] El ataque por corrosión en rendijas aparece normalmente a potenciales inferiores a los potenciales de picado. [40] Una rendija ideal puede describirse como una geometría con una separación uniforme, típicamente entre $0,1\text{-}100\text{ }\mu\text{m}$, a lo largo de toda su longitud o profundidad, y se forma entre el sustrato metálico y otra superficie que puede ser metálica o no, como se muestra en la Figura 11.

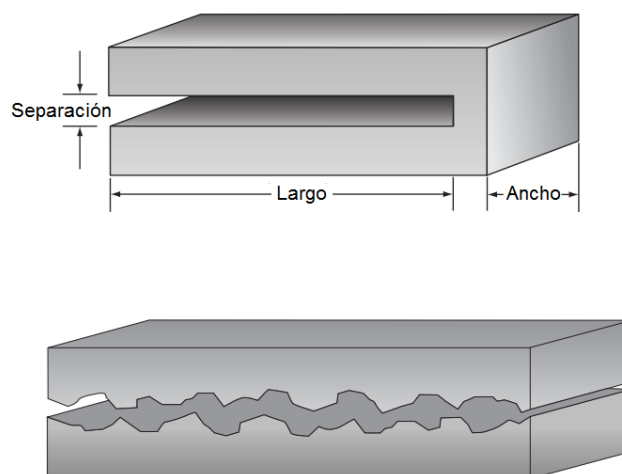


Figura 11: Esquema de una rendija ideal (arriba) y una rendija real (abajo).

Una diferencia clave entre la corrosión en rendijas y el picado es la etapa de iniciación. La geometría asociada con una rendija proporciona una barrera para el transporte, haciendo más fácil la formación y el mantenimiento de una química agresiva. Tanto la corrosión por picado como la corrosión en rendijas exhiben potenciales y temperaturas críticas para que ocurran. Típicamente, el potencial al que ocurre la corrosión en rendijas es menor que el potencial de picado ya que la química de la solución puede cambiar más rápidamente en una rendija, que en una picadura sobre la superficie metálica. Como consecuencia, la corrosión en rendijas comienza más fácilmente que las picaduras. La temperatura crítica de la corrosión en rendijas (*Critical Crevice Temperature, CCT*) es generalmente menor que la temperatura crítica de picado (*Critical Pitting Temperature, CPT*) por razones similares. [45] Por lo tanto, un material puede fallar por corrosión en rendijas en un ambiente menos agresivo que el necesario para que el mismo falle por picado. La susceptibilidad a la corrosión en rendijas depende fuertemente de la composición del electrolito, de la temperatura y del potencial aplicado y en general el ambiente se vuelve más agresivo con el aumento de cualquiera de estos parámetros. [67]

La corrosión en rendijas y la corrosión por picado son similares en muchos aspectos. La clasificación de las aleaciones metálicas para la corrosión en rendijas y la corrosión por picado son casi idénticas y, por lo tanto, se deduce que el efecto de los elementos de aleación y los efectos del medio sobre la corrosión en rendijas y el picado también son similares. [45] Sin embargo, una de las diferencias entre los dos mecanismos es el sitio de iniciación para la corrosión. En la corrosión por picado los sitios de iniciación son, típicamente, heterogeneidades en la superficie del metal o la aleación (por ejemplo, inclusiones de MnS en acero inoxidable o segundas fases en aleaciones de aluminio) que son más susceptibles que la matriz de metal. Por el contrario, la iniciación de la corrosión en rendijas generalmente se presenta en regiones ocluidas como se discutió anteriormente, aunque también se han observado picaduras en heterogeneidades superficiales, tales como inclusiones, en el interior de las rendijas. Mientras que el picado generalmente ocurre en soluciones que contienen haluros, la corrosión en rendijas también puede ocurrir en soluciones que no contengan haluros, un ejemplo es níquel en ácido sulfúrico. [45]

Una rendija ideal es difícil de obtener incluso en experimentos de laboratorio bien controlados. A medida que la abertura de separación se estrecha, la corrosión en rendijas es más probable debido a la restricción en el transporte. La corrosión en rendijas fue descrita originalmente por Mears y Evans [68] y Uhlig, [69] como resultado del desarrollo de una celda de aireación diferencial. Mears y Evans encontraron que la corrosión se aceleraba cuando la superficie metálica pasiva de un metal estaba en contacto íntimo con la de un

material inerte. Propusieron que el oxígeno generado por una reacción catódica se reabastece más lentamente en la región ocluida entre el metal y el objeto inerte, y que la superficie del metal en el interior se desoxigena y adquiere un carácter anódico en comparación con las superficies en el exterior de la oclusión. Siguiendo estas primeras observaciones y teorías, las investigaciones se han centrado en el desarrollo de una explicación más detallada de la corrosión en rendijas. En la bibliografía se han propuesto varios modelos para la iniciación de la corrosión en rendijas y algunos de ellos se discuten brevemente a continuación.

1.3.2.1. MODELO DE DISOLUCIÓN PASIVA

Los modelos de corrosión en rendijas a fines de la década de 1960 y principios de la década de 1970 se centraron en la etapa del crecimiento de la corrosión en rendijas. [54,55] El trabajo de Crolet y Defranoux [70] en 1973 representa el primer intento de modelar la etapa de iniciación de la corrosión en rendijas. Crolet y Defranoux modelaron el tiempo que lleva desarrollar un entorno químico crítico (pH bajo y concentración alta de halogenuros) dentro de una rendija como una función de la geometría de la rendija, la composición de la aleación y la química de la solución en el exterior. En 1978, Oldfield y Sutton desarrollaron el modelo de Crolet y Defranoux hasta el punto de que se podía utilizar para predecir la susceptibilidad a la corrosión en rendijas. [54,55] Estos autores asumieron que el primer paso para la iniciación de la corrosión en rendijas era el consumo de O_2 en el interior de la rendija a una velocidad igual a la de la densidad de corriente pasiva. El segundo paso del modelo fue la hidrólisis de los iones metálicos disueltos, producidos por la disolución de la película pasiva en la rendija lo que conduce a una disminución del pH. Para mantener la electroneutralidad, los iones Cl^- migran hacia la rendija. Cuando la solución electrolítica en el interior de la rendija alcanza una concentración crítica o un pH crítico, la película pasiva se vuelve inestable y se rompe lo que produce la disolución de metal o la aleación.

Aunque la aireación diferencial es suficiente para inducir la corrosión localizada en ciertos metales y aleaciones, solo proporciona la fuerza motriz inicial para la corrosión en rendijas. En las soluciones que contienen cloruro los cationes hierro y cromo, por ejemplo, se oxidan y se acumulan en la rendija. El transporte de iones metálicos fuera de la rendija es limitado y, para preservar la electroneutralidad, los aniones (por ejemplo, iones cloruro) se trasladan a la rendija a través de electromigración, lo que conduce a una mayor concentración de

cloruro en contacto con el metal. El pH en el interior de la rendija disminuye como resultado de la hidrólisis de iones metálicos.

Según Oldfield y Sutton, los dos parámetros más importantes que influyen en la resistencia de las aleaciones a la corrosión en rendijas son el valor de la concentración crítica en la rendija y la densidad de la corriente pasiva. Dado que la ruptura de la pasividad y la iniciación de la corrosión en rendijas ocurren cuando la solución en la rendija se vuelve más agresiva que la solución crítica en la rendija, la determinación de la solución crítica en la rendija es el requisito clave de este modelo. El valor de la solución crítica de la corrosión en rendijas fue escogido arbitrariamente para un pico de corriente activa de 10 mA/cm^2 . La limitación de este modelo es que sólo considera el transporte de iones por migración dentro y fuera de la rendija, aunque los gradientes por diferencias de concentración y la convección en el interior de la rendija también pueden contribuir.

El modelo de disolución pasiva predice que el daño de la corrosión en rendijas debería ocurrir de forma más severa en las regiones más profundas de la rendija, ya que estas serían las primeras áreas en desoxigenarse debido a las limitaciones del transporte de oxígeno. Sin embargo, en algunos sistemas, la corrosión en rendijas se observa en las zonas intermedias desde la boca de la rendija. Otra limitación del modelo es que no se considera el efecto de la caída óhmica (IR) durante la etapa de iniciación.

1.3.2.2. MODELO DE LA CAÍDA ÓHMICA

Pickering y Frankenthal [71] propusieron un modelo de caída óhmica en el que la disolución del metal en el interior de la rendija produce una corriente anódica I y que junto a la resistencia de la solución R en el interior de la rendija son suficientes para desplazar al potencial local del electrodo desde el estado pasivo hacia la región activa lo que conduce al inicio de la corrosión. Si la caída óhmica es lo suficientemente grande, el potencial en la rendija puede caer por debajo del valor necesario para mantener una película pasiva estable, lo que inicia la corrosión en la rendija a través de la depasivación. La caída óhmica aumenta con la relación de aspecto (es decir, la relación entre la largo de la rendija y la separación). También se ve afectada por otros factores como la química y la conductividad de la disolución, la presencia objetos físicos como las burbujas de hidrógeno, los productos de corrosión y las películas de sal que pueden bloquear aún más la rendija. [72]

En los metales y aleaciones que exhiben una transición activo-pasiva, la superficie expuesta en el exterior se mantiene en la región pasiva en soluciones aireadas, como lo indica la curva de polarización A en la Figura 12. Sin embargo, una caída de óhmica puede causar que el potencial local de las superficies metálicas en el interior de la rendija sea menor que el potencial de pasivación en la solución ácida de la rendija, lo que resulta en una disolución acelerada del metal. La distancia dentro de la rendija donde el potencial interfacial alcanza el potencial de pasivación, se denomina x_{CRIT} , y la caída óhmica crítica para alcanzar este potencial se denomina IR^* o $\Delta\phi^*$. [72,73] La teoría de la caída óhmica predice el ataque intermedio que se observa típicamente en muchas situaciones en las que el metal o la aleación experimentan una transición pasivo-activa, pero no modela el proceso de concentración de la solución que ocurre en la rendija.

Esta teoría ha explicado con éxito muchas características de la corrosión en rendijas de aleaciones de níquel en soluciones ácidas sin cloruro, y Fe en soluciones sin cloruro con diferentes valores de pH. [72,74] Sin embargo, estos sistemas particulares presentan una transición activo-pasiva, mientras que los sistemas que no presentan una transición activo-pasiva no experimentarían cambios debidos a una caída de potencial IR. El modelo de caída óhmica también ha sido criticado ya que requiere que los cambios significativos en la química de la rendija no se produzcan hasta después de la iniciación de la corrosión en rendijas. [59] El modelo de caída óhmica considera que la solución en la rendija es similar a la solución externa y con valores de pH cercano al pH de equilibrio para la hidrólisis de los cationes acumulados en la solución de la rendija. No se tienen en cuenta los procesos de transporte masivo de iones (migración, difusión y convección).

Stewart y Kelly [64,75,76] investigaron el comportamiento de los aceros inoxidables de la serie 300 tomando en consideración la interacción tanto del modelo de disolución pasiva como de caída óhmica para la iniciación y la propagación de la corrosión en rendijas. Estos autores consideraron condiciones mediante las cuales una aleación es pasiva en un determinado entorno como se muestra en la Figura 12, la curva de polarización A, pero donde la concentración de la solución y la acidificación deben ocurrir para permitir una transición activo-pasiva dentro de la rendija, como se muestra en la misma figura en la curva de polarización B.

De esta forma, si se combinan las teorías de modelo de disolución pasiva o CCS (*Critical Crevice Solution*) y el modelo de caída óhmica (*IR drop*), puede explicarse el comportamiento de los metales y las aleaciones que no muestran una transición activo-pasiva en las soluciones, pero que presentan este comportamiento en soluciones a pH más bajos. Por ejemplo, aplicando las teorías de disolución pasiva y de caída óhmica, se puede explicar el comportamiento de la corrosión en rendijas de la aleación Inconel 625. [13,14]

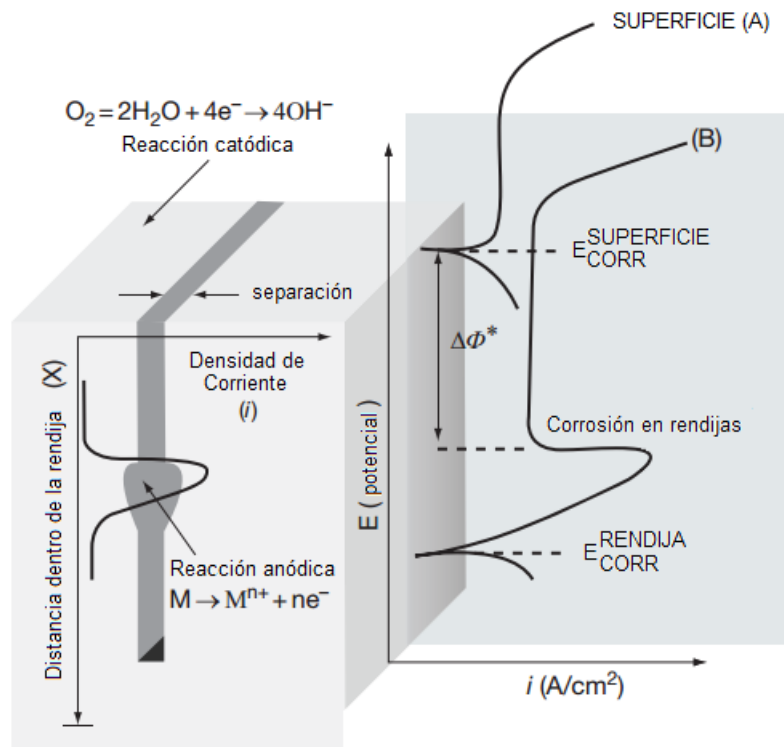


Figura 12: Modelo esquemático de la teoría de la Caída óhmica. Se muestran dos comportamientos posibles, Comportamiento pasivo en la superficie externa (A) y comportamiento activo-pasivo en la solución ácida de la ranija (B)

1.3.2.3. MODELO DE PICADO METAESTABLE

La corrosión en ranijas ocurre a potenciales por debajo del potencial de picado en la mayoría de las soluciones electrolíticas. De manera similar, las picaduras metaestables se producen sobre las aleaciones a potenciales menores que el potencial de picado. [45,77] Stockert y Boehni [65] propusieron un modelo que supone que la corrosión en ranijas se inicia como resultado de picaduras metaestables en el interior de la región ocluida. Las picaduras metaestables se inician y crecen durante un periodo de tiempo a potenciales por debajo del potencial de picado, ya que se estabilizan por la presencia de una cubierta porosa que proporciona una caída óhmica significativa para mantener el fondo de la picadura incipiente en estado activo. [56]

Típicamente, la repasivación de picaduras metaestables ocurre como resultado de la incapacidad de la picadura incipiente para mantener la concentración crítica necesaria de la solución para el crecimiento de la picadura de forma autocatalítica. Cuando alguna pequeña rotura en la cubierta pasiva de la película ocurre, rápidamente permite que la solución ácida de la picadura se diluya en el medio. [56] Kehler y Scully [58] observaron que la corrosión en rendijas comienza por medio de la coalescencia de una cantidad de picaduras metaestables que ocurren a una profundidad crítica en una rendija. La geometría de la región ocluida evita el transporte masivo de productos de hidrólisis de iones metálicos generados a partir de las picaduras metaestables fuera de la rendija, lo que conduce a una alteración de la química de la solución de una manera similar al modelo de disolución pasiva propuesto por Crolet y Defranoux [70] y Oldfield y Sutton. [54,55] Laycock *et al.* [59] observaron que se forman picaduras metaestables de forma aleatoria en áreas de la rendija en donde el transporte masivo de iones era limitado. Conforme el tiempo de exposición aumenta, aumenta la densidad de los eventos metaestables, seguido por la coalescencia de las picaduras a medida que la densidad de picaduras aumenta. Esta coalescencia de las picaduras metaestables se observa en las superficies de los electrodos antes de la propagación de la corrosión en rendijas. Por lo tanto, las picaduras metaestables formadas en una rendija pueden estabilizarse más fácilmente y con una mayor probabilidad de mantener las condiciones químicas, evitando así la repasivación. La estabilización de las picaduras metaestables conduce a un ataque localizado por corrosión en rendijas.

1.3.3. FACTORES QUE INFLUYEN EN LA CORROSIÓN EN RENDIJAS

Diversos factores, tanto internos como externos, afectan la resistencia a la corrosión en rendijas de una aleación. Este apartado se focaliza en el efecto de los elementos de aleación, el potencial aplicado, el pH, la temperatura y la naturaleza de los formadores de rendijas.

1.3.3.1. EFECTO DE LOS ELEMENTOS ALEANTES

Los elementos aleantes que mejoran la resistencia al picado de aceros inoxidables y aleaciones de níquel básicamente son los mismos que mejoran la resistencia a la corrosión en rendijas. Uno de los grupos de aleaciones más

ampliamente investigados ha sido el de los aceros inoxidable. El agregado de cromo, molibdeno, nitrógeno y níquel ha tenido una influencia muy significativa en la resistencia a la corrosión en rendijas de muchas aleaciones. Se ha observado que la velocidad de corrosión en rendijas de los aceros inoxidable austeníticos en agua de mar disminuye al aumentar el agregado de cromo. La adición de cromo mejora la capacidad pasivante de la película de óxido, haciéndola más resistente a la disolución. El efecto beneficioso del Cr en la capa pasiva ha sido observado por el aumento del potencial de corrosión hacia potenciales más nobles. [78,79]

En el caso del Ni, se ha observado que la presencia de iones de este elemento en la capa pasiva de los aceros inoxidable dificulta su degradación, y aumenta el potencial de ruptura de la pasividad por corrosión en rendijas hacia potenciales nobles. Pickering [80] observó que el aumento del contenido de níquel aumenta la resistencia a la corrosión al desplazar el potencial de corrosión del metal en la dirección más noble.

Muchos autores han observado que el Mo disminuye las velocidades de disolución activa en los aceros inoxidable. [43,81] Suzuki *et al.* [82] han informado de la presencia de Mo^{3+} en las picaduras del acero inoxidable 316L. El pH registrado por estos autores en el interior de las picaduras era menor en las aleaciones que tenían Mo que las que no lo tenían. Lizlov y Bond [81] han observado que pequeñas cantidades de Mo disminuyen la densidad de corriente en el pico de transición activo-pasivo. Estos autores informaron que el efecto del Mo se incrementa con el contenido de Cr de la aleación. Newman [83,84] informó que en los aceros inoxidable se reduce la velocidad de disolución activa entre 5 y 10 veces con el agregado de 1,6 % de Mo. Con esta adición de Mo, se incrementa E_{CORR} en la picadura, en una magnitud similar al aumento observado en E_P .

Galvele *et al.* [43] han investigado el efecto del Mo y afirman que este elemento actúa reduciendo la velocidad de propagación en la corrosión localizada. Galvele *et al.* asocian el efecto del Mo con la reducción de la velocidad de disolución química de la película salina (CrCl_3) que se forma sobre las picaduras. Luo e Ives [85] han correlacionado la conductividad y el espesor de esta película salina formada sobre las picaduras de una aleación Ni-5%Mo, con la velocidad de disolución del metal. En los aceros inoxidable también se ha observado un efecto inhibidor del Mo en el cual los iones adsorbidos de MoO_4^{2-} en las superficies activas reparan de forma espontánea las zonas en donde se ha deteriorado el film pasivo por la corrosión localizada. [86] La adición de níquel ha demostrado ser beneficiosa para la resistencia a la corrosión en rendijas de aceros inoxidable austeníticos al 2,5 % Mo, mientras que ha mostrado tener muy poco efecto para aceros inoxidable al 6,5 % Mo. Sugimoto y Sawada [87] han indicado que la mayor resistencia al picado de los aceros inoxidable conteniendo Mo se debe a la adsorción de iones MoO_4^{2-} , que se

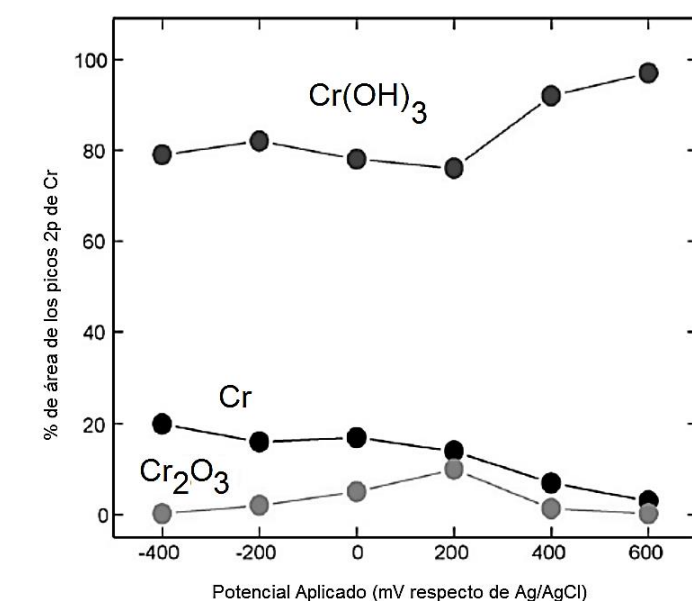
hallan concentrados en las picaduras, durante la etapa inicial del picado. Lillard *et al.* [88] informan que la adición de iones MoO_4^{2-} a la solución tiene un efecto similar al del Mo presente en la aleación. Sin embargo, esto no es capaz de explicar totalmente el efecto inhibitor del Mo presente como aleante. Se ha demostrado que las adiciones de molibdeno y nitrógeno tienen un efecto sinérgico. En los inoxidable austeníticos que contienen molibdeno, la adición de nitrógeno produce una disminución significativa en la velocidad de corrosión en rendijas. Se han observado resultados similares para los aceros inoxidable ferríticos y para los aceros inoxidable austeníticos. [89] Además, la formación de nitruros de molibdeno ayuda a retener a los iones molibdeno en la película pasiva actuando como inhibidor de la disolución del molibdeno en la región transpasiva. [90,91]

De manera similar que en los aceros inoxidable, en las aleaciones de base níquel, el Cr tiene la principal influencia en el mantenimiento de la pasividad [92], en tanto que el Mo y el W ayudan a controlar la propagación de la corrosión localizada y al proceso de repasivación. [35,39,93,94] La optimización de las concentraciones de Cr, Mo y W es una característica importante en el desarrollo de las aleaciones Ni-Cr-Mo como aleaciones resistentes a la corrosión general, la corrosión localizada y la corrosión bajo tensión. [95] Además, a pesar de su excelente resistencia a la corrosión localizada tanto en entornos oxidantes como reductores, sigue existiendo la preocupación de que estas aleaciones puedan fallar por corrosión en rendijas en soluciones concentradas de cloruros y oxidantes, a altas temperaturas. [35,93,94,96-100]

Las propiedades de la película pasiva de una serie de aleaciones Ni-Cr-Mo a diferentes potenciales y temperaturas en soluciones ácidas fueron estudiadas por Lloyd *et al.* [101] utilizando varias técnicas de caracterización superficial y electroquímica. Tanto los experimentos realizados de forma potencioestática como potenciodinámica han demostrado que la aleación C-22 (Ni-22Cr-13Mo-3W) tiene una densidad de corriente pasiva menor que la aleación C-276 (Ni-16Cr-16Mo-4W). Este comportamiento se ha atribuido al mayor contenido de Cr en la aleación C-22 que da como resultado el crecimiento de una capa de óxido de Cr / Ni más protectora. Se han estudiado los efectos del Cr, Mo y W sobre las propiedades de la película pasiva y, en cierta medida, sobre la corrosión localizada para las aleaciones C-4 (Ni-16Cr-16Mo), C-276, 625 (Ni-21Cr-9Mo) C-22 y C-2000 (Ni-23Cr-16Mo-1,6Cu). [92] Las aleaciones con alto contenido de Cr (mayor al 20 % en peso) demostraron mejores propiedades en la película pasiva que las aleaciones que contienen cantidades menores de Cr. En tanto que la mejora en la pasividad de estas aleaciones se atribuyó generalmente al contenido de Cr de la aleación, se ha encontrado que el Mo y W segregan a las regiones externas de la película y a altos potenciales (cuando el Cr pasa de Cr^{+3} a Cr^{+6}). Como consecuencia, el Mo y W desempeñan

un papel dominante en el control / inhibición de la corrosión localizada en ambientes agresivos. [92]

Jakupi *et al.* [94,102-105] utilizaron técnicas electroquímicas y analíticas de superficie para determinar la relación entre las propiedades de impedancia de la película pasiva y su composición en entornos agresivos. Las propiedades de la película en la aleación C-22 fueron estudiadas a diferentes potenciales en soluciones concentradas de cloruro (5 M) usando EIS (Espectroscopia de Impedancia Electroquímica) y XPS. Se observó una relación directa entre la resistencia de la película pasiva y el contenido de óxido de Cr^{+3} , como se observa en la Figura 13. [102] Un estudio más extenso de XPS [106] confirmó posteriormente esta relación y también mostró que para potenciales más anódicos, cuando el contenido de Cr^{+3} disminuyó debido a su oxidación a Cr^{+4} (más soluble), el Mo^{+6} y W^{+6} en la película aumentaron sustancialmente. Los análisis de ToF-SIMS (*Time-Of-Flight Secondary Ion Mass Spectrometry*) en esta aleación y en la aleación C-2000 mostraron estos estados de oxidación del Mo y el W acumulados en la interface de óxido / solución, lo cual es consistente con las observaciones anteriores en soluciones ácidas [92,101] aunque el grado de segregación en la superficie exterior no fue tan severo.



9

Figura 13: Composición porcentual relativa de la especie Cr sobre la superficie de la aleación C-22 en función del potencial aplicado. Experimentos realizados en NaCl 5 M. [102]

Para comprender el efecto del Cr y el Mo sobre la inhibición o la resistencia que otorgan a la corrosión localizada, Lillard *et al.* realizaron estudios de corrosión localizada de las aleaciones 625 (Ni-21Cr-9Mo), C-276

(Ni-16Cr-16Mo-4W) y G-3 (Ni-21Cr-6Mo) en soluciones críticas simuladas de rendijas. [88] Las curvas potenciodinámicas mostraron que un aumento en el contenido de Mo da lugar a una menor densidad de corriente pasiva y una menor velocidad de disolución asociada con la región activa. Ellos han propuesto un ranking de resistencia a la corrosión localizada (C-276 > 625 > G-3), basado en un aumento en el contenido de Mo de estas aleaciones. El estudio sugirió además que el Mo como elemento aleante controla la velocidad a la que se propaga la corrosión en rendijas. Wong y Buchheit [107] estudiaron el efecto de Cr y Mo sobre el comportamiento a la corrosión localizada en aleaciones Ni-Cr-Mo y observan una disminución en el número de eventos metaestables con el aumento del contenido de Cr y Mo en las aleaciones. Mayor cantidad de Mo da como resultado picos menores en la densidad de corriente y una disminución en la velocidad de crecimiento, de las picaduras. Las picaduras metaestables son las precursoras de las picaduras estables [49], por lo tanto la reducción en el número de eventos metaestables conduce a un aumento en la resistencia de la corrosión localizada.

Kehler y Scully [58] estudiaron la susceptibilidad a la corrosión en rendijas de la aleación 625 y C-22 en solución ácida y encontraron que la velocidad con que ocurren los eventos metaestables, obtenida a partir de los transitorios en ensayos potencioestáticos, aumenta con el potencial aplicado y la temperatura. Observan un aumento más significativo para la aleación 625 que para la aleación C-22. La profundidad de penetración debida al ataque por corrosión en rendijas es mayor para la aleación 625 que para la C-22. Dado que ambas aleaciones tienen una cantidad similar de Cr, las diferencias que observan en el comportamiento de la corrosión en rendijas son atribuidas a su contenido de Mo (o Mo + W). Por lo tanto, un mayor contenido de Mo (o Mo + W) en la aleación C-22 da como resultado una mejor resistencia a la corrosión en rendijas.

El efecto de Mo y W fue estudiado mediante ensayos galvanostáticos en las aleaciones C-22 y C-2000. [103] Las imágenes de SEM (*Scanning Electron Microscopy*) y EDX (*Energy Dispersive X-Ray Analysis*) muestran una acumulación de productos de corrosión insolubles, con un enriquecimiento de Mo-O y Mo-W-O en los sitios en los que propaga la corrosión localizada para las aleaciones C-2000 y C-22, respectivamente, en consonancia con los resultados informados por otros investigadores. [93] Los resultados observados por Espectroscopia Raman [103] indican que los productos insolubles formados en sitios activos en el interior de la rendija son especies poliméricas de Mo (incluyendo W en el caso de la aleación C-22) que controlan la velocidad de propagación de la corrosión en rendijas y cuya acumulación inhibe la penetración de la corrosión localizada. [103] Estos resultados son consistentes con los de Hayes *et al.* [39] que también afirman que mientras que el Cr tiene la influencia dominante en la pasividad, el Mo es el responsable de controlar la propagación de las picaduras y promover la repasivación. Zadorozne *et al* [35] estudiaron el

comportamiento frente a la corrosión de las aleaciones C-22, C-22HS y HYBRID-BC1 (Ni-15Cr-22Mo) en HCl 1 M a 90 °C. La velocidad de corrosión obtenida por la ecuación de Stern-Geary muestra que la disolución anódica durante la disolución activa fue controlada principalmente por el contenido de Mo. El mayor contenido de Mo de la aleación HYBRID-BC1 resulta en una mejor resistencia a la corrosión que las aleaciones C-22 y C-22HS. Por el contrario, la aleación HYBRID-BC1 presenta una mayor densidad de corriente pasiva (observada a partir de gráficos de polarización potenciodinámica) en comparación con las aleaciones C-22 y C-22HS. Las altas corrientes pasivas de la aleación HYBRID-BC1 son el resultado de su bajo contenido de Cr. Los potenciales de repasivación de la corrosión en rendijas se obtuvieron mediante la técnica PD-GS-PD (Potenciodinámica-Galvanostática-Potenciodinámica) [98], utilizando formadores artificiales de rendijas de material cerámico recubiertas con PTFE (Teflon®) en soluciones de cloruro a 90 °C. Los potenciales de repasivación obtenidos son mayores para la aleación HYBRID-BC1 en comparación con las aleaciones C-22 y C-22HS lo que sugiere que el mayor contenido de Mo en la aleación HYBRID-BC1 ayuda a la repasivación.

En el caso del Fe, la adición de níquel a las aleaciones de base hierro (aceros inoxidables) aumenta su resistencia a la corrosión localizada. Por el contrario, la adición de Fe a las aleaciones de base Ni disminuye la resistencia a la corrosión localizada en comparación con el Ni puro. [108] Por lo tanto, el propósito principal de la incorporación de Fe en aleaciones de base de Ni es la reducción de costos debido al menor precio de Fe. [95]

1.3.3.2. EFECTO DEL POTENCIAL Y LA SOLUCIÓN

Las investigaciones acerca de la corrosión localizada han demostrado que existen potenciales característicos para diferentes tipos de procesos de corrosión localizada (E_B). En el caso del picado, las picaduras se forman a potenciales mayores que el E_P . El potencial de picado se ha definido como el potencial a partir del cual se propagan picaduras de forma estable. [46] Estas picaduras pueden crecer a potenciales más positivos que el E_R , que es menor que E_P . [49] Se puede ejemplificar por medio de la curva de polarización de la Figura 14. Las picaduras pueden comenzar a crecer de forma estable para $E > E_P$ indicado por un fuerte aumento en la densidad de corriente con respecto a la corriente pasiva. Luego de la inversión de la dirección de polarización, las picaduras se repasivan a $E < E_R$, y la densidad de corriente disminuye nuevamente al valor de la corriente de pasividad. De modo tal que si se cumple que $E < E_R$, la aleación se

hallará protegida de la corrosión localizada; mientras que si dicha condición no se cumple, existe la posibilidad de que la aleación sufra ataque localizado. Si la aleación tiene rendijas artificiales entonces el E_B puede ser referido como el potencial de corrosión en rendijas, E_{CREV} (*crevice*), y el E_R de la corrosión en rendijas como $E_{R,CREV}$ (*crevice repassivation*), donde $E_{R,CREV}$ se define como el potencial por debajo del cual los sitios activos de la corrosión en rendijas ya no pueden propagarse. [40]

Thompson y Syrett [109] han introducido un valor característico de inicio de picadura al que llamaron potencial único de picado (E_U) y corresponde al valor más activo posible (más bajo) de E_B , luego de tiempos extremadamente largos de incubación, y al valor más noble (más alto) de E_R , registrado luego de una mínima propagación de las picaduras. Aunque este potencial sería efectivo para caracterizar la resistencia al picado del material en función de las condiciones ambientales, E_R sigue siendo la mejor alternativa para fines de diseño, como indican los propios autores.

Sridhar y Cragnolino [110] encontraron que para picaduras pequeñas el potencial de repasivación depende de la carga anódica total debido a la propagación de las picaduras. Esta dependencia es mayor cuando los sitios corroídos determinan factores geométricos que impiden el transporte. Para la corrosión en rendijas, la geometría de la rendija controla el transporte. [111] La razón de esta diferencia puede ser las propiedades del transporte de masa de los iones de una picadura que está fuertemente influenciada por la profundidad de la misma. Sin embargo, para los formadores artificiales de rendijas, las propiedades de transporte, tales como electromigración, difusión, etc. están dominados por la geometría de la rendija antes que por la profundidad de la penetración de la corrosión en rendijas. [111] Kehler *et al.* [112] observó que el potencial de repasivación de la corrosión en rendijas para la aleación C-22 es independiente de la densidad de carga anódica en el rango de $0,02 \text{ C/cm}^2$ a 30 C/cm^2 .

Algunos investigadores han diferenciado el comportamiento de las picaduras con morfología semiesférica del comportamiento de las picaduras profundas. [110,111,113] Encontraron que las picaduras profundas se comportan de forma similar a las rendijas y verificaron que los valores de E_R de picaduras profundas son similares a los que corresponden a la repasivación de la corrosión en rendijas. [113] Estos autores observaron que E_R alcanza un valor mínimo y es independiente de la extensión del ataque, para una determinada carga circulada o penetración alcanzada. Por lo tanto, el valor de E_R como una función de la carga anódica acumulada para la propagación de picaduras / rendijas indican que E_R permanece constante sólo después de que una cierta cantidad de carga ha circulado, [110,111] Figura 15. [110] La región donde el E_R es independiente de la carga de disolución anódica se considera un parámetro conservador para la predicción a largo plazo de la susceptibilidad al picado. Se puede llegar a

similares conclusiones para $E_{R,CREV}$. Evans *et al.* [114] realizaron ensayos potenciostáticos a potenciales mayores y menores que el potencial de repasivación en la aleación C-22 con rendijas artificiales en CaCl_2 5 M a 120 °C. Estos autores informaron que los ensayos llevados a cabo a potenciales menores al potencial de repasivación permanecieron pasivos durante una semana con densidades de corriente del orden de 10^{-8} A/cm². Sin embargo, el ensayo realizado a un potencial mayor al potencial de repasivación desarrolló corrosión en rendijas en pocas horas, Figura 16. [114] Se concluyó que el potencial $E_{R,CREV}$ puede ser tomado como el potencial crítico por debajo del cual la aleación C-22 no sufrirá corrosión en rendijas y que esto puede usarse como criterio para la susceptibilidad a largo plazo a la corrosión en rendijas en las aleaciones de alta resistencia (o aleaciones Ni-Cr-Mo).

Kehler *et al.* [112] por su parte, observaron que el $E_{R,CREV}$ es un parámetro más reproducible que el E_{CREV} . La razón de esto puede ser que $E_{R,CREV}$ está menos afectado por la velocidad de barrido utilizada en las curvas de polarización y es además independiente de la cantidad de la densidad de carga circulada y por lo tanto de la cantidad de disolución asociada con la corrosión en rendijas. Por lo tanto, $E_{R,CREV}$ puede ser utilizado como un parámetro confiable para estudiar el efecto de diferentes variables sobre la corrosión en rendijas.

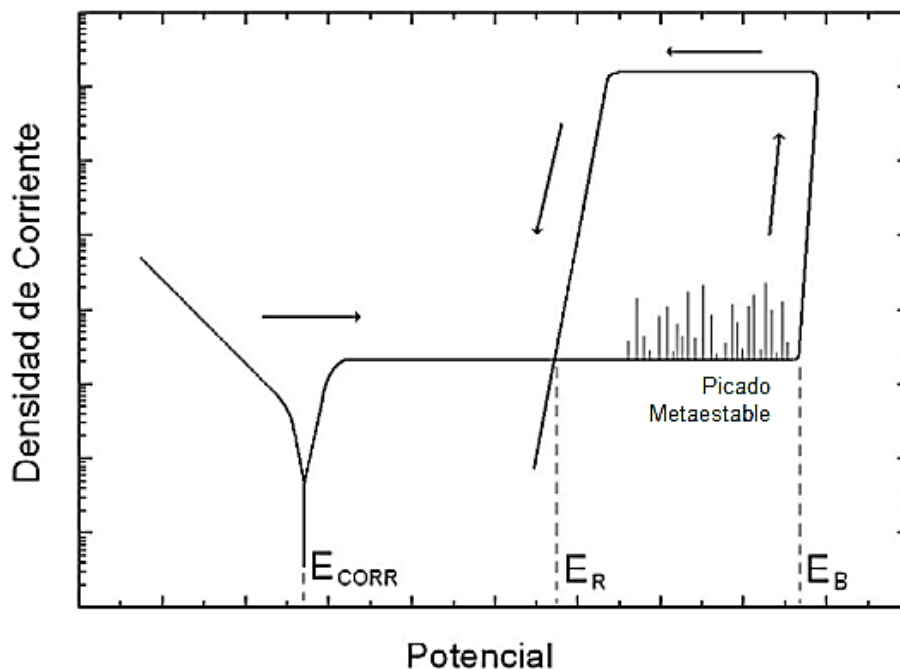


Figura 14: Curva de polarización esquemática que muestra los potenciales críticos y la región metaestable en una curva de polarización.

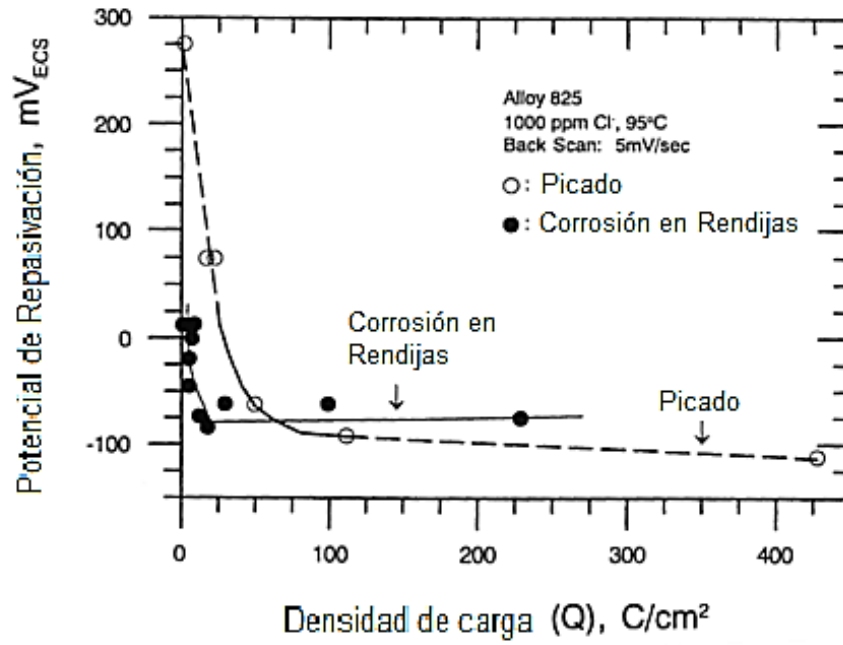


Figura 15: Efecto de la carga aplicada en la corrosión por picado y en rendijas en el potencial de repasivación [110]

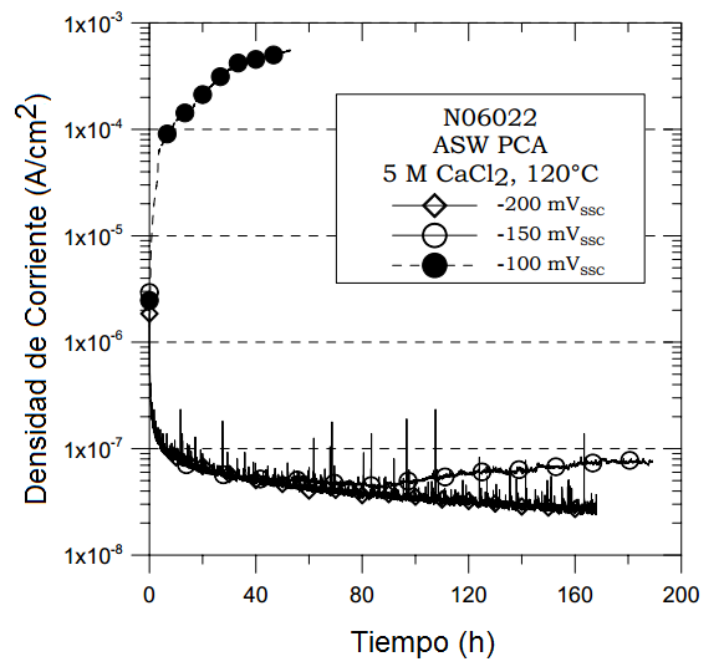


Figura 16: Experimentos potencioestáticos con rendijas artificiales en la aleación C-22 a potenciales por debajo y por encima de $E_{R,CREV}$ [114]

Tal como ocurre con el potencial electroquímico, la química de la solución electrolítica juega un papel primordial en la susceptibilidad de metales y las aleaciones a la corrosión en rendijas. Las soluciones que contienen cloruro han sido ampliamente investigadas y caracterizadas en lo que a la corrosión en rendijas se refiere. [89,115] El ion cloruro facilita la iniciación y la propagación de la corrosión en rendijas. Se ha determinado una concentración crítica de iones cloruro para muchos materiales; por debajo de esta concentración crítica no se produce corrosión en rendijas. Por encima de esta concentración, sin embargo, la corrosión en rendijas depende en gran medida de la concentración. A medida que aumenta la concentración de iones cloruro, disminuye el potencial al que inicia la corrosión en rendijas. [116] Una explicación para esto es que la concentración de iones cloruro juega un papel importante en los mecanismos del picado y el picado metaestable. A medida que aumenta la concentración de iones cloruro, el potencial al que se producen las picaduras metaestables disminuye, al igual que el potencial de picado. La susceptibilidad a la corrosión en rendijas de las aleaciones de níquel y aceros inoxidable aumenta con la concentración de cloruro. Se ha demostrado que para la aleación C-22 [36,50,99,114,117-123] el $E_{R,CREV}$ disminuye linealmente con un aumento logarítmico en la concentración de cloruro según la Ecuación 5:

$$E_{R,CREV} = A_A - B_A \log[Cl^-] \quad (5)$$

en donde A_A y B_A son constantes y dependen de la temperatura y de otras variables. Relaciones similares fueron observadas por otros investigadores [124] para el acero inoxidable 254 en solución de cloruro, en donde tanto E_{CREV} y $E_{R,CREV}$ satisfacen la Ecuación 5.

$E_{R,CREV}$ se ha utilizado como criterio para caracterizar la susceptibilidad a la corrosión en rendijas para diferentes aleaciones de base níquel (C-22, 625 y 825) y el acero inoxidable 316L. [111,123] Los autores [123] observaron que la concentración crítica de Cl^- necesaria para iniciar la corrosión localizada aumenta con la concentración de Mo de la aleación, aumentando también $E_{R,CREV}$. Ellos sugirieron que la aleación C-22 tiene un $E_{R,CREV}$ más noble que las otras aleaciones estudiadas debido a su alto contenido de Mo.

Estudios del efecto del flujo de la solución también han sido llevados a cabo. Se ha demostrado que la velocidad de flujo de la solución afecta las fases de inicio y propagación de la corrosión en rendijas de forma diferente. Las etapas de iniciación son inhibidas por el flujo de la solución, mejorando el transporte de oxígeno a las regiones ocluidas. [89,115] Además, el flujo de solución puede ayudar a reducir la aparición de corrosión en rendijas, removiendo formadores de

rendijas naturales al evitar la acumulación de sedimentos (biofilms o microorganismos). [89] Sin embargo, una vez iniciada la corrosión en rendijas el flujo de la solución puede aumentar la velocidad de la corrosión en rendijas al aumentar la velocidad de la reacción catódica de reducción de oxígeno en las superficies expuestas en el exterior de la rendija. A medida que aumenta la velocidad de la reacción catódica, también debe aumentar la reacción de disolución anódica en la rendija.

El efecto del pH del electrolito en la corrosión general y localizada ha sido estudiado por muchos autores. Algunos investigadores involucrados en estudios del manejo de residuos nucleares han investigado la corrosión en rendijas de la aleación C-22 en tres electrolitos que simulan diferentes condiciones: SAW (pH ~ 2,8), SCW (pH ~ 8) y BSW (pH ~ 13). [125-128] Todas estas soluciones simuladas son soluciones concentradas del tipo de agua J-13 (Tabla 1). No se ha observado corrosión localizada en estas soluciones simuladas. [125,126] Se supuso que la ausencia de corrosión en rendijas en estas soluciones simuladas se debía a la presencia de aniones inhibidores, como NO_3^- , SO_4^{2-} y HCO_3^- . Incluso en condiciones muy severas (utilizando formadores de rendijas de material cerámico, temperaturas mayores a 105 °C y la aplicación de potenciales altos) no se observó signos de ataque localizado. [127]

Alvarez y Galvele [129] observaron una dependencia del potencial de picado en función del pH para el hierro, pero solo cuando el pH es mayor a 10 (con una dependencia de aproximadamente 20 mV/pH). A valores de pH menores a 10 el potencial de picado es independiente del pH. Se propuso que para valores de pH altos la solución externa a la picadura tendía a amortiguar el desarrollo de la solución acidificada en el interior de la región ocluida, lo que elevaba el potencial de picado.

Distintos estudios sobre aleaciones de Ni-Cr-Mo o Ni-Cr-Mo-W han concentrado su atención en condiciones de pH bajo, ya sea para corrosión generalizada [39,92,130,131] o bajo condiciones en donde se espera un entorno ácido (solución acidificada en el interior de la rendija). [35,93,94,98,103,114] Lloyd *et al.* [92] estudiaron el efecto de los elementos principales de aleación (Cr, Mo y W) en el comportamiento de la película pasiva. Por medio de estudios electroquímicos y de superficie, se ha informado que las aleaciones con alto contenido de Cr desarrollaron películas de óxido pasivas con mejores propiedades. Estos autores han observado también un aumento de la segregación de Cr-Ni en la parte interna de la película pasiva y Mo-W a la parte externa.

Algunos investigadores han estudiado la influencia del pH y la temperatura sobre la estabilidad de la película pasiva de la aleación C-2000. [106] Mediante XPS y ToF-SIMS, se demostró que la capa pasiva de estas aleaciones se enriquece en Ni y sufre un empobrecimiento en Cr y Mo cuando la temperatura

aumenta de 50 °C a 90 °C. Mientras estos investigadores esperaban que esto desestabilizara la película pasiva, un aumento del espesor, tanto de la capa de barrera interna (Cr^{3+}) como de la capa externa de hidróxido, compensó los cambios. Se estudió la influencia del pH utilizando las mismas técnicas analíticas de superficie. Conforme el pH disminuyó (de 7 a 1), el espesor de la película disminuyó, pero esto fue compensado por un aumento en los contenidos de Cr y Mo de la película pasiva. Estos resultados son consistentes con los de otros autores y explican por qué la pasividad se mantiene hasta por lo menos $\text{pH} = 1$. [92,101] Sin embargo, un análisis XPS más detallado mostró que a pesar de este aumento en el contenido de Cr hubo una disminución relativa en el cantidad de óxido de Cr^{+3} en la interfase de aleación / óxido, un signo de que la película eventualmente se desestabilizará cuando el pH disminuya aún más.

La película de óxido ha sido caracterizada de forma electroquímica en la aleación C-22, para diferentes potenciales, en soluciones SCW así como en soluciones más diluidas de cloruro (0,19 M) o bicarbonato (1,14 M). [132] Aplicando un potencial de 0,4 V_{ECS} en soluciones de cloruro, el espesor de la película fue ~ 30-40 nm. Por el contrario, en la solución de bicarbonato y agua de pozo concentrada (SCW) el espesor de la película a ese mismo potencial fue ~ 200-300 nm. El espesor de la película de óxido se determinó analizando la profundidad a la que la concentración del elemento Ni alcanzó un valor constante. Esto conduce a una sobreestimación del espesor de la película de óxido. Una forma más exacta de determinar el espesor de la película es la profundidad a la que la concentración de O alcanza la mitad de su valor máximo. [133-135] Otros autores caracterizaron la película de óxido formada sobre la aleación C-22 en soluciones SCW a 90 °C usando XPS y AFM (*Atomic Force Microscopy*). [136] Los espectros XPS de una película de óxido generada a un potencial en la región del pico anódico (~ 0,2-0,4 $V_{\text{Ag-AgCl}}$) contenían picos correspondientes al Ni, pero no se observó los que corresponden al Cr, Mo y W. Los estudios de AFM mostraron que la película de óxido era porosa con filamentos interconectados.

1.3.3.3. NATURALEZA Y GEOMETRÍA DEL FORMADOR DE RENDIJAS

La geometría y el material del formador de rendijas juegan un papel importante en el desarrollo de las condiciones requeridas para la corrosión en rendijas. La separación de la rendija (distancia entre las superficies de la aleación y del formador de rendijas) controla el transporte de masa

(concentración de solución, acidificación y desoxigenación) y los gradientes de potencial que se desarrollan dentro de la rendija. En rendijas con separación grande, el transporte de oxígeno no se ve afectado en comparación con la solución externa, y la corrosión en rendijas es poco probable. Sin embargo, las rendijas con separación pequeña crean grandes gradientes de concentración, que son más aptos para iniciar la corrosión localizada. Además, en las rendijas con muy poca separación, la terminación superficial de la rendija se vuelve cada vez más importante. Cuando las superficies de la rendija están muy juntas entre sí, la mínima separación viene dictada por la rugosidad de la superficie (Figura 11). Sin embargo, las rendijas con una separación grande no se ven tan afectadas por la rugosidad de la superficie.

Se utilizan varios factores de escala para describir el efecto de la separación y el largo de la rendija. A medida que aumenta la relación de aspecto, el transporte se vuelve más difícil y la corrosión en rendijas se vuelve más probable. Además, los estudios han demostrado que las relaciones de aspecto grandes conducen a un inicio de la corrosión en rendijas más cercano a la apertura de la boca de la rendija debido a los mecanismos de caída de óhmica. [137] Para tener en cuenta estos efectos, las leyes de escala generalmente se dan en términos de la relación de aspecto S/L o S^2/L en donde S es la separación y L es el largo de la rendija. Vankeerberghen [138] sugirió que hay una dimensión característica crítica, $S^2/L > (S^2/L)_{\text{CRIT}}$, que marca el límite entre las rendijas que producen o no la corrosión localizada.

La mayoría de los estudios sobre la corrosión en rendijas de aleaciones resistentes utilizaron arandelas de PTFE [123] o arandelas de cerámica envueltas en cinta de PTFE como formadores de rendijas artificiales. [97-99,114,139] Se ha afirmado que se forman rendijas más severas, y por lo tanto potencialmente más susceptibles, con formadores cerámicos recubiertas con cinta de PTFE que con formadores enteramente de PTFE ya que se puede aplicar más presión a los primeros y, por lo tanto, la separación es menor y más estable. [67,114] Además, la presión aplicada a una arandela de PTFE puede relajarse con el tiempo y la temperatura ya que el PTFE es un material polimérico. [119] Akashi y Nakayama [140] estudiaron el efecto del torque aplicado a un tornillo y tuerca que sujeta los formadores artificiales de rendijas, sobre el potencial de repasivación en el inoxidable 304 en soluciones de NaCl. Observaron que el $E_{\text{R,CREV}}$ disminuye con un aumento en el par aplicado, es decir, hubo una rendija más severa con el aumento del par. Sin embargo, cuando el par aplicado estaba por encima de un valor crítico, el potencial de repasivación se volvió estable. Un efecto muy similar observaron Giordano *et al.* [99] en la aleación C-22.

Shan y Payer [141] estudiaron el efecto de diferentes formadores artificiales de rendijas, tales como formadores de PTFE, formadores enteramente de cerámica, formadores de cerámica recubiertas en PTFE y PCTFE

(Policlorotrifluoroetileno), sobre la aleación C-22 en NaCl 4 M a 100 °C. Los formadores de rendijas de cerámica envueltos en PTFE fueron los más severos. Con una rendija más estrecha, la corrosión en rendijas comenzó más rápidamente mientras que, cuando la separación es mayor que un valor crítico para la condición del metal / medio ambiente, no se produjo corrosión en rendijas.

1.3.3.4. EFECTO DE LA TEMPERATURA

La temperatura es una variable fundamental que afecta significativamente la cinética de los procesos de corrosión. Los contenedores de residuos estarán sometidos a un régimen térmico determinado por la liberación de calor de los residuos y la disipación del mismo a través del repositorio. [1] Consecuentemente, el estudio del efecto de la temperatura sobre la susceptibilidad a la corrosión localizada es de gran relevancia.

La mayoría de las reacciones químicas y electroquímicas se aceleran con el aumento de la temperatura y esto indica que las velocidades de corrosión aumentarán con el aumento de la temperatura, tal como lo afirma la ecuación de Arrhenius. La ley de Arrhenius, sin embargo, es válida en un rango no muy amplio de temperaturas. [142] Este es el resultado de muchos procesos que ocurren de forma interrelacionada con la variación de la temperatura y son afectados de diferente forma con el cambio de ésta.

Szklarska-Smialowska [45] presenta una serie de procesos que pueden ocurrir en simultáneo con los cambios de temperatura e influir sobre el comportamiento a la corrosión por picado / rendijas:

- Disolución pasiva de la aleación.
- Crecimiento de una película pasiva.
- Cambios en las propiedades de la película pasiva (por ejemplo a altas temperaturas la película del óxido puede ser más defectuosa).
- Rotura de una película pasiva.
- Difusión de una o varias especies a través de la película pasiva.
- Difusión de iones desde o hacia la picadura / rendija.
- Formación de una película de alguna sal en el interior de la picadura / rendija.

Algunos autores sostienen que una vez iniciada la corrosión en rendijas a una temperatura dada, la misma puede propagarse a menores temperaturas. Se indica de esta forma que la temperatura tiene un efecto análogo al del potencial sobre la susceptibilidad a la corrosión en rendijas. [143] Valen y Gartland observaron esto en la corrosión en rendijas de aceros inoxidables. Observaron que una vez iniciado el ataque localizado, el mismo es capaz de propagarse a menores temperaturas, existiendo una temperatura de iniciación y otra de repasivación. [143]

Lee [144] estudió el efecto de la temperatura sobre la iniciación y propagación de la corrosión en rendijas de cinco rendijas diferentes en aceros inoxidables AISI 304 y 316. Las probetas fueron sumergidas en agua de mar naturalmente aireada durante 28 días a 10, 25 y 50 °C. Se obtuvieron tiempos de iniciación y velocidades de propagación determinadas de forma gravimétrica y se calcularon las corrientes de corrosión. Luego de los 28 días de exposición este autor registró mayores velocidades de corrosión a 25 °C que a 10 o 50 °C. Las mayores velocidades de corrosión a 25 °C con respecto a 10 °C las atribuyen a la aceleración de la cinética de las reacciones de disolución y reducción, así como a un aumento en el transporte de especies hacia la rendija. Sin embargo, a la temperatura más alta de 50 °C, se reduce la solubilidad del oxígeno, disminuyendo así la velocidad de la reacción catódica, que a su vez disminuye la velocidad de corrosión. Las muestras de acero inoxidable 304 (sin molibdeno) exhibieron una iniciación de la corrosión localizada más rápida que el inoxidable 316. Una observación similar fue documentada por Kain [145] para las mismas aleaciones. Según este autor, un aumento de la temperatura del medio desde 10 °C a 28 °C y a 50 °C aumenta la rapidez de iniciación de la corrosión en rendijas y la severidad del ataque sobre las aleaciones de acero inoxidable en soluciones de cloruro férrico. Este autor también observó una caída en la velocidad de corrosión a 50 °C en comparación con la velocidad de corrosión a 28 y 10 °C. Lee y Kain [146] y Kain [147] informan que el acabado superficial de la muestra, la duración de la exposición, la severidad de las rendijas y el nivel de cloruro del medio afectan el pH y la concentración de cloruro en el interior de la rendija durante la iniciación y la propagación de la corrosión localizada. Observaron que el aumento de cualquiera de los factores enumerados anteriormente disminuye el tiempo de inicio y aumenta la velocidad de propagación de la corrosión en rendijas. Un efecto similar ocurre con la formación de biopelículas (un formador natural de la corrosión en rendijas). En rangos de temperatura específicos, las biopelículas aceleran la corrosión en rendijas al facilitar las reacciones catódicas. Las biopelículas son menos activas por encima y por debajo de rangos de temperatura determinados, lo que conduce a un efecto reducido sobre las reacciones catódicas.

La temperatura fue una de las variables estudiadas en los trabajos clásicos sobre picado llevados a cabo en los laboratorios de Uhlig, en el MIT (*Massachusetts Institute of Technology*). [148,149] En estos trabajos el acero inoxidable 304 mostró un aumento gradual del potencial de picado a medida que la temperatura se reducía por debajo de la temperatura ambiente, con un fuerte aumento cerca de los 0 °C. De forma inesperada, se informó que el acero inoxidable 316 se comportaba peor que el inoxidable 304 a 0 °C. Le atribuyen este comportamiento a que el inoxidable 316 tuviera un mayor número de inclusiones de sulfuro de manganeso.

El concepto de CPT fue sugerido por Bringham y Tozer [150] y es un criterio para evaluar la susceptibilidad al picado en aceros inoxidables. El valor de CPT se define como la temperatura mínima (°C) a la que inicia la corrosión por picado a un potencial determinado. Para temperaturas inferiores a CPT, el potencial de ruptura será extremadamente alto y corresponderá a la disolución transpasiva, mientras que para temperaturas mayores a CPT, la corrosión por picado se producirá a un potencial muy por debajo del potencial de transpasividad. [151,152] El valor de CPT se utiliza también para clasificar la susceptibilidad de metales y aleaciones a la corrosión por picado. Valores altos de CPT representan mayor resistencia a la corrosión localizada. Este autor y sus coautores no propusieron ninguna teoría fundamental, pero su trabajo proporcionó la base para todos los métodos mediante los cuales ahora se determina el valor de CPT. [153] Estos son, esencialmente:

- Incremento gradual en la temperatura para muestras sumergidas en una solución oxidante como cloruro férrico, con un examen visual en cada extracción de la muestra.
- Curvas de polarización anódica a diferentes temperaturas.
- Aumento de la temperatura mientras se mantiene el potencial a un valor constante y en un ambiente oxidante. [154]

A esta lista probablemente deberíamos sumar la medición del inicio de las picaduras por amperometría de resistencia cero en probetas acopladas y sumergidas en una solución de cloruro férrico, sometidas a una rampa de temperatura. [155] Esto es particularmente útil para la evaluación de soldaduras o efectos de corrosión en rendijas, en cuyo caso solo una de las dos probetas tendría la soldadura o la rendija, respectivamente. Otra posibilidad es el acoplamiento de dos grados diferentes de acero para determinar el valor de CPT del grado menos resistente. Las polarizaciones galvanostáticas con una rampa de temperatura tienen valor como método relativamente rápido. [156] Los autores usaron densidades de corriente en el rango de 50-200 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$. Algunos

autores creen que las aleaciones de níquel deberían evaluarse de manera diferente a los aceros inoxidable. [157]

Si bien la dependencia de la temperatura crítica de picado puede evaluarse variando la temperatura a un potencial aplicado fijo y monitoreando la iniciación de la picadura, también pueden realizarse experimentos a temperatura constante mientras se varía el potencial aplicado. El valor de CPT en acero dúplex fue medido por Salinas-Bravo y Newman [155] utilizando un amperímetro de resistencia cero y graficando el potencial de ruptura de la pasividad en función de la temperatura. [158] Burstein y Moloney [159] introdujeron la termometría cíclica para determinar la temperatura de repasivación de aluminio en ácido nítrico y aceros inoxidable. El inicio y la propagación de las picaduras se controlan en función de la temperatura usando este método.

Las técnicas para determinar el valor de CPT han sido estandarizadas, comenzando con una versión dependiente de la temperatura de la ASTM G-48 en cloruro férrico (retirar la muestra cada día, observar, aumentar la temperatura y volver a colocarla). Luego ha habido un enfoque de variantes electroquímicas a través de ASTM G-150-97. Brigham y Tozer fueron los primeros en demostrar que el CPT es independiente de la concentración de cloruro dentro de un amplio rango, siempre que se permitiera el tiempo suficiente para dar inicio al picado en las soluciones más diluidas. Qvarfort [158] confirmó que el valor de CPT era independiente de la concentración de cloruro en el rango 1-5 M NaCl, y también que el valor de CPT tendría una reproducibilidad de ± 1 °C.

Deng *et al.* [160] usaron la termometría cíclica para investigar los valores de CPT y la temperatura de repasivación de los aceros inoxidable dúplex UNS S31803 y S32750 en soluciones de cloruro. La histéresis que observaron en la curva de termometría cíclica indica que las picaduras dejan de propagarse durante la parte de enfriamiento del ciclo. Observaron picaduras preferentemente en la fase austenítica de la aleación. El valor de CPT se determinó como la temperatura en la que la densidad de corriente excedió $100 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ durante la parte de calentamiento del ciclo. La temperatura de repasivación se determinó como la temperatura en la que la densidad de corriente disminuyó por debajo de $100 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ durante la etapa de enfriamiento del ciclo. La Figura 17 muestra una termometría cíclica del acero UNS S31803 a un potencial de $0,750 V_{\text{ECS}}$. La densidad de corriente aumenta repentinamente por encima de CPT, lo que indica la formación de picaduras estables. [160]

Durante el calentamiento inicial, la densidad de corriente observada fue baja (en el rango de $1 \mu\text{A}$) lo que indica la formación de una película pasiva en la aleación. A medida que aumenta la temperatura, se forman las picaduras metaestables [161] mientras que las picaduras estables se forman por encima de la CPT. Al aumentar la temperatura por encima de la CPT, la densidad de corriente continúa aumentando, lo que indica una formación de picaduras

estables. Se dejó de calentar la muestra cuando la densidad de corriente alcanzó 5 mA/cm^2 . Cuando la temperatura comienza a disminuir, la densidad de corriente continúa aumentando y alcanza un valor máximo de 8 mA/cm^2 , lo que indica que aún se está produciendo corrosión por picado en la aleación. A medida que la temperatura continúa disminuyendo, la densidad de corriente disminuye rápidamente hasta $400 \mu\text{A/cm}^2$, y a una temperatura ligeramente inferior, la densidad de corriente alcanza la región de repasivación ($100 \mu\text{A/cm}^2$). A esta temperatura la llaman T_R (Temperatura de Repasivación). Los autores utilizan la diferencia $\text{CPT} - T_R$ como parámetro para evaluar el rendimiento de la repasivación del acero inoxidable. Abd *et al.* [162] sugirió el uso de $\Delta E = E_P - E_R$ como criterio para medir la susceptibilidad del acero inoxidable a la corrosión por picado. Curvas de polarización anódica típicas entre 33 y 63°C se observan en la Figura 18. [160] A una temperatura de 63°C la densidad de corriente aumenta rápidamente para un determinado potencial, hasta un valor de aproximadamente 15 mA , lo que indica corrosión por picado. Para 56°C (curva negra) se observó una región pasiva bien definida con una densidad de corriente de $2 \mu\text{A/cm}^2$. La densidad de corriente de la curva de polarización obtenida a 33°C (temperatura por debajo de T_R) todavía estaba en la región pasiva. La región transpasiva se produjo a $0,850 \text{ V}_{\text{ECS}}$, lo que indica que la temperatura de 33°C es menor que la T_R ($36,5^\circ\text{C}$).

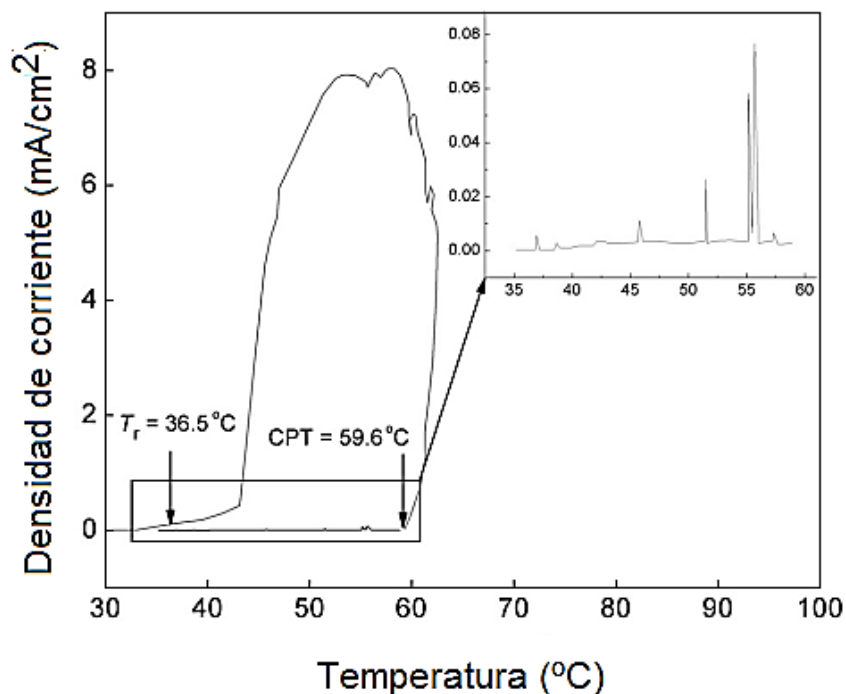


Figura 17: Termometría cíclica en el acero UNS S31803 en NaCl 1 M a $0,750 \text{ V}_{\text{ECS}}$

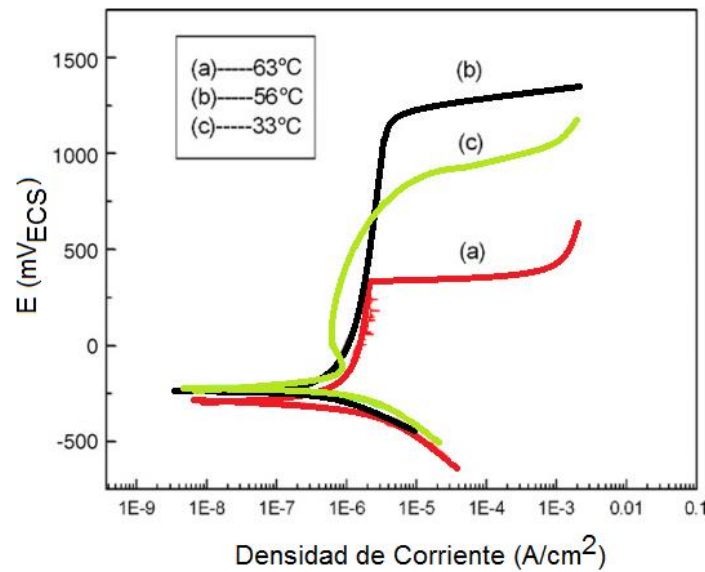


Figura 18: Curvas de polarización de el acero UNS S31803 en NaCl 1 M a diferentes temperaturas.

En el contexto de los repositorios de residuos nucleares, no es de esperar una picadura convencional, pero es mucho más probable que exista corrosión en rendijas debajo de los depósitos. La corrosión en rendijas ocurre a temperaturas más bajas, al igual que a potenciales más bajos, si lo comparamos con el picado. Si se toman cuidados para proporcionar rendijas artificiales con una buena repetitividad, la dependencia de la corrosión en rendijas con la temperatura también es muy pronunciada, lo que lleva al concepto de CCT propuesta por Brigham. [163] De esta forma se define como CCT la temperatura para la cual E_{CREV} y E_{PROT} adquieren un valor similar. Esta es la temperatura por debajo de la cual no se producirá corrosión en rendijas de forma estable a ningún potencial, para una aleación determinada. La temperatura a partir de la cual $E_{R,CREV}$ cambia de valores nobles a valores activos presenta la misma tendencia que los valores de CCT, pero se denomina temperatura crítica de protección a la corrosión en rendijas ($T_{R,CREV}$). Se considera que $T_{R,CREV}$ es la temperatura por debajo de la cual nunca se produciría la iniciación de la corrosión en rendijas a cualquier potencial, para una aleación determinada. [164]

Meguid y Latif [124] obtuvieron valores de CCT y $T_{R,CREV}$ para el acero inoxidable 254 SMO en NaCl al 4 %. Estos autores midieron el potencial de ruptura de la pasividad y $E_{R,CREV}$ sobre curvas de polarización potenciodinámica en función de la temperatura (Figura 19).

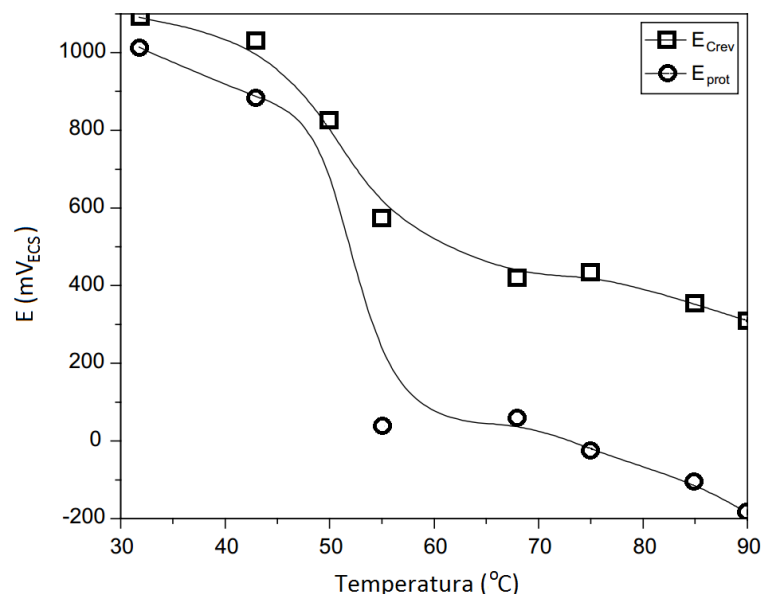


Figura 19: Variación de E_{CREV} y E_{PROT} con la temperatura para el acero 254 SMO en NaCl 4 %.

Kehler *et al.* [58] notaron que E_{CREV} y $E_{R,CREV}$ disminuyen con el aumento de temperatura para las aleaciones C-22 y 625 en soluciones de cloruro con oxianiones. Las altas temperaturas aumentaron las velocidades de disolución de metal, las velocidades de reacción de hidrólisis, las velocidades de disolución del óxido, las densidades de corriente de la zona pasiva y la movilidad iónica del cloruro, haciendo más fácil obtener valores de CCT a potenciales menores. [58]

Evans *et al.* [114] midieron $E_{R,CREV}$, obtenido a partir de curvas de polarización cíclicas, en función de la temperatura para la aleación C-22 en soluciones de $CaCl_2$ 5 M. Ellos observaron que hay una fuerte disminución en $E_{R,CREV}$ (de alrededor de 0,4 V) a temperaturas alrededor de 60 $^{\circ}C$. Laycock *et al.* [59] midieron valores de CCT para el acero inoxidable 904 15-20 $^{\circ}C$ más altos que la temperatura más baja a la que se observó picado metaestable. Sin embargo, el número de picaduras metaestables aumentó rápidamente cerca de la CCT. Ellos sugirieron que para períodos más largos, la corrosión en rendijas ocurriría a todas las temperaturas donde la velocidad de picaduras metaestables no tendiese a cero con el tiempo.

Ashida *et al.* [165] estudiaron el efecto de la oscilación de la temperatura sobre la pasividad de la aleación C-22, mediante una técnica novedosa que consiste en la aplicación de una onda triangular de temperatura, al mismo tiempo que se realizan ensayos electroquímicos tradicionales. Hallaron que la corriente registrada es sensible a las variaciones de temperatura cuando se aplica una onda de amplitud mayor a 2 $^{\circ}C$.

Dunn *et al.* [123] encontraron que $E_{R,CREV}$ para la aleación C-22 es fuertemente dependiente de la temperatura y la concentración de cloruro, en consonancia con los resultados obtenidos por otros investigadores. [112] La dependencia del potencial de repasivación con la temperatura y la concentración de cloruro viene dada por las relaciones [111]:

$$E_{R,CREV} = E_{R,CREV}^0(T) + B(T) \log[Cl^-] \quad (6)$$

En donde:

$$E_{R,CREV}^0(T) = A_B + A_C T (^{\circ}C) \quad \text{y} \quad B(T) = B_B + B_C T (^{\circ}C) \quad (7)$$

En los que los valores A_B , B_B , A_C y B_C son constantes que dependen del material.

1.3.4. DETERMINACIÓN DE $E_{R, CREV}$ PARA ALEACIONES Ni-Cr-Mo

Como se discutió en la sección anterior, $E_{R,CREV}$ puede utilizarse como un criterio conservador para predecir la susceptibilidad de aleaciones altamente resistentes a la corrosión en rendijas. Existen algunas técnicas comúnmente utilizadas para la determinación de $E_{R,CREV}$ en este tipo de aleaciones. Estas técnicas son:

- a) Técnica de Polarización Potenciodinámica Cíclica (CPP)
- b) Técnica Potenciodinámica-Potenciostática-Potenciodinámica (PD-PS-PD)
- c) Técnica Tsujikawa-Hisamatsu (THE)
- c) Técnica Potenciodinámica-Galvanostática-Potenciodinámica (PD-GS-PD)

1.3.4.1. TÉCNICA CPP

La técnica CPP es una técnica rápida, eficiente y comúnmente utilizada para la determinación de $E_{R,CREV}$ para diversos sistemas y aleaciones, incluyendo aleaciones altamente resistentes a la corrosión y aleaciones de base Ni. [114,123] En la técnica CPP, se realiza un barrido de potenciales desde 0,2-0,25 V por debajo de E_{CORR} hasta alcanzar una densidad de corriente anódica predeterminada (típicamente de 1-10 mA/cm²). Luego se realiza otro barrido inverso hasta E_{CORR} o a unos pocos cientos de mV por debajo de E_{CORR} . Una histéresis en la curva E-log(I) sugiere la susceptibilidad del material a la corrosión localizada. Usando esta técnica, Evans et al. [114] definen algunos parámetros adicionales incluyendo E_{R10} (el potencial en el que se consigue una densidad de corriente de 10 μ A/cm² en el barrido inverso), E_{20} (el potencial en el que se alcanza una densidad de corriente de 20 μ A/cm² en el barrido directo o también llamado "potencial de ruptura"), E_{CO} (el potencial de cruce, en el que se cruzan las polarizaciones directa e inversa de potenciales) Estos valores se indican en las gráficas de la técnica CPP registrada en la aleación C-22 en una solución de cloruro a alta temperatura en la Figura 20. Estos autores preferían el valor de E_{R10} , ya que siempre se puede obtener a partir de una curva de polarización. Por el contrario, el valor de E_{CO} sólo está disponible cuando un cruce de curvas es evidente.

Kehler *et al.* [112] realizaron ensayos de corrosión en rendijas utilizando la técnica CPP en la aleación C-22 en soluciones concentradas J-13 a 95°C y definieron E_{CREV} como el potencial a partir del cual la densidad de corriente permaneció por encima de 1 μ A/cm² (E_1) y $E_{R,CREV}$ como los potenciales en los que se alcanzó 1-10 μ A/cm² en el barrido inverso.

Aunque este enfoque es simple, rápido y de uso común, hay algunas cuestiones importantes. La velocidad de barrido potenciodinámico tiene un efecto complejo sobre el potencial de repasivación. En el caso de picaduras poco profundas, la profundidad de la picadura / rendija varía con el tiempo, lo que conduce a una variación de $E_{R,CREV}$ con la velocidad de barrido potenciodinámico [111], especialmente a bajas velocidades de polarización potenciodinámica. Para picaduras / rendijas profundas, $E_{R,CREV}$ es independiente de la profundidad de la picadura o rendija. [99,110,112]

La confiabilidad de este enfoque fue cuestionada por los resultados de Evans *et al.* [114] quienes no observaron corrosión en rendijas incluso después de aplicar un potencial 0,075 V mayor que $E_{R,CREV}$ (obtenido por la técnica CPP) durante una semana. Dado que los ensayos de CPP son rápidos, no permiten un tiempo suficiente para que la corrosión en rendijas nucleee y se propague de forma estable en el tiempo. Además, la polarización potenciodinámica inversa

comienza a partir de un potencial alto que puede conducir tanto a la disolución transpasiva como a la corrosión en rendijas.

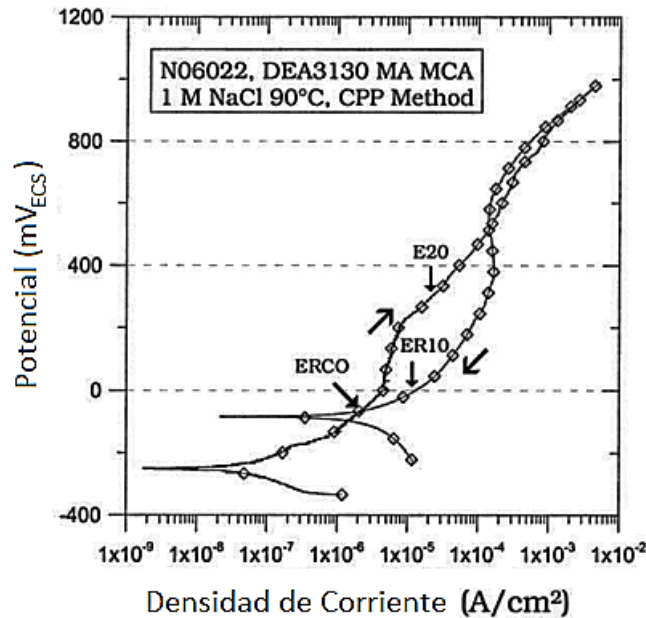


Figura 20: Curva CPP para la aleación C-22 mostrando los potenciales característicos [114]

1.3.4.2. TÉCNICA PD-PS-PD

Varios investigadores han utilizado esta técnica para determinar los valores de $E_{R,CREV}$ de aleaciones Ni-Cr-Mo en ambientes agresivos. Dunn *et al.* [123] determinaron $E_{R,CREV}$ para la aleación C-22 en NaCl 4 M a 95 °C. Al igual que con la técnica CPP, se realiza un barrido potenciodinámico de potenciales en el sentido anódico. Luego se mantiene el potencial constante a un potencial anódico predeterminado durante 5 horas para permitir que la corrosión en rendijas se propague. Finalmente, al igual que con CPP, se realiza un barrido en el sentido inverso de potenciales. El cruce de las curvas determina el potencial de repasivación (implícito en la Figura 21). [123]

Esta técnica es una mejora con respecto a la CPP, ya que, al aplicar un potencial constante la corrosión en rendijas puede iniciar y propagar sin aplicar potenciales demasiado altos. Sin embargo, el potencial que se aplica necesita ser elegido dependiendo de la composición de la solución, ya que la velocidad

de disolución no será la misma para el mismo potencial en todos los ambientes. Además, la corriente evoluciona en el tiempo durante la etapa potenciostática, de modo que la carga o la cantidad total de disolución no se puede fijar entre experimentos iguales.

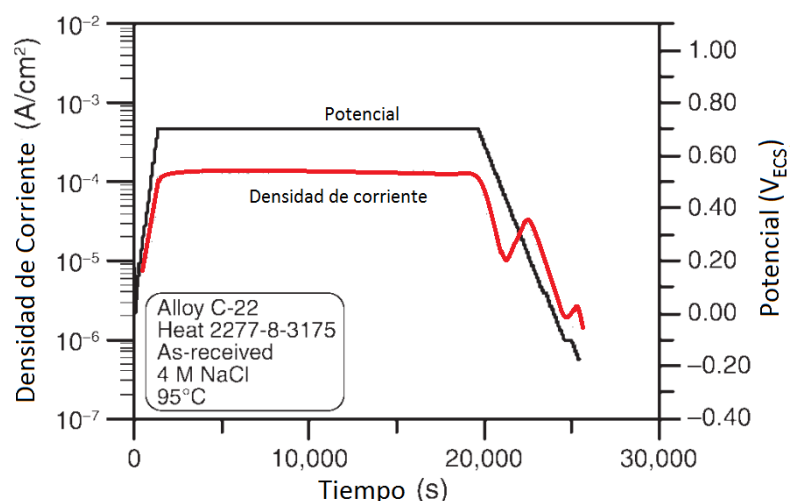


Figura 21: El potencial aplicado y la densidad de corriente registrada durante el método PD-PS-PD en la aleación C-22 [123]

1.3.4.3. TÉCNICA THE

El método desarrollado por Tsujikawa y Hisamatsu (THE) soluciona los problemas del método PD-PS-PD con el agregado de una etapa galvanostática, por el que pudo controlarse el nivel de ataque del método. Este método ha sido normalizado en la norma ASTM G-192. [99,166] El método THE se presenta esquemáticamente en la Figura 22 y consta de una serie de tres etapas: polarización potenciodinámica lenta hasta alcanzar un valor de corriente anódica preestablecido, polarización galvanostática al mismo valor de corriente alcanzada durante un periodo de tiempo de 2 h y polarización potenciostática en escalones de 10 mV en el sentido catódico, durante 2 horas por cada escalón, hasta que la corriente registrada no se incremente en el tiempo. Según el método THE, el potencial de repasivación se define como el mayor potencial al cual la densidad de corriente no se incrementa con el tiempo. Sin embargo en ciertos casos, la densidad de corriente no se incrementa durante un periodo de tiempo a un potencial constante elevado, pero sí lo hace en un periodo

subsiguiente de potencial constante menor, indicando que continúa la corrosión localizada. Esto llevó a redefinir el potencial de repasivación como el mayor potencial al cual la densidad de corriente no aumenta con el tiempo, ni tampoco lo hace a menores potenciales. [98]

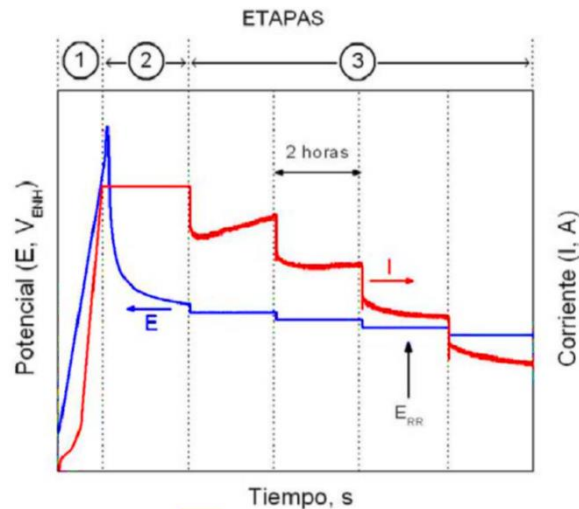


Figura 22: Esquema del método de THE para la determinación de $E_{R,CREV}$.

1.3.4.4. TÉCNICA PD-GS-PD

Mishra y Frankel [98] mejoraron la técnica THE utilizando una etapa potenciodinámica en lugar de varias etapas potencioestáticas (reduciendo considerablemente el tiempo requerido para el ensayo [99]), dando lugar al método Potenciodinámico-Galvanostático-Potenciodinámico (PD-GS-PD). Un barrido potenciodinámico en sentido anódico es realizado desde un potencial 0,15-0,25 V por debajo de E_{CORR} hasta un potencial en el que se registre una corriente anódica predeterminada. Esta corriente se mantiene galvanostáticamente durante varias horas. Finalmente, se realiza un barrido potenciodinámico en el sentido catódico de potenciales hasta el potencial inicial, en donde el cruce de las curvas anódica y catódica determina el potencial de repasivación. El tiempo de espera en la etapa galvanostática puede modificarse, en función del comportamiento a la corrosión de la aleación, para garantizar el establecimiento de condiciones de propagación activas. Un esquema de la técnica PD-GS-PD se muestra en la Figura 23. Esta técnica ha sido aplicada con éxito a una gama exclusiva de súperaleaciones resistentes a la corrosión en diversos medios electrolíticos. [35,96-100]

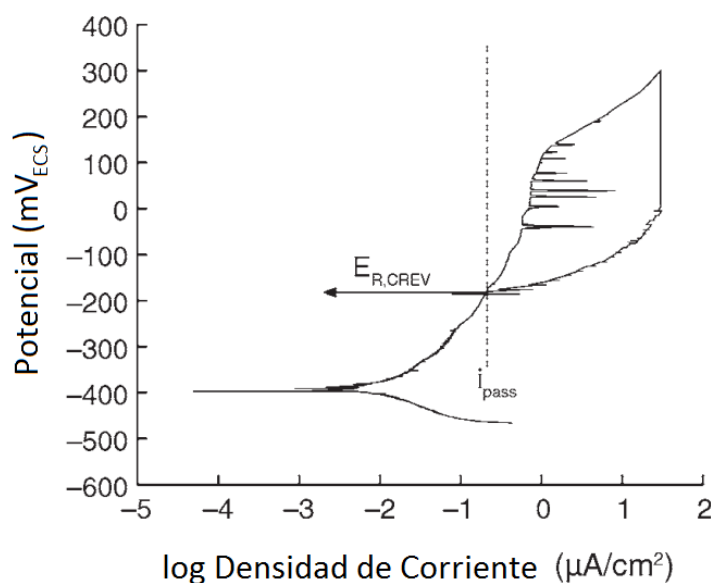


Figura 23: Esquema potencial vs. densidad de corriente obtenido en un ensayo PD-GS-PD [98]

1.4. TRABAJOS PREVIOS

En trabajos anteriores se estudió la corrosión localizada de las aleaciones 625, C-22, C-22HS y HYBRID-BC1 con el método PD-GS-PD en CaCl_2 de concentración 5 M a diferentes temperaturas entre 20 y 100 °C. [167] También se estudió la disolución activa de estas aleaciones en soluciones ácidas que simulan las condiciones en una rendija activa. En el presente trabajo se extenderá el estudio de estas aleaciones, entre otras, a condiciones dinámicas de repasivación por disminución de la temperatura.

La resistencia a la corrosión localizada aumentó con el PRE. Se observó una relación lineal entre el potencial de repasivación y la temperatura, para las cuatro aleaciones estudiadas, tal como se reporta en la literatura. [114] Se estudiaron las aleaciones en medios ácidos representativos de las soluciones en el interior de una rendija activa. Con este análisis se empleó el modelo de acidificación localizada para estimar las temperaturas y las condiciones críticas (temperaturas y concentraciones de cloruros suficientemente elevadas) en el que el potencial de repasivación alcanza un mínimo y no puede seguir disminuyendo. A medida que aumenta la resistencia a la corrosión localizada de las aleaciones, la solución crítica necesaria para producir la depasivación es más agresiva (mayor acidez). [45,116]

2. OBJETIVOS

El objetivo general de esta tesis es evaluar la resistencia a la corrosión localizada de aleaciones propuestas como barrera ingenieril resistente a la corrosión de contenedores de residuos radioactivos de nivel alto, en repositorios geológicos profundos. La corrosión localizada es uno de los principales modos de falla que se anticipan para aleaciones pasivas en las condiciones esperadas en los repositorios, especialmente en los de tipo no saturados. El estudio de la repasivación de las aleaciones pasivas en forma isotérmica nos permite conocer la funcionalidad de los potenciales críticos con la concentración de cloruros. El estudio de la repasivación de las aleaciones de base níquel por enfriamiento provee información cinética importante para su uso en estos repositorios en los cuales la temperatura disminuirá con el tiempo a medida que decaiga la radioactividad. Los aceros inoxidable se suelen utilizar en conjunto con las aleaciones de níquel, por ejemplo en el caso de Yucca Mountain, por cuestiones estructurales. La evaluación de aceros inoxidable y aleaciones de níquel con diferente composición química permitirá establecer además el efecto de los aleantes sobre la resistencia a la corrosión localizada.

3. DESARROLLO EXPERIMENTAL

Para la caracterización del comportamiento de las aleaciones que forman parte de esta tesis se utilizaron diversas técnicas electroquímicas, tales como curvas de polarización potenciodinámica, monitoreo del potencial de corrosión (E_{CORR}), espectroscopia de impedancia electroquímica (EIS), determinación de potenciales de repasivación (E_{CO}), determinación de temperaturas de repasivación a la corrosión en rendijas por enfriamiento (T_{R1}), entre otras. En este capítulo se presentarán los detalles experimentales de las técnicas utilizadas.

3.1. MATERIALES

Se fabricaron probetas a partir de planchas de las aleaciones 304 (UNS S30400), 316 (UNS S31600), 625 (UNS N06625), C-22 (UNS N06022), 5923-HMO (UNS N06059) C-22HS (UNS N07022) 686 (UNS N06686) y HYBRID-BC1 (UNS N10362). La composición química de estas aleaciones utilizadas se encuentra en la Tabla 2.

La microestructura original de estas aleaciones consiste en una solución sólida con estructura cristalina fcc, obtenida por tratamiento térmico de solubilizado en fábrica (MA). Las temperaturas de solubilizado se hallan en el rango de 1050-1200 °C, de acuerdo a la composición de cada aleación en particular. En algunos casos, principalmente en la aleación 625, se ha observado una pequeña cantidad de carburos primarios, ricos en Mo, del tipo M_6C . [168] Las aleaciones se utilizaron en la condición metalúrgica MA, es decir, que no se les realizó ningún tratamiento termomecánico posterior. Las probetas fueron pulidas con papel abrasivo de carburo de silicio, finalizándose el acabado superficial con papel número 600. Se lavaron con alcohol y agua destilada. Esta operación se realizó dentro de la hora previa al comienzo de cada ensayo electroquímico.

<i>Aleación</i>	<i>Ni</i>	<i>Cr</i>	<i>Mo</i>	<i>W</i>	<i>Fe</i>	<i>Co</i>	<i>Si</i>	<i>Mn</i>	<i>C</i>	<i>Otros</i>	<i>PRE</i>
304	8 ^P	18 ^P	-	-	Bal	-	1 ^P	2 ^P	0,08 ^P	0,03 ^M S; 0,04 ^M P	18
316	10 ^P	18 ^P	2,5 ^P	-	Bal	-	1 ^P	2 ^P	0,03 ^P	0,03 ^M S; 0,04 ^M P	26
625	Bal	21 ^P	9 ^P	-	5 ^M	1 ^M	0,5 ^M	0,5 ^M	0,1 ^M	0,4 ^P Al; 3,7 ^P Nb + Ta	51
C-22	Bal	22 ^P	13 ^P	3 ^P	3 ^M	2,5 ^M	0,08 ^M	0,5 ^M	0,01 ^M	0,35 ^P V	70
5923-HMO	Bal	23 ^P	16 ^P	-	1,5 ^M	0,3 ^M	0,1 ^M	0,5 ^M	0,01 ^M	0,4 ^P Al	76
C-22HS	Bal	21 ^P	17 ^P	1 ^P	2 ^M	1 ^M	0,08 ^M	0,8 ^M	0,01 ^M	0,5 ^P Al	79
686	Bal	21 ^P	16 ^P	3,7 ^P	2 ^M	-	0,08 ^M	0,75 ^M	0,01 ^M	0,02 ^P Ti	80
HYBRID-BC1	Bal	13 ^P	22 ^P	-	2 ^M	-	0,08 ^M	0,25 ^M	0,01 ^M	0,5 ^P Al	88

Tabla 2: Composición química de las aleaciones estudiadas (wt.%). P=promedio, M=máx.

3.1.1. PROBETAS PRISMATICAS

La probeta prismática posee la forma de un paralelepípedo de dimensiones aproximadas 12 x 12 x 15 mm. Este tipo de probeta es una variación de las que corresponden a la norma ASTM G5-94. [169] Para la realización del ensayo, 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 con una junta de PTFE. Esta junta determina una rendija de aproximadamente 0,75 cm² de superficie. Se aplica un torque adecuado a la rosca para evitar el pasaje de solución hacia la zona del contacto eléctrico con la varilla roscada. El área de la muestra expuesta a la solución es de 10 cm² aproximadamente. En la Figura 24 se presenta la probeta prismática.

Las probetas prismáticas resultan adecuadas para el estudio de la corrosión general de las aleaciones, en los estados activo y pasivo. Estas probetas no son adecuadas para el estudio de la corrosión en rendijas debido a la ausencia de una geometría apta para el formador de rendijas. La rendija determinada por la junta del tapón de PTFE no es lo suficientemente severa como para inducir la corrosión localizada de las aleaciones base níquel y aceros inoxidables en forma reproducible, aun en condiciones moderadamente agresivas. [23,170]



Figura 24: Probeta Prismática.

3.1.2. PROBETAS PCA

Las probetas PCA (*Prism Crevice Assembly*) se fabricaron de acuerdo a la norma ASTM G192-08 [166] (Figura 25). Consisten en un paralelepípedo de dimensiones aproximadas 20 x 20 x 9,5 mm, con un orificio central circular de 7,5 mm de diámetro. Dos formadores de rendijas de material cerámico cubierto con cinta de PTFE se ajustan contra las caras de la probeta con un torque de 5 Nm, mediante un tornillo de titanio introducido a través del orificio central. Los formadores de rendija utilizados se basan en la geometría descrita en la norma ASTM G-48. [171] El formador de rendija utilizado en los ensayos posee un diámetro externo de 16 mm y un diámetro interno de 7 mm. Cada formador de rendija 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 se envuelve con cinta de PTFE para evitar el contacto eléctrico con la probeta. Cada probeta se rosca a una varilla metálica que se utiliza como contacto eléctrico y se introduce en un portaprobetas. Esta varilla se aísla de la solución mediante una junta de PTFE que determina otra rendija sobre la probeta en la parte superior (similar a la rendija de la probeta prismática). Se aplica un torque adecuado sobre la tuerca para evitar el pasaje de solución hacia la zona del contacto eléctrico con la varilla roscada. El área de la muestra expuesta a la solución es de 14 cm² aproximadamente (área ocluida aproximada: 2 cm²). En la Figura 26 se presenta el dispositivo experimental armado, junto con todos sus componentes. El portaprobetas utilizado es similar al descrito para la probeta prismática.



Figura 25: Probeta PCA,

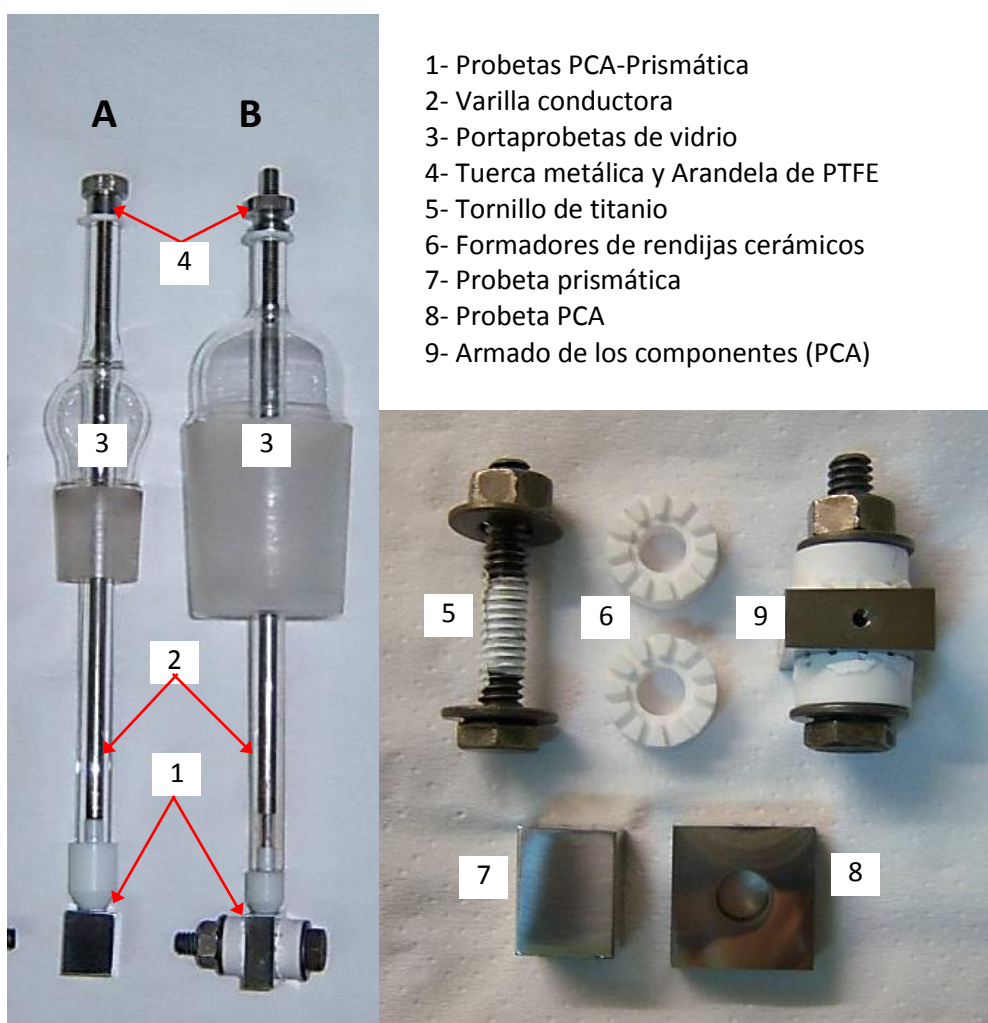


Figura 26: Portaprobetas armados, A) Probeta Prismática B) PCA.

3.2. EQUIPAMIENTO UTILIZADO

Se realizará una breve descripción de los equipos utilizados para la realización de esta tesis. Los equipos utilizados fueron importados y de fabricación nacional. Esto comprende el equipamiento para la realización de los ensayos electroquímicos y el control de la temperatura.

3.2.1. POTENCIOSTATOS-GALVANOSTATOS

Los ensayos electroquímicos se realizaron utilizando los potenciostatos AUTOLAB® y TEQ (éste último de origen nacional). Para la adquisición de los datos y para el ajuste de circuitos equivalentes de los ensayos de EIS se utilizó el software NOVA 1.8.

3.2.2. CELDA ELECTROQUÍMICA Y CRIOTERMOSTATO

Se utilizaron celdas electroquímicas convencionales de tres electrodos. Junto al electrodo de trabajo (probeta) se colocó un contraelectrodo de platino de gran área (aproximadamente 50 cm²) y el electrodo de referencia. El electrodo de referencia utilizado fue de calomel saturado ($V_{ECS} = 0,244 V_{ENH}$). El electrodo de referencia, refrigerado por agua a temperatura ambiente, se montó en un compartimiento exterior a la celda. El mismo se conectó con la solución mediante un capilar de Luggin. Se dispuso de un condensador refrigerado por agua para evitar el aumento de la concentración de la solución en la celda electroquímica por la evaporación del solvente. La celda electroquímica fue sumergida en un baño termostático de etilenglicol (1,2-Etanodiol).

El control de temperatura se realizó utilizando un criotermostato JULABO® F-25 con control de temperatura PID y una estabilidad de la temperatura de $\pm 0,01$ °C. Un sensor externo Pt100 para la medición y control de temperatura fue colocado dentro de la celda electroquímica. El sensor fue sumergido en la solución y ubicado muy próximo a la muestra de la aleación a ensayar. Este

dispositivo permitió un control cuidadoso de la temperatura. Los ensayos se realizaron a presión atmosférica. En la Figura 27 se presenta el sistema experimental utilizado.

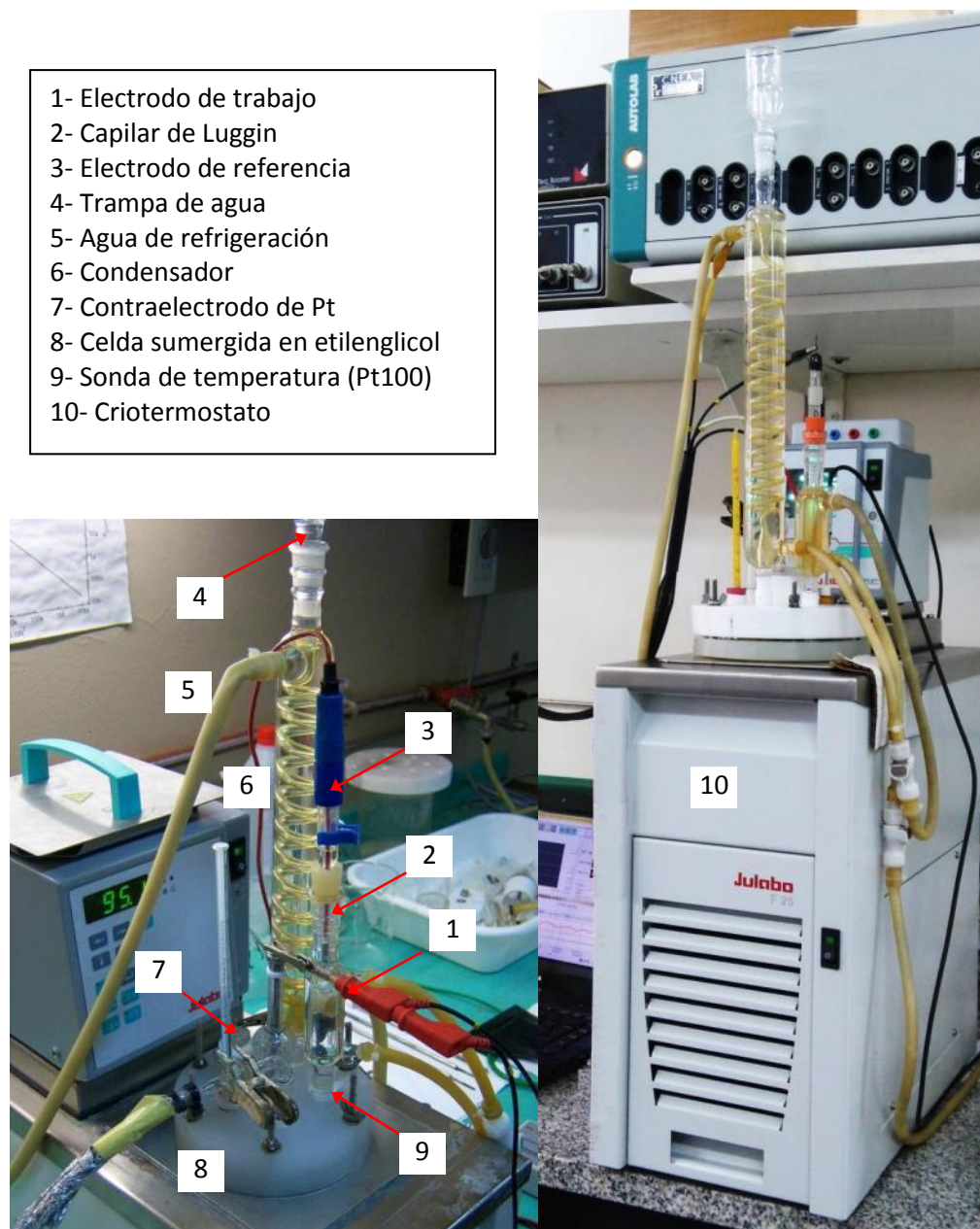


Figura 27: Celda electroquímica y criotermostato

Todos los valores de potencial mencionados en el presente texto se darán con respecto al electrodo de calomel saturado (V_{ECS}). Todos los ensayos se realizaron en condiciones desaireadas. Para esto se desplazó el oxígeno disuelto en la solución mediante burbujeo de nitrógeno de alta pureza durante 60 minutos previos al ensayo y a lo largo de todo el mismo. En forma solidaria al

condensador se acopló una trampa de aire con la finalidad de que no reingrese oxígeno a la solución que se busca desairear.

3.3. SOLUCIONES

Todas las soluciones utilizadas se prepararon con reactivos de calidad analítica y agua de resistividad 18 MΩ.cm, obtenida por medio de los purificadores Milli-RO Plus® y Milli-Q Plus® conectados en serie. Las soluciones utilizadas consistieron en:

- Soluciones de NaCl 0,1-4 M y CaCl₂ 2-5 M para los ensayos electroquímicos de corrosión en rendijas y repasivación por enfriamiento.
- HCl de concentración 0,5-3 M para los ensayos de EIS, curvas de polarización y seguimiento del potencial de corrosión.

Con las soluciones de cloruro se buscó estudiar el efecto del ion cloruro y distintos cationes en la resistencia a la corrosión localizada. Las soluciones de HCl se utilizaron para evaluar la cinética de corrosión en condiciones similares a las que existen dentro de una rendija activa.

3.4. TÉCNICAS APLICADAS

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. En algunas ocasiones, los ensayos realizados consistieron en una combinación de dos o más técnicas electroquímicas en forma consecutiva.

3.4.1. POLARIZACIÓN POTENCIODINÁMICA

Esta técnica consiste en la aplicación de una rampa de potencial y el registro de la corriente que circula por la probeta a cada potencial hasta alcanzar una densidad de corriente de 10 mA/cm^2 . Se realizaron curvas de polarización anódica en diferentes condiciones experimentales. En estos ensayos se utilizaron las probetas prismáticas. La velocidad de barrido utilizada en todos los casos fue de $0,167 \text{ mV/s}$. Previamente a la polarización, se realizó un pretratamiento aplicando una corriente catódica de $5 \text{ }\mu\text{A}$ durante 5 minutos.

3.4.2. DETERMINACION DEL POTENCIAL DE REPASIVACIÓN

Existen varios métodos que permiten cuantificar el valor del potencial de repasivación ($E_{R,CREV}$). En esta tesis se utilizó el método PD-GS-PD, desarrollado por Mishra y Frankel. [98] El método se aplicó con modificaciones para aleaciones de base níquel a bajas temperaturas o aleaciones de base hierro.

3.4.2.1. METODO PD-GS-PD

Los pasos de este método son los siguientes (Figura 28):

- Registro de E_{CORR} por 10 minutos.
- Aplicación de densidad de corriente catódica constante de $5 \text{ }\mu\text{A}$ durante 5 minutos.
- Etapa 1: Aplicación de una rampa de potencial en el sentido anódico, a partir del potencial final del paso previo, con una velocidad de barrido de $0,167 \text{ mV/s}$ y hasta un valor de corriente anódica igual a $2\text{-}20 \text{ }\mu\text{A/cm}^2$.
- Etapa 2: Aplicación de esta misma corriente ($2\text{-}20 \text{ }\mu\text{A/cm}^2$, según el caso) durante 2 horas (etapa galvanostática).

- Etapa 3: Barrido de potenciales en el sentido catódico hasta alcanzar una densidad de corriente negativa.

A partir de estas curvas se obtiene el valor de E_{co} (potencial de repasivación *cross over*). Los ensayos se realizaron por triplicado como mínimo. Las temperaturas de trabajo fueron de 0-117 °C, la temperatura se modificó en escalones de 10 °C. Por cada cambio de temperatura se renovó la solución de la celda electroquímica y se utilizó una nueva probeta. Se mantuvo un ambiente desaireado durante todo el ensayo mediante el burbujeo de nitrógeno, necesario para una correcta determinación del potencial de repasivación. Se tomaron imágenes de las condiciones de la probeta a la finalización de cada ensayo.

Método PD-GS-PD

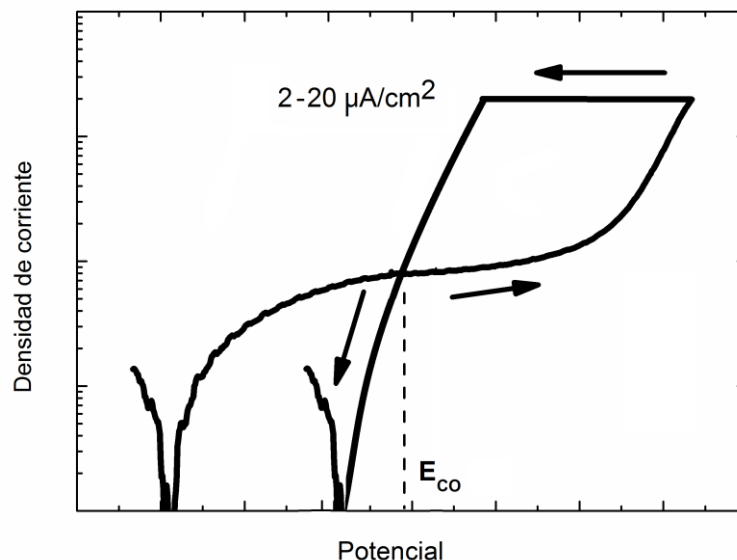


Figura 28: Densidad de corriente en función del potencial.

3.4.2.2. METODO PD-GS₄₀-PD

El método PD-GS-PD fue modificado disminuyendo la densidad de la corriente galvanostática (a $2 \mu A/cm^2$) y aumentando el tiempo de aplicación (a 40 h). La finalidad de estos cambios fue aumentar el tiempo de nucleación de la etapa relacionada con la nucleación de la corrosión localizada, en los casos en

que no se observó corrosión localizada con el método original (Etapa 2 de 2 horas) y extender la obtención de los valores de CCT.

3.4.2.3. METODO PD-GS-PD EN ALEACIONES DE BASE HIERRO

El método PD-GS-PD fue modificado aumentando el tiempo espera al potencial de corrosión (4 h), y obteniendo el potencial de repasivación como aquel en el que se observa una densidad de corriente menor o igual a $1 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ (E_{R1}), en lugar del cruce de las curvas de las Etapas 1 y 3 (E_{CO}). La finalidad de estos cambios fue disminuir la gran variabilidad de los parámetros de los ensayos de estas aleaciones en soluciones neutras de cloruro.

3.4.3. SEGUIMIENTO DE E_{CORR} EN EL TIEMPO

Esta técnica consiste en el registro de E_{CORR} en el tiempo. Se utilizó para monitorear el valor de E_{CORR} en diferentes condiciones experimentales por períodos de hasta 24 h. En algunos casos, durante este período, se realizaron mediciones de EIS a diferentes tiempos de inmersión. En estos ensayos se utilizaron las probetas prismáticas.

3.4.4. ENSAYOS POTENCIOSTÁTICOS

Esta técnica consiste en la aplicación de un potencial constante y el registro de la corriente que circula por la probeta en el tiempo. Se realizaron amperometrías a potenciales de pasividad en diferentes condiciones experimentales. Las amperometrías se realizaron con formadores de rendijas

artificiales con la finalidad de verificar la existencia de corrosión localizada. El tiempo de polarización fue generalmente de 24 h.

3.4.5. ENSAYOS DE EIS

Esta técnica permite calcular la velocidad de corrosión generalizada de un material metálico en un determinado medio. Es útil para distinguir los fenómenos de relajación propios del sistema en estudio que presentan diferentes constantes de tiempo. La aplicación de EIS a los procesos de corrosión de metales posibilita obtener información cinética sobre los mismos, estudiar sus mecanismos y evaluar la velocidad a la que ocurren.

Esta técnica se basa en la comparación de las señales de entrada y de salida de un sistema electroquímico. Esto se logra mediante la aplicación de un estímulo eléctrico controlado (potencial o corriente) a un sistema, estudiando la señal de salida (corriente o potencial). La magnitud de la perturbación debe ser pequeña para que el sistema se mantenga dentro del rango de comportamiento lineal. La señal eléctrica aplicada como perturbación es comúnmente una onda sinusoidal de potencial (E). De este modo, se obtiene como señal de salida una onda sinusoidal de corriente (I) cuya amplitud y fase son funciones de la frecuencia (f) de la perturbación impuesta. La función de transferencia es la transformada de Fourier del transitorio-respuesta de un impulso unidad. [172] Esta función de transferencia se denomina impedancia y se define de acuerdo a la siguiente ecuación:

$$Z(j\omega) = \frac{E(j\omega)}{I(j\omega)} \quad (8)$$

$Z(j\omega)$ es la impedancia, $E(j\omega)$ es el potencial, e $I(j\omega)$ es la corriente. Todos ellos son números complejos. La unidad imaginaria es $j = \sqrt{-1}$, y ω es la frecuencia angular ($\omega = 2\pi f$). La aplicación de perturbaciones en un rango amplio de frecuencias permite obtener un espectro de la impedancia en función de la frecuencia.

La corrosión de materiales metálicos 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. Los elementos de circuitos eléctricos tales como resistencias, capacitores e inductancias se utilizan para describir matemáticamente el modelo. Esto no implica que necesariamente dichos elementos estén físicamente presentes. Por esta razón se los denomina análogos eléctricos. Los sistemas lineales pueden ser descritos por una combinación de resistencias, capacitores e inductancias. Los parámetros de los circuitos equivalentes se ajustan a los datos experimentales de EIS. Este ajuste se realiza usualmente mediante el método de cuadrados mínimos no lineales. [172]

El circuito equivalente más sencillo que describe la impedancia de la interfase metal-solución es el circuito que se observa en la Tabla 3a), junto con su correspondiente función de transferencia. En muchas ocasiones, el circuito en la Tabla 3a) no permite un buen ajuste a los datos experimentales de EIS. El reemplazo de la capacidad pura (C) por otro elemento de circuito, denominado elemento de fase constante (CPE: *Constant Phase Element*), puede superar este inconveniente (Tabla 3b)). El CPE tiene en cuenta la variación de la capacidad con la frecuencia. Esta distribución de valores de capacidad en frecuencia se ha atribuido a heterogeneidades superficiales tales como rugosidad, variación de la constante dieléctrica, porosidad, entre otras. [172]

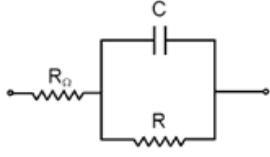
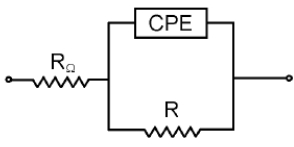
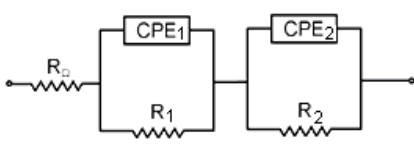
	Función de Transferencia	Circuito Equivalente
a)	$Z = R_{\Omega} + \frac{R}{1 + j\omega RC}$	
b)	$Z = R_{\Omega} + \frac{R}{1 + (j\omega RY)^n}$	
c)	$Z = R_{\Omega} + \frac{R_1}{1 + (j\omega R_1 Y_1)^{n_1}} + \frac{R_2}{1 + (j\omega R_2 Y_2)^{n_2}}$	

Tabla 3: Circuitos equivalentes y sus respectivas funciones de transferencia.

Se aplicó una onda de potencial de tipo sinusoidal de amplitud igual a 10 mV. El intervalo de barrido de frecuencias fue de 10 kHz a 10 mHz, tomando cinco frecuencias por década logarítmica, o sea 31 frecuencias equiespaciadas logarítmicamente. Se utilizaron modelos matemáticos de circuitos equivalentes que se ajustaron a los datos experimentales de EIS con el objeto de calcular el valor de R_p (resistencia de polarización). Los ajustes se realizaron utilizando el software NOVA[®] 1.8 de AUTOLAB.

La velocidad de corrosión general (v_{CORR}) de un material metálico puede estimarse, a partir de ensayos electroquímicos, por medio de las Ecuaciones 9, 10 y 11:

$$B = \frac{\beta_A \cdot \beta_C}{2,303(\beta_A + \beta_C)} \quad (9)$$

$$i_{CORR} = \frac{B}{R_p} \quad (10)$$

$$v_{CORR} = k \frac{i_{CORR}}{\rho} PE \quad (11)$$

en 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 faradaica, PE es el peso equivalente y ρ es la densidad de la aleación.

El parámetro R_p puede obtenerse a partir 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 $R_\Omega \Sigma(R//CPE)$ (Tabla 3b)). En este caso, la resistencia de polarización es $R_p = R$. El circuito equivalente representativo del sistema en estudio puede ser más complejo. La Tabla 3 presenta circuitos con una y dos constantes de tiempo. En tal caso, R_p se calcula como la suma de todas las resistencias de las constantes de tiempo. Cabe destacar que, en la presente tesis, la técnica EIS se utilizó únicamente para el cálculo de la velocidad de corrosión. Sin embargo esta técnica permite, a través del análisis de los espectros, obtener una gran cantidad de información cinética.

3.4.6. REPASIVACIÓN POR DISMINUCIÓN DE LA TEMPERATURA

Se realizaron ensayos en los que se buscó las condiciones de repasivación de una rendija activa por disminución de la temperatura. Estos ensayos intentan emular las condiciones de repasivación que podrían ocurrir en un repositorio por disminución de la temperatura. Se utilizaron tres métodos para obtener las temperaturas para las cuales se alcanza la repasivación por enfriamiento.

3.4.6.1. MÉTODO POTENCIOSTÁTICO

Los ensayos para evaluar la cinética de repasivación por enfriamiento consistieron en dos etapas. La Etapa 1 correspondió a la nucleación y el crecimiento de la corrosión en rendijas y la Etapa 2 a la repasivación de la misma (Figura 29).

Si se aplica un potencial mayor al potencial de repasivación en cada caso, se podrá generar corrosión en rendijas luego de un periodo de incubación. La temperatura inicial se mantuvo constante durante la Etapa 1, en tanto que el potencial aplicado se mantuvo constante durante las Etapas 1 y 2 del ensayo. La diferencia de potencial aplicado ΔE es definida por la Ecuación 12:

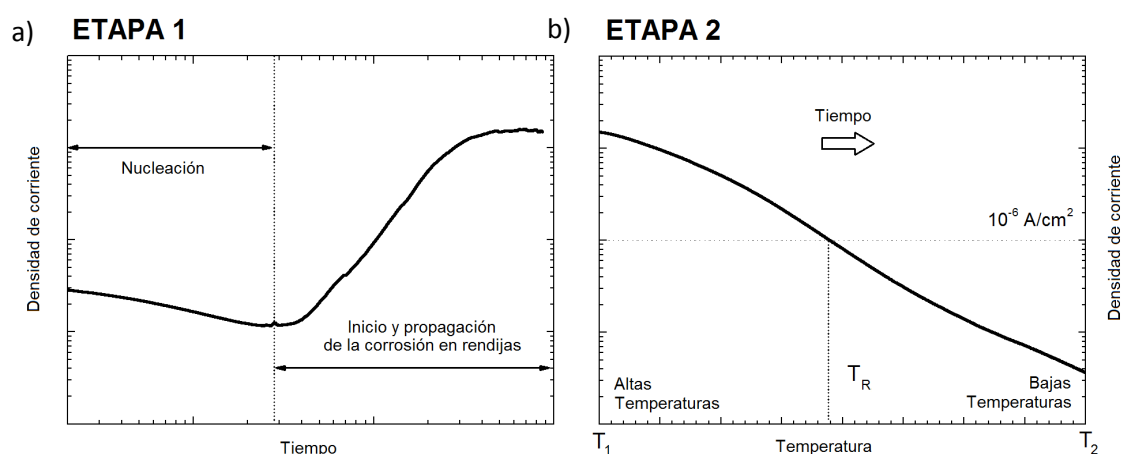


Figura 29: Densidad de corriente en función del tiempo (a) y en función de la temperatura (b)

$$\Delta E = E - E_{CO} \quad (12)$$

en la que E es el potencial aplicado y E_{CO} es el potencial de repasivación obtenido con anterioridad (mediante la técnica PD-GS-PD). En general, el potencial de repasivación disminuye conforme aumentan la temperatura (T) y la concentración de cloruros ($[Cl^-]$), como lo indican las Ecuaciones 13 y 14:

$$E_{CO} = A - B \cdot \log [Cl^-] \quad (13)$$

$$E_{CO} = C - D \cdot T \quad (14)$$

En las que los valores A , B , C y D son constantes que dependen de la aleación en particular. Existe un valor mínimo de ΔE para que la corrosión en rendijas nucleee y se desarrolle antes de las 24 h de polarización. Por otra parte, los parámetros más conservativos de la corrosión en rendijas se han obtenido minimizando la severidad del ataque. [99,173] De esta forma se seleccionaron los valores de ΔE de magnitud creciente que fueron desde 0,005-0,160 V. La finalidad de esto fue obtener los sobrepotenciales para los cuales se observan densidades de corriente similares al finalizar la etapa potencioestática a temperatura constante, para todas las aleaciones y concentraciones de cloruro.

La densidad de corriente se registró a lo largo de todo el ensayo. En la Figura 29a se observa la evolución de la densidad de corriente en la primera etapa del ensayo. El aumento de la densidad de corriente, luego del periodo de incubación, determina el crecimiento de la corrosión en rendijas. En la Etapa 2 se disminuyó la temperatura a una velocidad constante ($-dT/dt$) desde la temperatura T_1 hasta la temperatura T_2 . En todos los casos la temperatura T_2 fue lo suficientemente baja como para alcanzar la repasivación de la aleación. La temperatura de repasivación fue determinada como la temperatura por debajo de la cual la densidad de corriente registrada en la Etapa 2 fue menor a $1 \mu A/cm^2$.

En la Figura 30 se representa una gráfica de potenciales de repasivación en función de la temperatura. Si el potencial se mantiene constante y se disminuye la temperatura, se espera que la repasivación ocurra a un valor esperado de temperatura ($T_{REP}^{PD-GS-PD}$). En la Figura 30 se observa un ejemplo con dos aleaciones diferentes en el que se aplica el mismo valor ΔE , nótese que a pesar de que ΔE es igual en los dos casos, los potenciales aplicados son diferentes.

Los valores de T_1 fueron de 90 °C en soluciones de NaCl 0,1 y 1 M y 117 °C en solución de CaCl_2 5 M. Los valores de T_2 fueron menores o iguales a 10 °C en todos los casos, la cual es 30 °C menor que cualquier temperatura esperada de repasivación ($T_{\text{REP}}^{\text{PD-GS-PD}}$) obtenida con anterioridad en el trabajo de maestría que precedió a esta tesis. Las velocidades de enfriamiento utilizadas fueron $-dT/dt = 0,33 / 3,33 / 33,3$ °C/hora. En la Tabla 4 se observa el tiempo de la Etapa 2 para las temperaturas y velocidades de enfriamiento utilizadas. Al finalizar los ensayos, las probetas fueron examinadas con MO, y algunas de ellas se observaron en el SEM.

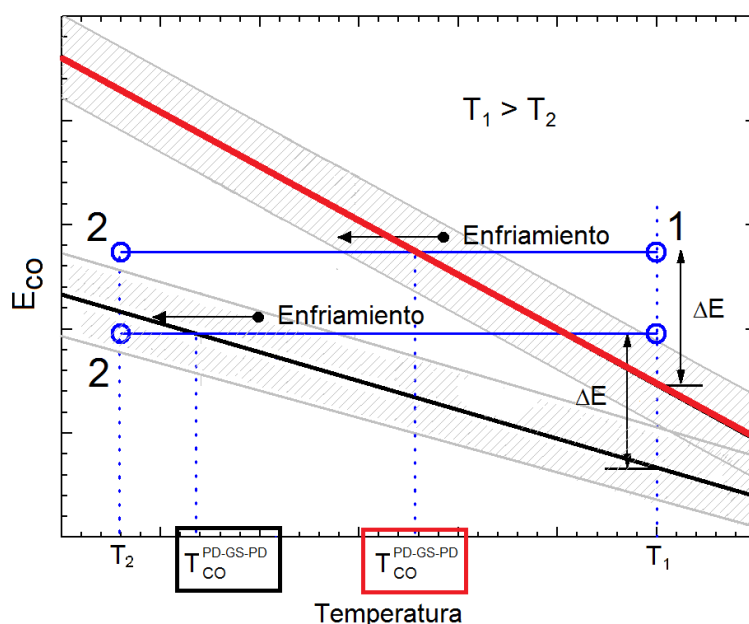


Figura 30: Diagrama E_{CO} vs. T .

$-dT/dt$	Rangos de temperatura	
	90 °C a 10 °C	117 °C a 10 °C
0,33 °C/hora	240 horas	-
3,33 °C/hora	24 horas	32 horas
33,3 °C/hora	2,4 horas	3,2 horas

Tabla 4: Velocidades de enfriamiento y tiempos de la Etapa 2.

3.4.6.2. MÉTODO PD-GS-PD-PS

El método se desarrolló como una modificación del método PD-GS-PD para la obtención de potencial de repasivación. Con esta modificación se buscó un periodo más corto para la incubación de la corrosión en rendijas que el del

Método Potenciostático, un mayor control del daño por la corrosión localizada y densidades de corriente estables en el tiempo antes de que comience la etapa de enfriamiento. Los ensayos para evaluar la cinética de repasivación por enfriamiento consistieron en cinco etapas. La Etapa 1 corresponde a la nucleación de la corrosión en rendijas, la Etapa 2 al crecimiento de la rendija, la Etapa 3 a la determinación de la densidad de corriente requerida y la obtención del potencial a aplicar en la Etapa 4. La Etapa 4 corresponde a la aplicación de un potencial constante verificando la estabilidad de las variables, y por último la Etapa 5 a la disminución de la temperatura de forma controlada (sin dejar de aplicar el potencial de la Etapa 4). Los pasos se detallan a continuación:

- Registro de E_{CORR} por 10 minutos.
- Aplicación de densidad de corriente catódica constante de 5 μA durante 5 minutos.
- Etapa 1: Aplicación de una rampa de potencial en el sentido anódico, a partir del potencial final del paso previo, con una velocidad de barrido de 0,167 mV/s y hasta un valor de corriente anódica igual a 20 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$.
- Etapa 2: Aplicación de esta misma corriente (20 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$) durante 4 horas (etapa galvanostática).
- Etapa 3: Barrido de potenciales en el sentido anódico (desde el potencial al final de la Etapa 2) con una velocidad de barrido de 0,0167 mV/s y hasta un valor de corriente anódica igual a 20 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$.
- Etapa 4: Aplicación del último potencial registrado en la Etapa 3 y registro y verificación de la densidad de corriente y su estabilidad en el tiempo (etapa potenciostática).
- Etapa 5: Disminución de la temperatura (sin dejar de aplicar el potencial) de forma controlada hasta alcanzar una densidad de corriente menor o igual a 1 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$.

La temperatura en las Etapas 1-4 del método fue igual a 90 °C en todos los casos. Los tiempos generales de los ensayos son similares a los del Método Potenciostático (Tabla 4). Con este método no es necesario conocer con anticipación los potenciales de repasivación de la aleación ni estimar un ΔE para la etapa potenciostática debido a que el potencial a aplicar en la Etapa 4 se obtiene de forma automática en función de la densidad de corriente preestablecida. En la Figura 31 se observa un ejemplo con las etapas del método propuesto.

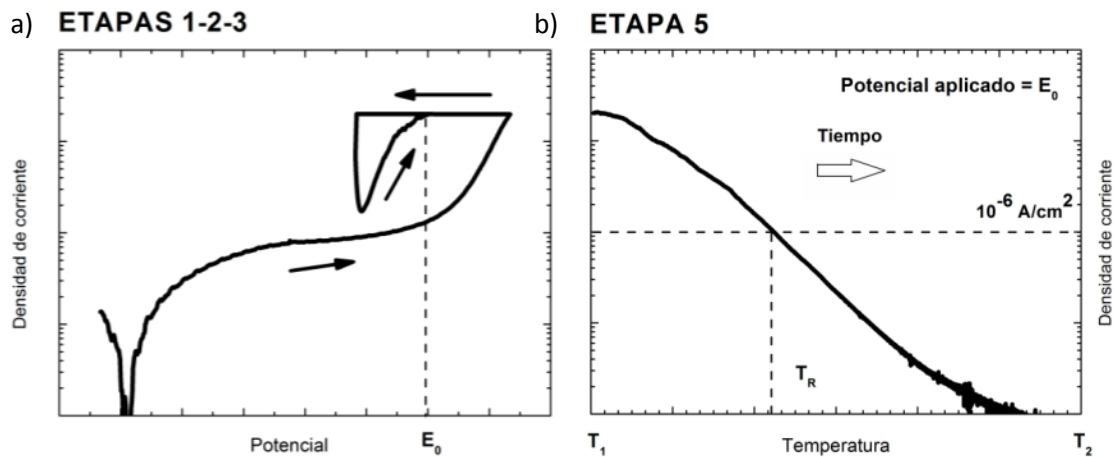


Figura 31: Densidad de corriente en función del potencial (a) y en función de la temperatura (b). La Etapa 4 está implícita.

3.4.6.3. MÉTODO GALVANOSTÁTICO

Los ensayos para evaluar la cinética de repasivación por enfriamiento consistieron en tres etapas. La Etapa 1 corresponde a la nucleación de la corrosión en rendijas, la Etapa 2 al crecimiento de la rendija y la Etapa 3 a la disminución de la temperatura de forma controlada (sin dejar de aplicar la densidad de corriente de la Etapa 2). Los pasos se detallan a continuación:

- Registro de E_{CORR} por 10 minutos.
- Aplicación de densidad de corriente catódica constante de $5 \mu\text{A}$ durante 5 minutos.
- Etapa 1: Aplicación de una rampa de potencial en el sentido anódico, a partir del potencial final del paso previo, con una velocidad de barrido de $0,167 \text{ mV/s}$ y hasta un valor de corriente anódica igual a $20 \mu\text{A/cm}^2$.
- Etapa 2: Aplicación de esta misma densidad de corriente ($20 \mu\text{A/cm}^2$) durante 4 horas (etapa galvanostática).
- Etapa 3: Disminución de la temperatura (sin dejar de aplicar la densidad de corriente) de forma controlada hasta alcanzar un potencial que corresponda a valores de transpasividad de la aleación.

La temperatura en las Etapas 1-2 del método fue igual a 90 °C en todos los casos. Este método es mucho más severo que los anteriores. Por medio de este método se obtendrían temperaturas extremas para las cuales una rendija puede repasivar por medio de la aplicación de una densidad de corriente constante.

3.5. OBSERVACIÓN EN MO Y SEM

Al finalizarse las técnicas electroquímicas, las probetas fueron examinadas en el SEM y el MO en busca de signos de corrosión localizada. Además, se observaron los distintos tipos de óxidos pasivos y transpasivos formados. Los aumentos que se utilizaron para cada probeta fueron 50X, 100X, 200X y 500X para MO y 600X y 1200X para SEM.

4. RESULTADOS

4.1. RESULTADOS A T CONSTANTE

En esta sección se tratará el análisis del efecto de los cationes en el potencial de repasivación, estudio de las aleaciones de base hierro y base níquel, curvas de polarización en medio ácido, manteniendo a la temperatura en todos los casos como un parámetro constante en el tiempo, durante los ensayos.

4.1.1. EFECTO DE LOS CATIONES SOBRE LA CORROSIÓN EN RENDIJAS

Se estudió el efecto de la presencia de los cationes Na^+ y Ca^{2+} en el potencial de repasivación obtenido por medio del método PD-GS-PD (descrito en la Sección 3.4.2.1) en las aleaciones C-22 y HYBRID-BC1. Los ensayos se realizaron en soluciones electrolíticas de NaCl 4 M y CaCl_2 2 M. De esta forma se mantiene una concentración constante de los iones Cl^- . Las temperaturas de trabajo fueron de 60, 70 y 80 °C.

En la Figuras 32 y 33 se representan los valores de E_{CO} obtenidos por el método PD-GS-PD, a diferentes temperaturas, para las aleaciones C-22 y HYBRID-BC1 en soluciones de CaCl_2 2 M y NaCl 4 M. Se observó una relación lineal de E_{CO} en función de la temperatura como se reporta en la literatura. [167] En todos los casos E_{CO} disminuyó conforme aumentó la temperatura de los ensayos. Los valores de E_{CO} de la aleación HYBRID-BC1 fueron mayores a los de la aleación C-22 en todo el rango de temperaturas. Los resultados fueron similares en ambas soluciones electrolíticas. En la Tabla 5 se presentan los parámetros de ajuste lineal obtenidos por cuadrados mínimos, en el que los valores A_E y B_E con constantes. En la Figura 34 se observa una superposición de los valores medios de E_{CO} de las aleaciones C-22 y HYBRID-BC1 en ambas

soluciones electrolíticas. Para temperaturas mayores a 60 °C los valores de E_{CO} coinciden independientemente del catión presente en la solución electrolítica. A la temperatura de 60 °C los valores de E_{CO} en soluciones de Ca^{2+} fueron mayores que los obtenidos en soluciones de Na^+ . En la aleación C-22 se observó una diferencia máxima de E_{CO} de aproximadamente 200 mV a 60 °C. Un comportamiento similar se observó para la aleación HYBRID-BC1. En la aleación HYBRID-BC1 se observó una diferencia máxima de aproximadamente 100 mV en los valores de E_{CO} , entre ambos tipos de sales. En las macrografías pudo observarse que el ataque en las soluciones de Na^+ fue más severo que en las de Ca^{2+} (Figuras 35 y 36). De igual forma pudo observarse que el ataque en soluciones de Ca^{2+} no completó los perfiles de los formadores artificiales de rendijas. En las Figuras 37 y 38 se observan imágenes de SEM de algunas de las probetas utilizadas para la obtención de los potenciales de repasivación. En las micrografías se puede identificar productos de corrosión (hidróxidos de cromo insolubles). [94]

$E_{CO} = A_E T + B_E$	A_E (V/°K)	B_E (V _{ECS})	R^2
C-22 en NaCl 4M	-0,0050	0,203	0,785
C-22 en CaCl ₂ 2M	-0,0090	0,518	0,698
HYBRID-BC1 en NaCl 4M	-0,0065	0,490	0,924
HYBRID-BC1 en CaCl ₂ 2M	-0,0108	0,821	0,968

Tabla 5: Parámetros de ajuste lineal obtenidos por cuadrados mínimos.

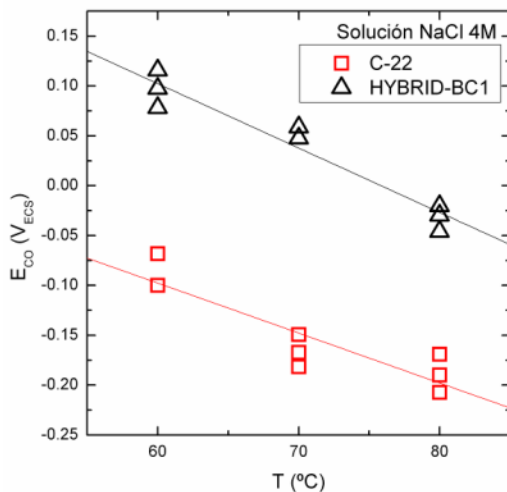


Figura 32: E_{CO} vs. T de las aleaciones C-22 y HYBRID-BC1 en soluciones electrolíticas de Na^+

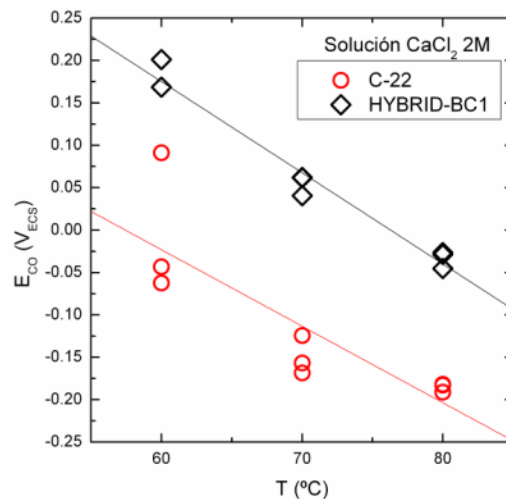


Figura 33: E_{CO} vs. T de las aleaciones C-22 y HYBRID-BC1 en soluciones electrolíticas de Ca^{2+}

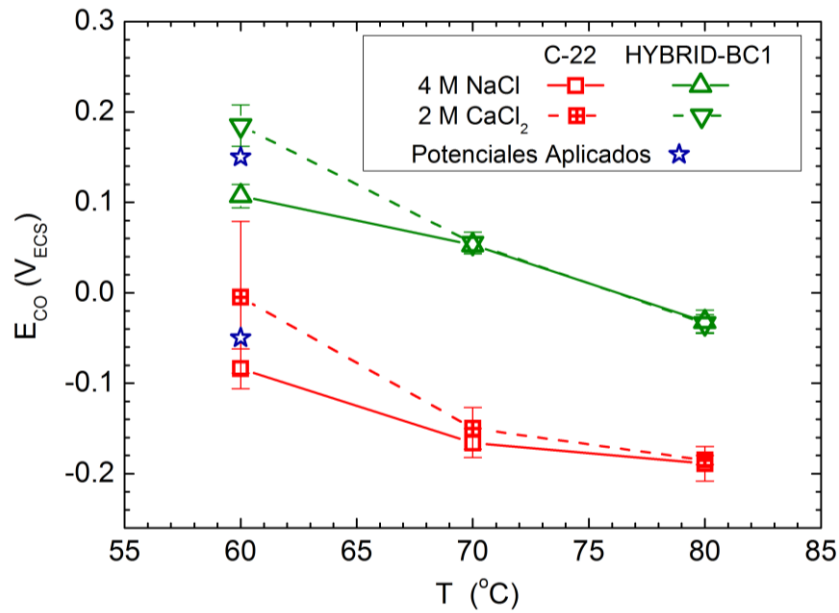


Figura 34: E_{CO} vs. T de las aleaciones C-22 y HYBRID-BC1.

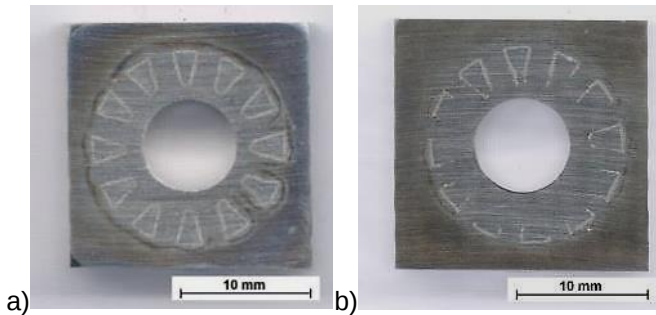


Figura 35: Probeta de aleación C-22 luego del ensayo PD-GS-PD a 60 °C en a) NaCl 4 M y b) CaCl₂ 2M

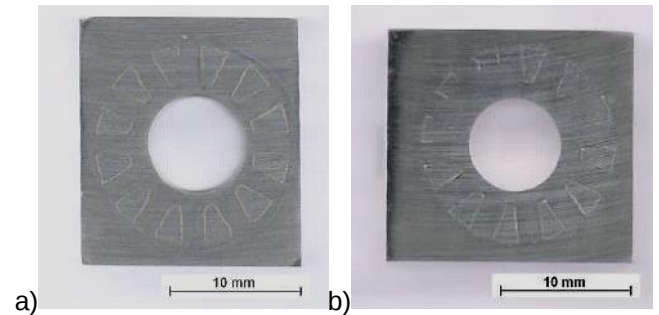


Figura 36: Aleación HYBRID-BC1 luego del ensayo PD-GS-PD a 60 °C en a) NaCl 4 M y b) CaCl₂ 2M

En la Figura 39 se observan las curvas potenciodinámicas correspondientes a la primera etapa del método PD-GS-PD, a 60 °C. En esta etapa se observa la ruptura de la pasividad caracterizada por un abrupto aumento en la densidad de corriente. [23,45,46,120] Los potenciales de ruptura de la pasividad fueron muy similares en ambas aleaciones, pero difirieron según el catión presente en la solución electrolítica. En soluciones de Ca^{2+} los potenciales de ruptura de la pasividad fueron mayores que en soluciones de Na^{+} (aproximadamente 300 mV).

En la Figura 40 se observan ensayos potencioestáticos (descrito en la Sección 3.4.4) correspondientes a probetas PCA de las aleaciones C-22 y HYBRID-BC1 en NaCl 4 M y CaCl₂ 2 M respectivamente, en condición desaireada a 60 °C. El potencial aplicado fue de 0,05 V_{ECS} para la aleación C-22 y 0,15 V_{ECS} para la aleación HYBRID-BC1. Los potenciales aplicados fueron

escogidos como un promedio de los E_{CO} obtenidos en soluciones de Na^+ y Ca^{2+} (Figura 34), a 60 °C. Para cada potencial aplicado, se distinguen dos regiones. La primera se caracteriza por una disminución de la densidad de corriente (i) con el tiempo (t) de polarización. Esta región se asocia a la formación y el crecimiento de la película pasiva. [174] En la segunda región se observa un incremento de i que caracteriza a la nucleación y propagación de la corrosión en rendijas. [174] Los tiempos de incubación (t_{INC}) fueron muy similares para cada tipo de sales (Na^+ y Ca^{2+}). La aleación HYBRID-BC1 presentó menores t_{INC} que la aleación C-22. Sin embargo, los potenciales aplicados no son comparables para ambas aleaciones. Para la aleación C-22, en presencia de Ca^{2+} se registraron menores densidades de corriente que en sales de Na^+ (aproximadamente un orden de magnitud). Este comportamiento se evidenció en menor medida para la aleación HYBRID-BC1. En todos los ensayos potencioestáticos se registró corrosión localizada. En las Figuras 41-44 se observan imágenes de SEM de las aleaciones luego de los ensayos potencioestáticos. Se observan productos de corrosión similares para ambos tipos de soluciones electrolíticas y aleaciones. En las soluciones de Na^+ se observó un ataque cristalino más severo que en las de Ca^{2+} , coherente con las mayores densidades de corrientes registradas en soluciones de Na^+ (Figuras 41 y 43). En las micrografías se puede identificar molibdatos poliméricos en donde hubo corrosión en borde de grano y productos de corrosión (hidróxidos de cromo insolubles). [94]

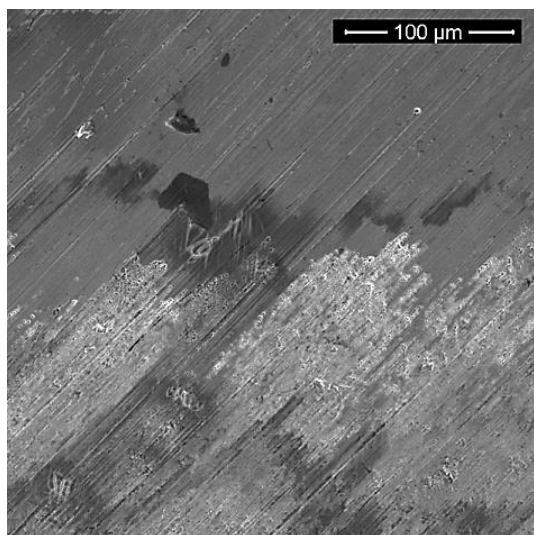


Figura 37: Aleación C-22 luego del ensayo PD-GS-PD a 60 °C en NaCl 4 M

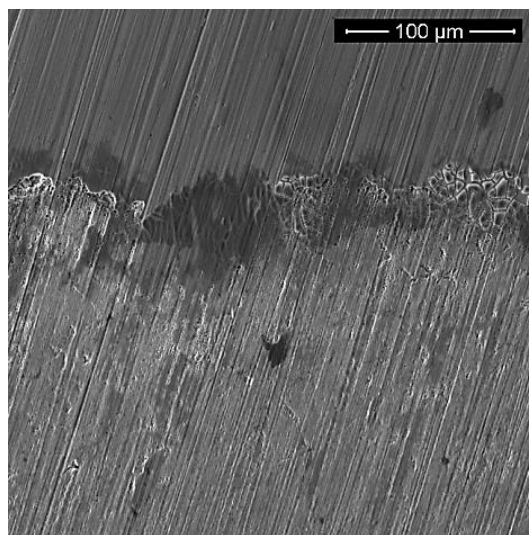


Figura 38: Aleación C-22 luego del ensayo PD-GS-PD a 60 °C en $CaCl_2$ 2 M

Se realizaron ensayos de inmersión en NaCl 4 M y $CaCl_2$ 2 M a 60 °C, en condición de aireación natural. Durante el período de inmersión se registró E_{CORR}

durante 24 h (descrito en la Sección 3.4.3). En la Figura 45 se observa la evolución de E_{CORR} para probetas prismáticas MA de aleación C-22 y HYBRID-BC1. Los valores de E_{CORR} registrados al finalizar la medición fueron mayores en soluciones de Ca^{2+} con respecto a las de Na^+ (aproximadamente 200 mV para la C-22 y 500 mV para la HYBRID-BC1). Los valores de E_{CORR} fueron muy similares en soluciones de Na^+ y casi no registraron cambios a partir de 2 horas de comenzado el ensayo.

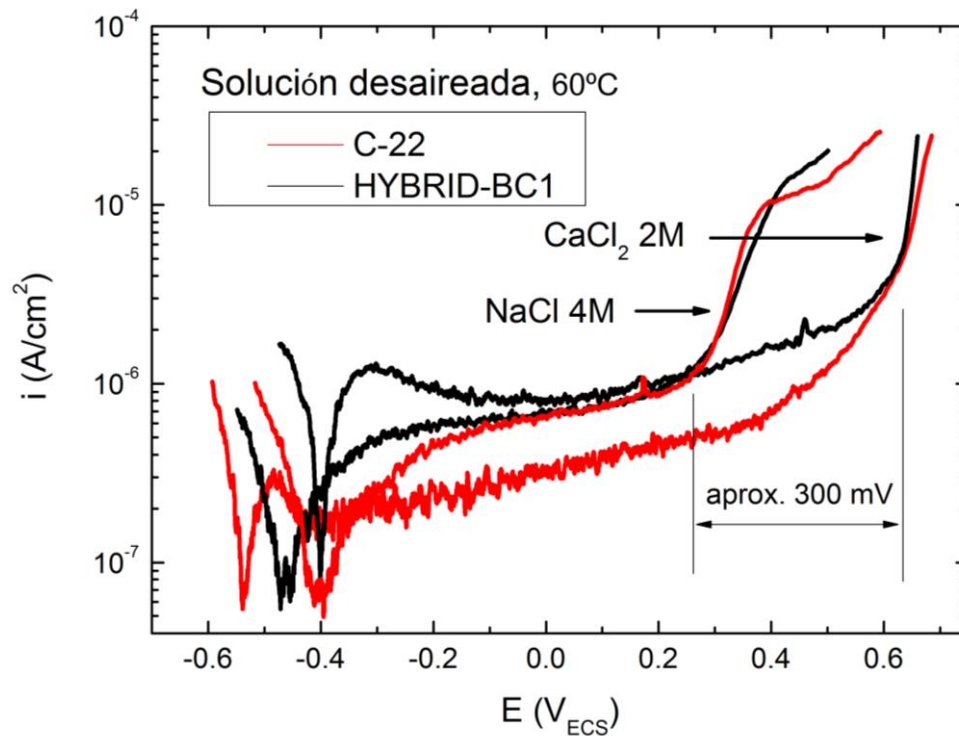


Figura 39: Primera etapa del método PD-GS-PD en el que se observa, de forma comparativa, la ruptura de la pasividad en soluciones de Na^+ y Ca^{2+}

Al finalizar la medición de E_{CORR} se realizaron ensayos de EIS (descrito en la Sección 3.4.5). Las Figuras 46 y 47 muestran los diagramas de Bode obtenidos en las medidas de EIS en soluciones de Na^+ y Ca^{2+} , respectivamente para cada aleación. Se observó que tanto la fase como el módulo de la impedancia resultaron levemente menores en soluciones de Ca^{2+} . Esta diferencia se evidenció en mayor medida para la aleación HYBRID-BC1. En todos los casos se obtuvieron diagramas puramente capacitivos para los cuales un circuito equivalente $R_{\Omega}-(R_p//CPE)$ (una sola constante de tiempo) se ajustó correctamente a los resultados experimentales.

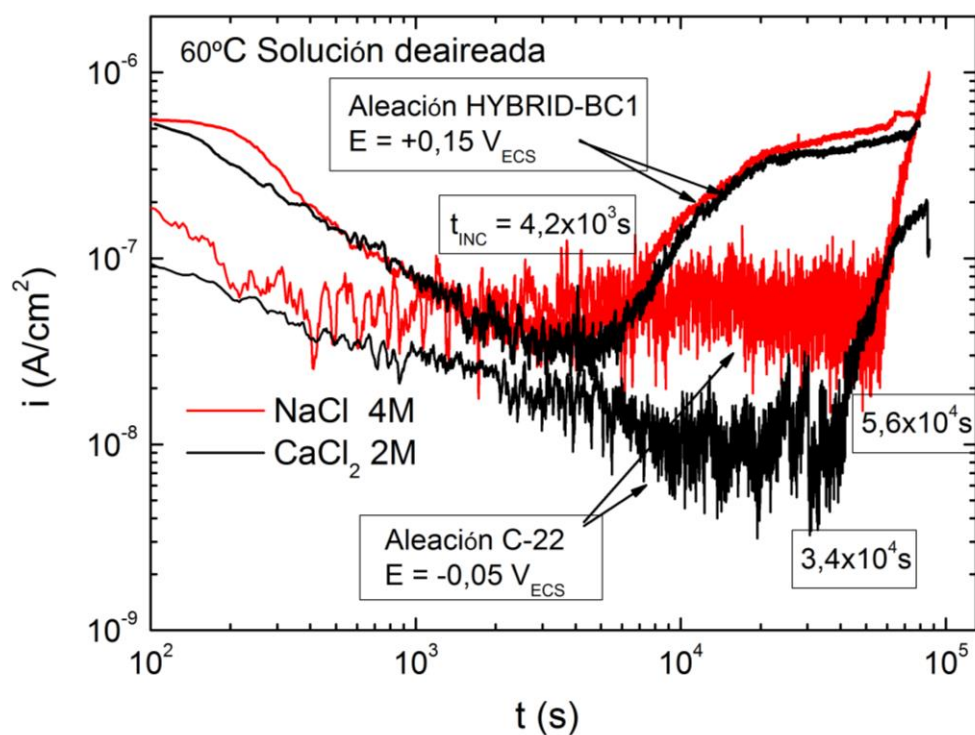


Figura 40: Ensayos a potencial constante para aleación C-22 y HYBRID-BC1 en soluciones de Na⁺ y Ca²⁺ desaireadas, a 60 °C.

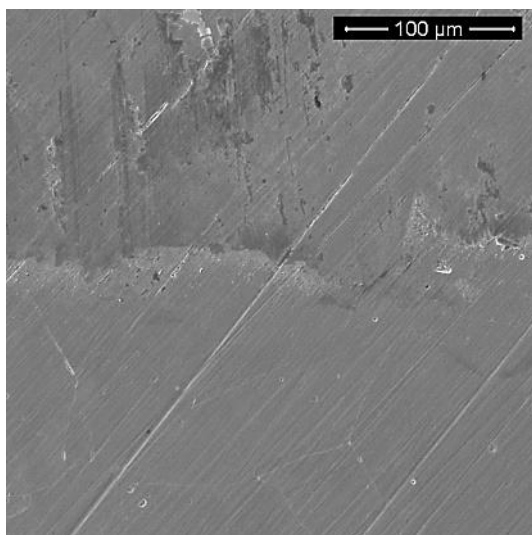


Figura 41: Aleación C-22 luego de ensayo potencioestático a 60 °C en NaCl 4 M

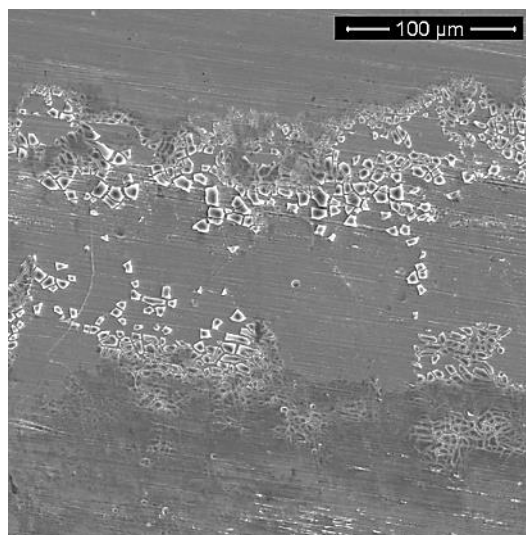


Figura 42: Aleación C-22 luego de ensayo potencioestático a 60 °C en CaCl₂ 2 M

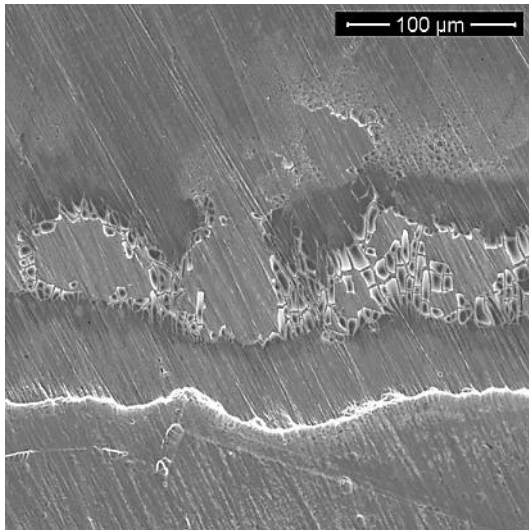


Figura 43: Aleación HYBRID-BC1 luego de ensayo potencioestático a 60 °C en NaCl 4 M

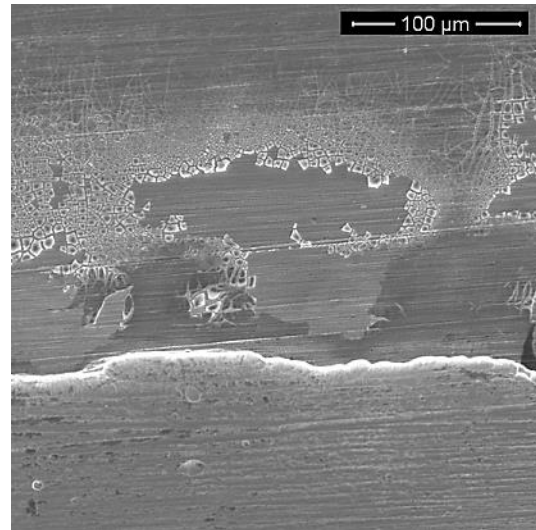


Figura 44: Aleación HYBRID-BC1 luego de ensayo potencioestático a 60 °C en CaCl₂ 2 M

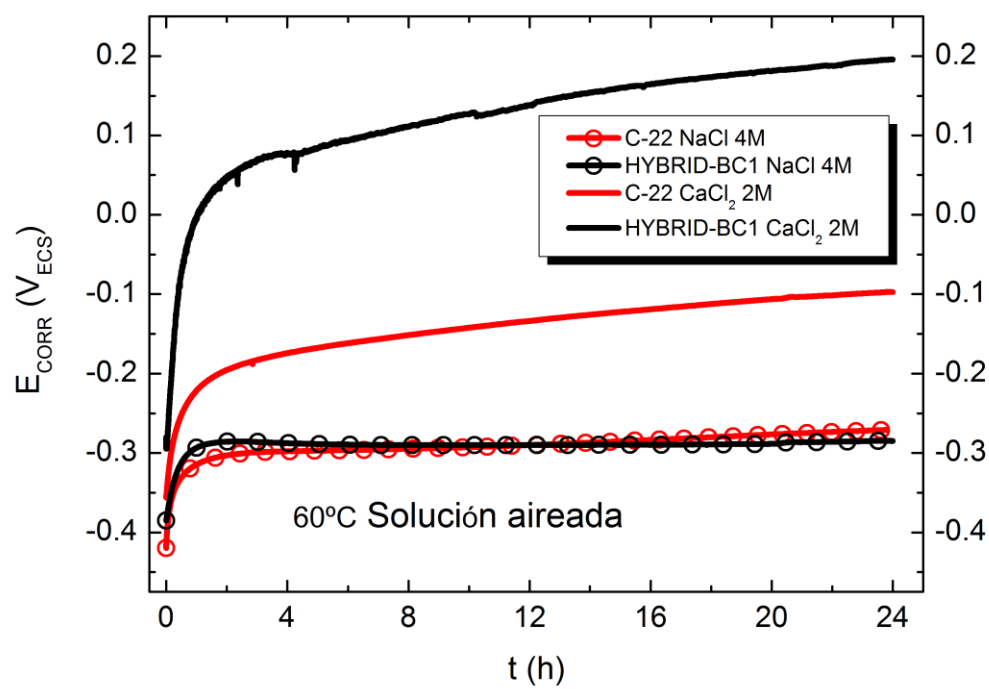


Figura 45: Evolución de E_{CORR} en el tiempo para las aleaciones C-22 y HYBRID-BC1 en soluciones de Na⁺ y Ca²⁺ a 60 °C, en condición aireada.

Se calculó el espesor de la película pasiva, o de la región de carga espacial (d), a partir de las mediciones de impedancia. Para ello se utilizó la Ecuación 15, correspondiente a un capacitor de placas paralelas, donde d es el

espesor de la película, ϵ_0 es la constante de permitividad en el vacío ($8,85 \cdot 10^{-8} \mu\text{F/cm}$), y ϵ es la constante dieléctrica de la película pasiva.

$$d = \frac{\epsilon_0 \epsilon}{C} \quad (15)$$

En el presente cálculo se descontó la capacidad de la doble capa eléctrica ($C_{\text{DC}} \approx 30 \mu\text{F/cm}^2$ [23]), que se halla en serie con el óxido y se asumió un valor de $\epsilon = 30$ para la constante dieléctrica de la película pasiva. [1] En la Tabla 6 se observan las capacidades de la película pasiva y su correspondiente espesor. Si se asume que la película pasiva está compuesta por Cr_2O_3 puro [101,175], es posible estimar la cantidad de monocapas formadas en cada condición (monocapa de $\text{Cr}_2\text{O}_3 = 0,21 \text{ nm}$ según Boudin *et al.* [176]). En la Figuras 48 y 49 respectivamente se representa v_{CORR} (descrito en la Sección 3.4.5) y la cantidad de monocapas de Cr_2O_3 en función de E_{CORR} . Se observó que los valores de v_{CORR} fueron mayores en sales de Ca^{2+} . Se observó también que la velocidad de corrosión fue mayor conforme aumentó E_{CORR} . La aleación HYBRID-BC1 presentó mayores v_{CORR} que la aleación C-22 tanto en Na^+ como en Ca^{2+} . La cantidad de monocapas de Cr_2O_3 calculadas para cada condición se correlacionó inversamente con v_{CORR} . Los espesores de la película pasiva fueron mayores en sales de Na^+ . La aleación C-22 presentó una película pasiva de mayor espesor tanto en presencia de Na^+ como en Ca^{2+} .

	<i>C</i> ($\mu\text{F/cm}^2$)	<i>d</i> (nm)
<i>C-22 en NaCl 4M</i>	12,12	2,19
<i>C-22 en CaCl₂ 2M</i>	18,26	1,45
<i>HYBRID-BC1 en NaCl 4M</i>	17,14	1,55
<i>HYBRID-BC1 en CaCl₂ 2M</i>	48,27	0,55

Tabla 6: Capacidades y espesores de la película pasiva obtenidos de los ajustes de EIS.

En esta sección se estudió el efecto de los iones Ca^{2+} y Na^+ en el potencial de repasivación. La aleación HYBRID-BC1 presentó mayor resistencia a la corrosión en rendijas, seguida de la aleación C-22. Los potenciales de repasivación obtenidos de ambas aleaciones mediante la técnica PD-GS-PD a 60°C fueron mayores en soluciones de Ca^{2+} que en soluciones de Na^+ . Sin embargo, ensayos a potencial constante indicaron que la corrosión en rendijas se inició luego del mismo tiempo de incubación, aplicando el mismo potencial

para cada tipo de sal. En los ensayos potenciostáticos la aleación C-22 presentó una densidad de corriente de corrosión en rendijas un orden de magnitud mayor en soluciones de Na^+ que en soluciones de Ca^{2+} . Los resultados obtenidos sugieren que la técnica PD-GS-PD arroja valores de E_{CO} mayores a los reales para sales de Ca^{2+} a 60 °C. La corrosión en rendijas de las aleaciones HYBRID-BC1 y C-22 estaría caracterizada por un mismo potencial crítico en NaCl 4 M y en CaCl_2 2 M. Por encima de este potencial, las soluciones de Na^+ son más agresivas que las de Ca^{2+} y produjeron un mayor ataque por corrosión en rendijas. Los valores E_{CO} deberían determinarse en soluciones de NaCl en lugar de en soluciones de CaCl_2 siempre que sea posible, ya que son más confiables y conservadores.

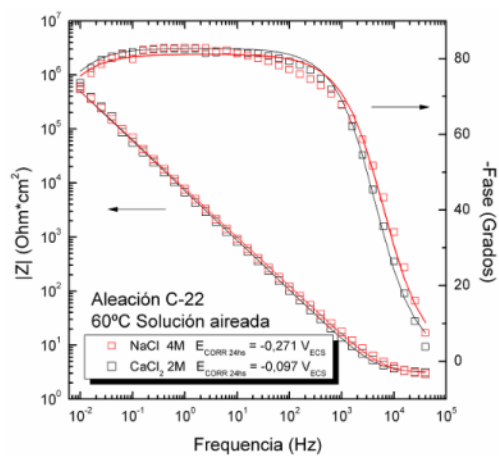


Figura 46: Diagramas de Bode correspondiente a la aleación C-22 (MA) a E_{CORR} 24 h.

Puntos: datos experimentales ,Líneas: ajuste

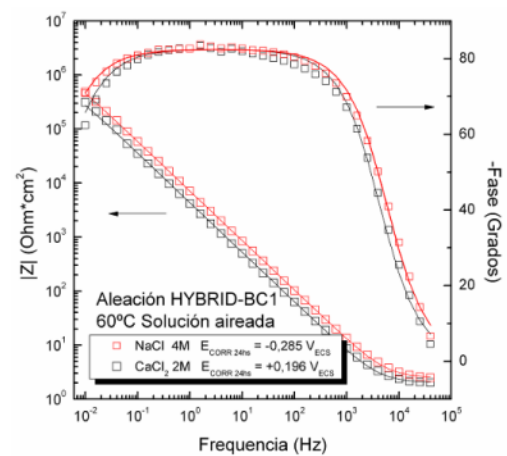


Figura 47: Diagramas de Bode correspondiente a la aleación HYBRID-BC1 (MA) a E_{CORR} 24 h.

Puntos: datos experimentales ,Líneas: ajuste

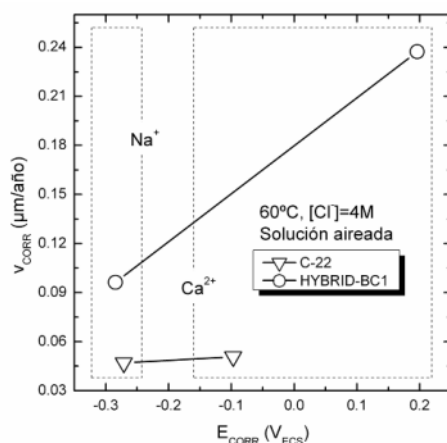


Figura 48: v_{CORR} en función de E_{CORR} de las aleaciones C-22 y HYBRID-BC1 luego de inmersión por 24 h. en soluciones de Na^+ y Ca^{2+}

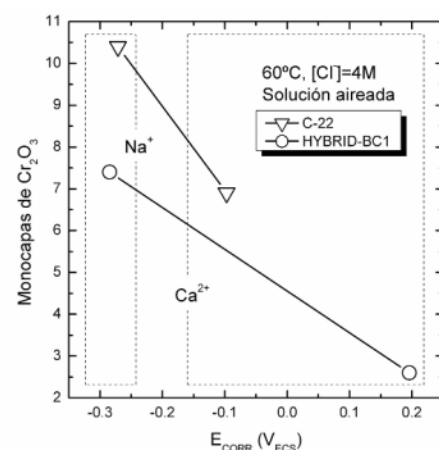


Figura 49: Monocapas de Cr_2O_3 en función de E_{CORR} de las aleaciones C-22 y HYBRID-BC1 luego de inmersión por 24 h. en soluciones de Na^+ y Ca^{2+}

4.1.2. ANALISIS DE E_{CO} EN ALEACIONES DE BASE NÍQUEL

Durante la tesis de maestría [167] que antecedió a esta tesis doctoral, se realizó una caracterización de la resistencia a la corrosión en rendijas de aleaciones de base níquel 625, C-22, C-22HS y HYBRID-BC1 en diferentes condiciones ambientales. Aquí se retomó ese trabajo y se analizará en profundidad los resultados obtenidos con anterioridad.

En la Figura 50 se pueden observar ensayos del método PD-GS-PD (descrito en la Sección 3.4.2.1) realizadas sobre las aleaciones 625, C-22, C-22HS y HYBRID-BC1 en CaCl_2 5 M, a 110 °C. [167] En todos los ensayos se observó una rama catódica seguida por un rango pasivo con densidades de corriente de 0,5 a 1 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$, y luego un aumento de corriente debido a la ruptura de la pasividad. La polarización potenciodinámica en sentido anódico de potenciales (Etapa 1) para la aleación 625 comenzó 0,1 V por encima del de las aleaciones C-22, C-22HS e HYBRID-BC1. Esta característica se observó en varios ensayos realizados en diferentes aleaciones y se atribuyó a la variabilidad en la preparación de las muestras, aunque esta variabilidad no afectó a la determinación de E_{CO} . La densidad de corriente pasiva de la aleación HYBRID-BC1 fue mayor que la de las aleaciones 625, C-22 y C-22HS en todas las condiciones ensayadas. Esto se debió a una menor cantidad de Cr y mayor contenido de Mo de la aleación HYBRID-BC1 en comparación con las otras aleaciones. [35] Durante la etapa galvanostática (Etapa 2) el potencial disminuyó debido a la propagación de la corrosión en rendijas. En la Etapa 3, la densidad de corriente disminuyó bruscamente al comienzo de la polarización en sentido catódico de potenciales. El valor del potencial de repasivación (E_{CO}) para cada ensayo fue el potencial de cruce que se determinó en la intersección de las polarizaciones en sentido anódico (Etapa 1) con las de sentido catódico (Etapa 3).

Las Figuras 51-54 muestran imágenes macroscópicas y de SEM de las probetas luego del ensayo PD-GS-PD en diferentes condiciones experimentales. En todos los ensayos se observó corrosión localizada. La Figura 51 muestra la aleación HYBRID-BC1 luego de los ensayos en soluciones con diferente concentración de cloruro, a temperaturas de 70, 80 y 90 °C. La apariencia del ataque en las soluciones de NaCl 0,1 y 1 M fue muy similar, y se observó gran cantidad de productos de corrosión sobre la probeta expuesta a la solución y debajo de los formadores artificiales de rendijas; en tanto que no se observó producto de corrosión alguno en los ensayos llevados a cabo en CaCl_2 5 M. En

la Figura 52 se observan imágenes de SEM de la aleación C-22 luego del ensayo PD-GS-PD en diferentes concentraciones de cloruro, a temperaturas de 40 °C a 90 °C. Estas micrografías muestran una gran cantidad de productos de corrosión. Como se observó para la aleación HYBRID-BC1 (Figura 51), las probetas de la aleación C-22 luego de los ensayos presentaron abundantes productos de corrosión en soluciones de NaCl 0,1 y 1 M, mientras que las probetas ensayadas en CaCl_2 5 M no mostraron cantidades significativas de productos de corrosión en su superficie. En la Figura 53 se observan imágenes SEM de la aleación 625 luego del ensayo PD-GS-PD realizados en diferentes condiciones experimentales. En las Figuras 53a y 53b se observa el ataque por corrosión en rendijas en soluciones de NaCl 0,1 y 1 M respectivamente, a una temperatura de 20 °C. Se observan abundantes depósitos de productos de corrosión sobre la aleación. En las Figuras 53c y 53d se puede apreciar la ausencia de productos de corrosión en los ensayos llevados a cabo en CaCl_2 5 M a 40 °C y 80 °C, respectivamente. En solución de CaCl_2 5 M, la aleación 625 sufrió un ataque más severo que las otras aleaciones. Se observó una morfología con características similares para todas las aleaciones ensayadas. En el área atacada se pudo discernir el borde de grano, especialmente en las soluciones de CaCl_2 5 M, y también se observó un ataque preferencial en los puntos triples, como también ha sido observado por otros autores. [35,67,105,173]

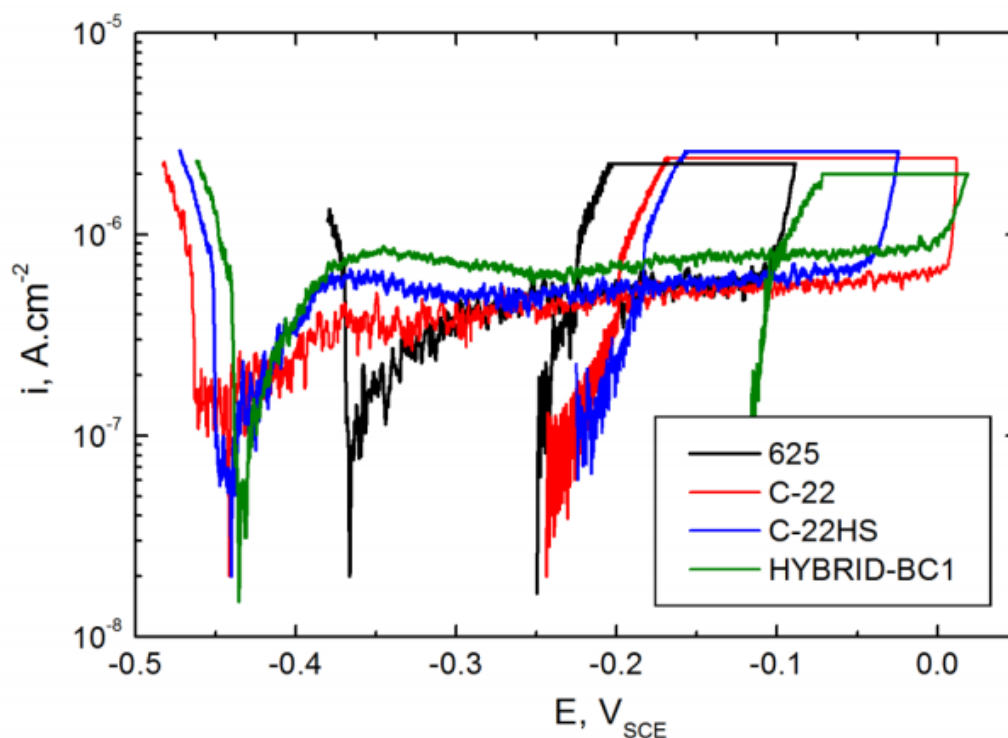


Figura 50: Ensayos PD-GS-PD de aleaciones Ni-Cr-Mo en CaCl_2 5 M a 110 °C [167]

La morfología del ataque fue más afectada por la concentración de cloruro que por la temperatura. Se observaron productos de corrosión en las aleaciones ensayadas en NaCl 0,1 y 1 M, mientras que prácticamente no se encontraron productos en las aleaciones ensayadas en soluciones de CaCl_2 5 M a bajas temperaturas. Sin embargo, a medida que aumentó la temperatura de los ensayos, se observaron algunos productos de corrosión en los ensayos realizados en soluciones de CaCl_2 5 M, como se muestra en la Figura 54 para las cuatro aleaciones ensayadas a 117 °C. La Tabla 7 muestra un resumen de las temperaturas en donde se observaron productos de corrosión en las aleaciones ensayadas en soluciones de CaCl_2 5 M.

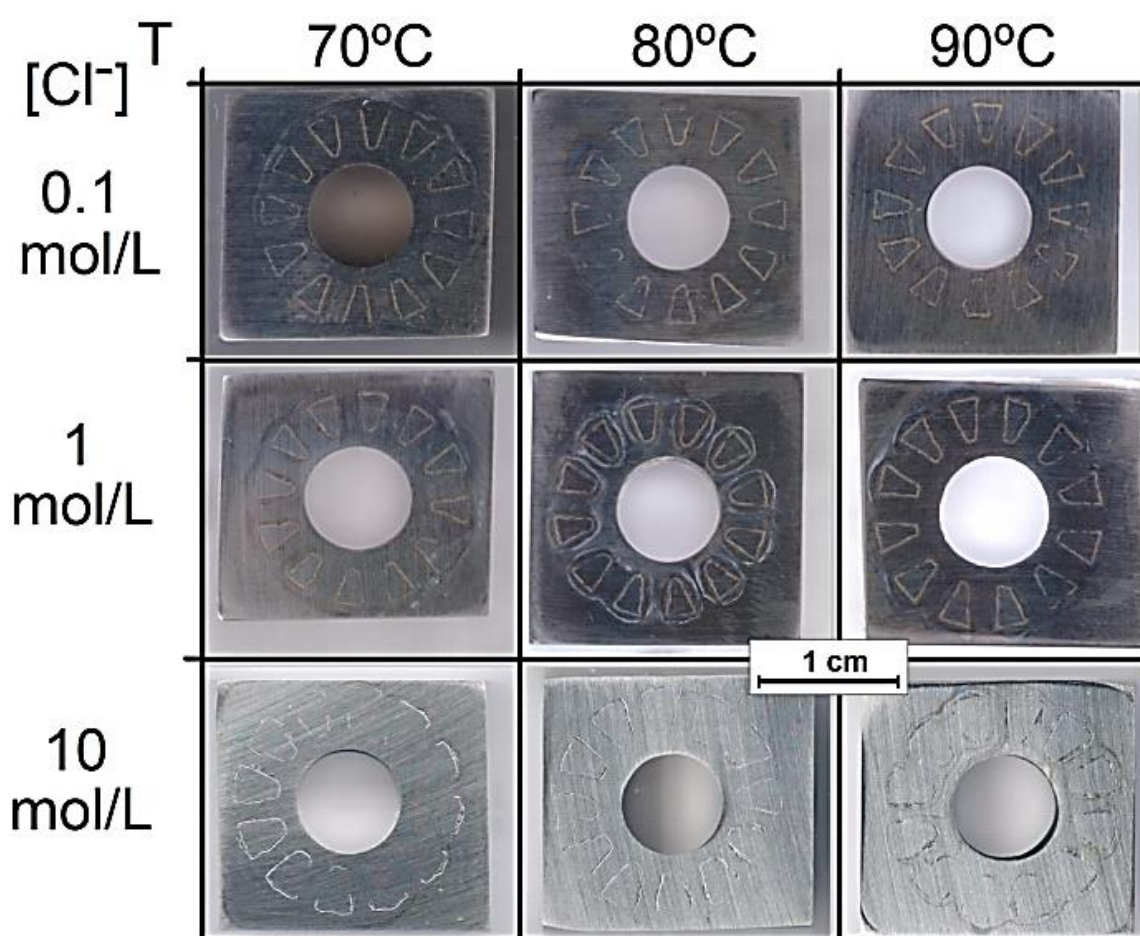


Figura 51: Imágenes de la aleación HYBRID-BC1 luego del ensayo PD-GS-PD realizado en soluciones de cloruro de diferente concentración y a diferente temperatura. [167]

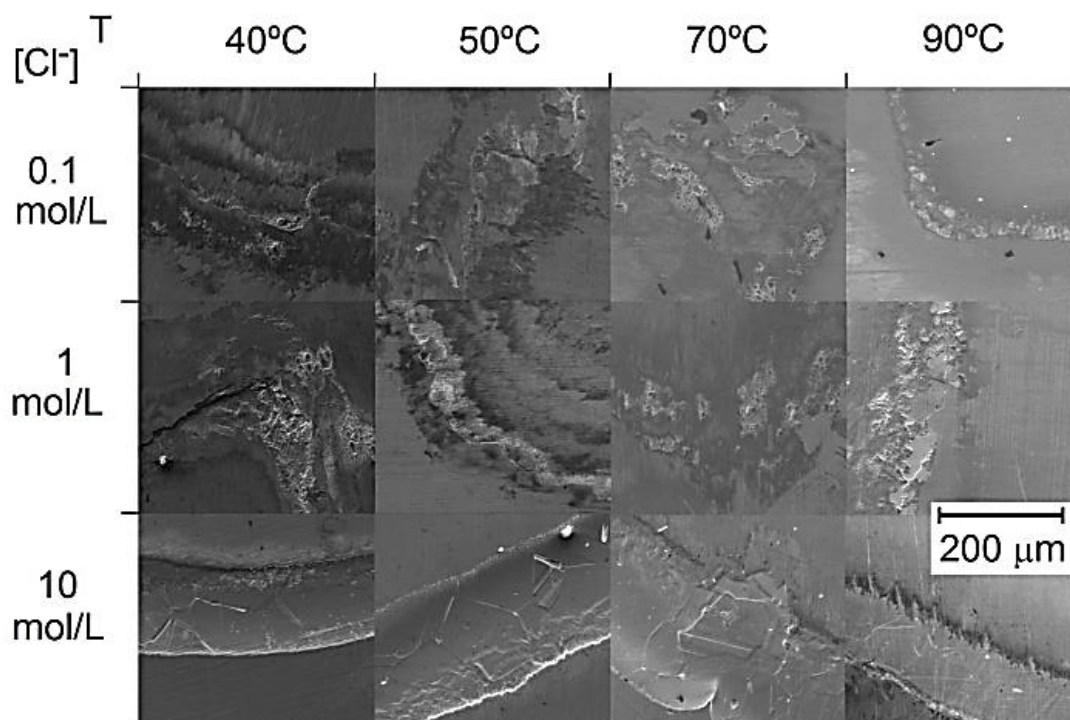


Figura 52: Micrografías de SEM de la zona atacada de la aleación C-22 luego del ensayo PD-GS-PD realizado en soluciones de cloruro de diferente concentración y a diferente temperatura. [167]

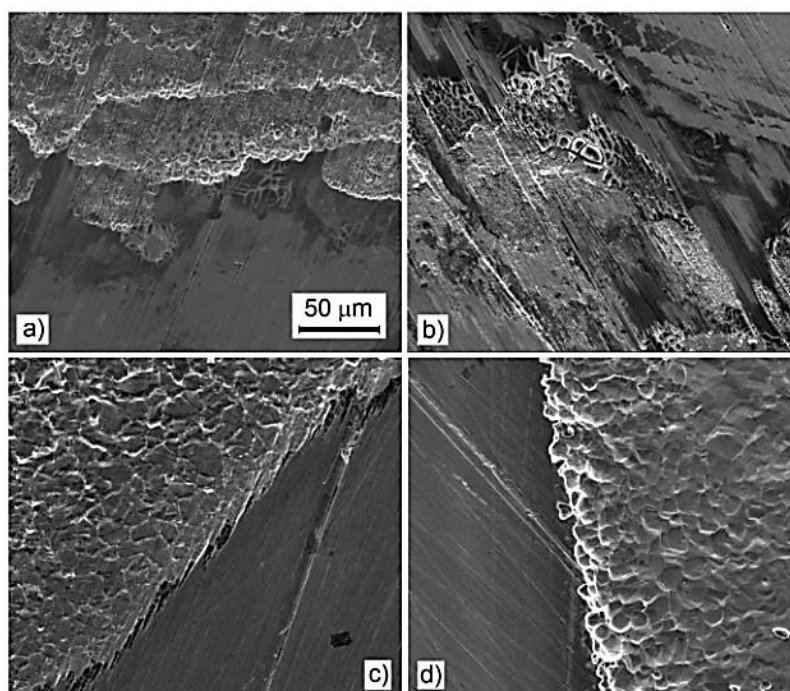


Figura 53: : Micrografías de SEM de la zona atacada de la aleación 625 luego del ensayo PD-GS-PD en NaCl 0,1 M a 20 °C (a), NaCl 1 M a 20 °C (b), CaCl₂ 5 M a 40 °C (c) y CaCl₂ 5 M a 80 °C (d). [167]

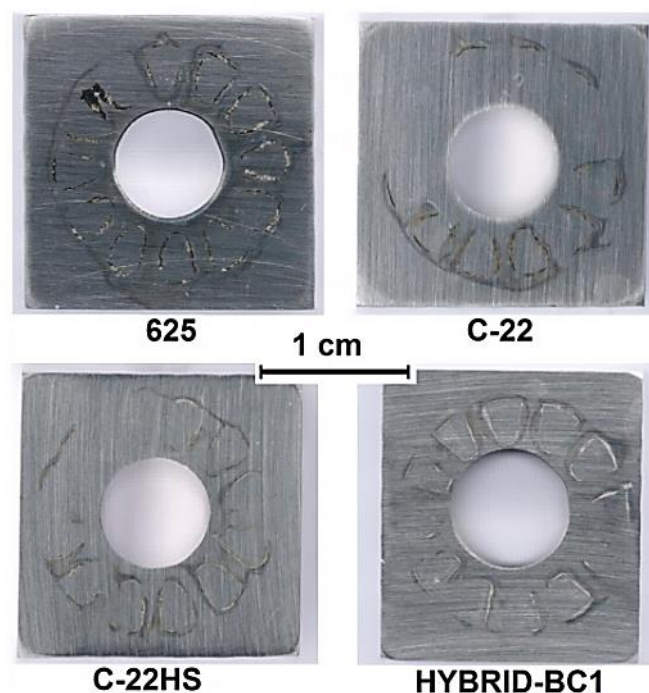


Figura 54: Imágenes de las aleaciones luego del ensayo PD-GS-PD en CaCl_2 5 M a 117 °C.

<i>Aleación 625</i>	<i>Aleaciones C-22 y C-22HS</i>	<i>Aleación HYBRID-BC1</i>	<i>Observaciones</i>
20 °C a 70 °C	40 °C a 80 °C	60 °C a 100 °C	Sin productos de corrosión
80 °C a 100 °C	90 °C y 100 °C	110 °C y 117 °C	Productos de corrosión alrededor del área atacada
110 °C y 117 °C	110 °C y 117 °C	-	Productos de corrosión en el interior del área atacada y alrededor de la misma

Tabla 7: Rangos de temperatura en los que se observó productos de corrosión en las aleaciones 625, C-22, C-22HS y HYBRID-BC1 en CaCl_2 5 M

En las Figuras 55-58 se observan los resultados de las ensayos del método PD-GS-PD en las aleaciones 625, C-22, C-22HS y HYBRID-BC1 respectivamente, donde se representan los valores de E_{CO} individuales en función de la temperatura (T) y la concentración de cloruro de las soluciones ($[\text{Cl}^-]$). La Ecuación 16 se ajustó a un rango de los datos recogidos para cada

aleación, en donde A_F , B_F , C_F y D_F son constantes de ajuste. La Ecuación 16 ha sido utilizada por Dunn *et al.* para ajustar los valores de los potenciales de repasivación que obtuvo para la aleación C-22. [121] Las Figuras 55-58 también muestran los ajustes de la Ecuación 16.

$$E_{CO} = (A_F + B_F \cdot T) \cdot \log[Cl^-] + C_F \cdot T + D_F \quad (16)$$

Al comparar los valores de E_{CO} de las aleaciones estudiadas en función de la temperatura y la concentración de cloruro, se puede observar que su resistencia a la corrosión aumentó de acuerdo con su correspondiente valor de PRE, (Tabla 2) siendo $625 < C-22 < C-22HS < HYBRID-BC1$.

En trabajos previos, se determinaron los potenciales de corrosión en soluciones ácidas simuladas representativas de una rendija activa (E_{CORR}^*), para cada aleación. [122] Las soluciones que simulaban las condiciones de una rendija activa fueron HCl 1 M para la aleación 625 y HCl 3 M para las aleaciones C-22, C-22HS y HYBRID-BC1. El promedio de E_{CORR}^* para las temperaturas que van de 50 °C a 100 °C son -0,261 V_{ECS} para la aleación 625, -0,212 V_{ECS} para la aleación C-22, -0,215 V_{ECS} para la aleación C-22HS y -0,184 V_{ECS} para la aleación HYBRID-BC1. [122] La desviación estándar está en el rango de los 5 mV. Según el modelo de acidificación localizada, el mínimo valor que puede alcanzar el potencial de repasivación es E_{CORR}^* . [50] La Figura 55 muestra que, de acuerdo con la predicción del modelo, los valores de E_{CO} obtenidos para la aleación 625 (la menos resistente a la corrosión localizada) alcanzaron una saturación por encima de $T^* = 90$ °C. T^* se definió como la temperatura de saturación para los potenciales de repasivación. En consecuencia, la Ecuación 16 se ajustó a los datos obtenidos sólo en el rango de 20 °C a 90 °C para la aleación 625. Para las aleaciones C-22 y C-22HS, el ajuste de la Ecuación 16 predice que E_{CO} alcanza E_{CORR}^* cerca del límite superior de temperatura: esto es $T^* = 110$ °C para la aleación C-22 y $T^* = 120$ °C para la aleación C-22HS. El potencial de repasivación para $T > T^*$ no está dado por la Ecuación 16, pero es constante e igual a E_{CORR}^* (Figuras 55-57). Para la aleación HYBRID-BC1, el potencial de repasivación que predice la Ecuación 16 igualaría a E_{CORR}^* a $T^* = 150$ °C, que está muy por encima del rango de temperatura estudiado aquí. Las temperaturas más altas de los ensayos fueron 90 °C en las soluciones $[Cl^-] = 0,1$ y 1 M y 117 °C en las soluciones $[Cl^-] = 10$ M. Sin embargo, los ajustes fueron extrapolados hasta 120 °C (Figuras 55-58). Los ajustes de E_{CO} para soluciones de cloruro no concentradas (0,1 y 1 M) por encima de 90 °C son estimaciones conservadoras. La Tabla 8 muestra los parámetros obtenidos por ajustes de cuadrados mínimos de la Ecuación 16 para las aleaciones ensayadas junto con los valores de R^2 , los rangos de temperatura considerados y T^* . Todos

los valores R^2 de los ajustes no lineales fueron superiores a 0,9, lo que indica que la Ecuación 16 representa con éxito E_{CO} en función de la temperatura y la concentración de cloruro para las aleaciones estudiadas.

Aleación	A_F, V	$B_F, V/^{\circ}C$	$C_F, V/^{\circ}C$	D_F, V_{ECS}	R^2	T	T^*
625	-0,121 $\pm 0,015$	0,00075 $\pm 0,00025$	-0,00379 $\pm 0,00020$	0,126 $\pm 0,012$	0,901	20 a 90 $^{\circ}C$	90 $^{\circ}C$
C-22	-0,289 $\pm 0,021$	0,00324 $\pm 0,00030$	-0,00522 $\pm 0,00027$	0,294 $\pm 0,019$	0,918	40 a 117 $^{\circ}C$	110 $^{\circ}C$
C-22HS	-0,267 $\pm 0,024$	0,00266 $\pm 0,00032$	-0,00494 $\pm 0,00031$	0,326 $\pm 0,023$	0,916	40 a 117 $^{\circ}C$	120 $^{\circ}C$
HYBRID-BC1	-0,226 $\pm 0,018$	0,00176 $\pm 0,00022$	-0,00393 $\pm 0,00020$	0,363 $\pm 0,016$	0,983	60 a 117 $^{\circ}C$	150 $^{\circ}C$

Tabla 8: Parámetros del ajuste de la Ecuación 16 con coeficientes de correlación, rangos de temperatura de ajuste y T^* .

En la Figura 55 se observan los valores de E_{CO} de la aleación 625 en función de la temperatura y la concentración de cloruro. Los ensayos en la aleación 625 se realizaron en un amplio rango de temperaturas (20-117 $^{\circ}C$). Aunque el valor de CCT determinado mediante la norma ASTM G-48 es de 40 $^{\circ}C$ para esta aleación [177], los resultados obtenidos muestran que la corrosión en rendijas se produjo en todo el rango de temperatura estudiado, en las soluciones de cloruro utilizadas (0,1 a 10 M). El valor de CCT obtenido con el método PD-GS-PD debe ser menor a 20 $^{\circ}C$, según estos resultados. Para la aleación 625, los valores de E_{CO} obtenidos por encima de 100 $^{\circ}C$ en soluciones de $[Cl^-] = 10$ M presentaron un ligero aumento, que podría deberse al aumento de E_{CORR}^* . Los valores de E_{CO} que presentaron este comportamiento no fueron considerados durante el proceso de ajuste.

En la Figura 56 se observan los valores de E_{CO} de la aleación C-22 en función de la temperatura y la concentración de cloruro. La aleación C-22 se ensayó en el rango de temperatura de 30 $^{\circ}C$ a 117 $^{\circ}C$, mostrando corrosión en rendijas sólo a $T \geq 40$ $^{\circ}C$, en todas las soluciones ensayadas. El valor de CCT reportado por la norma ASTM G-48 es de 80 $^{\circ}C$ [177], mientras que los resultados actuales se obtuvo un valor de CCT en el rango de 30 $^{\circ}C$ a 40 $^{\circ}C$. Los valores de E_{CO} presentaron un aumento significativo al disminuir la temperatura y la concentración de cloruros (Figura 56). Los datos obtenidos en el presente trabajo son más conservadores que los de Dunn *et al.* [121] puesto que estos autores utilizaron formadores artificiales de rendijas enteramente de PTFE. El

material de los formadores artificiales de rendijas tiene una fuerte influencia en los valores de los potenciales de repasivación. [99,100,178]

En la Figura 57 se observan los valores de E_{CO} de la aleación C-22HS en función de la temperatura y la concentración de cloruro. La aleación C-22HS fue ensayada en el rango de 30 °C a 117 °C. Se observó corrosión en rendijas a $T \geq 40$ °C en soluciones de $[Cl^-] = 10$ M y a $T \geq 50$ °C en soluciones de $[Cl^-] = 0,1$ y 1 M. El valor de CCT obtenido mediante la norma ASTM G-48 es de 100 °C. [177] A partir de estos resultados, el valor de CCT se estimó en el rango de 30 °C a 40 °C. La aleación C-22HS mostró una dependencia E_{CO} con la temperatura y la concentración de cloruro similar a la de la aleación C-22. Los parámetros de ajuste de la Ecuación 16 para las aleaciones C-22 y C-22HS fueron similares (Tabla 8).

En la Figura 58 se observan los valores de E_{CO} de la aleación HYBRID-BC1 en función de la temperatura y la concentración de cloruro. La aleación HYBRID-BC1 fue ensayada en el rango de 50 °C a 117 °C. Se observó corrosión en rendijas a $T \geq 60$ °C en soluciones de $[Cl^-] = 10$ y 1 M y a $T \geq 70$ °C en soluciones de $[Cl^-] = 0,1$ M. No hay ningún valor de CCT informado en la literatura para esta aleación. Los resultados actuales indican que el valor de CCT estaría en el rango de 50 °C a 60 °C.

Se ha observado corrosión en rendijas en las aleaciones 625, C-22 y C-22HS que se encontraron a temperaturas por debajo de la CCT determinada mediante la norma ASTM G-48. [177] Esta discrepancia puede deberse a la mayor agresividad del método PD-GS-PD en comparación con los ensayos estándar de inmersión en soluciones de $FeCl_3$, o a los diferentes dispositivos / materiales de formación de rendijas artificiales utilizados en estos ensayos.

Evans *et al.* reportaron corrosión en rendijas en cordones de soldadura de la aleación C-22 a 30 °C en soluciones de $CaCl_2$ 5 M. [114] Las probetas de la aleación C-22 en condición MA ensayadas en el presente trabajo no sufrieron corrosión en rendijas a 30 °C en ninguna de las soluciones electrolíticas utilizadas (Figura 56). La ausencia de corrosión en rendijas a 30 °C en los resultados actuales podría deberse a las diferentes condiciones metalúrgicas (MA vs. soldadas). Esto está de acuerdo con los resultados reportados por Mishra y Frankel [98], quienes también observaron una susceptibilidad ligeramente mayor a la corrosión en rendijas de la aleación soldada C-22 cuando se compara con el material no soldado. En el presente trabajo se observó corrosión en rendijas en la aleación C-22 por debajo de la T_{PROT} de 60 °C propuesta por Mishra y Frankel. [98] Una explicación podría estar en la composición química diferente de las aleaciones ensayadas y otra podrían ser pequeñas variaciones en los procedimientos de los ensayos. Sin embargo, los

valores de potenciales de repasivación reportados por Mishra y Frankel en el rango de 60 a 90 °C son totalmente consistentes con los resultados presentes.

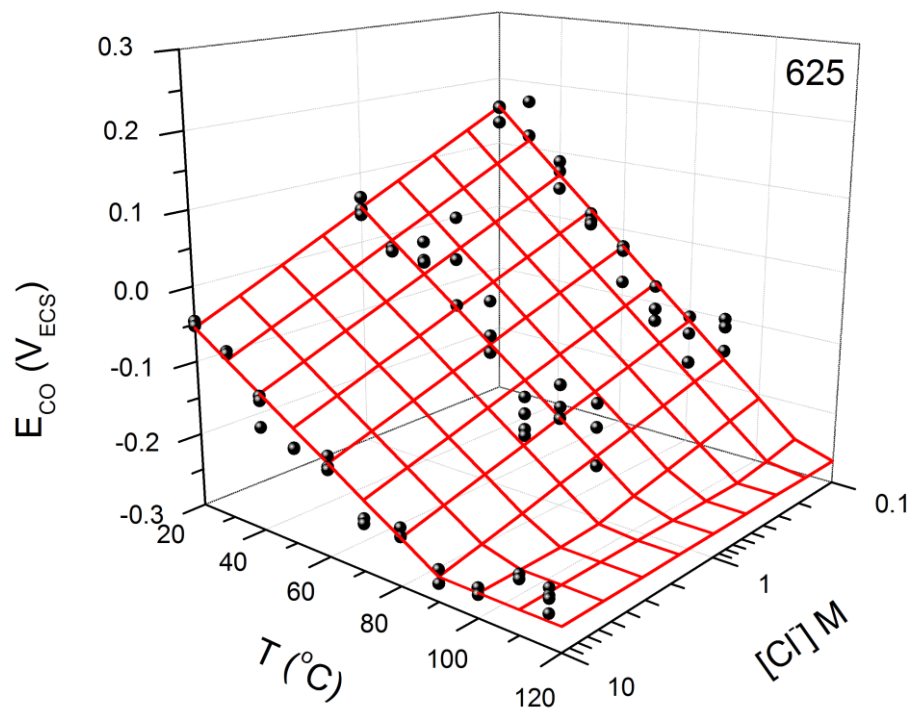


Figura 55: Valores de E_{CO} de la aleación 625 en función de la temperatura y la concentración de cloruro. Se representan los valores discretos y el ajuste de la Ecuación 16

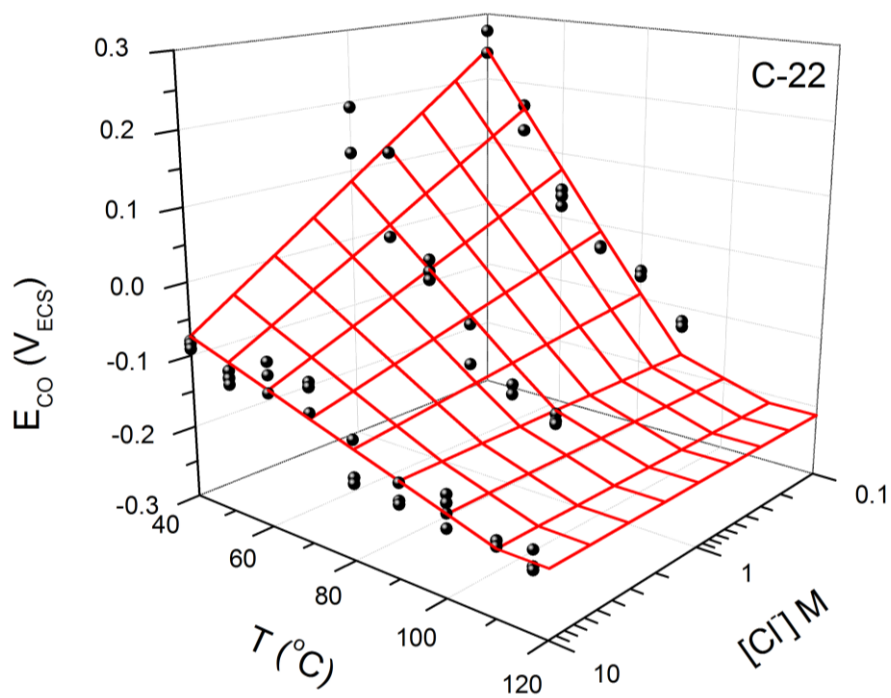


Figura 56: Valores de E_{CO} de la aleación C-22 en función de la temperatura y la concentración de cloruro. Se representan los valores discretos y el ajuste de la Ecuación 16

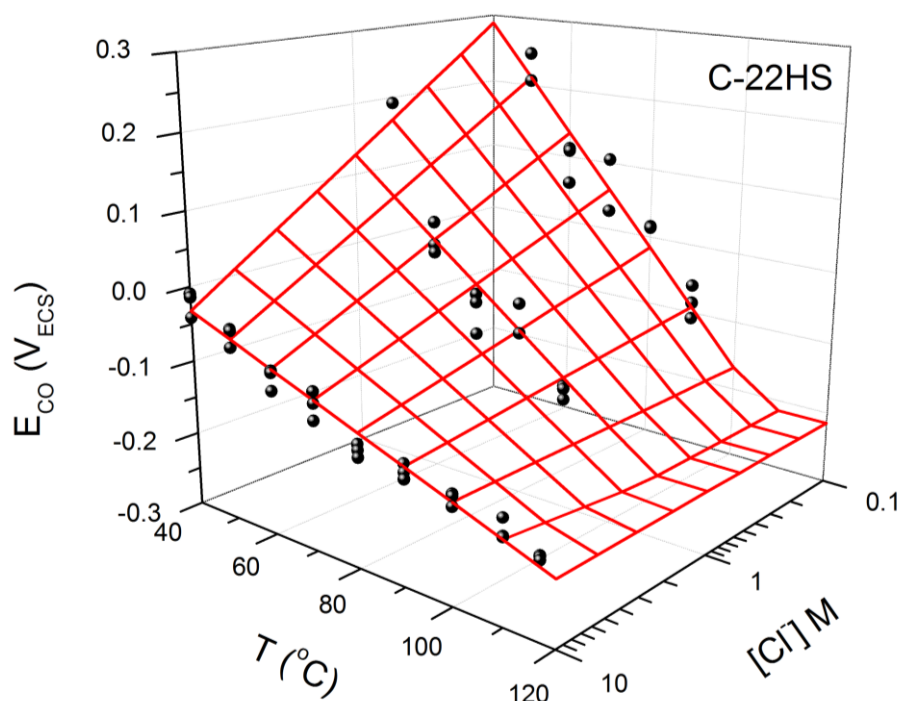


Figura 57: Valores de E_{CO} de la aleación C-22HS en función de la temperatura y la concentración de cloruro. Se representan los valores discretos y el ajuste de la Ecuación 16

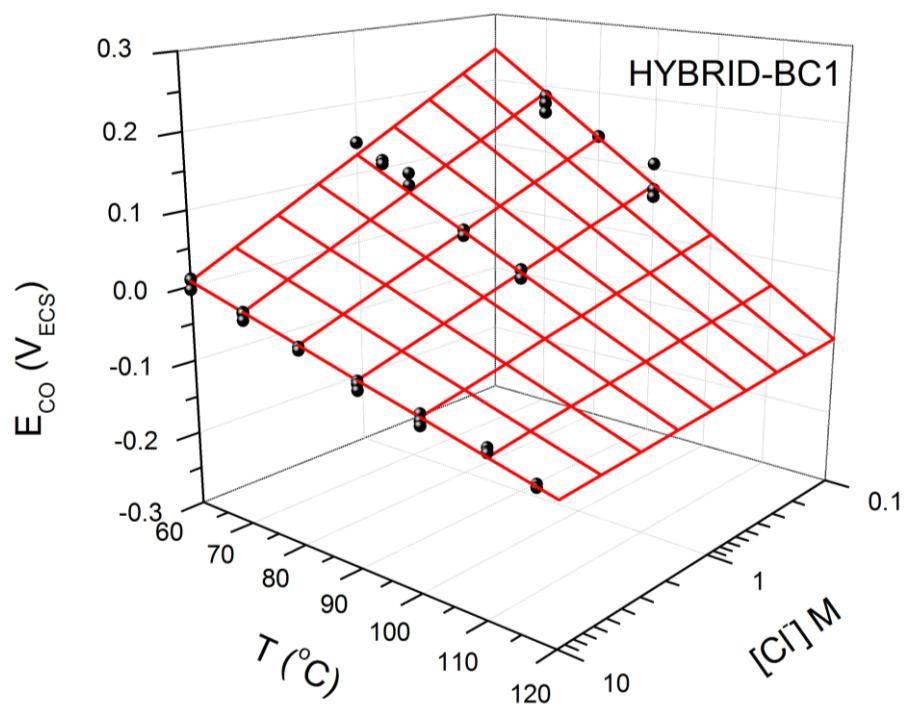


Figura 58: Valores de E_{CO} de la aleación HYBRID-BC1 en función de la temperatura y la concentración de cloruro. Se representan los valores discretos y el ajuste de la Ecuación 16

CCT se define como la temperatura por debajo de la cual no se puede estabilizar de ninguna manera la corrosión en rendijas, a ningún potencial aplicado, para una aleación determinada. [45] La corrosión en rendijas es causada por la estabilización de las picaduras metaestables, debido a la geometría de la rendija. Laycock *et al.* [59] indican que la propagación de la corrosión en rendijas puede ocurrir si es posible que ocurran eventos de picado metaestable y, por consiguiente, la CCT debe corresponder a la temperatura más baja a la que se produce la formación de picaduras metaestables. De acuerdo con este criterio, la CCT no debería ser diferente de T_{PROT} . Como se ha indicado anteriormente, se observan discrepancias importantes cuando se utilizan diferentes métodos de ensayo para determinar la CCT. Esto pone énfasis en la importancia de estandarizar de forma adecuada las técnicas experimentales para determinar la CCT. Los resultados actuales mostraron que la aparición de la corrosión en rendijas a bajas temperaturas dependió también de la concentración de cloruro (Figuras 57 y 58). Es posible que tiempos de polarización más largos en la Etapa 2 del método PD-GS-PD puedan conducir a la aparición de corrosión en rendijas. Otra variable que puede afectar a la presencia o no de la corrosión en rendijas, especialmente en el límite de susceptibilidad, es el tiempo de aplicación de la corriente en la Etapa 2 del método PD-GS-PD. Por estas razones, se utilizó una modificación del método PD-GS-PD (descrito en la Sección 3.4.2.2) para estudiar la posibilidad de que la corrosión en rendijas nucleee y crezca a temperaturas menores a las CCT antes obtenidas. Para esto se modificó el método PD-GS-PD. Mishra y Shoesmith [37] utilizaron el método PD-GS-PD y extendieron la aplicación de la Etapa 2 hasta 40 h, por lo que se procedió a modificar el método de la misma manera. La modificación del método PD-GS-PD consistió en extender el tiempo de aplicación de la corriente galvanostática de $2 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ (Etapa 2), de 2 h (método original) a 40 h, llamándolo método PD-GS₄₀-PD. De esta forma, la severidad del ensayo aumenta y se puede dar más tiempo a que ocurra la nucleación de la corrosión en rendijas, si ésta es posible. Todos los ensayos se hicieron por duplicado.

En las Figuras 59-61 se observan el método PD-GS₄₀-PD (izquierda) y la etapa galvanostática del mismo (derecha) para las aleaciones C-22, C-22HS y HYBRID-BC1 en CaCl_2 5 M. La densidad de la corriente en la zona pasiva de las tres aleaciones disminuyó al disminuir la temperatura. La densidad de corriente en la zona pasiva de la aleación HYBRID-BC1 fue mayor a las registradas en las otras aleaciones. En las aleaciones C-22 y C-22HS se observó un aumento repentino de la densidad de corriente durante el primer paso del método, para $T < 30^\circ\text{C}$. El aumento de la densidad de corriente al que se hace referencia ocurrió a aproximadamente $0,3 V_{\text{ECS}}$ en las dos aleaciones. Los potenciales observados al finalizar la Etapa 2 fueron elevados, y no se observó una disminución de los mismos en el tiempo. El potencial registrado al finalizar la Etapa 2 fue menor conforme aumentó el valor de PRE (Tabla 2). Se observó

corrosión en rendijas a temperaturas menores a las CCT previamente determinadas. Las curvas representadas con líneas de trazo indican los ensayos en los que no se observó corrosión en rendijas. Las temperaturas a las que no se observó corrosión en rendijas fueron 10 °C para la aleación C-22 y 20 °C para las aleaciones C-22HS y HYBRID-BC1. En ningún caso se observó un cruce entre las curvas de la Etapa 1 y la Etapa 3, por lo que no se pudo caracterizar al potencial de repasivación mediante el criterio del cruce de curvas. Estas condiciones de ensayo fueron de muy baja agresividad y sus resultados se fundamentan en la inspección visual y microscópica, no en el comportamiento electroquímico, ya que el potencial en la etapa galvanostática no disminuyó y no se obtuvo un valor de E_{CO} .

En las Figuras 62 y 63 se presentan imágenes macroscópicas de las probetas e imágenes SEM de las mismas, luego del ensayo PD-GS₄₀-PD. El ataque se localizó en la periferia de los formadores artificiales de rendijas. Se observan abundantes productos de corrosión sobre la superficie de las probetas.

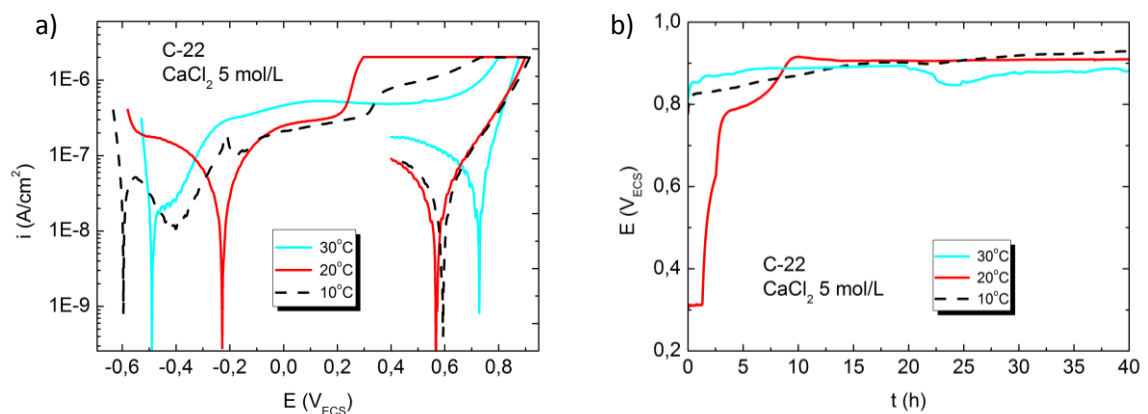


Figura 59: Método PD-GS₄₀-PD en la aleación C-22 en CaCl₂ 5 M a diferentes T (a) y Etapa 2 del método (b)

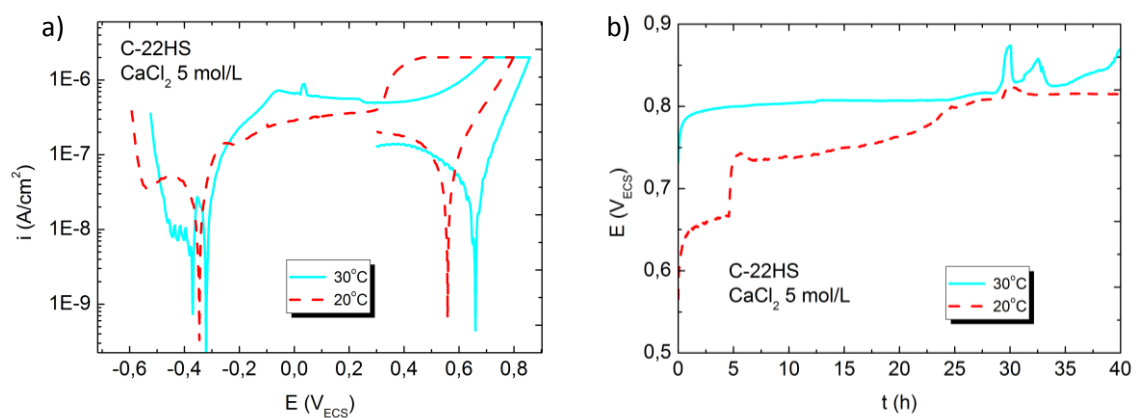


Figura 60: Método PD-GS₄₀-PD en la aleación C-22HS en CaCl₂ 5 M a diferentes T (a) y Etapa 2 del método (b)

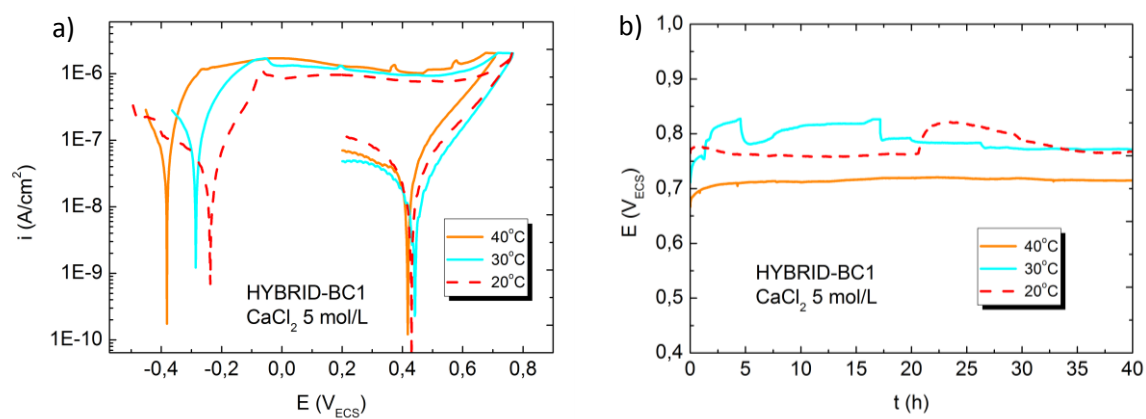


Figura 61: Método PD-GS₄₀-PD en la aleación HYBRID-BC1 en CaCl₂ 5 M a diferentes T (a) y Etapa 2 del método (b)

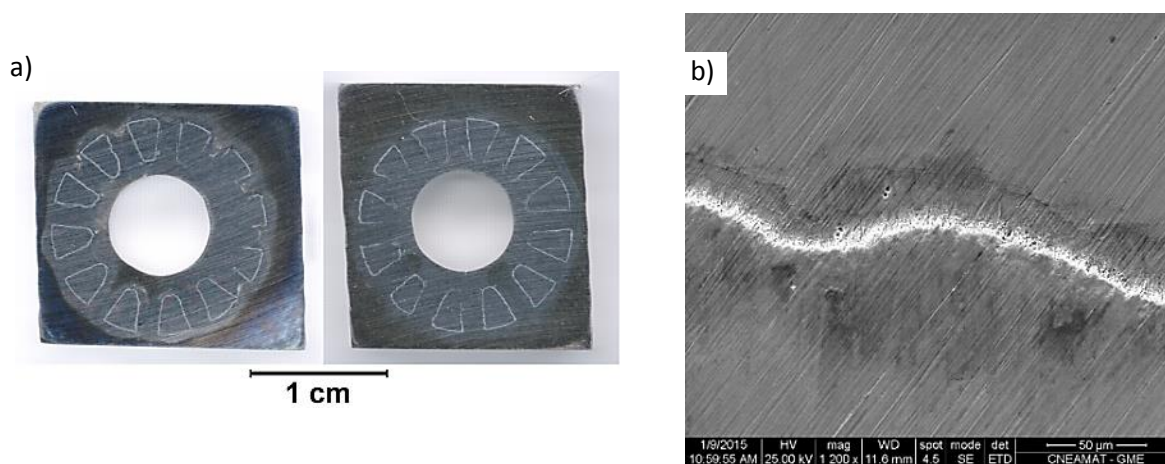


Figura 62: Imágenes macroscópicas (a) e imagen SEM (b) de la aleación HYBRID-BC1 luego del ensayo en CaCl₂ 5 M a 30 °C

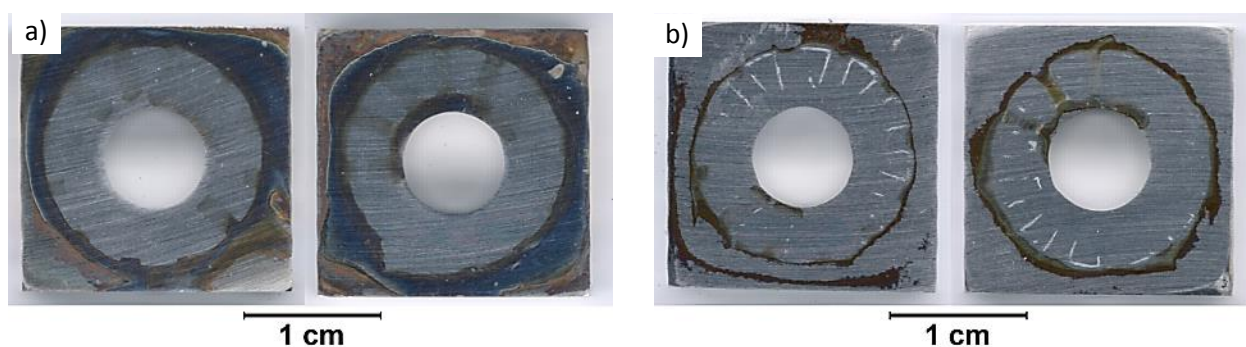


Figura 63: Imágenes macroscópicas de la aleación C-22 luego del ensayo en CaCl₂ 5 M a 10 °C (a, sin corrosión localizada) y 20 °C (b)

En esta sección se evaluó la resistencia a la corrosión en rendijas de las aleaciones 625, C-22, C-22HS y HYBRID-BC1 en soluciones de cloruro de 0,1-10 M a temperaturas que variaron de 20 °C a 117 °C. La aleación 625 sufrió corrosión en rendijas en todo el rango de temperaturas, las aleaciones C-22 y C-22HS sufrieron corrosión en rendijas a 40 °C y temperaturas mayores, y la aleación HYBRID-BC1 sufrió corrosión a 60 °C y temperaturas mayores. Con el método PD-GS₄₀-PD no se pudo caracterizar el potencial de repasivación y no se observó corrosión en rendijas a 10 °C para la aleación C-22 y 20 °C para las aleaciones C-22HS y HYBRID-BC1. Se encontró corrosión en rendijas a temperaturas inferiores a la CCT informadas de acuerdo con ASTM G 48. [177] El potencial de repasivación de las aleaciones 625, C-22, C-22HS y HYBRID-BC1 en función de la temperatura y la concentración de cloruro viene dado por la Ecuación 16.

4.1.3. POTENCIALES DE REPASIVACIÓN EN ALEACIONES DE BASE HIERRO

Los aceros inoxidable son aleaciones muy versátiles que posiblemente formarán parte del conjunto de materiales constituyentes de las barreras ingenieriles, en un repositorio geológico profundo. El método PD-GS-PD ha sido desarrollado específicamente para el estudio de las súper aleaciones de níquel, debido a su elevada severidad y alta exigencia en cuanto a las condiciones extremas a las que somete a las aleaciones. Sumado a esto, la utilización de formadores artificiales de rendijas de material cerámico recubiertos en Teflon, eleva la severidad de las condiciones a la que los materiales son sometidos en el estudio de la corrosión localizada. Por otro lado, estudiar los aceros inoxidable servirá para conocer el efecto de los aleantes en la corrosión localizada de aleaciones inoxidable. En esta sección del trabajo, se procederá a estudiar la susceptibilidad a la corrosión localizada de los aceros inoxidable 304 y 316 mediante el método PD-GS-PD. La extensión del uso del método PD-GS-PD hacia las aleaciones menos resistentes permitirá homogeneizar criterios y comparar características que los diferentes métodos de estudio de la corrosión localizada no permiten en su totalidad debido a sus diferencias.

En la Figura 64 se presentan ensayos PD-GS-PD correspondientes a las aleaciones 304 y 316 en NaCl 0,1 M a 0 °C. Los dos ensayos muestran las curvas de polarización anódica y catódica (Etapas 1 y 3 del método). Las curvas obtenidas para las dos aleaciones fueron similares. En la Figura 65 Se observa la caída de potencial registrada durante la etapa galvanostática (Etapa 2) y se observa que durante las primeras instancias de la etapa se alcanza un potencial

estable. La disminución del potencial durante la etapa galvanostática (Etapa 2) indica la propagación de la corrosión en rendijas. El potencial de repasivación del método PD-GS-PD se determina generalmente como la intersección de los barridos de potenciales anódico (Etapa 1) y catódico (Etapa 3), dando como resultado el valor del potencial de repasivación (E_{CO}). En estas aleaciones se determinó el potencial de repasivación como aquel al cual la densidad de corriente del barrido catódico (Etapa 3) alcanzó $1 \mu A/cm^2$ (E_{R1}). Los valores de E_{R1} presentaron menor dispersión que los de E_{CO} , por lo que se utilizó E_{R1} para caracterizar el potencial de repasivación (Sección 3.4.2.3). Otros investigadores han utilizado el mismo criterio para estudiar sistemas con características similares. [179,180] En la Figura 64 se observa que las curvas de polarización del método PD-GS-PD fueron similares entre sí para ambas aleaciones. La densidad de corriente de la zona pasiva de la aleación 304 fue, en general, mayor a la obtenida para la aleación 316. En la aleación 304 también se observó un menor potencial de ruptura de la pasividad con respecto a la aleación 316.

La Figura 66a muestra los ensayos PD-GS-PD para la aleación 304 a $30^\circ C$ en soluciones con diferente concentración de cloruro ($[Cl^-]$). El potencial E_{R1} disminuyó cuando la concentración de cloruro aumentó, como se esperaba. El intervalo de potencial en el que se observa pasividad disminuyó a medida que aumentó la concentración de cloruro. En los ensayos en $CaCl_2$ 5 M no se observó un intervalo de potenciales de pasividad. El barrido anódico de potenciales (Etapa 1) mostró una variabilidad significativa, incluso entre ensayos con idénticas condiciones. Por ejemplo, la polarización anódica del método PD-GS-PD (Etapa 1) para NaCl 1 M comenzó por encima de $-0,3 V_{ECS}$ mientras que el valor E_{R1} correspondiente estuvo por debajo de este valor. Otros ensayos en la misma condición experimental comenzaron a potenciales más bajos. Por otro lado todas las polarizaciones en sentido catódico de potenciales (Etapa 3) fueron similares. La Figura 66b muestra ensayos PD-GS-PD para la aleación 316 en $CaCl_2$ 5 M de a diferentes temperaturas. Los potenciales asociados con la ruptura de la pasividad y la repasivación disminuyeron a medida que la temperatura aumentó. También hubo un incremento aparente de la densidad de corriente pasiva con el aumento de la temperatura. Sin embargo, en el ensayo realizado a $60^\circ C$ se observó que la curva de polarización en sentido anódico comenzó a mayores potenciales y no se observó un rango pasivo definido (Figura 66b). Esta variabilidad observada durante la polarización anódica del método PD-GS-PD también se observó para la aleación 304 (Figura 66a).

En la Figura 67 se observan los valores de E_{CORR} registrados durante 24 horas para las aleaciones 304 y 316 en solución desaireada de $CaCl_2$ 5 M a diferentes temperaturas. Se observa una gran variabilidad de los valores de E_{CORR} durante las primeras 4 h. de medición. Después de 4 h. se observó una estabilización de los valores en el tiempo. Esta gran variabilidad que se observó

en el potencial de corrosión llevó a la modificación del método PD-GS-PD original (Figura 67).

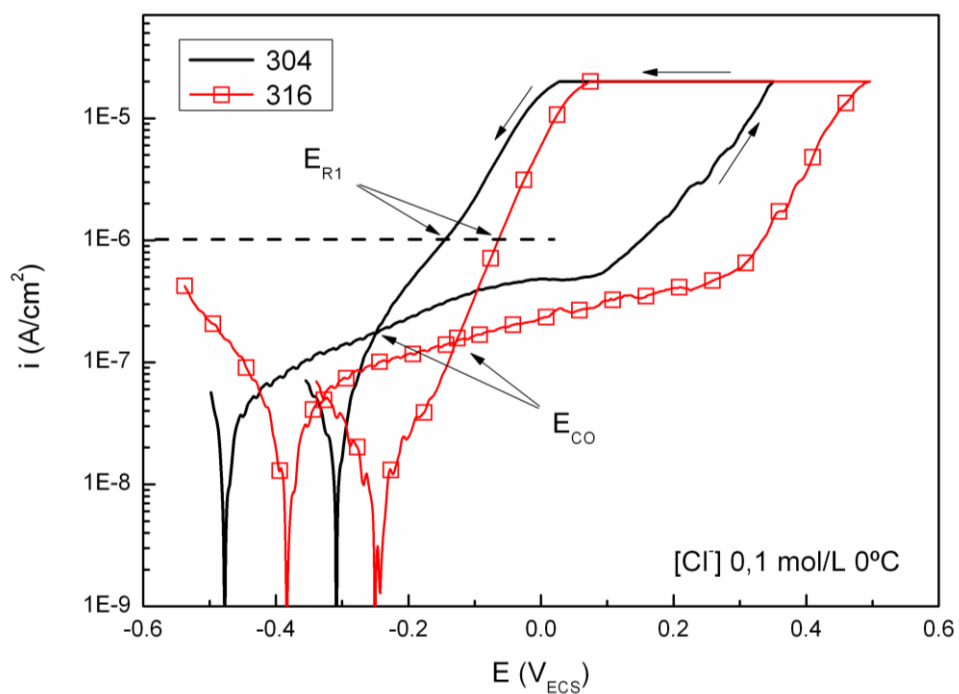


Figura 64: Ensayos PD-GS-PD para las aleaciones 304 y 316 y obtención de E_{R1}

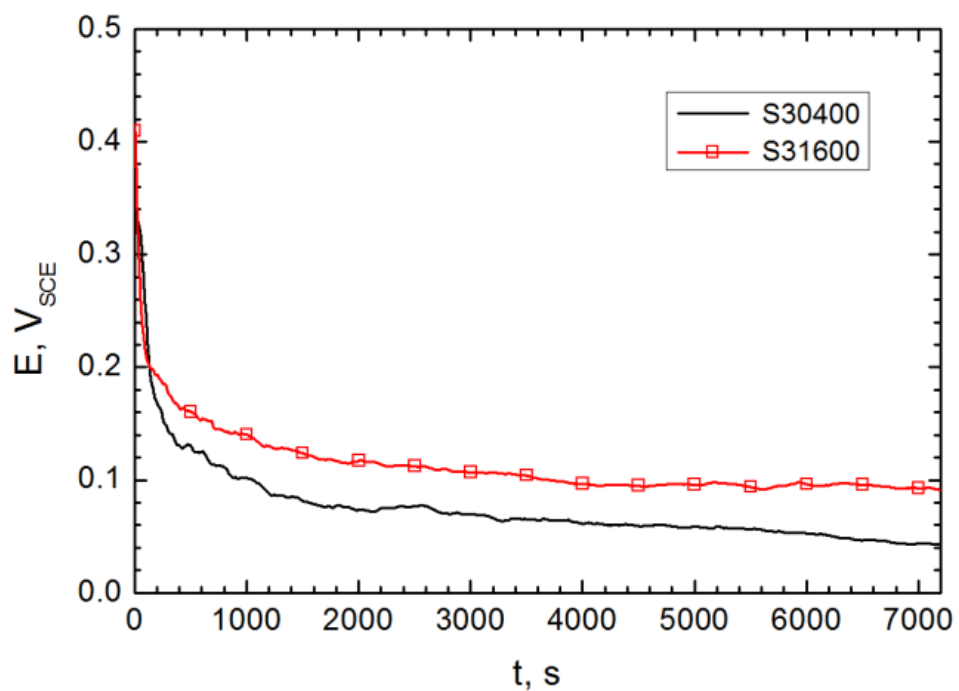


Figura 65: Paso 2 del método PD-GS-PD de las aleaciones 304 y 316 en 0,1 M de NaCl a 0 °C

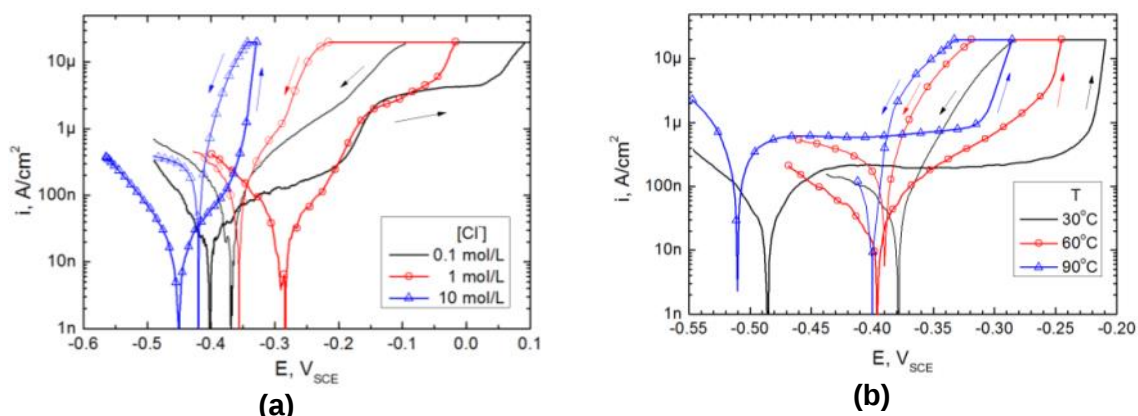


Figura 66: Método PD-GS-PD para la aleación 304 en diferentes soluciones de cloruro a 30 °C (a) y 316 en CaCl_2 5M a diferentes temperaturas (b).

En la Figura 68 se observa el valor medio de las curvas de polarización del método PD-GS-PD de la aleación 304 en soluciones de cloruro 0,1 y 1 M a 0 °C y 10 M a 10 °C. Se observó una disminución de la extensión en potenciales de la zona pasiva y de los potenciales de ruptura de la pasividad conforme aumentó la concentración de cloruro. En la misma figura se representan además bandas de desviación estándar en tonos de color claro. La desviación estándar de las curvas de polarización en sentido anódico de potenciales (Etapa 1) fue en general elevada, como se observa para la aleación 304 a 0 °C en solución de NaCl 1 M. Por otro lado la desviación estándar de las curvas de polarización en sentido catódico (Etapa 3) fue en general muy baja, razón por la cual se optó por caracterizar al potencial de repasivación de estas aleaciones con E_{R1} en lugar de E_{CO} . Todos los ensayos presentaron corrosión localizada en las aleaciones 304 y 316, por lo que sus respectivos valores de CCT deben ubicarse a temperaturas menores a 0 °C.

En la Figura 69 se representa el valor medio y la desviación estándar de E_{R1} obtenida por el método PD-GS-PD en función de T y $[\text{Cl}^-]$, para las aleaciones 304 y 316. Se observó una importante dispersión de E_{R1} a 30 °C \ 0,1 M y a 0 °C \ 1 M en la aleación 304 y a 30 °C \ 1 M en la aleación 316. En ambas aleaciones se observó en general una disminución de E_{R1} con el aumento de T y $[\text{Cl}^-]$, en coincidencia con lo observado en la literatura. [114] En la aleación 304, se observó una disminución lineal del potencial de repasivación con el aumento de la temperatura para $T < 60$ °C y para $[\text{Cl}^-] = 0,1$ y 1 M (Figura 69(a)). En la misma aleación se observó una estabilización del potencial de repasivación para $T > 60$ °C y $[\text{Cl}^-] = 0,1$ y 1 M, y en todo el rango de temperaturas para $[\text{Cl}^-] = 10$ M (Figura 69(a)). Los potenciales mínimos alcanzados en las zonas estabilizadas de E_{R1} para la aleación 304 fueron $-0,397 \pm 0,006 \text{ V}_{\text{ECS}}$ ($[\text{Cl}^-] = 0,1 \text{ M}$), $-0,431 \pm 0,010 \text{ V}_{\text{ECS}}$ ($[\text{Cl}^-] = 1 \text{ M}$) y $-0,397 \pm 0,015 \text{ V}_{\text{ECS}}$ ($[\text{Cl}^-] = 10 \text{ M}$). En las Figuras 69(c)-(d) se representa el

valor medio y la desviación estándar de los potenciales de repasivación en función de logaritmo de $[Cl^-]$ para la aleación 316. Se observó para esta aleación una relación lineal de E_{R1} vs. T para todas las T y $[Cl^-]$, sin la estabilización de E_{R1} . Se observaron comportamientos lineales del potencial de repasivación en función del logaritmo de $[Cl^-]$ para todas las aleaciones y temperaturas (Figuras 69(c)-(d)) tal como se reporta en la literatura. [67,114,123] El potencial de repasivación, en general, disminuyó conforme se aumentó $[Cl^-]$ en las soluciones, a excepción de la aleación 304 a 60 y 90 °C (Figuras 69(c)) en la que se observaron valores de E_{R1} muy similares para todas las concentraciones de cloruro.

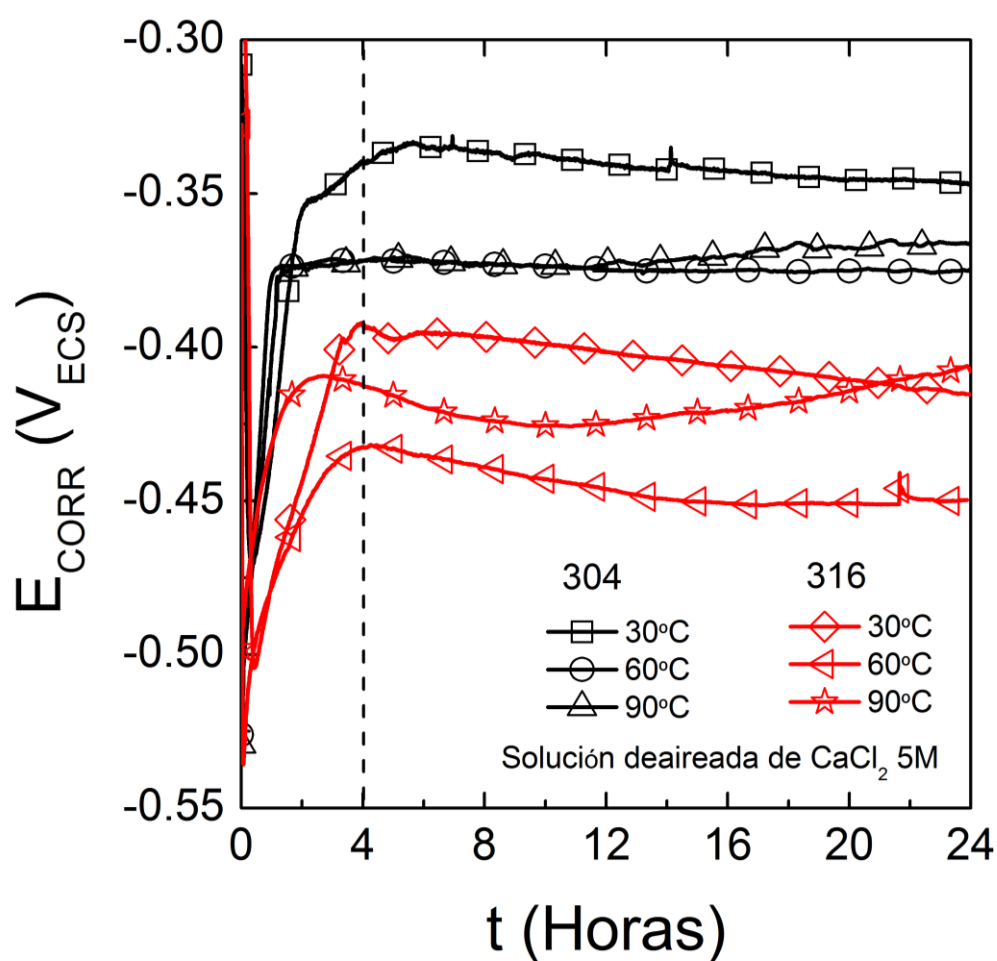


Figura 67: Valor de E_{CORR} de las aleación 304 y 316 a diferentes T en $CaCl_2$ 5 M.

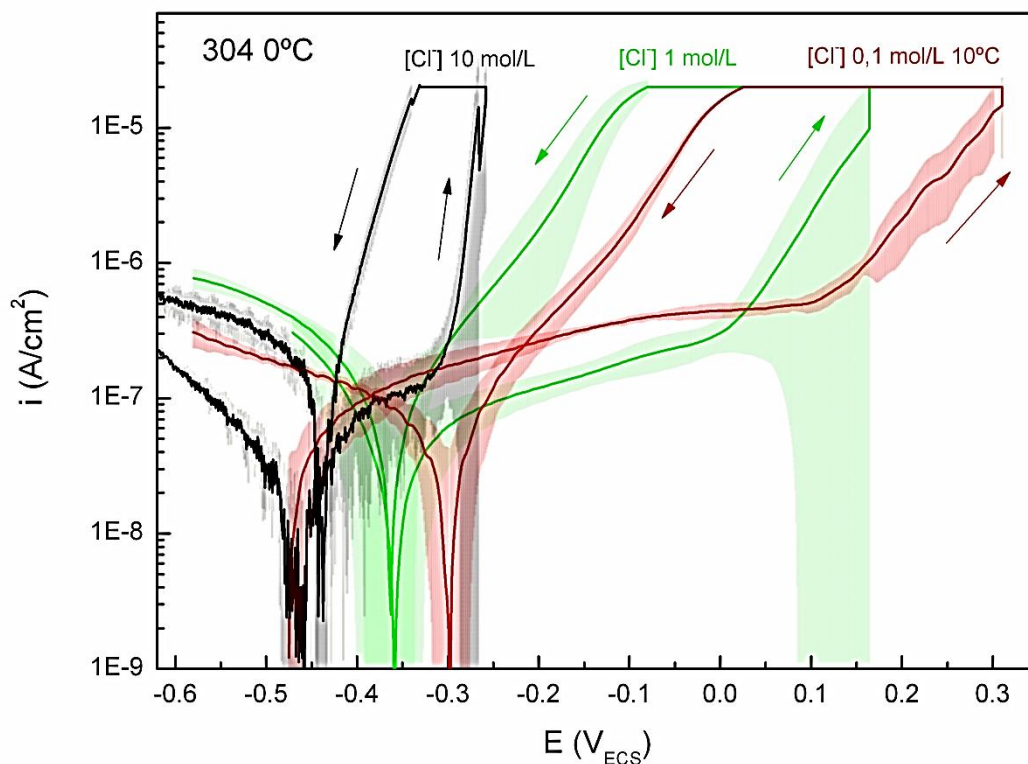


Figura 68: Valor medio de ensayos PD-GS-PD y bandas de desviación estándar para la aleación 304 en función de $[Cl^-]$.

Las Figuras 70 y 71 muestran imágenes de las aleaciones 304 y 316 después de los ensayos PD-GS-PD. El ataque por corrosión en rendijas para ambos materiales en NaCl 0,1 y 1 M se produjo por debajo del borde de los formadores de rendijas artificiales. La cantidad de productos de corrosión en la superficie de las probetas aumentó con el aumento de la temperatura. Las aleaciones 304 y 316 aparentemente fueron menos corroídas en $CaCl_2$ 5 M que en NaCl 0,1 y 1 M. En soluciones de $CaCl_2$ 5 M, el ataque se extendió desde los formadores de rendijas hacia la superficie no cubierta por los mismos. El área atacada fue mayor en soluciones de cloruro 10 M, comparadas con las soluciones de cloruro 0,1 y 1 M. Como consecuencia, el ataque en las soluciones más diluidas fue visiblemente más profundo. Debemos considerar que la técnica PD-GS-PD aplica una carga fija de 2,16 Coulomb ($300 \mu A \cdot 7200 s$) en la Etapa 2 (etapa de propagación de la corrosión en rendijas). Este cambio dramático en el modo del ataque de corrosión en rendijas en soluciones de cloruro concentradas también se produce en aleaciones Ni-Cr-Mo. [36]

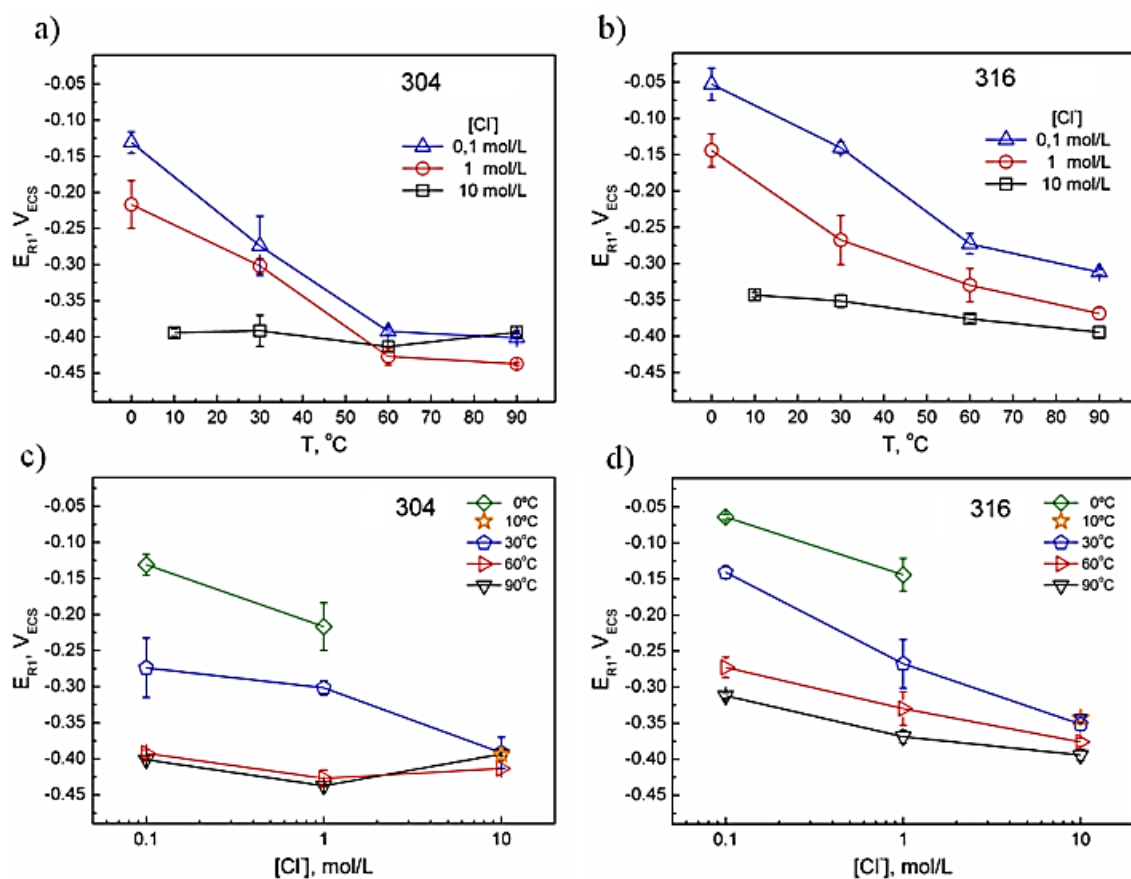


Figura 69: (a,b) E_{R1} vs. T ; (c,d) E_{R1} vs. $\log [Cl]$

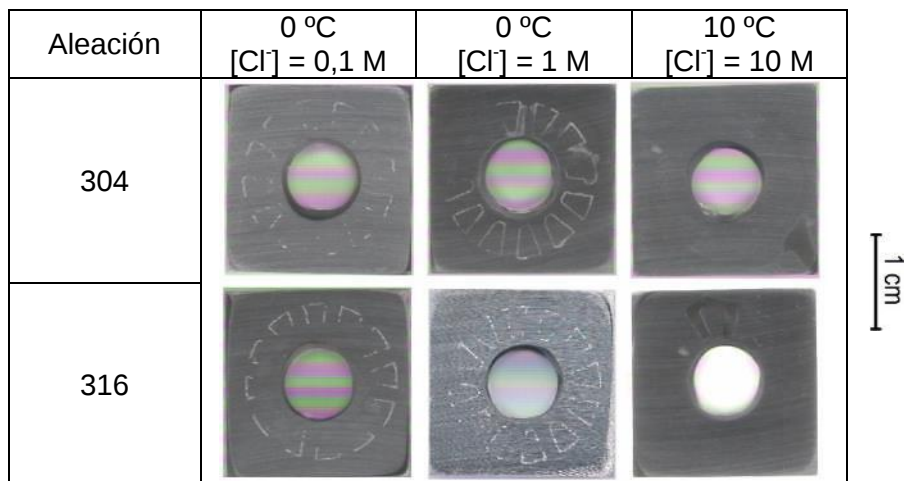


Figura 70: Imágenes de las aleaciones luego del método PD-GS-PD a 0 °C y 10 °C

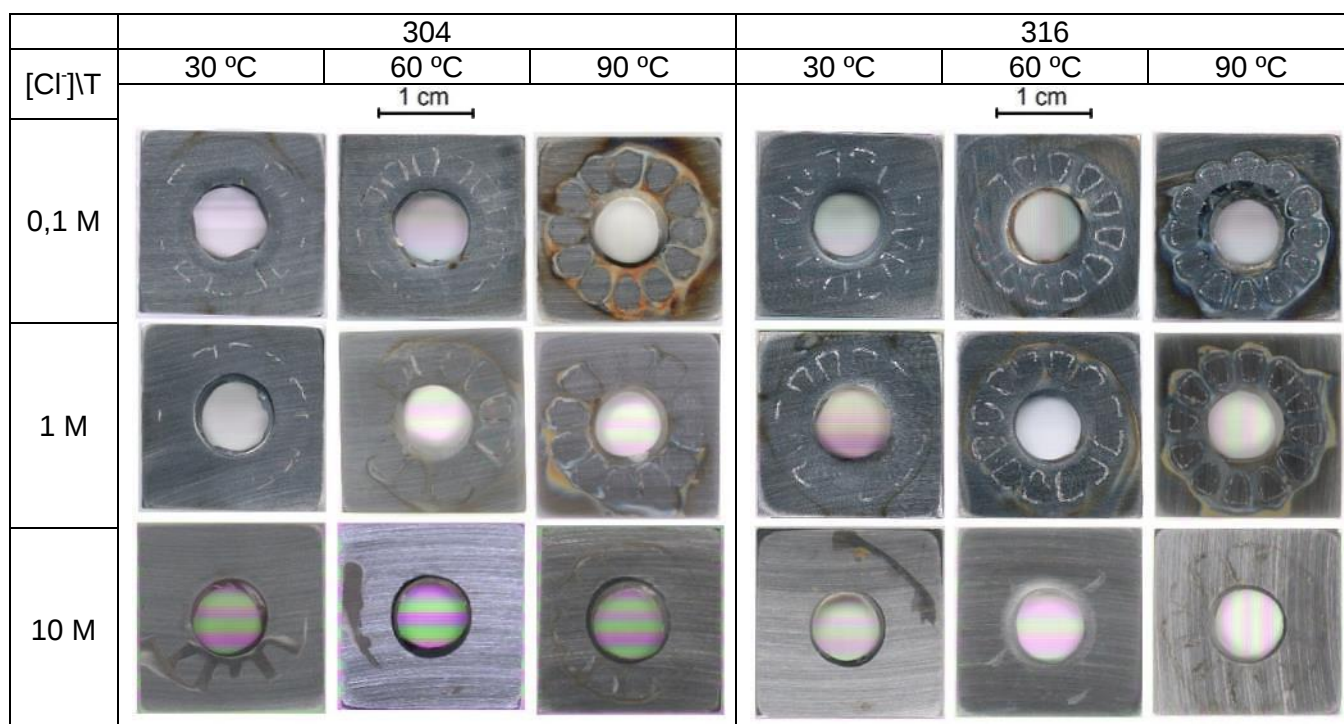


Figura 71: Imágenes de las aleaciones luego del método PD-GS-PD a diferentes concentraciones de cloruro y temperatura.

En las Figuras 72-76 se muestran imágenes de SEM en la que se compara el ataque debajo del formador de rendijas de las aleaciones 304 y 316 ensayadas en diferentes condiciones experimentales. Se observó picado en la zona atacada por corrosión en rendijas. Para la aleación 304 ensayada a 0 y 30 °C, las picaduras presentaron ángulos agudos como si siguieran ciertos planos cristalinos, mientras que esos ángulos fueron más redondeados a 60 °C (Figuras 72a-75a). El diámetro máximo observado para las picaduras fue de aproximadamente 15 μm en soluciones de cloruro 0,1 y 1 M mientras que disminuyó hasta aproximadamente 5 μm en soluciones de cloruro 10 M. La cantidad de picaduras por unidad de área fue menor en soluciones de cloruro 10 M en comparación con las soluciones de cloruro 0,1 y 1 M. Para la aleación 316, la cantidad de picaduras observadas por unidad de área aumentó significativamente de 30 °C a 60 °C (Figuras 74a y 75a). El diámetro de las picaduras para la aleación 316 en soluciones de cloruro 0,1 y 1 M fue de hasta 20 μm , con la excepción de los ensayos a 0 °C en donde se observó un diámetro máximo de 7 μm . En soluciones de cloruro 10 M, la aleación 316 presentó picaduras de 5 a 12 μm de diámetro. Se observó una coalescencia de las picaduras para la aleación 304 en soluciones de cloruro 0,1 y 1 M, y también para la aleación 316 en soluciones de cloruro 1 M a 60 °C.

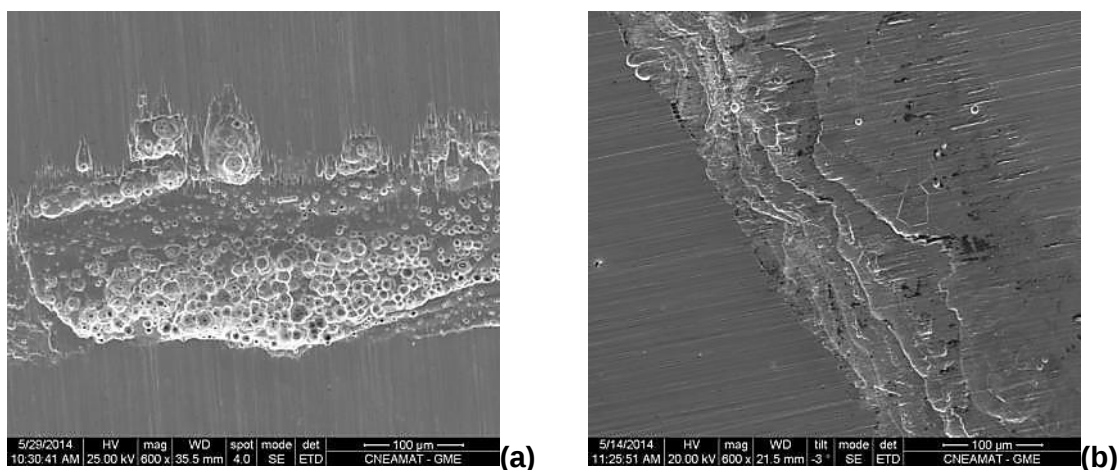


Figura 72: Imágenes de SEM para las aleaciones 304 (a) y 316 (b) luego del ensayo PD-GS-PD en NaCl 0,1 M a 0 °C

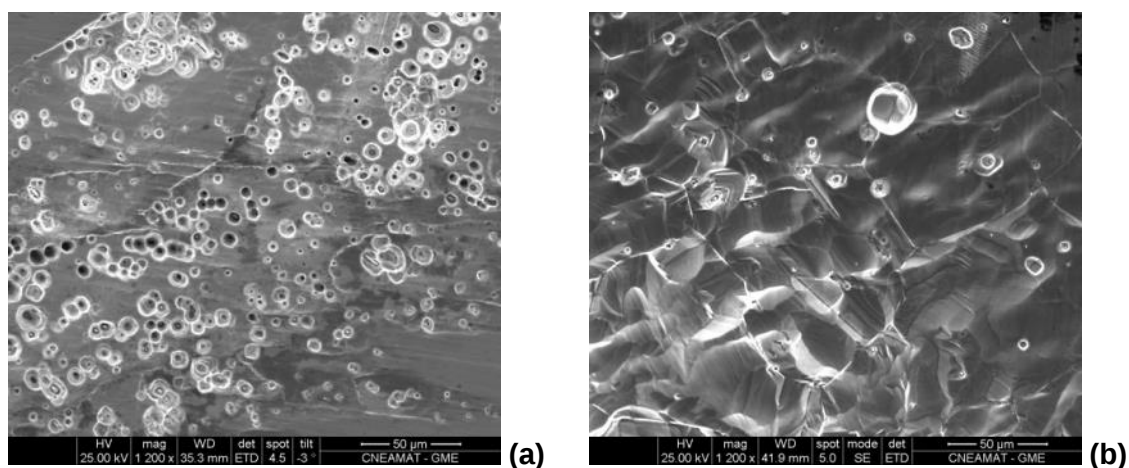


Figura 73: Imágenes de SEM para las aleaciones 304 (a) y 316 (b) luego del ensayo PD-GS-PD en NaCl 0,1 M a 30 °C

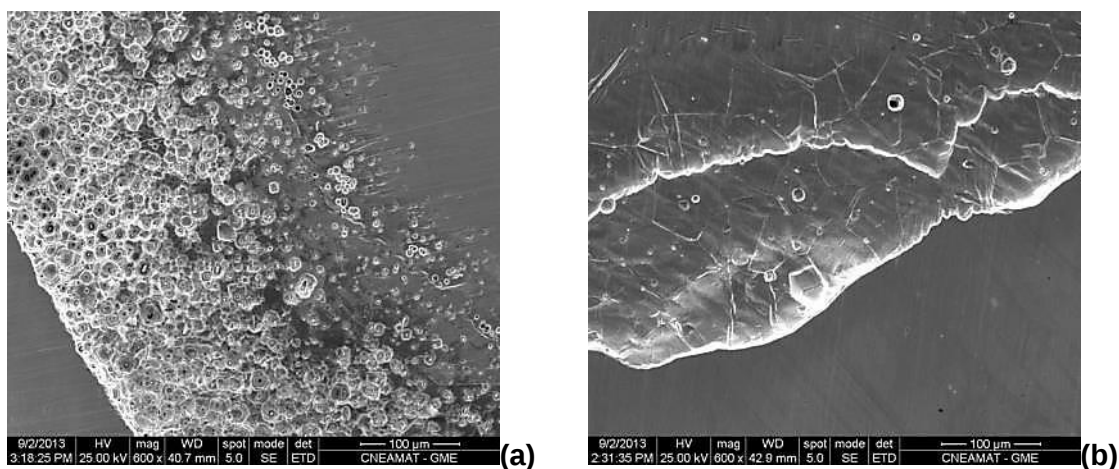


Figura 74: Imágenes de SEM para las aleaciones 304 (a) y 316 (b) luego del ensayo PD-GS-PD en NaCl 1 M a 30 °C

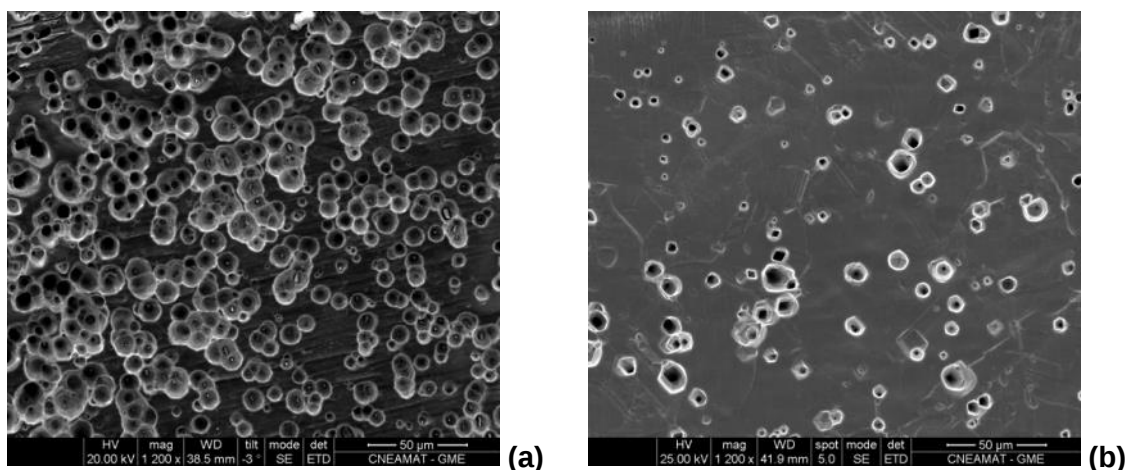


Figura 75: Imágenes de SEM para las aleaciones 304 (a) y 316 (b) luego del ensayo PD-GS-PD en NaCl 1 M a 60 °C

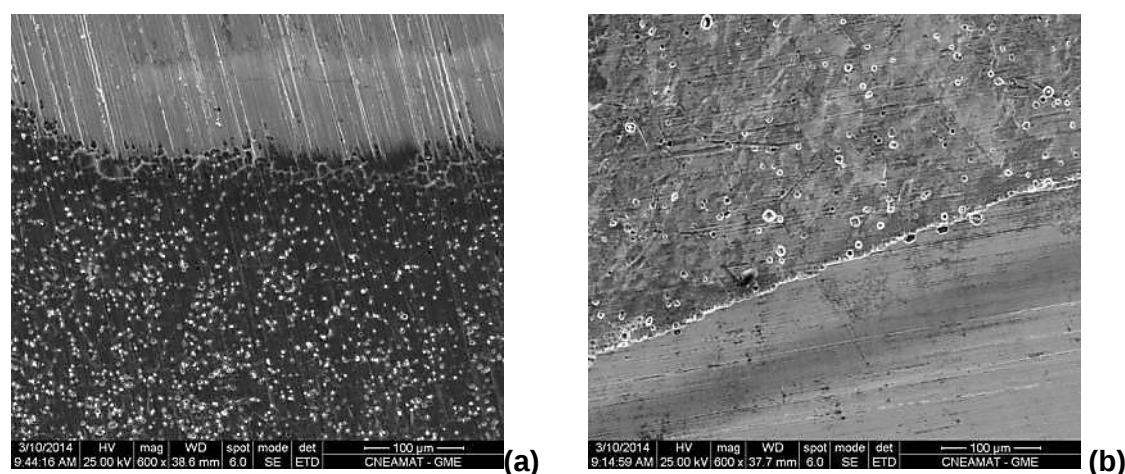


Figura 76: Imágenes de SEM para las aleaciones 304 (a) y 316 (b) luego del ensayo PD-GS-PD en CaCl_2 5 M a 60 °C

La aleación 316 presentó un ataque de tipo cristalino en el que los diferentes planos de cristal se corroen a diferentes velocidades y, por consiguiente, se pueden discernir (Figuras 72b-76b). [67] La aleación 304 solo presentó ataque cristalino a 0 °C (Figuras 72a). El ataque cristalino en la corrosión en rendijas es típico en las aleaciones Ni-Cr-Mo. [36] El ataque observado debajo del formador de rendijas, para ambas aleaciones, puede caracterizarse como un ataque cristalino más picado. El contenido de Mo de 2,5 % de la aleación 316 fue el principal responsable de su baja densidad de picaduras, en comparación con la aleación 304 para todas las condiciones estudiadas. La formación de picaduras en la zona ocluida del formador de rendijas fue uniforme y aparentemente no estuvo asociada con defectos metalúrgicos como pueden ser inclusiones o bordes de grano.

En la Figura 77 se observa que a 0 °C la picadura presentó una forma hexagonal, a diferencia de las picaduras observadas a temperaturas superiores, más redondeadas. La forma hexagonal de la picadura se atribuyó a corrosión preferencial de planos cristalinos específicos.

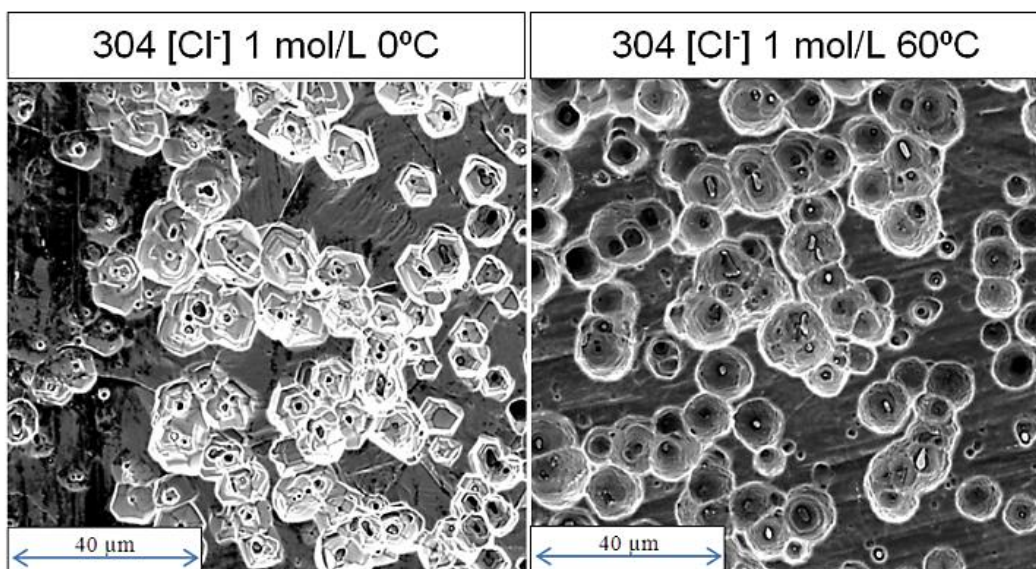


Figura 77: Comparación del ataque localizado de la aleación 304 a 0 y 60 °C en NaCl 1 M

Basándonos en estudios previos sobre la corrosión en rendijas de las aleaciones Ni-Cr-Mo [36,167] y en investigaciones publicadas de corrosión por picado en aceros inoxidable [43,181] se seleccionaron concentraciones de HCl 0,5 y 1 M como soluciones representativas en el interior de la rendijas activas de las aleaciones 304 y 316 respectivamente. El potencial de corrosión en soluciones representativas de rendijas simuladas es fuertemente dependiente del pH y menos dependiente de la concentración de cloruro. [110]

En la Figura 78 se representan micrografías de las aleaciones 304 y 316 luego de dos horas de inmersión en soluciones desaireadas de HCl 1 M. En la aleación 304 se observó un ataque muy intenso con gran cantidad de productos de corrosión. Para $T < 60\text{ °C}$ se observó, en ambas aleaciones, ataque cristalográfico. En la Figura 78(b) se observan los datos obtenidos por EIS para la aleación 316 a diferentes temperaturas, luego de dos horas de inmersión en HCl 0,5 M (los diagramas de Bode de la aleación 304 presentaron las mismas características generales). Se ajustaron circuitos equivalentes con una constante de tiempo a los datos obtenidos a todas las temperaturas y concentraciones de HCl. En la Figura 78(c) se observan los potenciales y velocidades de corrosión (v_{CORR}), calculados para ambas aleaciones a partir de las mediciones de EIS, luego de dos horas de inmersión en soluciones de HCl 0,5 y 1 M. Los valores en

los últimos 10 minutos se promediaron obteniendo una desviación estándar inferior a 2 mV. Estos valores medios se representan como una función de la temperatura. El potencial de corrosión para las aleaciones 304 y 316 mostró un ligero aumento (~ 30 mV) de 0°C a 90°C . La mayor parte de este aumento ocurrió de 60°C a 90°C para la aleación 304, y de 0°C a 30°C para la aleación 316. El E_{CORR} en medio ácido de la aleación 316 superó al de la aleación 304 de 20 a 50 mV dependiendo de la temperatura. Los valores de v_{CORR} presentaron un incremento exponencial con la temperatura. La aleación 304 presentó mayores v_{CORR} y menores E_{CORR} que la aleación 316. Para ambas aleaciones, los valores de v_{CORR} obtenidos en HCl 0,5 M fueron levemente menores que en HCl 1 M. Se seleccionaron los valores de E_{CORR} en HCl 0,5 M como representativos de la solución en la rendija.

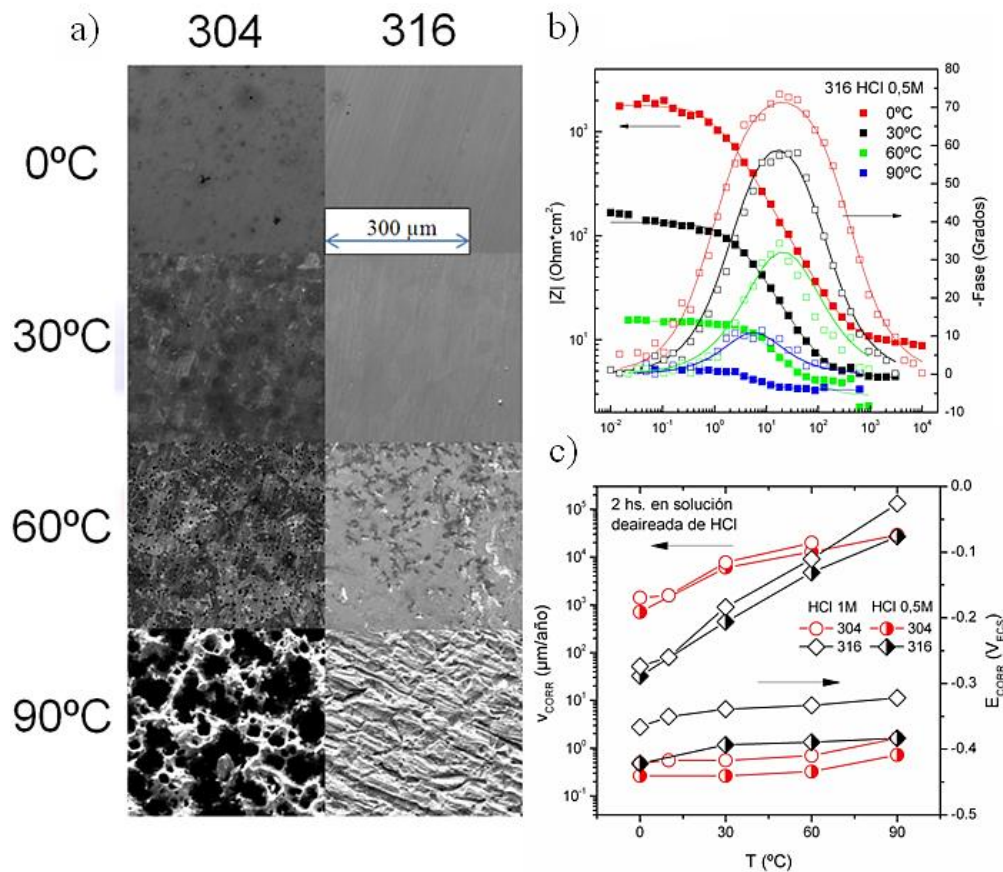


Figura 78: (a) Superficie de las probetas luego de 2 horas en HCl 1 M; (b) Datos de EIS a diferente T ; (c) v_{CORR} y E_{CORR} en HCl

En la Figura 79 muestra imágenes de SEM de las aleaciones 304 y 316 después de dos horas de inmersión en HCl 1 M a 60°C en condiciones de circuito abierto (observada también de forma comparativa en la Figura 78). La

aparición de las aleaciones en HCl 0,5 y 1 M fue la misma. Ambas aleaciones mostraron ataque cristalino más picaduras. La aleación 304 presentó más picaduras que la 316. Este tipo de ataque se pudo visualizar en debajo de los formadores artificiales de rendijas luego del ensayo PD-GS-PD.

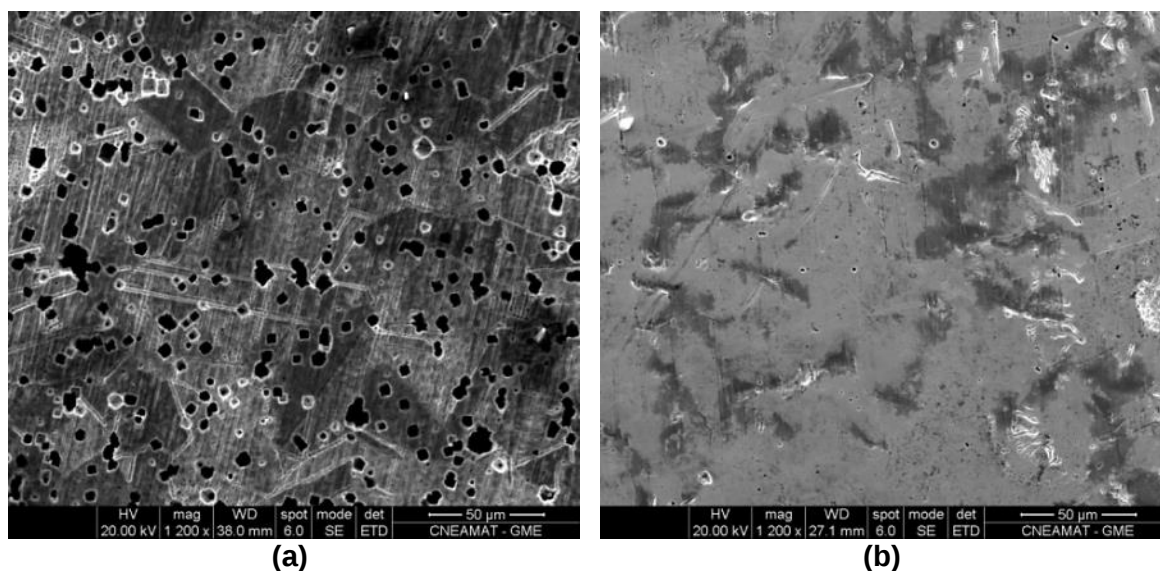


Figura 79: Imágenes de SEM de las aleaciones 304 (a) y 316 (b) luego de inmersión en HCl 1 M a 60 °C

La Figura 80 muestra curvas de polarización anódica de las aleaciones 304 y 316 en HCl 0,5 M a diferentes temperaturas. La aleación 316 presentó densidades de corriente más bajas que la aleación 304 en todas las condiciones ensayadas, y alcanzó un estado pasivo o pseudo-pasivo después de un pico anódico. La densidad de corriente del pico anódico aumentó con la temperatura. Galvele *et al.* [43] realizaron curvas de polarización en inoxidables ferríticos aleados con Mo, en soluciones de HCl y afirmaron que por encima de $-0,2 V_{ECS}$ la corrosión localizada entró en competencia con la pseudo-pasividad. Su explicación puede ser adecuada también para la aleación 316 (Figura 80). Todas las probetas ensayadas sufrieron un picado muy severo. En las curvas de polarización se observaron densidades de corriente de hasta 100 mA/cm^2 . La mayor cantidad de molibdeno de la aleación 316, con respecto a la 304, no sólo mejoró la resistencia a la corrosión del material en el rango activo (bajos potenciales) sino que también permitió cierto grado de pasivación a altos potenciales.

De acuerdo al modelo de acidificación localizada, el potencial de repasivación puede expresarse conforme a la Ecuación 17. [46] E_{CORR}^* es el potencial de corrosión de la aleación en la solución ácida de la rendija, η es la polarización anódica necesaria para producir la acidificación crítica en la rendija y $\Delta\Phi$ es la caída óhmica.

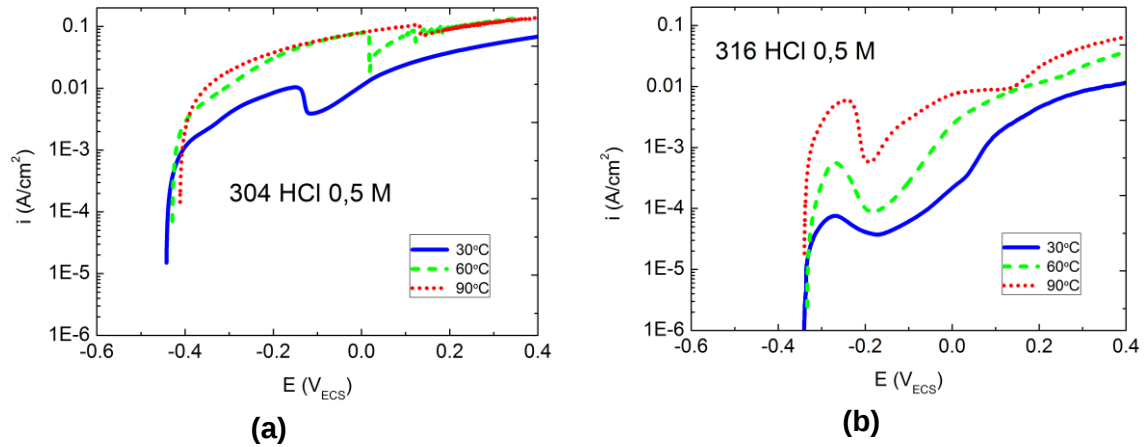


Figura 80: Curvas de polarización de las aleaciones 304 (a) y 316 (b) en HCl 0,5 M

$$E_{R1} = E_{CORR}^* + \eta + \Delta\Phi \quad (17)$$

La Ecuación 17 indica que cuando la suma $\eta + \Delta\Phi$ es despreciable (T y $[Cl^-]$ suficientemente elevadas), se tiene $E_{R1} = E_{CORR}^*$. Este valor es el mínimo que puede alcanzar E_{R1} , de acuerdo al modelo aplicado. A medida que aumenta la resistencia a la corrosión localizada de las aleaciones, la solución crítica necesaria para producir la depasivación es más agresiva (mayor acidez). [45]

E_{CORR}^* es un parámetro importante del modelo de acidificación localizada de Galvele, y se ha encontrado relativamente insensible a los cambios de temperatura. [36] Se calculó un valor medio de E_{CORR}^* para las aleaciones 304 y 316. En HCl 1 M ambas aleaciones sufrieron un ataque excesivo a alta temperatura (Figura 78(a)) comparado al que se observó en HCl 0,5 M, y aumentos tanto de la velocidades de corrosión como de los potenciales de corrosión (Figura 78(b)-(c)). Por otro lado, el pH de HCl 0,5 M ($pH \approx 0,3$) concuerda con el pH registrado por diversos autores en el interior de picadura y zonas ocluidas (valores de pH 0,1-0,8 [46]), por lo que se decidió asociar el potencial de corrosión en HCl 0,5 M con E_{CORR}^* , para ambas aleaciones.

La Tabla 9 muestra las soluciones simuladas en rendijas y los valores E_{CORR}^* de los aceros inoxidable utilizados en el presente trabajo y las aleaciones Ni-Cr-Mo previamente analizadas. [36] Las aleaciones Ni-Cr-Mo son mucho más resistentes a la corrosión que las aleaciones 304 y 316 como indican sus respectivos PRE. Por lo tanto, las soluciones simuladas en rendijas de las aleaciones 304 y 316 son más diluidas y los valores E_{CORR}^* son cientos de mV inferiores a los de las aleaciones Ni-Cr-Mo. Newman y Ajjawi informan

$E_{CORR}^* = -0,400 V_{ECS}$ para la aleación 304 en soluciones saturadas. Este valor está de acuerdo con los resultados actuales. Se espera que las soluciones simuladas de las picaduras sean más ácidas que las que corresponden a las rendijas, debido a densidades de corriente más altas que conducen a una mayor acidificación y consecuentemente mayores valores de E_{CORR}^* . [82] Generalmente se utilizan soluciones de HCl 1 M para simular soluciones críticas de la serie 300 mientras que HCl 0,5 M fue la solución seleccionada para el presente trabajo. Galvele *et al.* [43] reportaron un valor de $E_{CORR}^* = -0,550 V_{ECS}$ para las aleaciones ferríticas con 18 % Cr y $E_{CORR}^* = -0,480 V_{ECS}$ para 18%Cr-2%Mo. El enriquecimiento superficial de níquel en los aceros inoxidable austeníticos presentaron un mayor E_{CORR}^* que los ferríticos correspondientes. La adición de molibdeno en la aleación 316 produjo un ennoblecimiento adicional de E_{CORR}^* con respecto a la aleación 304 (Tabla 9).

Aleación	PRE / PRE_N	Solución simulada en rendija	$E_{CORR}^* (V_{ECS})$
304	18	0,5 M HCl	$-0,430 \pm 0,015$
316	26	0,5 M HCl	$-0,400 \pm 0,017$
625	51	1 M HCl	$-0,261 \pm 0,006$ [36]
C-22	70	3 M HCl	$-0,212 \pm 0,008$ [36]
C-22HS	79	3 M HCl	$-0,215 \pm 0,008$ [36]
HYBRID-BC1	88	3 M HCl	$-0,184 \pm 0,005$ [36]

Tabla 9: Valores de E_{CORR}^* y soluciones simuladas en rendijas para aceros inoxidables y aleaciones de base níquel.

Las Figuras 81 y 82 muestran los valores de E_{R1} de las aleaciones 304 y 316 en soluciones de cloruro en función de la temperatura. El potencial E_{R1} disminuyó linealmente con el aumento de la temperatura, desde la temperatura más baja hasta 60 °C para la aleación 304, y en todo el rango de temperatura para la aleación 316. Para la aleación 304, E_{R1} alcanzó un valor constante en el rango de 60 a 90 °C, independientemente de la concentración de cloruro (Figura 81). Este valor mínimo es el potencial de corrosión en la solución simulada de la rendija activa ($E_{R1} = E_{CORR}^* = -0,430 \pm 0,015 V_{ECS}$). Se prevé que ocurra lo mismo para la aleación 316 a temperaturas superiores a 90 °C ($E_{CORR}^* = -0,400 \pm 0,017 V_{ECS}$, Figura 82). La Ecuación 18 se ajustó a los datos de ambos materiales para las tres concentraciones de cloruro ensayadas. La Tabla 10 muestra los parámetros de ajuste, donde A_G y B_G son constantes que dependen de las aleaciones y la concentración de cloruro.

$$E_{R1} = A_G + B_G T \quad (18)$$

El potencial E_{R1} disminuyó con el aumento de la temperatura para la aleación 304. En el rango de 0 °C a 60 °C se observaron pendientes de -4,4 mV/°K y -3,5 mV/°K en soluciones de cloruro 0,1 M y 1 M respectivamente. En soluciones concentradas de cloruro ($[Cl^-] = 10$ M), la dependencia de E_{R1} con la temperatura fue significativamente menor (casi constante). E_{R1} fue constante de 60 °C a 90 °C para las tres concentraciones de cloruro ensayadas (Figura 81). El valor de E_{R1} disminuyó con la temperatura para la aleación 316. Las pendientes de E_{R1} con la temperatura fueron de -3,0 mV/°K ($[Cl^-] = 0,1$ M), -2,5 mV/°K ($[Cl^-] = 1$ M) y -0,7 mV/°K ($[Cl^-] = 10$ M). El valor absoluto de las pendientes (B_G en la Tabla 10) disminuyó a medida que las soluciones de cloruro se volvieron más concentradas. Este comportamiento está de acuerdo con el de las aleaciones Ni-Cr-Mo en las mismas condiciones de ensayo. [36] Sin embargo, las aleaciones Ni-Cr-Mo tienen mayores dependencias de temperatura (4 a 9 mV/°K) que estos aceros inoxidable en NaCl 0,1 M y 1 M. [36] Laycock y Newman informan que el potencial de picado (E_P) de las aleaciones 304 y 316 en NaCl 1 M disminuyó linealmente conforme se aumentó la temperatura, con pendientes de -2,9 mV/°K y -3,8 mV/°K, respectivamente. [151] En el presente trabajo se obtuvieron pendientes de -3,5 mV/°K (304) y -2,5 mV/°K (316). No se espera que los potenciales críticos (picado y rendijas) dependan de la misma forma con la temperatura. La corrosión por picado implica densidades de corriente mucho más altas y, por consiguiente, mayores valores de η y $\Delta\phi$ que la corrosión en rendijas.

	$[Cl^-] (M)$	$A_G (V_{ECS})$	$B_G (V/°K)$	R^2	T
Aleación 304	0,1	-0,137	-0,0044	0,916	0 °C-60 °C
	1	-0,212	-0,0035	0,955	0 °C-60 °C
	10	-0,390	-0,0004	0,884	10 °C-60 °C
Aleación 316	0,1	-0,064	-0,0030	0,951	0 °C-90 °C
	1	-0,165	-0,0025	0,887	0 °C-90 °C
	10	-0,335	-0,0007	0,917	10 °C-90 °C

Tabla 10: Parámetros de ajuste de la Ecuación 18 para las aleaciones 304 y 316.

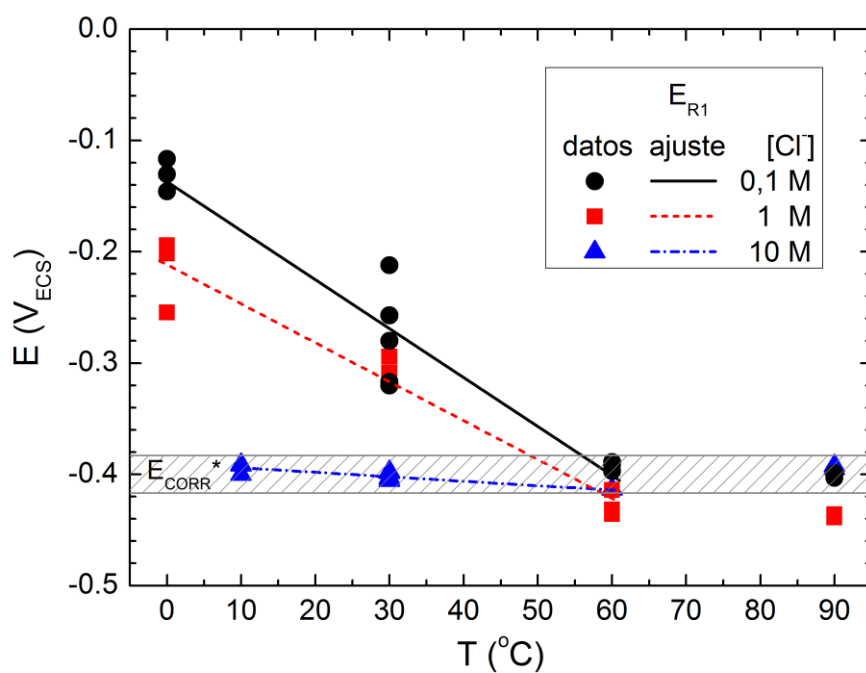


Figura 81: Potenciales de repasivación de la aleación 304 en función de la temperatura.

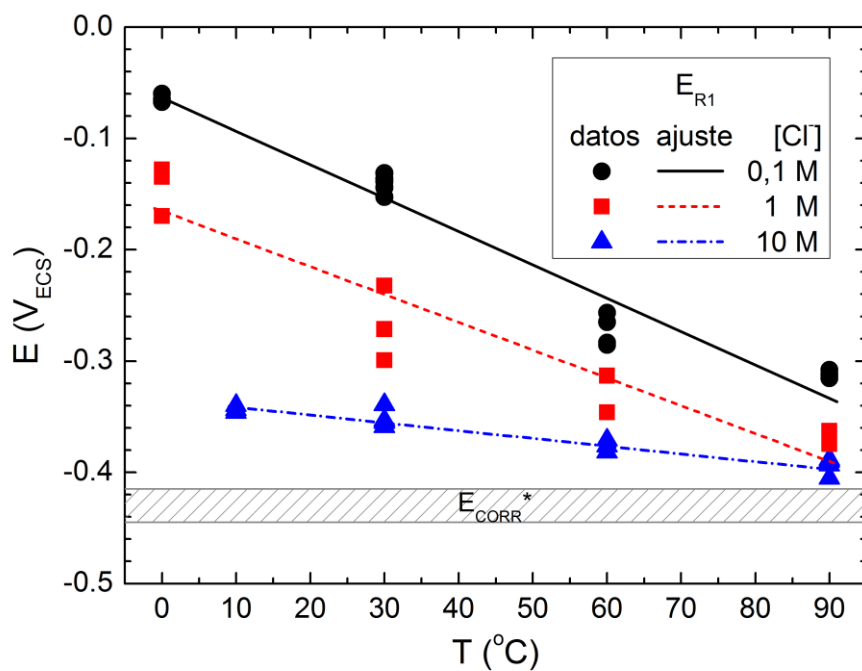


Figura 82: Potenciales de repasivación de la aleación 316 en función de la temperatura.

En esta sección se observó que los valores de E_{R1} de la aleación 304 disminuyeron al aumentar la $[Cl^-]$ y T en el rango de 0 a 60 °C, y alcanzó un valor constante en el rango de 60 a 90 °C, independientemente de $[Cl^-]$. El valor de mínimo de E_{R1} de la aleación 304 fue E_{CORR} en la solución ácida simulada ($-0,430 \pm 0,015 V_{ECS}$). Los valores de E_{R1} de la aleación 316 disminuyeron al aumentar $[Cl^-]$ y T en todo el rango de temperatura. Se espera que el potencial de repasivación de la aleación 316 se sature y alcance el valor mínimo de E_{CORR} en la solución ácida simulada ($-0,400 \pm 0,017 V_{ECS}$). Los resultados obtenidos mediante el método PD-GS-PD con formadores artificiales de rendijas de material cerámico envueltos en PTFE son más conservadores que los reportados en la bibliografía. La zona afectada por corrosión en rendijas presentó ataque de tipo cristalino más picado. El ataque de tipo cristalino prevaleció en la aleación 316, mientras que el picado prevaleció en la aleación 304. Los resultados se analizaron en contexto del modelo de acidificación localizada de Galvele.

4.1.4. ANALISIS DEL EFECTO DE LOS ALEANTES EN E_{CO}

En la presente sección se analizará el efecto de los aleantes en el potencial de repasivación, analizando los resultados obtenidos en el estudio de la susceptibilidad a la corrosión localizada de las aleaciones 625, C-22, C-22HS y HYBRID-BC1. En esta sección se propusieron ecuaciones que representan el comportamiento de los valores de E_{CO} con la concentración de los aleantes principales de estas aleaciones en función de la temperatura y la concentración de cloruro. Se analizó el comportamiento de estas funciones con variaciones discriminantes de los componentes aleantes. Este análisis no tiene la finalidad de predecir los porcentajes de aleantes óptimos sino conocer las relaciones entre ellos que maximicen el potencial de repasivación. Para esto se analizó el comportamiento del potencial de repasivación alrededor de entornos muy pequeños de variaciones de composición.

Se han observado comportamientos lineales del potencial de repasivación en función del logaritmo de la concentración de cloruro y la temperatura para diversas aleaciones. [67,114,123,182] Diversos autores [22,67,117] realizaron estudios acerca de la dependencia del potencial de repasivación con la temperatura y la concentración de cloruro. Cragnolino *et al.* [183] recomiendan, para la aleación C-22, el ajuste de los datos de potencial de repasivación por medio de la Ecuación 16 en donde A_F , B_F , C_F y D_F son valores constantes. El ajuste de la Ecuación 16 a los potenciales de repasivación de las aleaciones

625, C-22, C-22HS y HYBRID-BC1 presentó una buena correlación. Las leyes potenciales presentan versatilidad para el ajuste en una gran cantidad de comportamientos, y muchas variables metalúrgicas siguen aproximadamente leyes potenciales. [184] Se expresará el comportamiento del E_{CO} con leyes potenciales que serán función de los aleantes. En esta sección de la tesis se propone modificar los valores constantes de la Ecuación 16 y expresarlos en función de los aleantes principales con la forma de la Ecuación 19:

$$E_{CO} = (a + b \cdot T) \log [Cl^-] + c \cdot T + d \quad (19)$$

En donde los valores a , b , c y d dependen a su vez de los aleantes principales según las Ecuaciones 20-23:

$$a = a_1 \cdot (a_2 + Cr)^{a_3} \cdot (a_4 + Mo)^{a_5} \cdot (a_6 + W)^{a_7} \quad (20)$$

$$b = b_1 \cdot (b_2 + Cr)^{b_3} \cdot (b_4 + Mo)^{b_5} \cdot (b_6 + W)^{b_7} \quad (21)$$

$$c = c_1 \cdot (c_2 + Cr)^{c_3} \cdot (c_4 + Mo)^{c_5} \cdot (c_6 + W)^{c_7} \quad (22)$$

$$d = d_1 \cdot (d_2 + Cr)^{d_3} \cdot (d_4 + Mo)^{d_5} \cdot (d_6 + W)^{d_7} \quad (23)$$

La ecuación final se obtiene reemplazando las Ecuaciones 20-23 en la Ecuación 19. Se eligieron los aleantes Cr, Mo y W por ser los aleantes en los que se basa el valor de PRE y por ser los de mayor incidencia en la resistencia a la corrosión general y localizada. De esta forma se pudo expresar E_{CO} en función de 5 variables (Ecuación 24):

$$E_{CO} = E_{CO} (T, [Cl^-], Cr, Mo, W) \quad (24)$$

y 28 parámetros de ajuste que son a_i , b_i , c_i y d_i con $i = 1-7$. Para el ajuste se utilizaron los potenciales de repasivación de las aleaciones 625, C-22, C-22HS y HYBRID-BC1 (no se consideró la zona de potenciales en la que se observó una estabilización de E_{CO} en la aleación 625). Debido a la cantidad de variables que forman parte del ajuste se procedió a ajustar solo a_1 , b_1 , c_1 y d_1 , y se escogieron de forma empírica los demás parámetros (Tabla 11).

Subíndices	a_i	b_i	c_i	d_i
$i = 1$	$-5,33 \cdot 10^{-8}$ $\pm 1,94 \cdot 10^{-9}$	$1,43 \cdot 10^{-6}$ $\pm 6,97 \cdot 10^{-8}$	$-2,08 \cdot 10^{-4}$ $\pm 4,63 \cdot 10^{-6}$	$1,37 \cdot 10^{-2}$ $\pm 3,56 \cdot 10^{-4}$
$i = 2$	20	13	1	1
$i = 3$	1	1	0,5	0
$i = 4$	3	0	8	0
$i = 5$	1	1	0,333	1
$i = 6$	17	2	4	1,6
$i = 7$	3	1	0,333	0,333

Tabla 11: Parámetros de la Ecuación 24 y valores ajustados. ($R^2 = 0,93$)

Se observó una buena correlación de la Ecuación 24 para todos los valores de E_{CO} de las cuatro aleaciones. El factor de correlación R^2 fue de 0,93. En la Tabla 11 se observa que el mejor valor que se encontró para el exponente d_3 (el que relaciona el termino independiente con el contenido de cromo) es 0, por lo que el termino d de la Ecuación 19 no es dependiente de la cantidad de cromo en las aleaciones. En las Figuras 83a-d se observan los valores medios de E_{CO} de las aleaciones 625, C-22, C-22HS y HYBRID-BC1 a diferentes temperaturas y concentraciones. De forma superpuesta se graficaron las rectas de ajuste de la Ecuación 16 (que fueron obtenidas de forma independiente para cada aleación) y las de la Ecuación 24. Se observa que ambos ajustes son casi coincidentes a excepción de la aleación 625.

A partir de la Ecuación 24 y los parámetros de ajuste (Tabla 11) se procedió a analizar el efecto de valores incrementales de Cr, Mo y W en el potencial de repasivación. Se calcularon las derivadas parciales de E_{CO} respecto del Cr, Mo y W y se evaluaron para cada aleación, concentración de cloruro y temperatura. En la Tabla 12 se exponen los resultados para la aleación C-22 en NaCl 1 M para temperaturas de 0 a 100 °C. Si consideramos a las derivadas de la Tabla 12 como componentes de un vector aleante, el análisis matemático clásico nos dice que la dirección de cada vector apunta hacia el mayor crecimiento de la función (la función E_{CO}). Por lo tanto las derivadas de la Tabla 12 son las mejores relaciones incrementales de aleantes para cada temperatura en la aleación C-22 con NaCl 1 M, según la Ecuación 24. El problema surge al intentar evaluar esta misma ecuación con las cantidades incrementales. Se tomaron dos criterios para esto. El primer criterio consistió en considerar a las relaciones aleantes como cantidad vectoriales, por lo que se buscó normalizar los vectores al valor de 1 % (o sea la norma del vector aleante es 1), esto es:

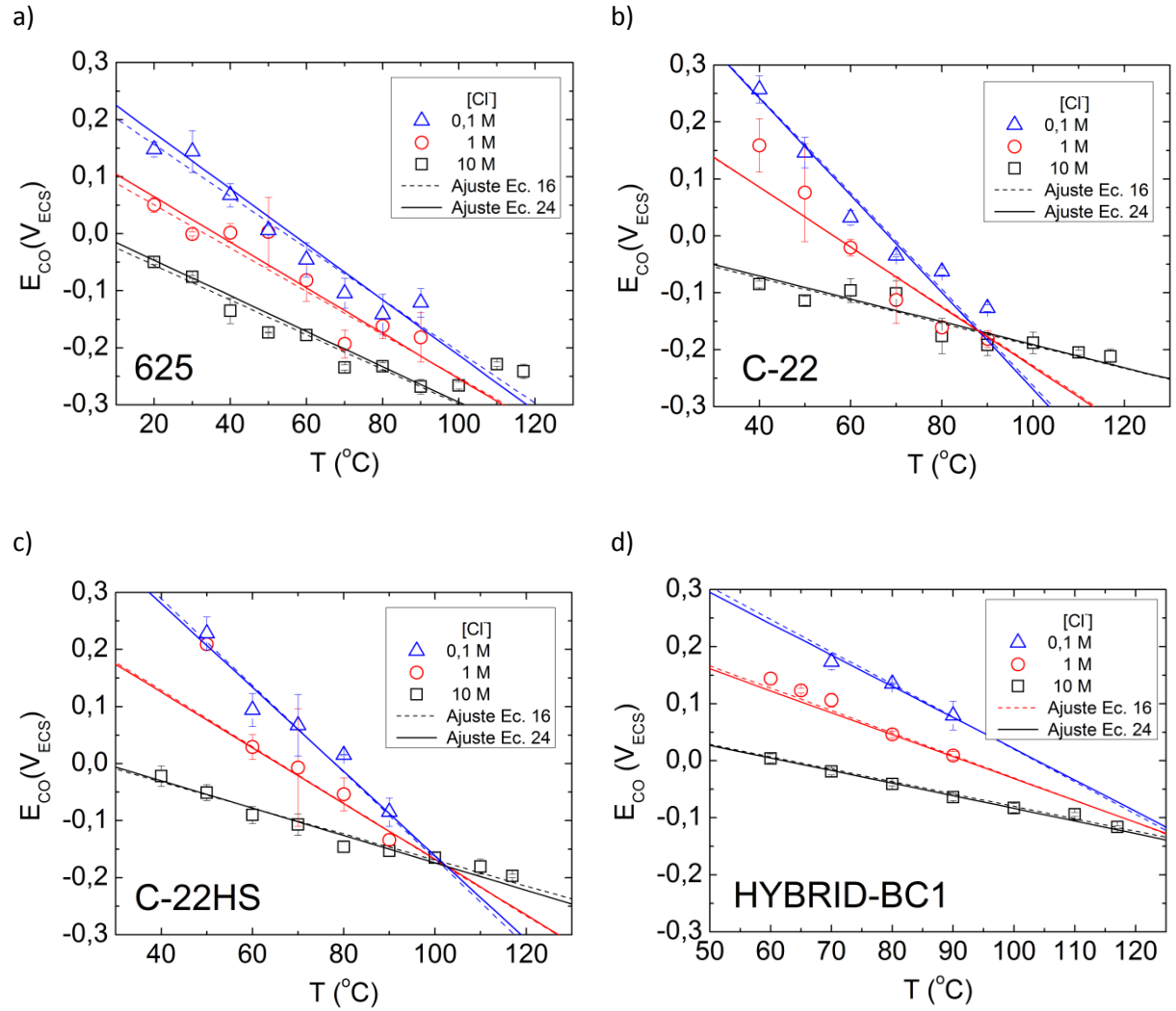


Figura 83: Ajustes de la Ecuación 16 (línea punteada) y 24 (línea llena)

$$(\Delta Cr^2 + \Delta Mo^2 + \Delta W^2)^{1/2} = 1 \quad (25)$$

El segundo criterio consistió en considerar a las relaciones aleantes como cantidades algebraicas y se limitó a que las cantidades de aleante que se agregan y las que se extraen siempre sean igual a 1 %. Esto es:

$$|\Delta Cr| + |\Delta Mo| + |\Delta W| = 1 \quad (26)$$

En la Tabla 13 se encuentran las ternas ΔCr - ΔMo - ΔW normalizadas de aleantes para el Criterio 1 y el Criterio 2. Notar que las relaciones de los

incrementos de aleantes normalizados son iguales a las relaciones de las derivadas (Ecuaciones 27 y 28).

Aleación C-22 [Cl⁻] = 1 M			
T (°C)	dE_{co}/dCr	dE_{co}/dMo	dE_{co}/dW
0	0	2,28 10 ⁻²	2,15 10 ⁻²
10	-1,15 10 ⁻³	2,20 10 ⁻²	1,90 10 ⁻²
20	-2,29 10 ⁻³	2,11 10 ⁻²	1,65 10 ⁻²
30	-3,44 10 ⁻³	2,03 10 ⁻²	1,40 10 ⁻²
40	-4,58 10 ⁻³	1,95 10 ⁻²	1,15 10 ⁻²
50	-5,73 10 ⁻³	1,86 10 ⁻²	8,94 10 ⁻³
60	-6,87 10 ⁻³	1,78 10 ⁻²	6,44 10 ⁻³
70	-8,02 10 ⁻³	1,70 10 ⁻²	3,93 10 ⁻³
80	-9,17 10 ⁻³	1,61 10 ⁻²	1,42 10 ⁻³
90	-1,03 10 ⁻²	1,53 10 ⁻²	-1,09 10 ⁻³
100	-1,15 10 ⁻²	1,45 10 ⁻²	-3,60 10 ⁻³

Tabla 12: Cociente incremental de E_{co} para Cr-Mo-W.

$$\frac{\Delta Cr_1}{\Delta Mo_1} = \frac{\Delta Cr_2}{\Delta Mo_2} = \frac{\partial E_{co} / \partial Cr}{\partial E_{co} / \partial Mo} \quad (27)$$

$$\frac{\Delta Cr_1}{\Delta W_1} = \frac{\Delta Cr_2}{\Delta W_2} = \frac{\partial E_{co} / \partial Cr}{\partial E_{co} / \partial W} \quad (28)$$

De esta forma, no es importante el valor numérico de las derivadas, y sí las relaciones entre ellas y el signo. Por consiguiente se analizó el efecto incremental de los aleantes Cr, Mo y W en la superficie de diferentes recintos. Si graficamos las Ecuaciones 25 y 26, la geometría de los recintos a analizar serían como las que se representan en la Figura 84.

En la Figura 85 están representados los valores de ΔCr , ΔMo y ΔW del Criterio 1 (Tabla 13) como un gráfico acumulado de barras para la aleación C-22 en NaCl 1 M. Allí se observa cómo varían las mejores relaciones de aleantes para cada temperatura. Se observa, además, que la cantidad neta de aleantes no es constante. El Criterio 1 compara cantidades variables de aleantes entre 1 % y $\sqrt{3}$ % ($\approx 1,73$). Los aleantes que se agregan ($\Delta > 0$) figuran como barras llenas y los que se extraen ($\Delta < 0$) como barras rayadas. Se observa que a bajas

temperaturas es favorable el agregado de W, mientras que a altas temperaturas es favorable la disminución de Cr. El Mo se mantuvo a un valor positivo y aproximadamente constante para todas las temperaturas. En el mismo gráfico se observa en líneas de trazo lleno los valores de ΔE_{CO} según la Ecuación 29:

Aleación C-22 [Cl] = 1 M						
T (°C)	ΔCr_1	ΔMo_1	ΔW_1	ΔCr_2	ΔMo_2	ΔW_2
0	0	$7,28 \cdot 10^{-1}$	$6,86 \cdot 10^{-1}$	0	$5,15 \cdot 10^{-1}$	$4,85 \cdot 10^{-1}$
10	$-3,94 \cdot 10^{-2}$	$7,56 \cdot 10^{-1}$	$6,53 \cdot 10^{-1}$	$-2,72 \cdot 10^{-2}$	$5,22 \cdot 10^{-1}$	$4,51 \cdot 10^{-1}$
20	$-8,52 \cdot 10^{-2}$	$7,86 \cdot 10^{-1}$	$6,12 \cdot 10^{-1}$	$-5,74 \cdot 10^{-2}$	$5,3 \cdot 10^{-1}$	$4,13 \cdot 10^{-1}$
30	$-1,38 \cdot 10^{-1}$	$8,16 \cdot 10^{-1}$	$5,61 \cdot 10^{-1}$	$-9,12 \cdot 10^{-2}$	$5,39 \cdot 10^{-1}$	$3,70 \cdot 10^{-1}$
40	$-1,99 \cdot 10^{-1}$	$8,45 \cdot 10^{-1}$	$4,97 \cdot 10^{-1}$	$-1,29 \cdot 10^{-1}$	$5,48 \cdot 10^{-1}$	$3,23 \cdot 10^{-1}$
50	$-2,67 \cdot 10^{-1}$	$8,69 \cdot 10^{-1}$	$4,17 \cdot 10^{-1}$	$-1,72 \cdot 10^{-1}$	$5,59 \cdot 10^{-1}$	$2,69 \cdot 10^{-1}$
60	$-3,41 \cdot 10^{-1}$	$8,84 \cdot 10^{-1}$	$3,20 \cdot 10^{-1}$	$-2,21 \cdot 10^{-1}$	$5,72 \cdot 10^{-1}$	$2,07 \cdot 10^{-1}$
70	$-4,18 \cdot 10^{-1}$	$8,85 \cdot 10^{-1}$	$2,05 \cdot 10^{-1}$	$-2,77 \cdot 10^{-1}$	$5,87 \cdot 10^{-1}$	$1,36 \cdot 10^{-1}$
80	$-4,93 \cdot 10^{-1}$	$8,67 \cdot 10^{-1}$	$7,61 \cdot 10^{-2}$	$-3,43 \cdot 10^{-1}$	$6,04 \cdot 10^{-1}$	$5,30 \cdot 10^{-2}$
90	$-5,58 \cdot 10^{-1}$	$8,28 \cdot 10^{-1}$	$-5,92 \cdot 10^{-2}$	$-3,86 \cdot 10^{-1}$	$5,73 \cdot 10^{-1}$	$-4,10 \cdot 10^{-2}$
100	$-6,10 \cdot 10^{-1}$	$7,69 \cdot 10^{-1}$	$-1,92 \cdot 10^{-1}$	$-3,88 \cdot 10^{-1}$	$4,90 \cdot 10^{-1}$	$-1,22 \cdot 10^{-1}$

Tabla 13: Incrementos de los aleantes para la aleación C-22 en NaCl 1 M utilizando el criterio 1 (a) y el criterio 2 (b)

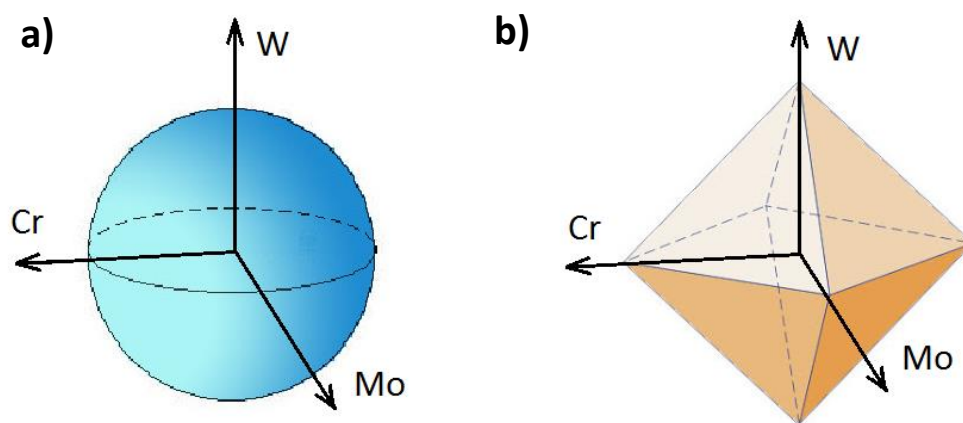


Figura 84: Grafico de las Ecuaciones 25 (a) y 26 (b)

$$\Delta E_{CO} = E_{CO} (Cr + \Delta Cr, Mo + \Delta Mo, W + \Delta W) - E_{CO} (Cr, Mo, W) \quad (29)$$

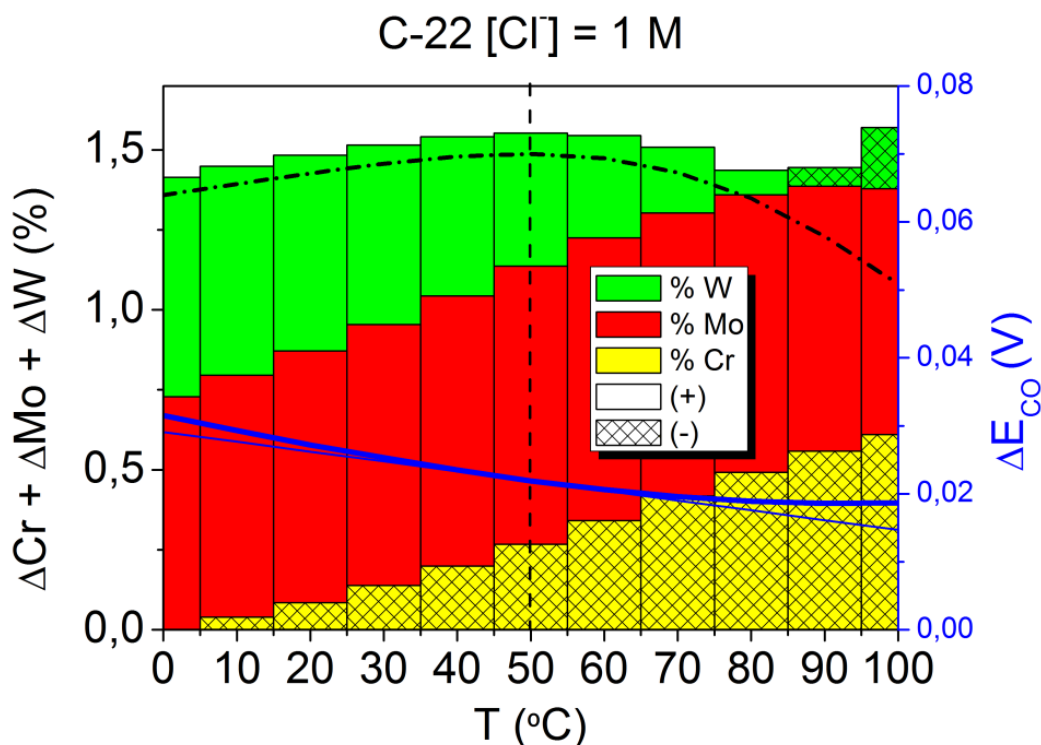


Figura 85: % acumulativo de aleantes (Criterio 1) — $\Delta E_{CO} \text{ MAX}$ — ΔE_{CO} — • — Área entre las curvas.

La línea gruesa representa $\Delta E_{CO} \text{ MAX}$ que es la Ecuación 29 evaluada para cada temperatura y relación de aleante en el gráfico (o sea, la línea gruesa a 20 °C es la Ecuación 29 evaluada con la relación óptima de aleantes que corresponde a 20 °C, a 30 °C con la relación óptima de aleantes que corresponde a 30 °C, etc.). En trazo fino se representa ΔE_{CO} que es la variación de E_{CO} con la temperatura para una relación fija de aleantes (en el gráfico la relación de aleantes utilizada es la que corresponde a 50 °C, para todas las temperaturas). Notar que el gráfico de ΔE_{CO} siempre es una recta tangente al gráfico de $\Delta E_{CO} \text{ MAX}$.

Para determinar cuál de las relaciones de aleantes, que existen en la Figura 85, es la que maximiza al potencial de repasivación para todas las temperaturas de análisis, se utilizó como criterio el área que existe entre las rectas E_{CO} vs. T con ΔCr - ΔMo - ΔW y sin los mismos, según la Ecuación 30:

$$\text{Area} = \int_0^{100} E_{CO}(T, [Cl^-], Cr + \Delta Cr_i, Mo + \Delta Mo_i, W + \Delta W_i) dT - \int_0^{100} E_{CO}(T, [Cl^-], Cr, Mo, W) dT \quad (30)$$

Esta integral se evaluó para cada relación de aleante que corresponde a cada temperatura de la Figura 85. El área obtenida con la Ecuación 30 para cada relación de aleantes está representada en la misma figura en trazo grueso de raya-punto en color negro. El área no se representó a escala porque solo interesan las relaciones de aleantes que corresponden al área máxima de la Ecuación 30 (en este caso en particular la relación de aleantes a 50 °C, representada con una línea vertical de rayas). El área para cada relación de aleantes también está representada (en la misma Figura 85) por el área que existe entre el eje de las abscisas y la recta tangente a $\Delta E_{CO\ MAX}$. Es interesante observar que existe una relación de aleantes que aumentaría en igual proporción el potencial de repasivación a todas las temperaturas. Esta relación es aquella en la cual la recta tangente a la curva $\Delta E_{CO\ MAX}$ es igual a cero ($d(\Delta E_{CO\ MAX})/dT = 0$, aproximadamente a la relación que corresponde a 90 °C.

En la Figura 86 están representados los valores de ΔCr , ΔMo y ΔW del Criterio 2 (Tabla 13), también como un gráfico acumulado de barras. De forma cualitativa, las Figuras 85 y 86 son muy similares. En el Criterio 2 la sumatoria de aleantes es constante para todas las temperaturas. Por otro lado ΔE_{CO} ya no es tangente a $\Delta E_{CO\ MAX}$ para cada relación de aleantes, por lo que $\Delta E_{CO\ MAX}$ carece de sentido. En este caso la terna de aleantes que maximiza el área de la Ecuación 30 es la que corresponde a 0 °C (línea vertical de rayas).

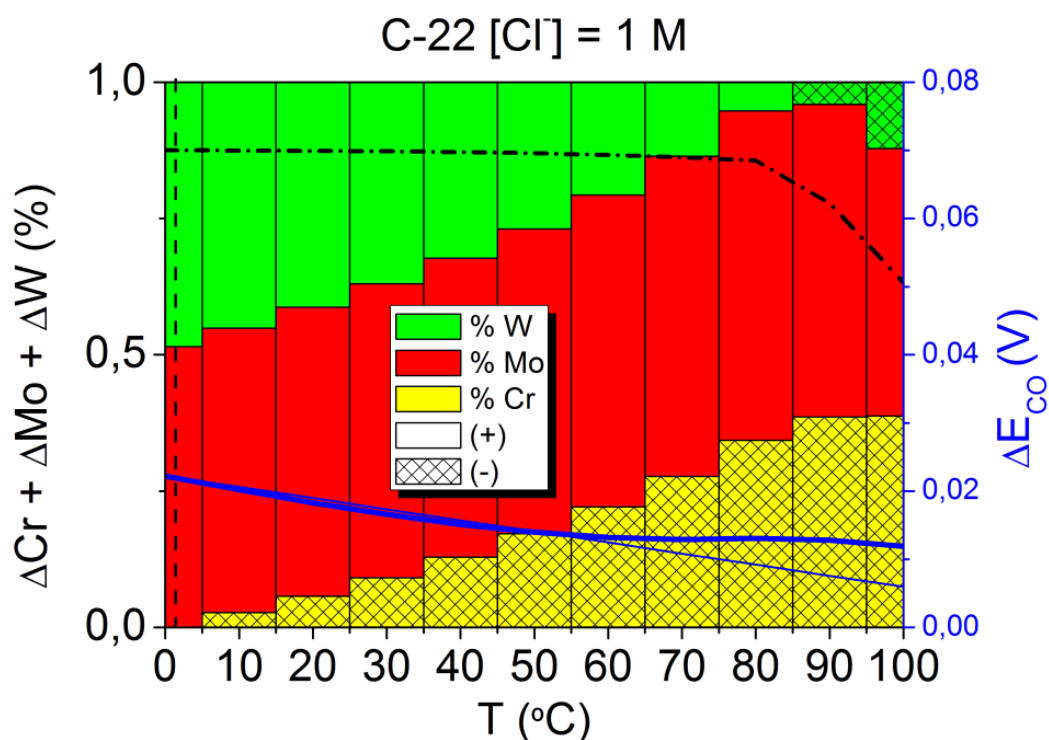


Figura 86: % acumulativo de aleantes (Criterio 2) — $\Delta E_{CO\ MAX}$ — ΔE_{CO} — • — Área entre las curvas.

En las Figuras 87-90 se presenta el análisis que se hizo con la aleación C-22 en NaCl 1 M, pero para las demás aleaciones y concentraciones de cloruro.

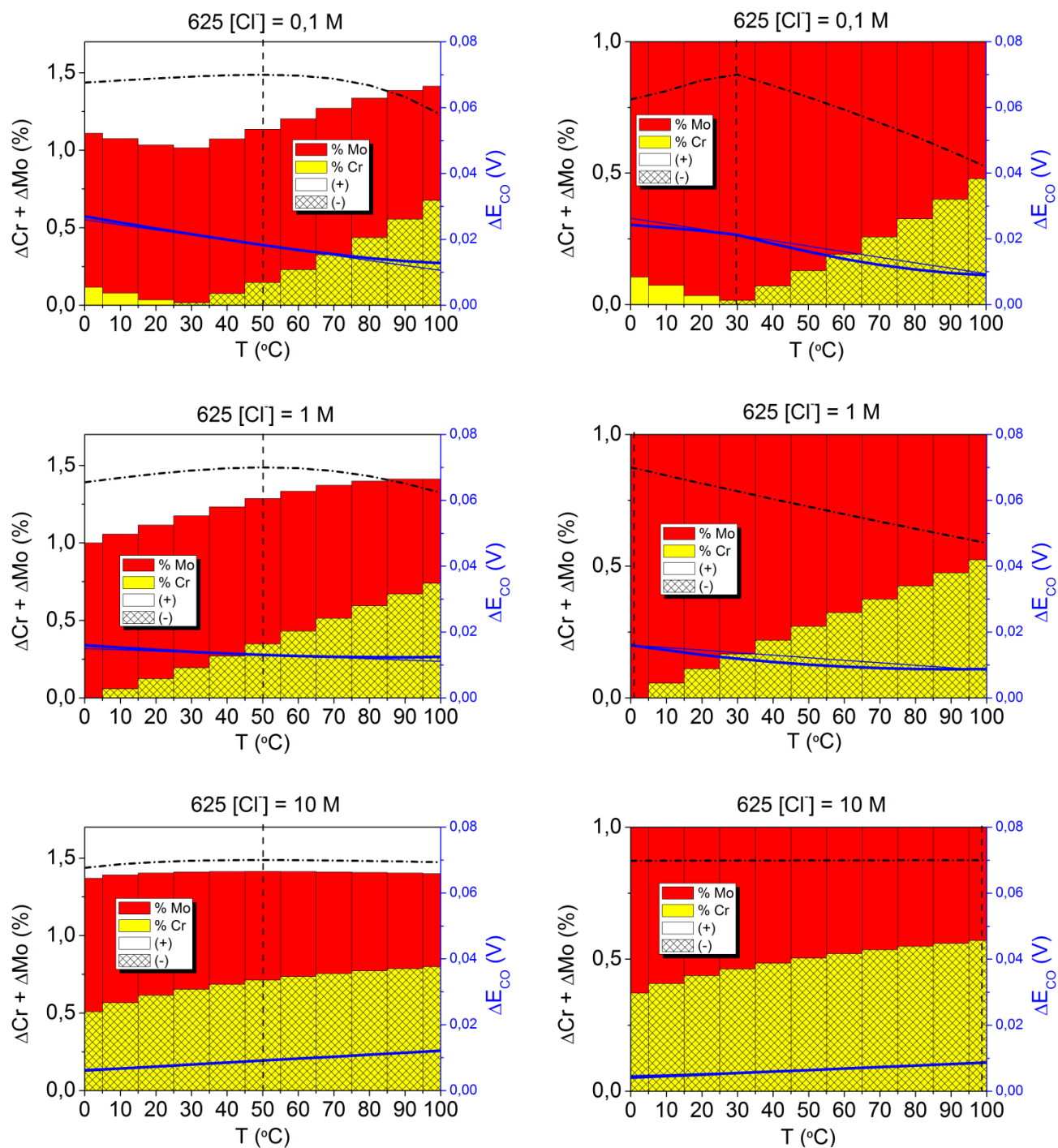


Figura 87: % acumulativo de aleantes en la aleación 625, Criterio 1 (izquierda) y Criterio 2 (derecha) — ΔE_{Co} MAX — ΔE_{Co} — • — Área entre las curvas.

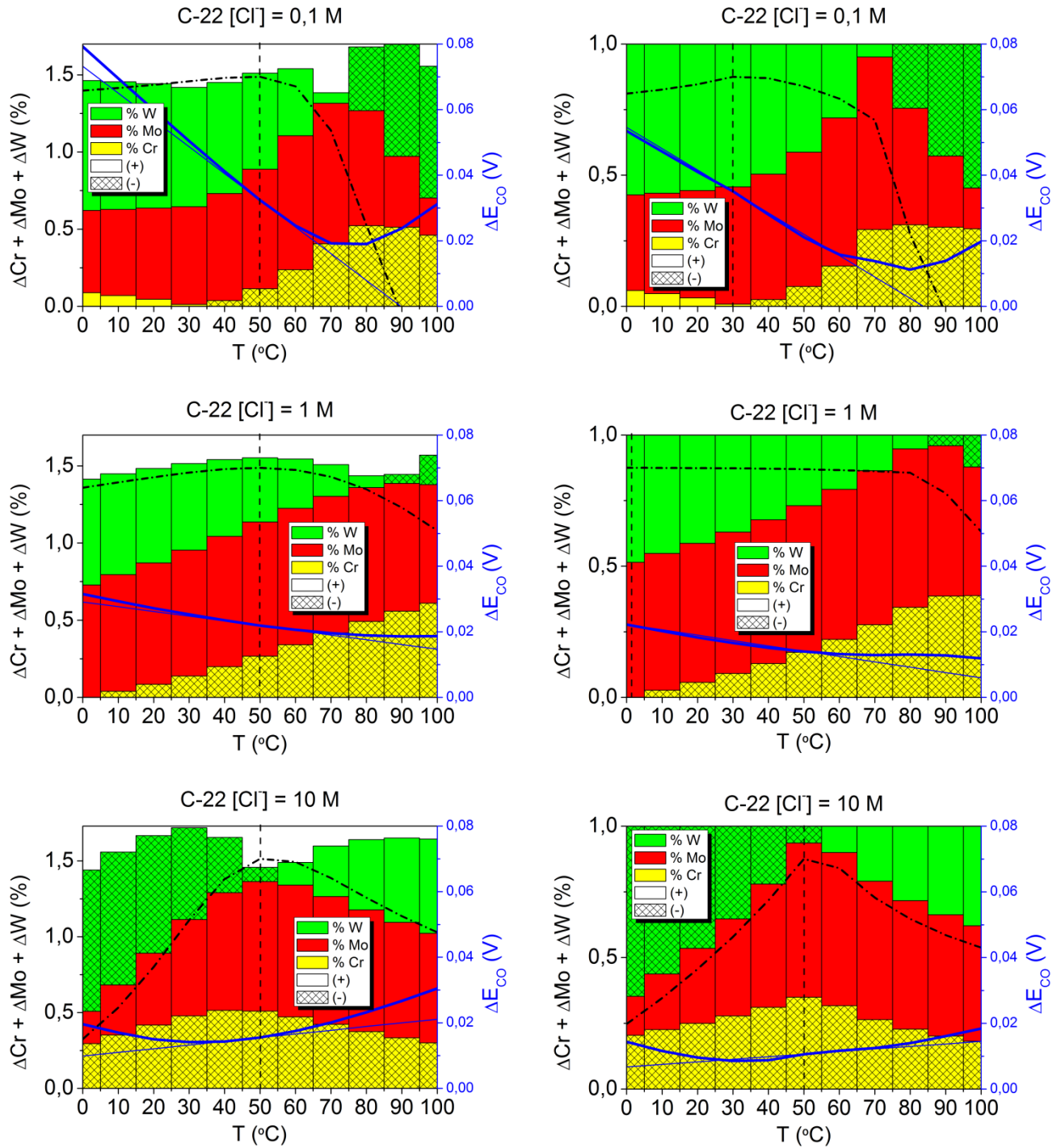


Figura 88: % acumulativo de aleantes en la aleación C-22, Criterio 1 (izquierda) y Criterio 2 (derecha) — ΔE_{CO} MAX — ΔE_{CO} — Área entre las curvas.

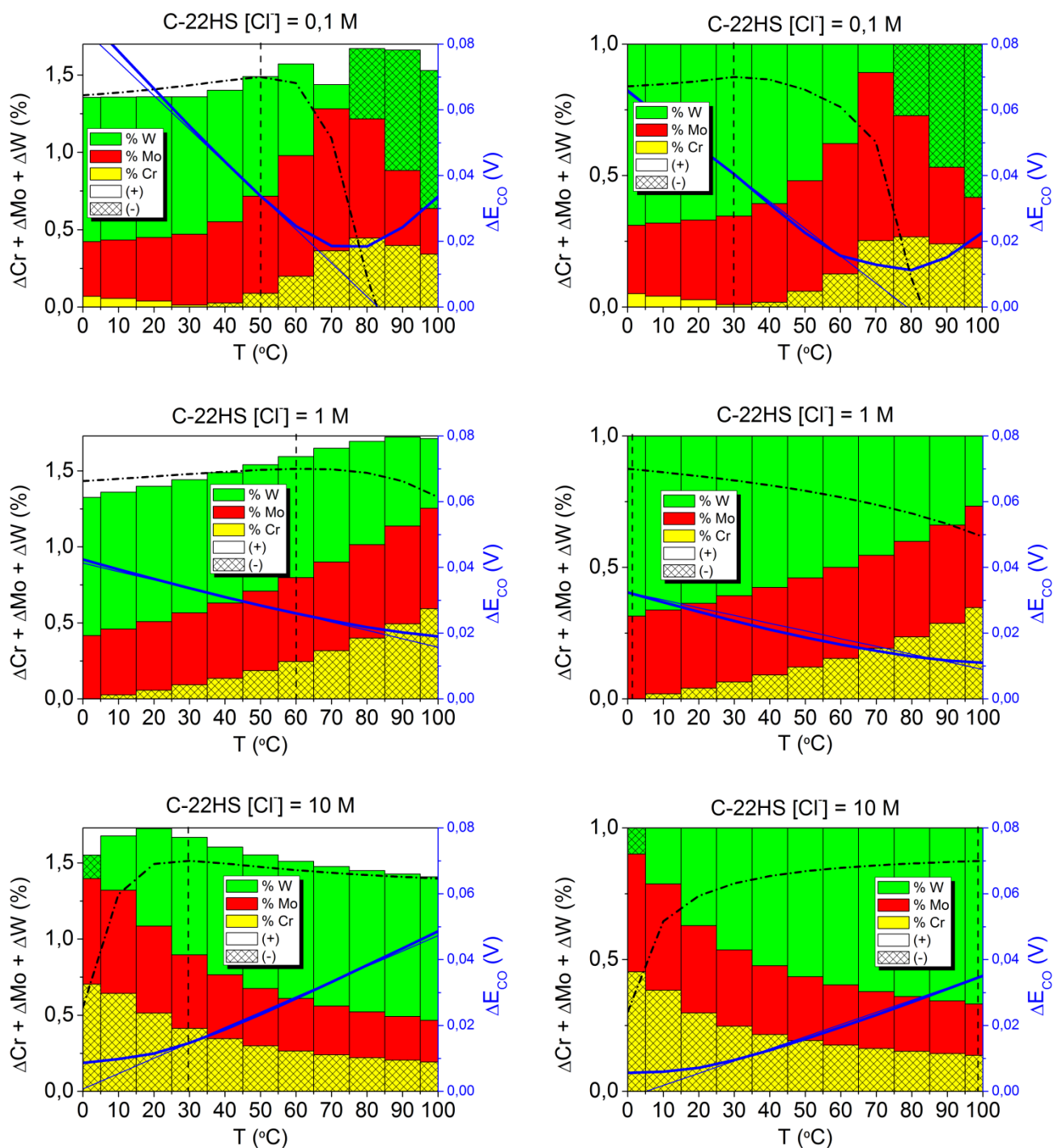


Figura 89: % acumulativo de aleantes en la aleación C-22HS, Criterio 1 (izquierda) y Criterio 2 (derecha) — $\Delta E_{co} \text{ MAX}$ — ΔE_{co} — • — Área entre las curvas.

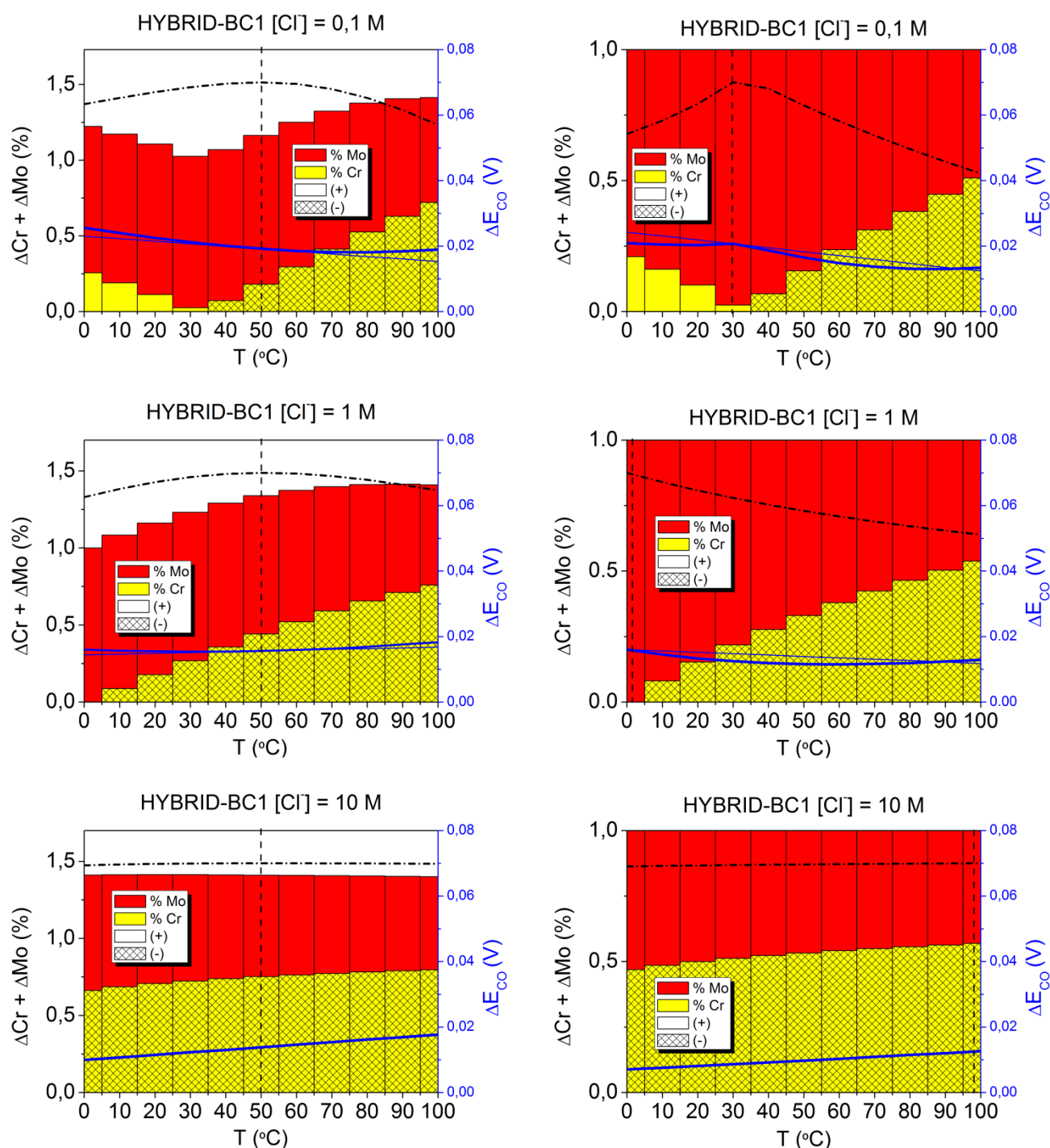


Figura 90: % acumulativo de aleantes en la aleación HYBRID-BC1, Criterio 1 (izquierda) y Criterio 2 (derecha) — $\Delta E_{CO} \text{ MAX}$ — ΔE_{CO} — • — Área entre las curvas.

Efecto del Cr:

En las Figuras 87-90 se observa, en general, que una disminución de Cr favorece el aumento del potencial de repasivación. En las aleaciones 625 y C-22 se observa que la disminución de Cr adquiere mayor importancia conforme se aumenta la temperatura o la concentración de cloruro de las soluciones. En la

aleación C-22HS se observa $\Delta Cr < 0$ para todas las temperaturas y concentraciones también, pero la importancia de la disminución del Cr, en esta aleación, varía según las condiciones. Para concentraciones de cloruro bajas y medias, la disminución de Cr aumentaría E_{CO} con el aumento de la temperatura. Para concentraciones de cloruro altas la importancia del aleante se observa a bajas temperaturas. En la aleación HYBRID-BC1 el efecto del Cr sería muy similar al observado en la aleación 625. Tanto en la aleación 625 como en la HYBRID-BC1 a altas concentraciones de cloruro ΔCr es aproximadamente constante para todas las temperaturas.

Efecto del Mo:

En todos los casos se observó $\Delta Mo > 0$. En todas las aleaciones y condiciones estudiadas, el incremento de Mo mostró un efecto beneficioso en el potencial de repasivación. En las aleaciones C-22 y C-22HS, ΔMo varía muy poco con la temperatura para concentración de cloruro 1 M. En estas aleaciones ΔMo disminuye con el aumento de la temperatura a bajas concentraciones de cloruro, y a bajas temperaturas con altas concentraciones de cloruro. En las aleaciones 625 y HYBRID-BC1, ΔMo disminuye conforme se aumenta la temperatura para bajas y medias concentraciones de cloruro. Para altas concentraciones de cloruro ΔMo permanece casi invariante con la temperatura.

Efecto del W:

De este análisis las únicas aleaciones que poseen W son las aleaciones C-22 y C-22HS. El W presentó mucha variabilidad dependiendo de la temperatura y la concentración de cloruro. Para ambas aleaciones, a bajas concentraciones de cloruro, resultan beneficiosos los valores crecientes de $\Delta W > 0$ a bajas temperaturas y los valores crecientes (en módulo) de $\Delta W < 0$ a altas temperaturas. Para la aleación C-22 a altas concentraciones de cloruro se observó exactamente el efecto contrario al descrito, esto es $\Delta W > 0$ a altas temperaturas y $\Delta W < 0$ a bajas temperaturas, mientras que en la aleación C-22HS solo se observa un valor creciente de $\Delta W > 0$ con el aumento de la temperatura. Para concentraciones medias de cloruro y a altas temperaturas se observa $\Delta W > 0$ en ambas aleaciones pero con valores decrecientes en la aleación C-22 y levemente decrecientes en la aleación C-22HS.

Según lo expuesto hasta aquí, se puede resumir que para que haya un aumento de los potenciales de repasivación haría falta que:

% Cr: disminuya

% Mo: aumento

% W: su efecto en E_{CO} dependería de las demás condiciones

La mejor relación de aleantes que maximizaría los potenciales de repasivación (área máxima) dependió en algunos casos del criterio que se utilizó. En la Tabla 14 se resumen las relaciones aproximadas de aleantes que aumentan el área entre las curvas según el Criterio 2 (el Criterio 1 solo se utilizó como base matemática de sustento).

<i>Aleación</i>	<i>[Cl⁻]</i>	<i>Cr</i>	<i>Mo</i>	<i>W</i>
625	0,1 – 1 M	0	1	—
	10 M	-1	1	
C-22	0,1 – 1 M	0	1	1
	10 M	-2	3	0
C-22HS	0,1 – 1 M	0	1	2
	10 M	-1	1	5
HYBRID-BC1	0,1 – 1 M	0	1	—
	10 M	-1	1	

Tabla 14: Relaciones finales óptimas entre aleantes según el Criterio 2 (Figuras 87-90)

Las relaciones entre aleantes obtenidas para soluciones de concentración de cloruro 0,1 y 1 M resultaron ser muy similares. Las aleaciones 625 y HYBRID-BC1 presentaron las mismas relaciones óptimas de aleantes. En todos los casos las relaciones óptimas en solución 10 M de cloruro resultaron ser diferentes de las obtenidas a menor concentración de cloruro.

En resumen, se realizó un análisis del efecto de los aleantes principales en el potencial de repasivación únicamente teniendo en cuenta los valores de E_{CO} , obtenidos por medio del método PD-GS-PD para diferentes temperaturas, concentraciones de cloruro y aleaciones Ni-Cr-Mo. La finalidad del análisis no fue obtener concentraciones de aleantes óptimas sino analizar las relaciones de aleantes que maximizarían los valores de E_{CO} . En términos generales, se llegó a la conclusión de que cantidades positivas de % Mo y negativas de % Cr aumentarían los valores de E_{CO} . En el caso del W los resultados fueron muy dependientes de la temperatura y la concentración de cloruro.

4.1.5. SUSCEPTIBILIDAD A LA CORROSIÓN EN RENDIJAS DE LA ALEACIÓN 5923-HMO

En esta sección se analizó la susceptibilidad a la corrosión localizada de la aleación 5923-HMO por medio del método PD-GS-PD a diversas temperaturas y concentraciones de cloruro. El análisis de la susceptibilidad a la corrosión localizada de esta aleación tuvo como finalidad la incorporación de la misma al estudio de la repasivación por disminución de la temperatura del Método PD-GS-PD-PS (esta aleación se incorporó al proyecto de forma tardía, por lo que no se extendió el análisis de los valores de E_{CO} al modelo de acidificación localizada de Galvele). La cantidad de Cr de esta aleación es similar al de las aleaciones 625, C-22 y C-22HS, y tiene una cantidad levemente menor de Mo que la aleación C-22HS (Tabla 2).

Se trabajó con la aleación 5923-HMO, cuya composición química puede observarse en la Tabla 2. Se realizaron curvas de polarización a 30, 60, 90 y 117 °C en concentraciones de cloruro 0,1-10 M. Se utilizó el método PD-GS-PD para caracterizar la susceptibilidad a la corrosión en rendijas. Las experiencias del método PD-GS-PD se realizaron a temperaturas de 40-90 °C en soluciones de NaCl 0,1 y 1 M y de 40-117 °C en soluciones de $CaCl_2$ 5 M.

En la Figuras 91a-c se observan curvas de polarización de la aleación 5923-HMO a diferentes temperaturas y concentraciones de cloruro. La densidad de corriente en la zona pasiva fue muy similar en todos los casos. Se observa que el potencial de ruptura de la pasividad disminuye con el aumento de la temperatura. En soluciones de NaCl 0,1 M a 90 °C y en NaCl 1 M a 60 y 90 °C se observó una segunda pasividad en el rango de 0,3-0,6 V_{ECS} con una mayor densidad de corriente. En $CaCl_2$ 5 M se observó un pico de densidad de corriente y una posterior repasivación a 60 °C entre el rango de 0,1-0,3 V_{ECS} . La densidad de corriente del pico fue de $\sim 20 \mu A/cm^2$. Las densidades de corriente observadas en $CaCl_2$ 5 M con $E > 0,4 V_{ECS}$ fueron menores que en NaCl a temperaturas de 30 y 60 °C. Para temperaturas mayores a 60 °C se observó un gran aumento de la densidad de corriente para $E \sim 0,1 V_{ECS}$.

En la Figura 92a se observan dos ensayos representativos del método PD-GS-PD correspondientes a la aleación 5923-HMO en soluciones de NaCl 0,1 M, a diferentes temperaturas. Todos los ensayos presentaron un comportamiento similar. Las densidades de corriente en la zona de pasividad fueron muy similares para todas las temperaturas. Se observaron densidades de corrientes inestables durante la polarización en sentido anódico de potenciales (Etapa 1 del método). En la Figura 92b se observa la Etapa 2 del método. Para temperaturas menores a 90 °C, el potencial registrado durante la Etapa 2 no presentó una variación significativa en el tiempo y solo a 90 °C se observó una

disminución del potencial, luego de aproximadamente 4500 s. No se observó corrosión localizada a temperaturas menores de 60 °C.

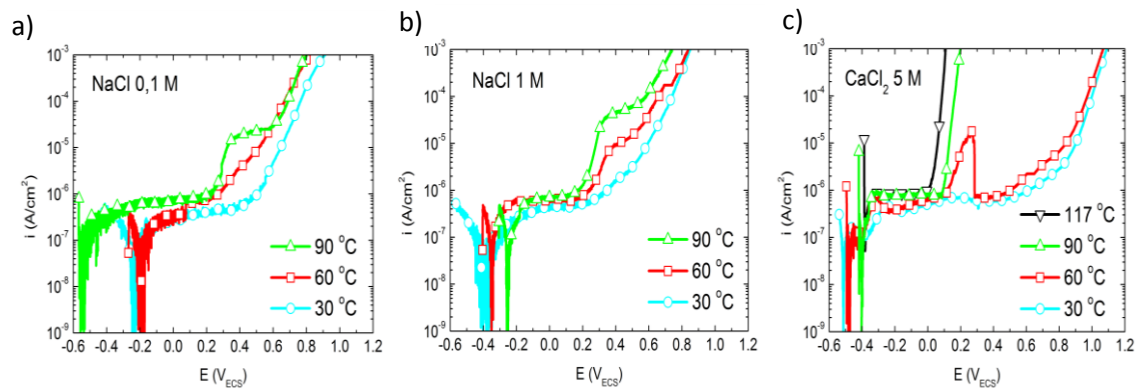


Figura 91: Curvas de polarización de la aleación 5923-HMO a temperaturas de 30-90 °C en $[Cl^-] = 0,1$ M (a), 1 M (b) y de 30-117 °C en $[Cl^-] = 10$ M (c).

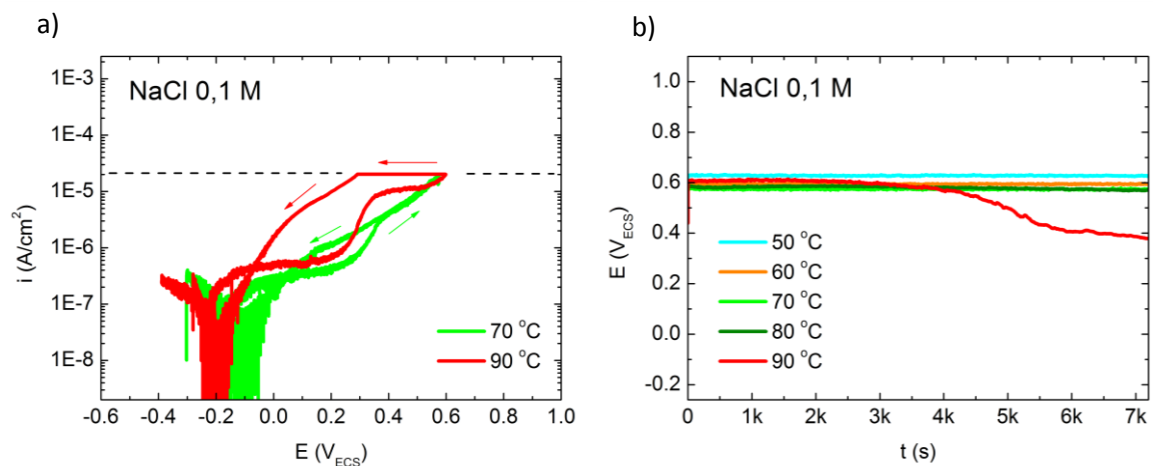


Figura 92: Etapas 1 y 3 (a) y Etapa 2 (b) del Método PD-GS-PD de la aleación 5923-HMO en soluciones de NaCl 0,1 M a diferentes T.

En la Figura 93a se observan dos ensayos representativos del método PD-GS-PD correspondientes a la aleación 5923-HMO en soluciones de NaCl 1 M, a diferentes temperaturas. Las densidades de corriente en la zona de pasividad fueron similares para todas las temperaturas y con menor presencia de ruido e inestabilidades que para la concentración de NaCl 0,1 M. En la Figura 93b se observa la Etapa 2 del método. Los potenciales registrados en la Etapa 2 fueron constantes en el tiempo y muy similares para temperaturas menores a 80 °C. Para 80 y 90 °C los potenciales registrados al comienzo de la Etapa 2 fueron 200-300 mV menos que los correspondientes a menores

temperaturas y con una leve tendencia a seguir disminuyendo en el tiempo. No se observó corrosión localizada a temperaturas menores de 50 °C. En general los ensayos presentaron gran similitud para NaCl 0,1 y 1 M.

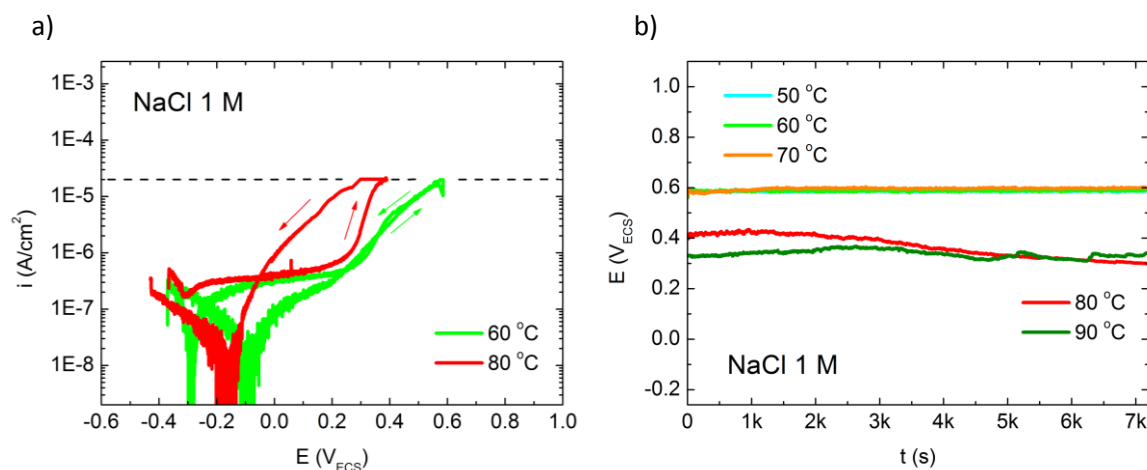


Figura 93: Etapas 1 y 3 (a) y Etapa 2 (b) del Método PD-GS-PD de la aleación 5923-HMO en soluciones de NaCl 1 M a diferentes T.

En la Figura 94a se observan tres ensayos representativos del método PD-GS-PD correspondientes a la aleación 5923-HMO en soluciones de CaCl₂ 5 M, a diferente temperatura. Se observó una gran estabilidad y un bajo nivel de ruido en la densidad de corriente registrada durante las curvas de polarización en todos los casos. En la Figura 94b se observa la Etapa 2 del método. Se observó un comportamiento dual muy marcado durante el registro del potencial en la Etapa 2. Para temperaturas mayores o iguales a 100 °C el potencial disminuyó fuertemente en todos los casos mientras que para temperaturas menores o iguales a 70 °C el potencial registrado sufrió un aumento, hasta valores cercanos a 0,8-1 V_{ECS} (similares a los observados en las curvas de polarización de la Figura 91a). Para temperaturas entre 90 y 80 °C se pudieron observar los dos casos. La cantidad total de repeticiones en los que el potencial de la etapa galvanostática aumentó fueron mayores con la disminución de la temperatura. En todos los casos el potencial registrado al final de la etapa galvanostática aumentó con la disminución de la temperatura. En los casos en que se registró un aumento del potencial en la Etapa 2 del método, la etapa siguiente (polarización en el sentido catódico de potenciales) presentó un pico entre 0,3 y -0,1 V_{ECS}, en el que la densidad de corriente aumentó hasta tres órdenes de magnitud, seguida de una posterior repasivación. La corriente máxima del pico disminuyó con la temperatura. No se observó una variación importante en los potenciales de repasivación para los casos en que el potencial de la Etapa 2 aumentó o disminuyó en el tiempo. A 50 °C se observó corrosión

localizada pero no se observó un cruce de curvas que permita caracterizar la repasivación. A 40 °C no se observó corrosión localizada.

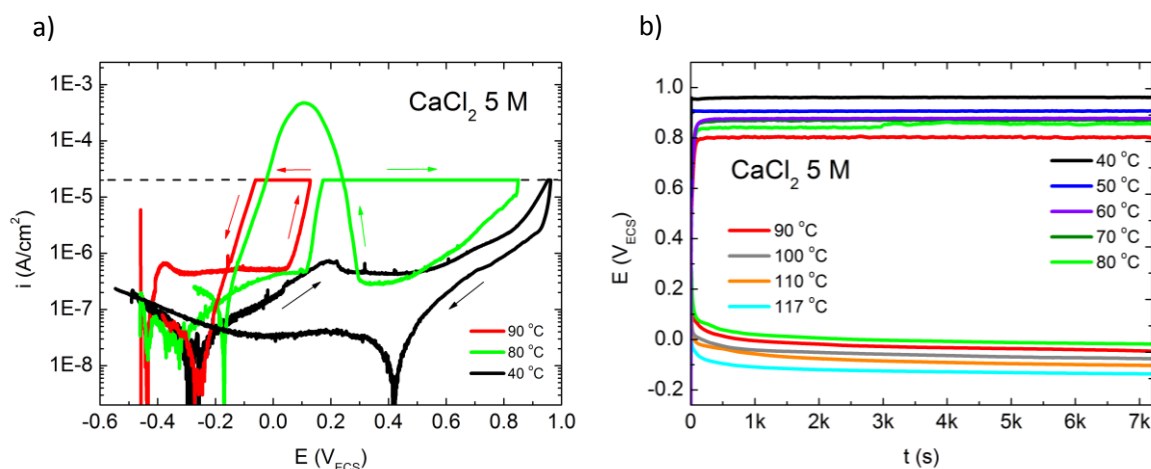


Figura 94: Etapas 1 y 3 (a) y Etapa 2 (b) del Método PD-GS-PD de la aleación 5923-HMO en soluciones de CaCl_2 5 M a diferentes T.

En las Figuras 95-97 se observan las repeticiones de los ensayos del método PD-GS-PD en CaCl_2 5 M entre 50 y 90 °C. En la Figura 95 se observan los ensayos a 50 °C y 60 °C. A 50 °C se observó corrosión en rendijas al finalizar los ensayos, pero no se pudo caracterizar el potencial de repasivación por la ausencia de un cruce de curvas entre las Etapas 1 y 3 del método PD-GS-PD. Los potenciales alcanzados en la Etapa 2 fueron elevados. A ésta temperatura se pudo observar la existencia de un pequeño pico anódico en todos los casos con una corriente máxima de $\sim 5 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ a $\sim 0,2 \text{ V}_{\text{ECS}}$. A 60 °C se observa un pico anódico luego del cual la aleación volvió a presentar densidades de corriente pasiva hasta potenciales de transpasividad. Otros ensayos presentaron un abrupto aumento en la Etapa 2, también hasta potenciales de transpasividad. En la Etapa 3 la densidad de corriente fue menor a la de la Etapa 1 hasta $0,2 \text{ V}_{\text{ECS}}$ en el que se observó un pico de reactivación y un cruce de curvas que determinó los valores de E_{CO} . En la Figura 96a se observan los ensayos a 70 °C. Presentaron mucha similitud con los de 60 °C y una mayor densidad de corriente en el pico de reactivación de la Etapa 3 ($\sim 30 \mu\text{A}/\text{cm}^2$). En la Figura 96b se observan los ensayos a 80 °C y se observó un comportamiento dual de la Etapa 2 en el que el potencial disminuyó con el tiempo o aumento hasta potenciales de transpasividad (en la mayoría de estas repeticiones ocurrió lo segundo). La densidad de corriente en el pico observado en la Etapa 3 alcanzó $\sim 1 \text{ mA}/\text{cm}^2$. En la Figura 97 también se observó un comportamiento dual de la Etapa 2 (al igual que a 80 °C), pero la cantidad de veces en el potencial registrado disminuyó en el tiempo fue mayor que en los que aumento. Si bien el

aumento de los potenciales durante la Etapa 2 es anómala (debido a que en estas circunstancias no se dan las condiciones para que crezca una rendija activa en la Etapa 2 sino que lo hace en la Etapa 3, durante el pico de reactivación), el aumento del potencial durante la Etapa 2 no afectó la reproducibilidad de los valores de E_{CO} obtenidos.

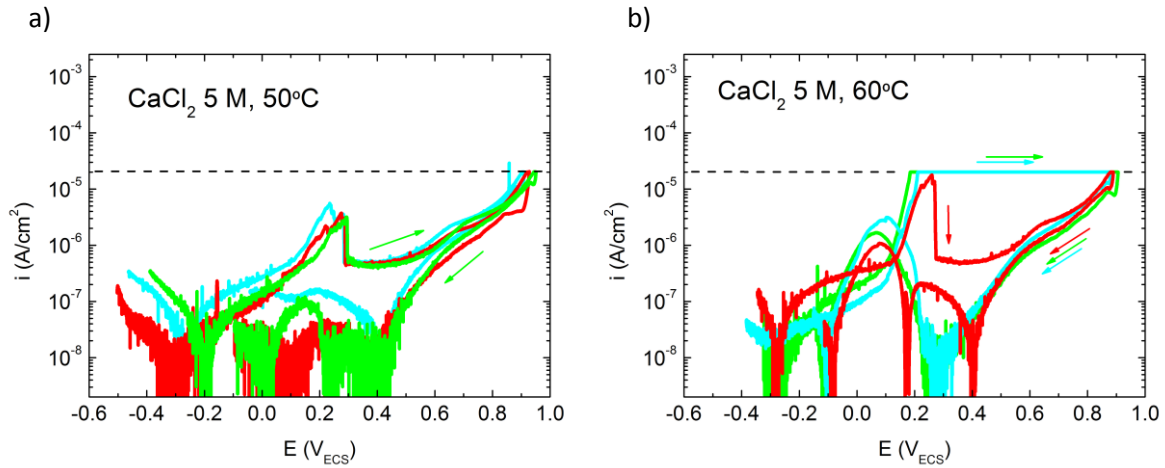


Figura 95: Ensayos del método PD-GS-PD de la aleación 5923-HMO en soluciones de CaCl_2 5 M a 50 °C (a) y 60 °C (b)

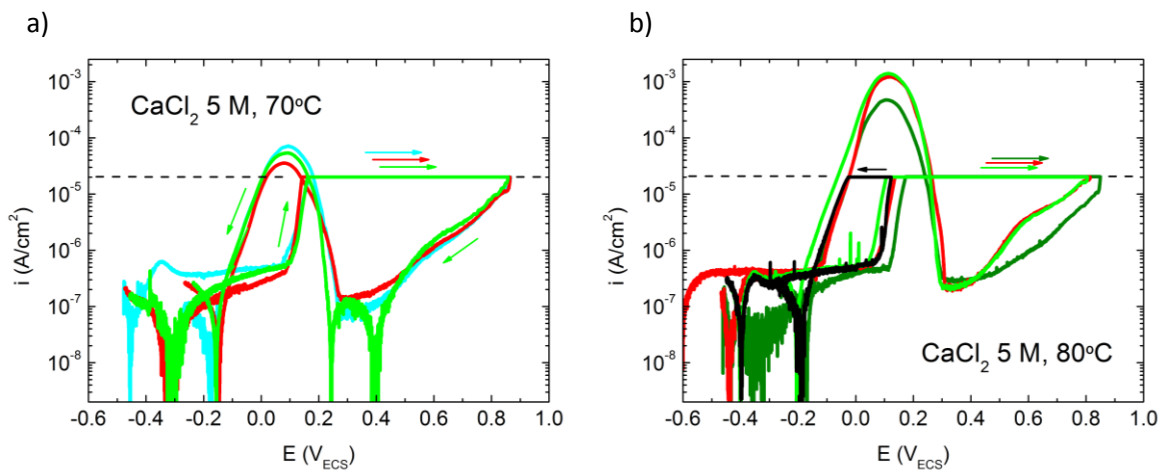


Figura 96: Ensayos del método PD-GS-PD de la aleación 5923-HMO en soluciones de CaCl_2 5 M a 70 °C (a) y 80 °C (b).

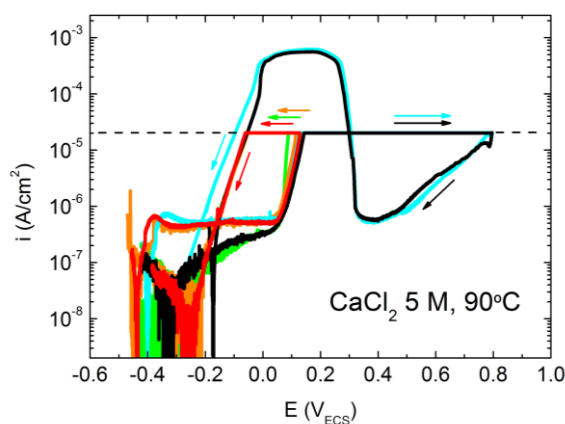


Figura 97: Ensayos del método PD-GS-PD de la aleación 5923-HMO en soluciones de CaCl_2 5 M a 90 °C.

En términos generales, con el aumento de la concentración de cloruro se observó una mayor estabilidad en la densidad de corriente registrada en las Etapas 1 y 3 del método PD-GS-PD. Sin embargo los resultados en todas las etapas del método presentaron gran diferencia según se han utilizado soluciones de NaCl o CaCl_2 . En soluciones de NaCl, las Etapas 1 y 3 del método resultaron muy similares, asimismo los potenciales registrados en la Etapa 2 para temperaturas menores a 80 °C. En soluciones de CaCl_2 se observó un pico de reactivación durante la Etapa 3 del método. En soluciones de CaCl_2 se observó que durante la etapa galvanostática (Etapa 2) los potenciales disminuyeron más que en NaCl, o por el contrario aumentaron hasta valores de transpasividad. En soluciones de NaCl, en ningún caso se observó un aumento del potencial durante la etapa galvanostática.

En la Figura 98 se representan los valores medios y el desvío estándar de los potenciales de repasivación obtenidos por el método PD-GS-PD a diferentes temperaturas y concentraciones de cloruro para aleación 5923-HMO. Se observó una relación lineal de E_{CO} en función de la temperatura y el logaritmo de la concentración de cloruro. En todos los casos E_{CO} disminuyó conforme se aumentó la temperatura de los ensayos y la concentración de cloruro. Se observó una elevada dispersión de E_{CO} a 60 °C en NaCl 0,1 M y 70 °C en NaCl 1 M. Para concentraciones de cloruro 0,1 y 10 M se observó un comportamiento lineal de E_{CO} con la temperatura. Para concentración de cloruro 1 M el comportamiento lineal de E_{CO} con la temperatura resultó menos evidente. Se ajustaron los parámetros de la Ecuación 16 a los potenciales de repasivación registrados y el resultado del ajuste se representó de forma superpuesta con líneas punteadas en la misma figura. Para el ajuste no se tuvo en cuenta los valores de E_{CO} para concentración de cloruro 1 M a 90 °C. Se observó una buena correlación entre los datos y el ajuste. En la Tabla 15 se resumen los

valores de los coeficientes y el valor de R^2 . Si bien el valor de R^2 del ajuste de la Ecuación 16 de la aleación 5923-HMO no es muy elevado, los errores relativos de los parámetros individuales de la ecuación son al menos un orden de magnitud menor a su correspondiente valor.

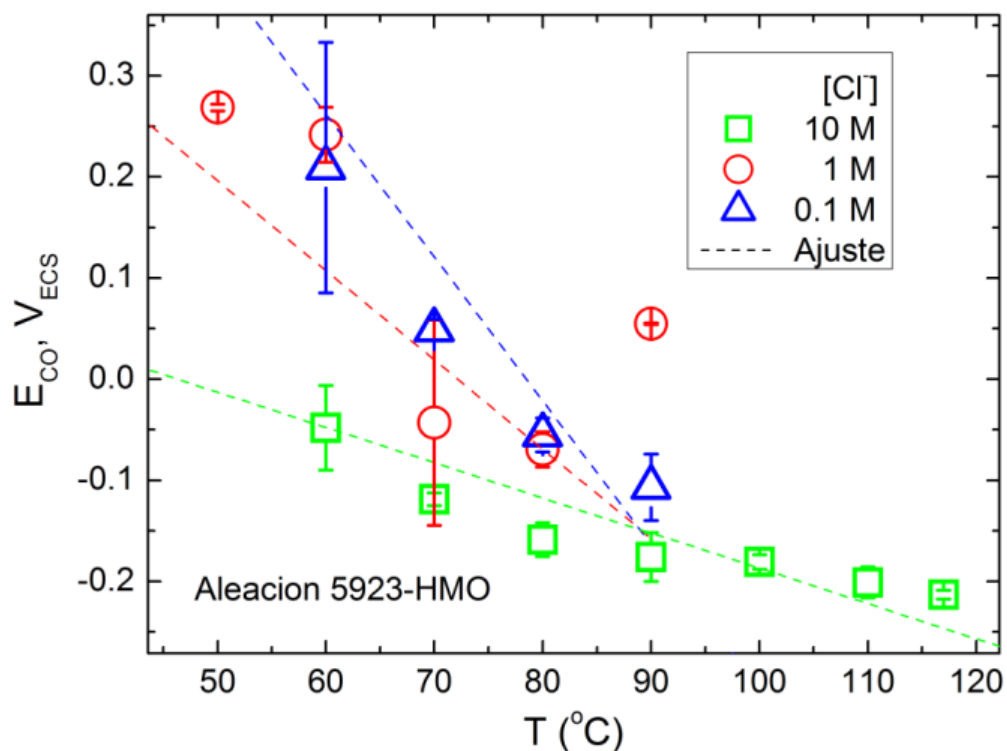


Figura 98: Valores medios de E_{CO} y desvío estándar obtenidos con el método PD-GS-PD. En líneas punteadas figura el ajuste de la Ecuación 16.

Coeficientes	$R^2 = 0,811$	
A_H (V)	-0,476	$\pm 0,077$
B_H (V/°K)	+0,0054	$\pm 0,001$
C_H (V/°K)	-0,009	$\pm 0,001$
D_H (V _{ECS})	+0,638	$\pm 0,062$

Tabla 15: Coeficientes y bondad del ajuste de la Ecuación 16.

En las Figuras 99-101 se presentan imágenes macroscópicas de las probetas de la aleación 5923-HMO luego del ensayo PD-GS-PD en diferentes concentraciones de cloruro y temperaturas, e imágenes SEM de las mismas. En

términos generales se observó un mayor ataque conforme se aumentó la severidad de las condiciones de ensayo (mayores temperaturas y concentraciones de cloruro). El ataque se localizó en la periferia de los formadores artificiales de rendijas. En soluciones de CaCl_2 5 M (Figuras 99 y 100) se observó una ausencia total de productos de corrosión tanto en la zona atacada por corrosión en rendijas como en la que mantuvo la pasividad. En la micrografía que corresponde al ensayo realizado a 117 °C (Figura 99) se observó corrosión intergranular en la zona atacada en el interior del formador artificial de rendijas. Se observó además que la superficie atacada presentó una superficie brillante y pulida coherente con el ataque de tipo cristalino. En las Figuras 100 se comparan macrográficas de las probetas en el que se observó un comportamiento dual durante la Etapa 2 del método PD-GS-PD (Figura 97). Se observó un ataque muy severo en los casos en que se registró un aumento del potencial durante la Etapa 2. El ataque observado comenzó en la zona ocluida del formador de rendijas y se extendió hacia el exterior de los formadores artificiales de rendijas. La intensidad del ataque observado fue proporcional a la alta densidad de corriente registrada en los picos de reactivación durante la Etapa 3. En soluciones de NaCl (Figura 101) se observaron abundantes productos de corrosión sobre la superficie de la probeta. En las micrográficas de las mismas figuras se observaron mayores productos de corrosión en la zona exterior a la superficie atacada. La zona atacada por corrosión en rendijas en soluciones de NaCl presentó una morfología globular a 90 °C y una superficie rugosa a 60 °C. El ataque observado en NaCl a 90 °C fue similar para ambas concentraciones de cloruro. El mismo comportamiento fue observado a 60 °C.

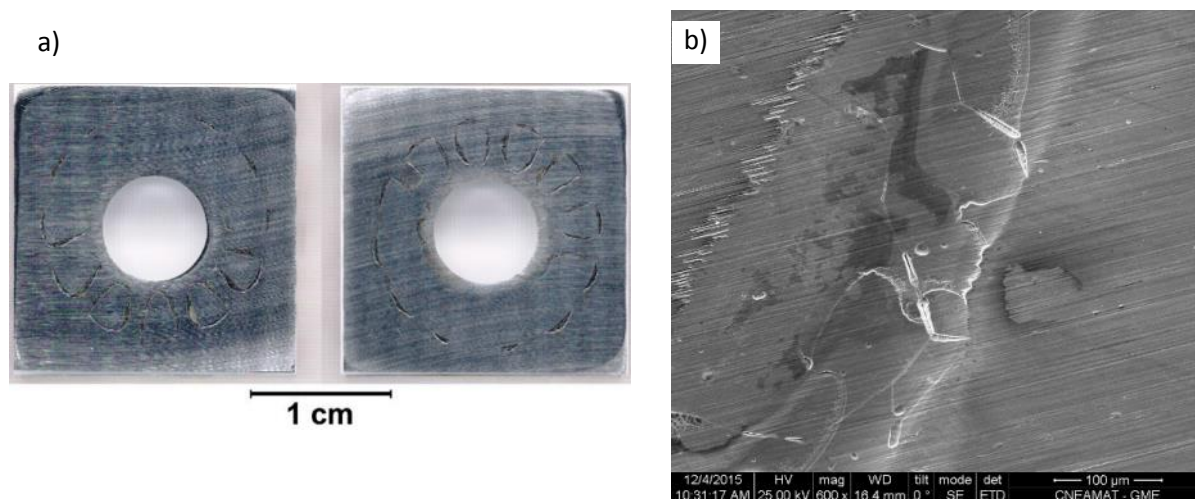


Figura 99: Imágenes macroscópicas (a) e imagen SEM (b) de la aleación 5923-HMO luego del ensayo en CaCl_2 5 M a 117 °C

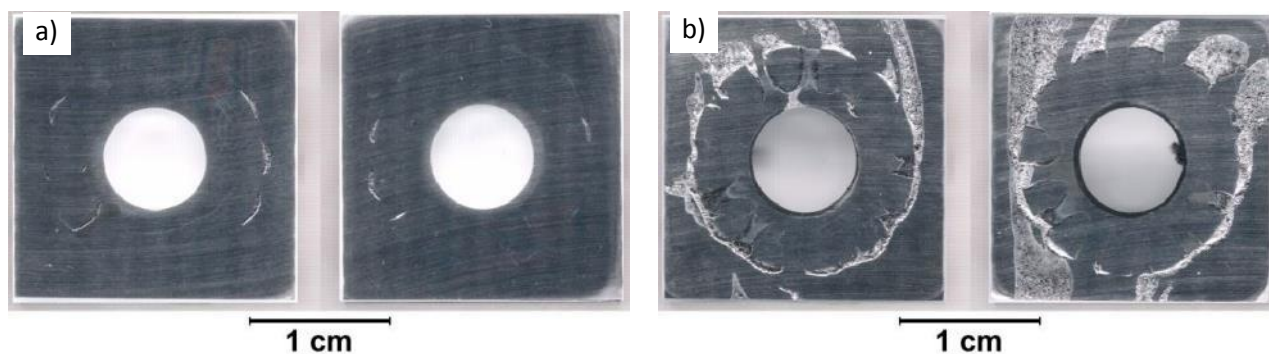


Figura 100: Imágenes macroscópicas de la aleación 5923-HMO luego del ensayo en CaCl_2 5 M a 90 °C con disminución del potencial (a) y aumento del potencial (b) durante la Etapa 2.

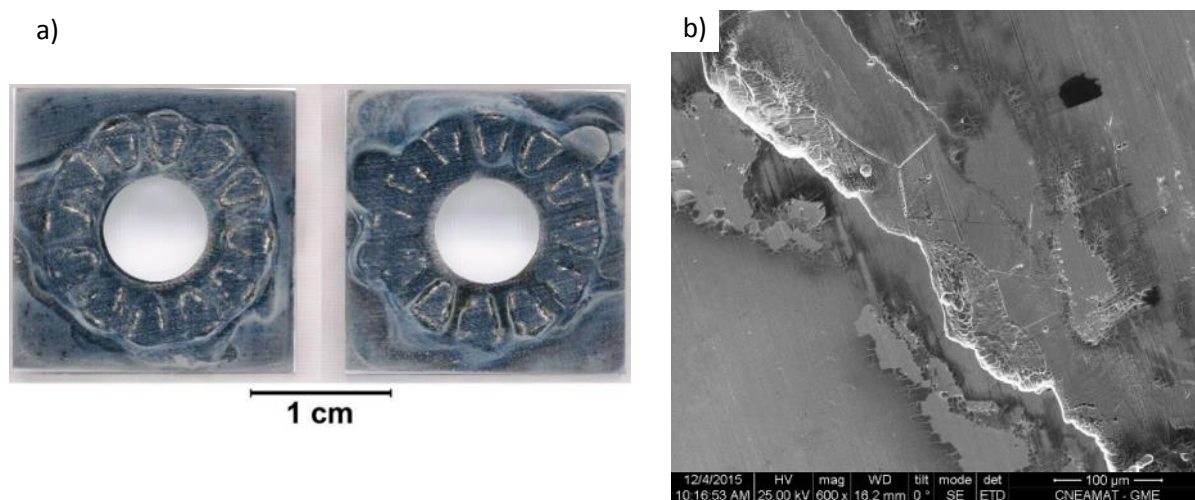


Figura 101: Imágenes macroscópicas (a) e imagen SEM (b) de la aleación 5923-HMO luego del ensayo en NaCl 0,1 M a 90 °C

En esta sección se evaluó la resistencia a la corrosión en rendijas de las aleaciones 5923-HMO en soluciones de cloruro de 0,1-10 M a temperaturas que variaron de 40 °C a 117 °C con el método PD-GS-PD. Los valores de E_{CO} de la aleación 5923-HMO disminuyeron al aumentar la concentración de cloruro de las soluciones y la temperatura. La finalidad de estos ensayos fue únicamente obtener potenciales de repasivación que se utilizarán en la el estudio de repasivación por enfriamiento (Sección 4.2.2.3). En soluciones de concentración de cloruro 10 M se observó un comportamiento dual de la Etapa 2 y un pico de reactivación en la Etapa 3 que disminuyó con la disminución de la temperatura. Este pico de reactivación se volverá a referenciar en la discusión (Sección 5.4). Se ajustó la Ecuación 16 a los valores de E_{CO} obtenidos con el método PD-GS-PD en función de la temperatura y la concentración de cloruro. Se obtuvieron una gran cantidad de micrografías (SEM) de la zona atacada por corrosión en rendijas.

4.1.6. SUSCEPTIBILIDAD A LA CORROSIÓN EN RENDIJAS DE LA ALEACIÓN 686

En esta sección se analizó la susceptibilidad a la corrosión localizada de la aleación 686 por medio del método PD-GS-PD a diversas temperaturas y concentraciones de cloruro. El análisis de la susceptibilidad a la corrosión localizada de esta aleación tuvo como finalidad la incorporación de la misma al estudio de la repasivación por disminución de la temperatura del Método PD-GS-PD-PS (esta aleación también se incorporó al proyecto de forma tardía, por lo que no se extendió el análisis de los valores de E_{CO} al modelo de acidificación localizada de Galvele). La cantidad de Cr de esta aleación es similar al de las aleaciones 625, C-22, C-22HS y 5923-HMO, y tiene la misma cantidad de Mo que la aleación 5923-HMO y 4 % de W (Tabla 2).

Se trabajó con la aleación Inconel 686, cuya composición química puede observarse en la Tabla 2. Se realizaron curvas de polarización a 30, 60, 90 y 117 °C en concentraciones de cloruro 0,1-10 M. Se utilizó el método PD-GS-PD para caracterizar la susceptibilidad a la corrosión en rendijas. Las experiencias del método PD-GS-PD se realizaron a temperaturas de 0, 30, 60 y 90 °C en soluciones de NaCl 0,1 y 1 M y de 30, 60-117 °C en soluciones de $CaCl_2$ 5 M.

En la Figura 102a-c se observan curvas de polarización de la aleación 686 a diferentes temperaturas y concentraciones de cloruro. La densidad de corriente en la zona pasiva fue muy similar en todos los casos. Se observó que el potencial de ruptura de la pasividad disminuyó con el aumento de la temperatura. En soluciones de NaCl 0,1 M a 60-90 °C y en NaCl 1 M a 90 °C se observó el inicio de una segunda pasividad en el rango de 0,3-0,4 V_{ECS} , con una mayor densidad de corriente. En $CaCl_2$ 5 M a 117 °C (Figura 102c) se observó un pequeño pico de densidad de corriente cercano al potencial de corrosión y un potencial de ruptura de la pasividad $\sim 0,3$ V menor que a las demás temperaturas. La zona pasiva observada en $CaCl_2$ 5 M para temperaturas menores o iguales a 90 °C se extendió $\sim 0,3$ V por encima que las corresponden a igual temperatura en soluciones de NaCl.

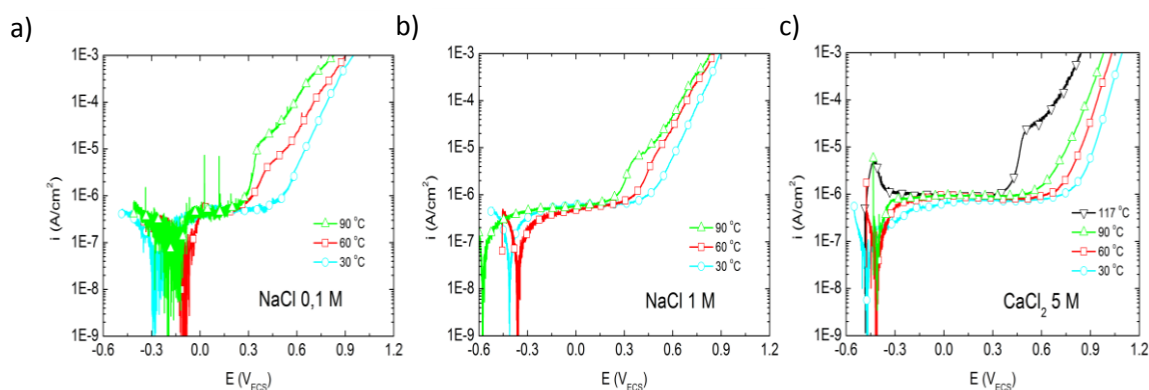


Figura 102: Curvas de polarización de la aleación 686 a temperaturas de 30-90 °C en $[Cl^-] = 0,1$ M (a), 1 M (b) y de 30-117 °C en $[Cl^-] = 10$ M (c).

En la Figura 103a-b se observan los ensayos PD-GS-PD correspondientes a la aleación 686 en soluciones de NaCl 0,1 M a diferentes temperaturas. Las densidades de corriente en la zona de pasividad fueron muy similares para todas las temperaturas. Los potenciales de ruptura de la pasividad aumentaron con la disminución de la temperatura. Para temperaturas menores a 90 °C, el potencial registrado durante la etapa galvanostática (Etapa 2 del método) no presentó una variación significativa en el tiempo y solo a 90 °C se observó una disminución del potencial. La densidad de corriente utilizada en la Etapa 2 fue de $20 \mu A/cm^2$. No se observó corrosión localizada a $T < 30$ °C.

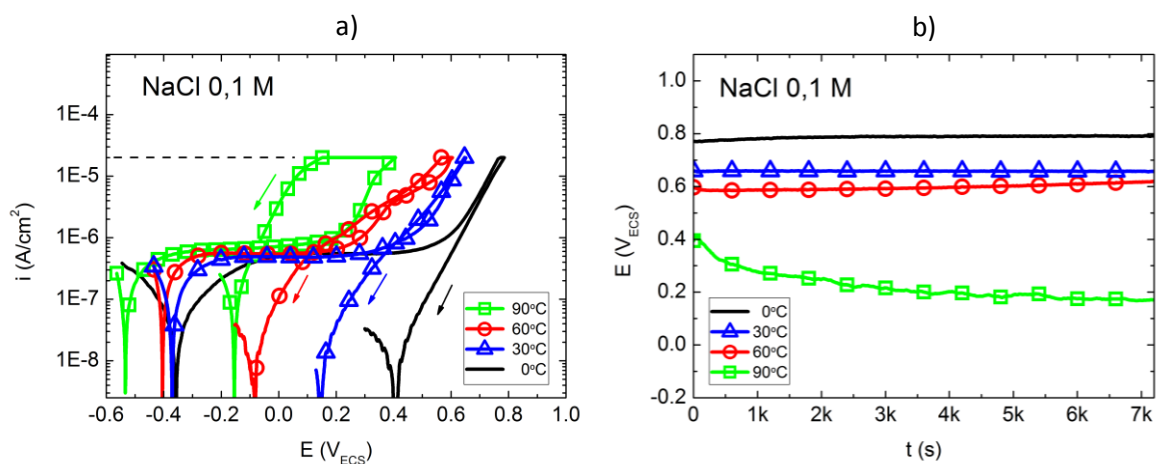


Figura 103: Etapas 1 y 3 (a) y Etapa 2 (b) del Método PD-GS-PD de la aleación 686 en soluciones de NaCl 0,1 M a diferentes T.

En la Figura 104a-b se observan los ensayos PD-GS-PD correspondientes a la aleación 686 en soluciones de NaCl 1 M a diferentes

temperaturas. Se realizaron ensayos con densidad de corriente de $20 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ en la etapa galvanostática para todas las temperaturas, y además de $2 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ para 30 y 60 °C. Los valores de E_{CO} obtenidos con el método PD-GS-PD no dependen de la densidad de corriente aplicada en la etapa galvanostática. [185] Los potenciales registrados en la etapa galvanostática disminuyeron en el tiempo para 90 °C y $20 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ y para 60-30 °C con $2 \mu\text{A}/\text{cm}^2$. En los demás casos los potenciales registrados fueron constantes en el tiempo. No se observó corrosión localizada a $T < 30 \text{ °C}$.

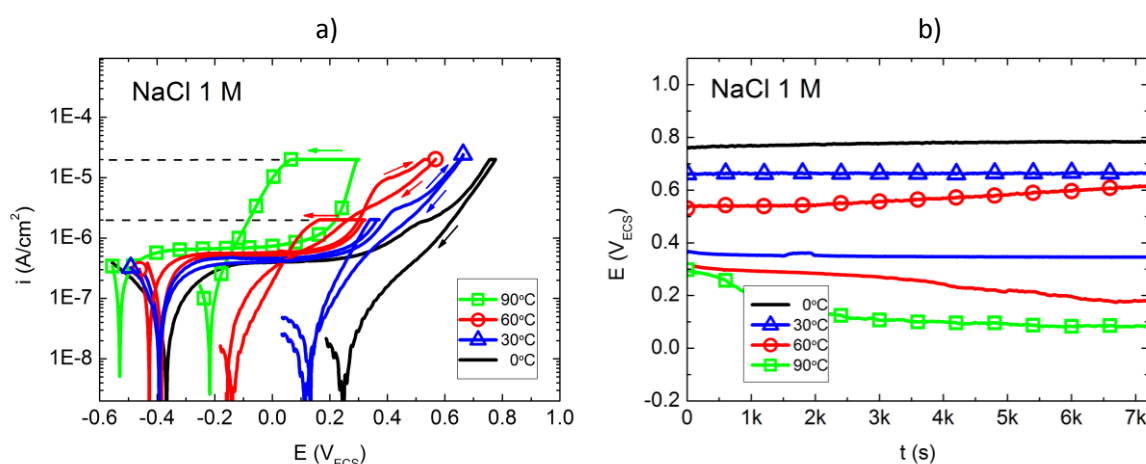


Figura 104: Etapas 1 y 3 (a) y Etapa 2 (b) del Método PD-GS-PD de la aleación 686 en soluciones de NaCl 1 M a diferentes T.

En la Figura 105a se observan tres ensayos representativos del método PD-GS-PD correspondientes a la aleación 686 en soluciones de CaCl_2 5 M a diferentes temperaturas. Se observó un comportamiento dual muy marcado durante el registro del potencial en la etapa galvanostática, similar al observado en la aleación 5923-HMO. Para temperaturas mayores o iguales a 100 °C el potencial disminuyó fuertemente en todos los casos mientras que para temperaturas menores o iguales a 80 °C el potencial registrado sufrió un aumento hasta valores cercanos a 0,8-0,9 V_{ECS}. Solo a 90 °C se pudo observar el comportamiento dual de aumento o disminución del potencial en la Etapa 2. En la Figura 105b se observa el potencial registrado en la Etapa 2. El potencial en la Etapa 2 aumentó con la disminución de la temperatura en todos los casos (incluso a 90 °C en donde hubo un aumento o una disminución del potencial). En la Etapa 3 del método PD-GS-PD a 80 y 90 °C presentó un pico entre -0,1 y 0,3 V_{ECS}, en el que se observó un aumento en la densidad de corriente y una posterior repasivación, de la misma forma que en la aleación 5923-HMO. La corriente máxima del pico disminuyó con la temperatura, y fue varios órdenes de magnitud menor que la observada en la aleación 5923-HMO para las mismas

condiciones. No se observó una variación importante en los potenciales de repasivación para los casos en que el potencial de la Etapa 2 aumentó o disminuyó en el tiempo. A 60 y 70 °C se observó corrosión localizada pero no se observó un cruce de curvas que permita caracterizar la repasivación. A 30 °C no se observó corrosión localizada.

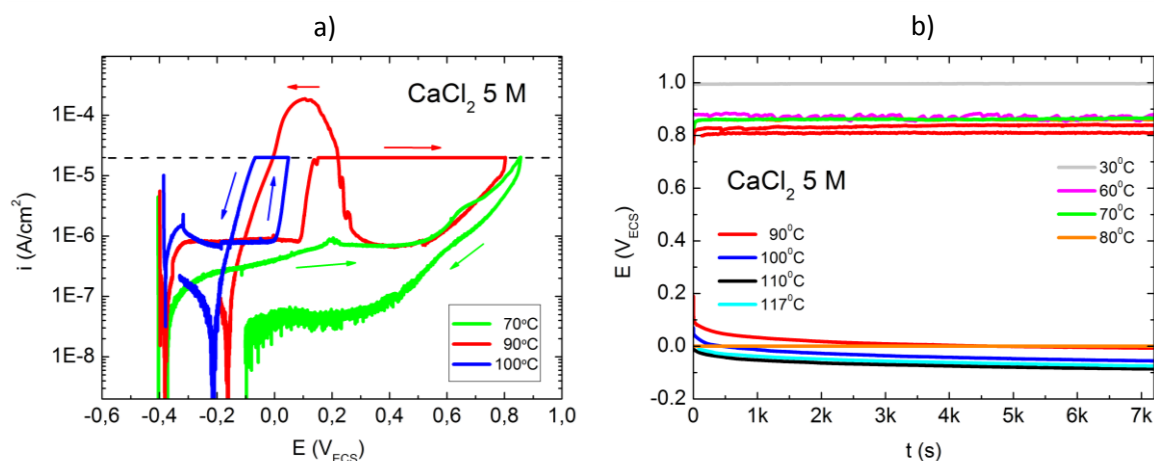


Figura 105: Etapas 1 y 3 (a) y Etapa 2 (b) del Método PD-GS-PD de la aleación 686 en soluciones de CaCl_2 5 M a diferentes T.

En las Figuras 106a-b y 107 se observan las repeticiones de los ensayos del método PD-GS-PD en CaCl_2 5 M, entre 70 y 90 °C. En las Figura 106a se observan los ensayos a 70 °C. Se observó corrosión en rendijas al finalizar los ensayos pero no pudo caracterizarse por la ausencia de un cruce de curvas entre las Etapas 1 y 3 del método PD-GS-PD. Los potenciales en la Etapa 2 fueron elevados (0,8-0,9 V_{ECS}) y fueron constantes en el tiempo. Para 80 °C (Figura 106b) el potencial alcanzado al finalizar la Etapa 1 del método fue similar al de la Etapa 2, como se observó también a 70 °C. En la Etapa 3 se observó un pico anódico con una densidad de corriente de $\sim 10 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ entre -0,1 y 0,2 V_{ECS}. Para 90 °C (Figura 107) se observó un comportamiento dual de la Etapa 2. El aumento del potencial durante la Etapa 2 no afectó la reproducibilidad de los potenciales de repasivación obtenidos. En la Etapa 3 se observó un pico anódico (en los casos en que el potencial de la Etapa 2 aumentó) con una densidad de corriente de $\sim 200 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ entre -0,1 y 0,3 V_{ECS}.

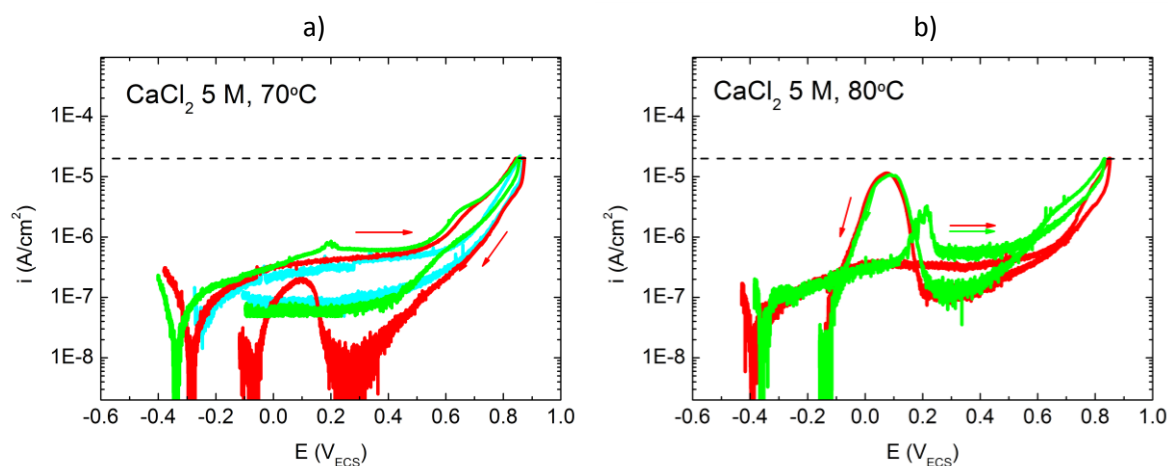


Figura 106: Ensayos del método PD-GS-PD de la aleación 686 en soluciones de CaCl_2 5 M a 70 °C (a) y 80 °C (b).

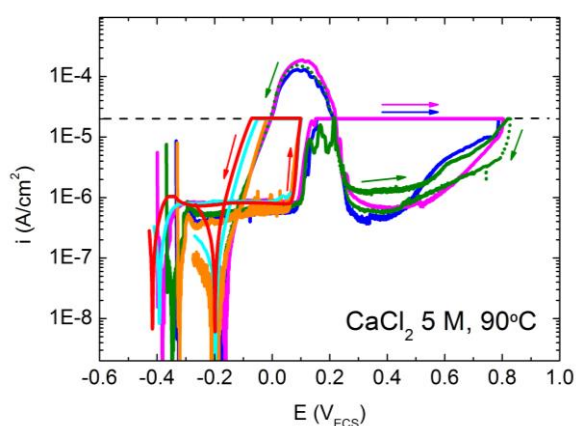


Figura 107: Ensayos del método PD-GS-PD de la aleación 686 en soluciones de CaCl_2 5 M a 90 °C.

En términos generales el comportamiento a la corrosión en rendijas de la aleación 686 fue muy similar al de la aleación 5923-HMO. Los resultados en todas las etapas del método presentaron diferencia según se la concentración de cloruro. Para $[\text{Cl}^-] = 0,1\text{-}1$ M, las Etapas 1 y 3 del método resultaron muy similares para cada temperatura. Se observó una disminución de los valores de potencial de repasivación (E_{co}) y los potenciales de ruptura de la pasividad con el aumento de la temperatura y la concentración de cloruro. En soluciones de $[\text{Cl}^-] = 10$ M se observó un pico de reactivación durante la Etapa 3 del método. Allí se observó además que durante la Etapa 2 los potenciales disminuyeron más que en soluciones de menor concentración de cloruro, o por el contrario aumentaron hasta valores de transpasividad. Para $[\text{Cl}^-] = 0,1\text{-}1$ M, no se observó un aumento del potencial durante la etapa galvanostática. En soluciones de

CaCl_2 5 M se observó corrosión localizada a 60 y 70 °C pero no se pudo caracterizar por medio de un potencial de repasivación (E_{CO}). A 30 °C se observó corrosión en rendijas en soluciones con $[\text{Cl}^-] = 0,1-1$ M pero no en soluciones con $[\text{Cl}^-] = 10$ M.

En la Figura 108 se representan los valores medios y el desvío estándar de E_{CO} obtenidos por el método PD-GS-PD a diferentes temperaturas y concentraciones de cloruro para aleación 686. Se observó una relación lineal de E_{CO} en función de la temperatura y el logaritmo de la concentración de cloruro. En todos los casos E_{CO} disminuyó conforme se aumentó la temperatura de los ensayos y la concentración de cloruro. Los valores medios de E_{CO} fueron similares en NaCl 0,1 y 1 M a 60 °C. También se observó similitud en los valores medios de E_{CO} a 90 °C para soluciones de NaCl 1 M y CaCl_2 5 M. Se observó una elevada dispersión de E_{CO} en NaCl 1 M a 60 °C. Se observó una estabilización de los potenciales de repasivación a temperaturas mayores a 110 °C. El potencial al que se estabilizó el potencial de repasivación fue de aproximadamente $-0,177$ V_{ECS}.

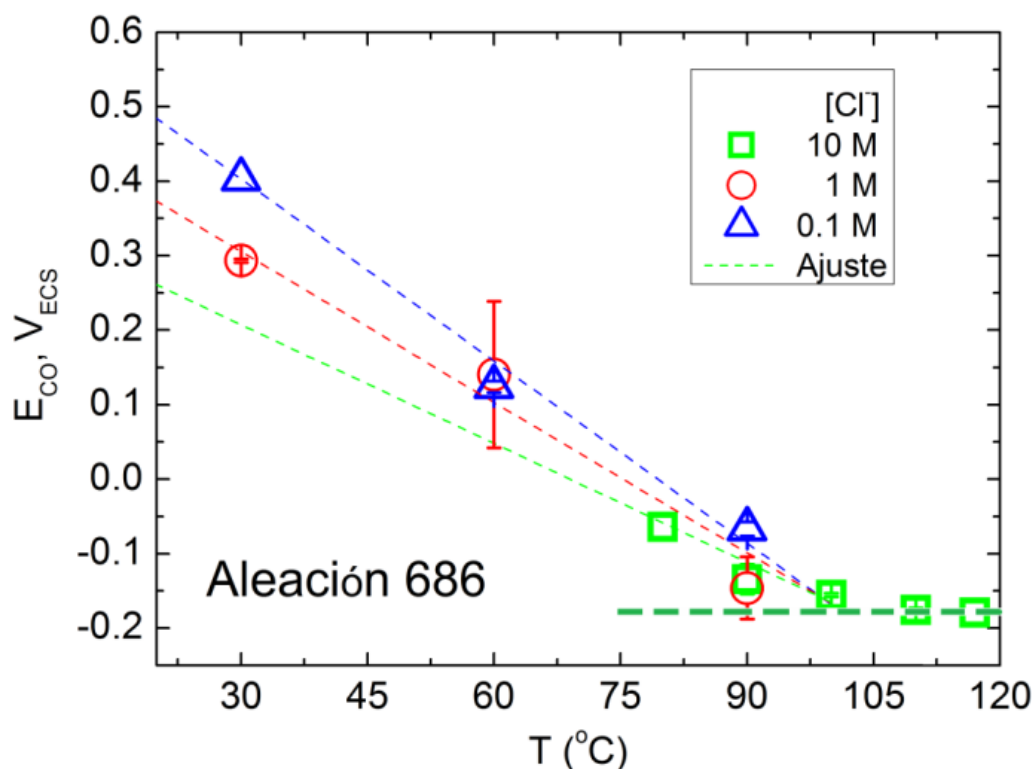


Figura 108: Valores medios de E_{CO} y desvío estándar obtenidos con el método PD-GD-PD. En líneas punteadas figura el ajuste de la Ecuación 16.

Se ajustó la Ecuación 16 a los potenciales de repasivación registrados. El resultado del ajuste se representó de forma superpuesta con líneas punteadas en la Figura 108. Se observa una buena correlación entre los datos y el ajuste de la Ecuación 16. Se observó que las pendientes de la ecuación que fue ajustada fueron similares para las tres concentraciones de cloruro. Los potenciales de repasivación en CaCl_2 5 M a temperaturas mayores a 110 °C no formaron parte del ajuste. En la Tabla 16 se resumen los valores de los coeficientes de ajuste y el valor de R^2 . El valor de R^2 del ajuste de la Ecuación 16 en los valores de E_{Co} de la aleación 686 fue de 0,905.

En las Figuras 109-112 se presentan imágenes macroscópicas de las probetas de la aleación 686 luego del ensayo PD-GS-PD a diferentes concentraciones de cloruro y temperaturas, e imágenes SEM de las mismas. En términos generales se observó un mayor ataque conforme aumentó la severidad de las condiciones de ensayo (mayores temperaturas y concentraciones de cloruro). El ataque se localizó en la periferia de los formadores artificiales de rendijas. En soluciones de CaCl_2 5 M (Figuras 109 y 110) se observó una ausencia total de productos de corrosión tanto en la zona atacada por corrosión en rendijas como en la zona externa al formador. A 117 °C se observó corrosión intergranular en la zona atacada en el interior del formador artificial de rendijas. Se observó además que la superficie atacada fue brillante y pulida. En las mismas figuras (Figuras 109 y 110) se comparan macrográficas e imágenes SEM de las probetas ensayadas a 90 °C en el que se observó un comportamiento dual durante la Etapa 2 del método PD-GS-PD (Figura 106b). Las imágenes macroscópicas presentaron un nivel de ataque similar en los dos casos, a diferencia de la aleación 5923-HMO (Sección 4.1.5, Figura 100) en el que se observó que cuando el potencial de la Etapa 2 aumentó, el ataque fue muy severo y se extendió por fuera del formador de rendijas. Las micrográficas de la aleación 686 en CaCl_2 5 M presentaron una morfología diferente, lisa y brillante cuando el potencial de Etapa 2 disminuyó en el tiempo y globular con un ataque más severo cuando el potencial aumentó. Para todos los casos en donde se observó un pico de reactivación en la Etapa 3 la morfología del ataque fue similar al de la Figura 110b. La severidad del ataque para la aleación 686 en soluciones de NaCl (Figuras 111 y 112) disminuyó con la disminución de la temperatura y la concentración de cloruro en la solución. Sin embargo la morfología de la superficie atacada por corrosión en rendijas en soluciones de NaCl presentó una gran cantidad de productos de corrosión.

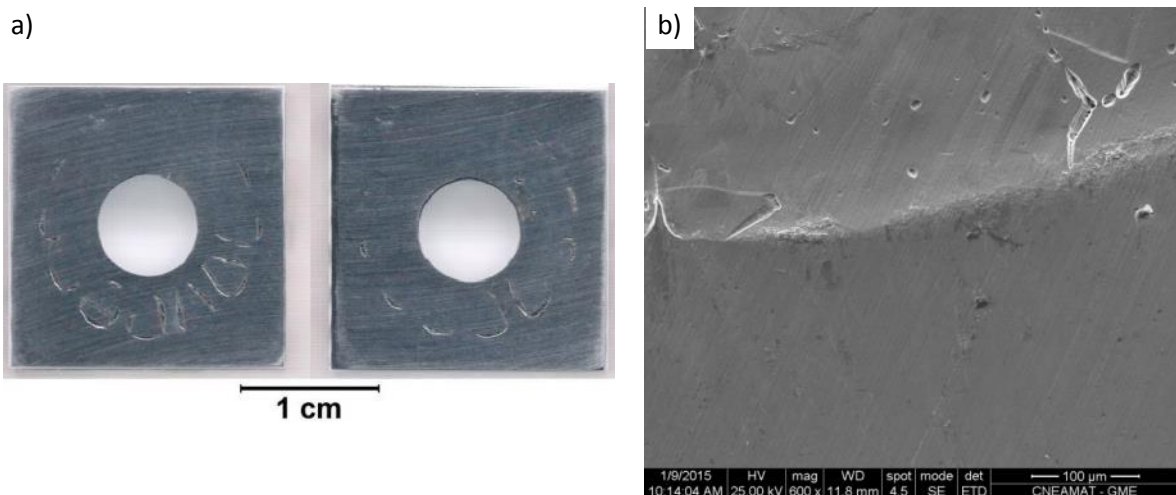


Figura 109: Imágenes macroscópicas (a) e imagen SEM (b) de la aleación 686 luego del ensayo en CaCl_2 5 M a 90 °C con disminución del potencial durante la Etapa 2.

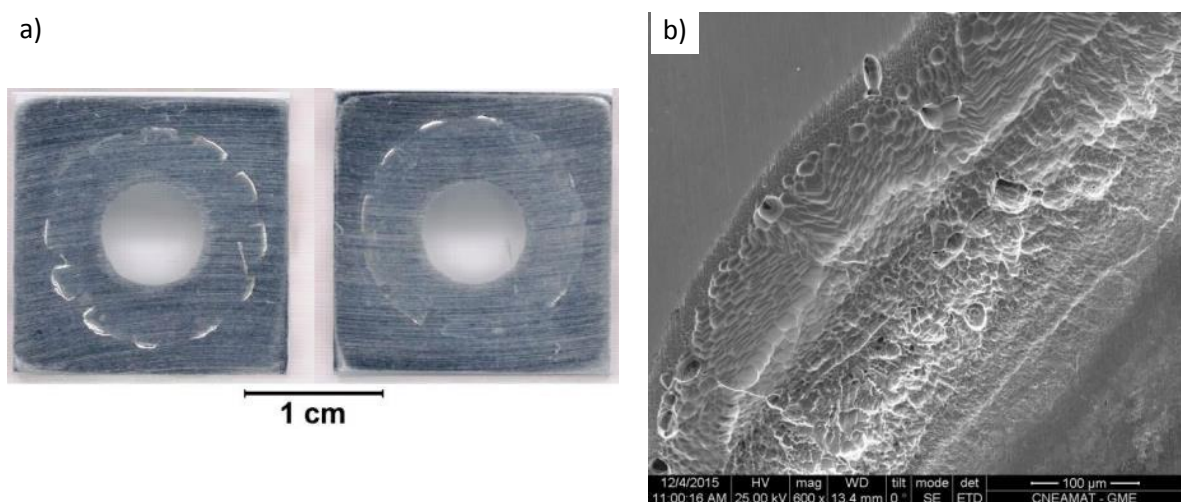


Figura 110: Imágenes macroscópicas (a) e imagen SEM (b) de la aleación 686 luego del ensayo en CaCl_2 5 M a 90 °C con aumento del potencial durante la Etapa 2.

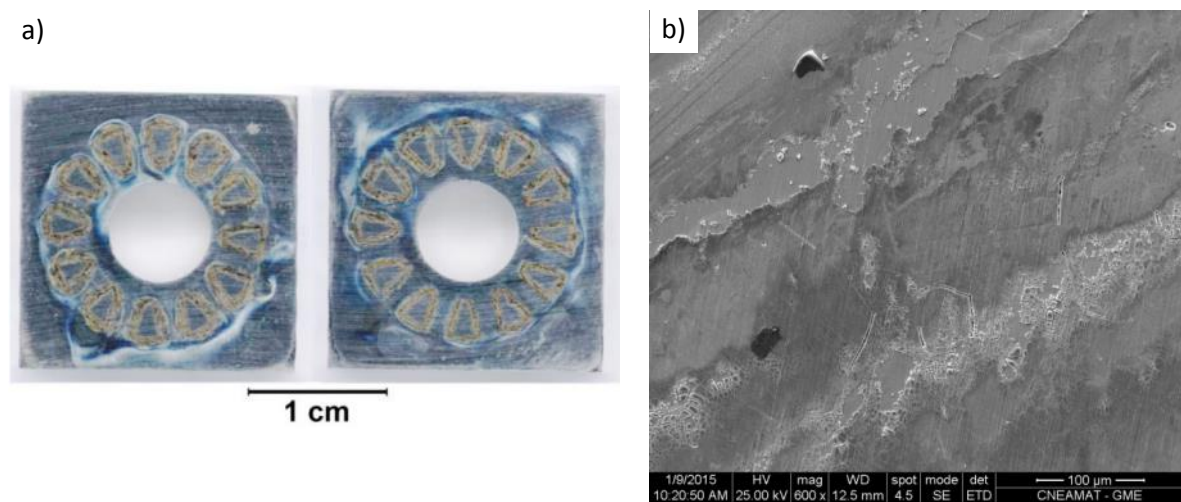


Figura 111: Imágenes macroscópicas (a) e imagen SEM (b) de la aleación 686 luego del ensayo en NaCl 1 M a 90 °C

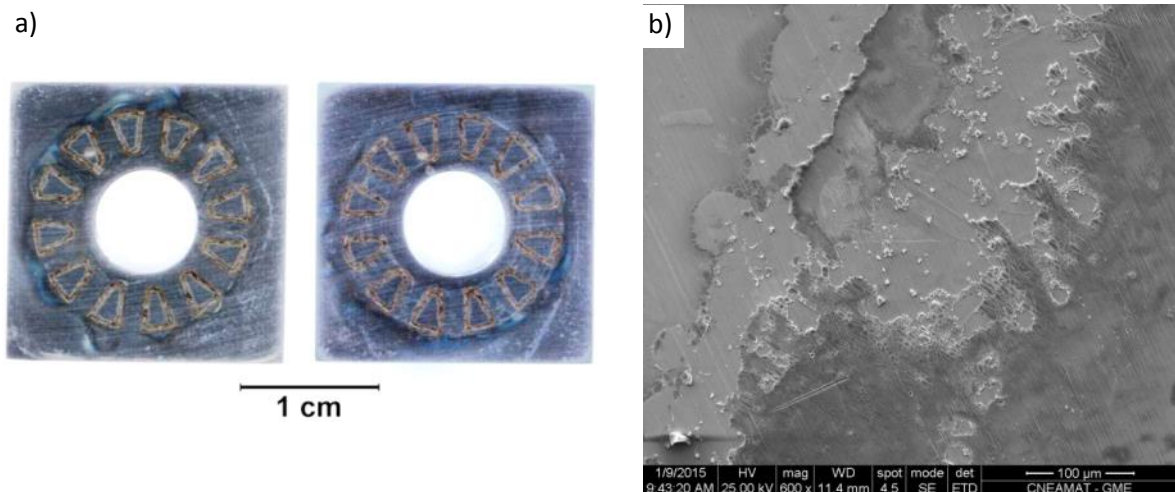


Figura 112: Imágenes macroscópicas (a) e imagen SEM (b) de la aleación 686 luego del ensayo en NaCl 0,1 M a 90 °C

Coeficientes	$R^2 = 0,905$	
A_J (V)	-0,140	$\pm 0,063$
B_J (V/°C)	+0,0014	$\pm 0,0007$
C_J (V/°C)	-0,0067	$\pm 0,0005$
D_J (V _{ECS})	+0,508	$\pm 0,040$

Tabla 16: Coeficientes y bondad del ajuste de la Ecuación 16

Como conclusiones para ésta sección del trabajo podemos remarcar que se evaluó la resistencia a la corrosión en rendijas de las aleaciones 686 en soluciones de cloruro de 0,1-10 M a temperaturas que variaron de 30 °C a 117 °C con el método PD-GS-PD. Los valores de E_{CO} de la aleación 686 disminuyeron al aumentar la concentración de cloruro de las soluciones y la temperatura. La finalidad de estos ensayos fue únicamente obtener potenciales de repasivación que se utilizarán en el estudio de repasivación por enfriamiento (Sección 4.2.2.3). En soluciones de concentración de cloruro 10 M se observó un comportamiento dual de la Etapa 2 y un pico de reactivación en la Etapa 3 que disminuyó con la disminución de la temperatura, como en la aleación 5923-HMO. Este pico de reactivación se volverá a referenciar en la discusión (Sección 5.4). Se ajustó la Ecuación 16 a los valores de E_{CO} obtenidos con el método PD-GS-PD en función de la temperatura y la concentración de cloruro. Se obtuvieron una gran cantidad de micrográficas (SEM) de la zona atacada por corrosión en rendijas.

4.1.7. CURVAS DE POLARIZACIÓN DE ALEACIONES Ni-Cr-Mo EN MEDIO ÁCIDO

En trabajos previos, se trabajó en soluciones ácidas simuladas que fueron representativas de una rendija activa, para las aleaciones 625, C-22, C-22HS y HYBRID-BC1. [122] En la presente sección se realizaron curvas de polarización potenciodinámicas para todas las aleaciones Ni-Cr-Mo en medios ácidos que representan la solución ácida en el interior de una rendija activa.

La Figura 113a muestra curvas de polarización anódica de las aleaciones 625, C-22 y 5923-HMO en HCl 1 M a 90 °C y las aleaciones 625, C-22, 5923-HMO, C-22HS, 686 y HYBRID-BC1 en HCl 3 M a 90 °C. En todos los casos se observó un comportamiento activo-pasivo durante la curva de polarización. Los potenciales de corrosión fueron similares para todas las aleaciones y ambas concentraciones de ácido, pero el potencial de Flade aumentó $\approx 0,1$ V con la concentración de HCl. Para HCl 1 M se observó un aumento del pico anódico y la densidad de la corriente pasiva con la disminución del valor del PRE de las aleaciones. En HCl 1 M, la pasividad de las aleaciones C-22 y 5923-HMO se extendió hasta $\approx 0,9$ V_{ECS}. En la aleación 625 la densidad de corriente de pico fue superior al de las otras aleaciones, y la pasividad se extendió hasta solo $\sim 0,4$ V_{ECS} (debido probablemente a su baja cantidad de Mo que es responsable de la resistencia en medios ácidos reductores [186]). En solución de HCl 3 M (Figura 113b) también se observó una correlación entre la densidad de corriente del pico anódico y el PRE de las aleaciones, como se observó en HCl 1 M, pero no se observó la misma tendencia en la densidad de corriente pasiva. La densidad de corriente pasiva fue similar para todas las aleaciones, a excepción de la aleación HYBRID-BC1 en la que se observó una elevada densidad de corriente en la zona pasiva (aproximadamente un orden de magnitud mayor que en las otras aleaciones). Esta diferencia puede deberse al menor contenido de cromo de la aleación HYBRID-BC1 (Tabla 2). El cromo es el principal aleante responsable del proceso de pasivación. [187] También se observó un leve aumento en la densidad de corriente pasiva con el potencial de polarización para todas las aleaciones y, en particular para las aleaciones C-22 y C-22HS se observó cierta inestabilidad.

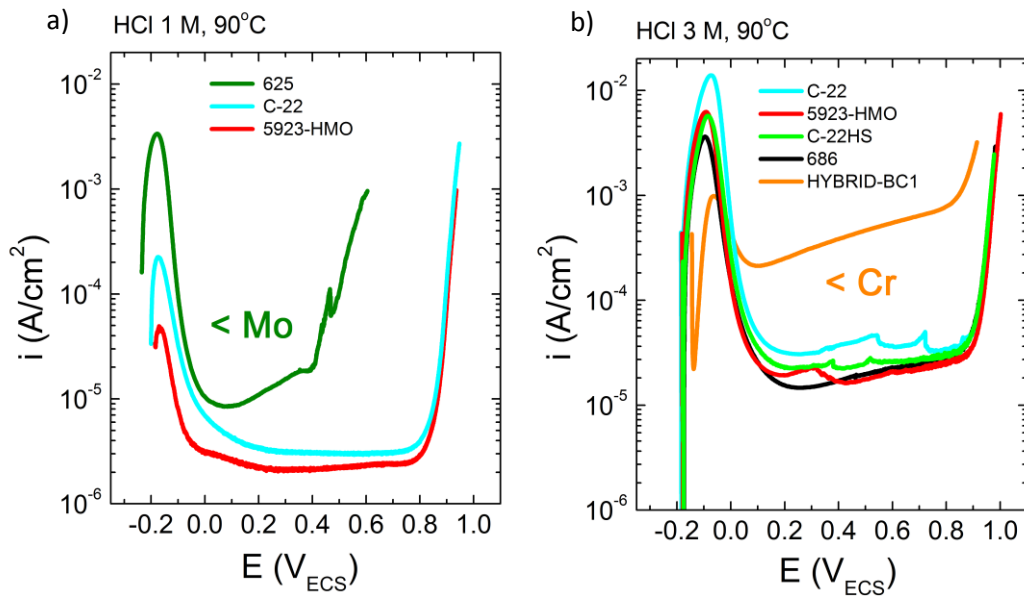


Figura 113: Curvas de polarización anódica en medio ácido para todas las aleaciones a 90 °C.

En las Figuras 114a-c se observan imágenes de MO de las aleaciones luego de las experiencias en medio ácido. No se observó un ataque significativo para las aleaciones 5923-HMO y C-22 en HCl 1 M. En la aleación 625 (Figura 114a) se observó ataque en borde de grano en zonas afectadas, probablemente, por procesos de deformación durante la fabricación del material. En la Figura 114b se observa la superficie de la probeta de la aleación 5923-HMO en HCl 3 M, se puede identificar el borde de grano y maclas de recocido en el material, el ataque fue de tipo cristalográfico en todos los casos. El ataque de las aleaciones C-22HS, 686 y HYBRID-BC1 fue similar al de la aleación 5923-HMO. En solución de HCl 3 M se observó un ataque más severo que en HCl 1 M. En la aleación C-22 (Figura 114c) se observó ataque cristalográfico y además un bandeo que no corresponde a las rayas de pulido de la probeta. Este ataque irregular probablemente se debió a la misma razón que el observado en la aleación 625 en HCl 1 M.

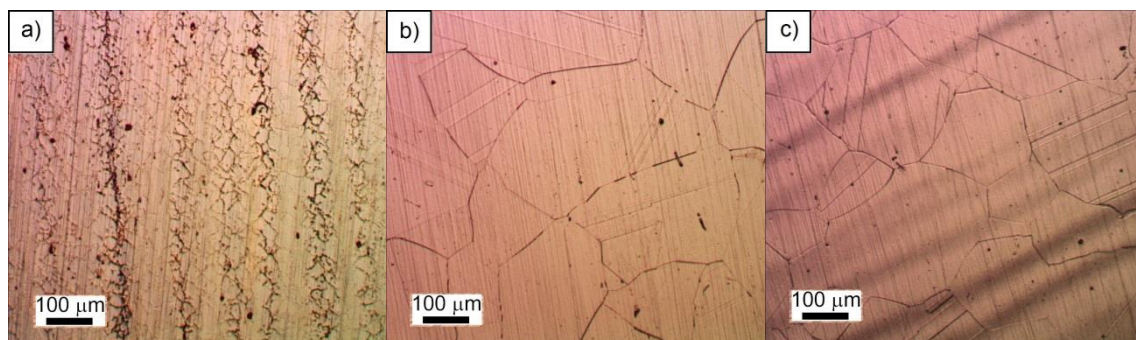


Figura 114: Micrografías de MO de las aleaciones 625 en HCl 1 M (a), 5923-HMO en HCl 3 M (b) y C-22 en HCl 3 M (c) luego del ensayo de polarización a 90 °C.

En ésta sección del trabajo podemos remarcar que se realizaron curvas de polarización en las aleaciones Ni-Cr-Mo en medios ácidos representativos que existirían en una rendija activa. En todos los casos se observó una transición activa-pasiva, seguida de un aumento en la densidad de corriente a potenciales de transpasividad. La densidad de corriente máxima del pico disminuyó con el aumento del PRE. Se observaron propiedades de resistencia disminuidas para las aleaciones 625 (con baja cantidad de Mo, responsable de la resistencia en medios ácidos reductores [186]) y HYBRID-BC1 (con baja cantidad de Cr). La aleación HYBRID-BC1 presentó una densidad de corriente pasiva de uno a dos órdenes de magnitud mayores a los de las otras aleaciones. La aleación 625 presentó un aumento en la densidad de corriente a bajos potenciales ($\sim 0,4 V_{ECS}$) debido probablemente a su baja cantidad de Mo. Este tema se volverá a retomar en la Discusión.

4.2. RESULTADOS A T VARIABLE

En la presente sección se analizará la repasivación por disminución de la temperatura de las aleaciones de base níquel. La importancia de estudiar la repasivación de aleaciones Ni-Cr-Mo por disminución de la temperatura radica en que la temperatura de los contenedores disminuirá de forma constante en el tiempo, luego de haber alcanzado un máximo, en el que las aleaciones serán susceptibles a la corrosión localizada. El estudio se hizo por medio de tres técnicas diferentes, dos potencioestáticas (Métodos Potencioestático y PD-GS-PD-PS) y una galvanostática (Método Galvanostático) durante la disminución de la temperatura. Se dará mayor importancia al Método PD-GS-PD-PS que fue desarrollado como una modificación del método PD-GS-PD.

4.2.1. MÉTODO POTENCIOSTÁTICO

Se trabajó con las aleaciones 625, C-22, C-22HS y HYBRID-BC1. Los ensayos para evaluar la cinética de repasivación por enfriamiento consistieron en dos etapas. La Etapa 1 correspondió a la nucleación y el crecimiento de la

corrosión en rendijas y la Etapa 2 a la repasivación de la misma (ver Sección 3.4.6.1). La densidad de corriente se registró a lo largo de todo el ensayo.

En la Figura 115 se observan las Etapas 1 y 2 de los ensayos en la aleación C-22 en NaCl 0,1 M. La temperatura T_1 fue de 90 °C y la velocidad de enfriamiento fue de -33,3 y -3,33 °C/hora, respectivamente. En la Etapa 1, que corresponde a la etapa potencioestática a temperatura constante, se observó la nucleación y el crecimiento de la corrosión localizada como un aumento de la densidad de corriente en el tiempo. Nótese que la Etapa 1 fue idéntica en los ensayos potencioestáticos en los que se aplicó el mismo ΔE (que es el sobrepotencial aplicado respecto de E_{CO} , E_{CO} se obtuvo anteriormente para cada temperatura y concentración de cloruro) de sobrepotencial. Se observó una disminución en el tiempo de nucleación de la corrosión en rendijas con el aumento del sobrepotencial aplicado. Para un sobrepotencial de 0,100 V no se observó corrosión localizada luego de 24 h. Para sobrepotenciales de entre 0,150-0,160 V las densidades de corriente fueron entre 8-10 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ al finalizar las 24 h de polarización. En la Etapa 2, el comportamiento de la densidad de corriente con la disminución de la temperatura fue muy similar para ambas velocidades de enfriamiento y ambos sobrepotenciales. Las temperaturas de repasivación por enfriamiento (que definimos como T_{R1} , la temperatura a la que se observa una densidad de 1 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ durante el proceso de disminución de la temperatura) fueron casi coincidentes.

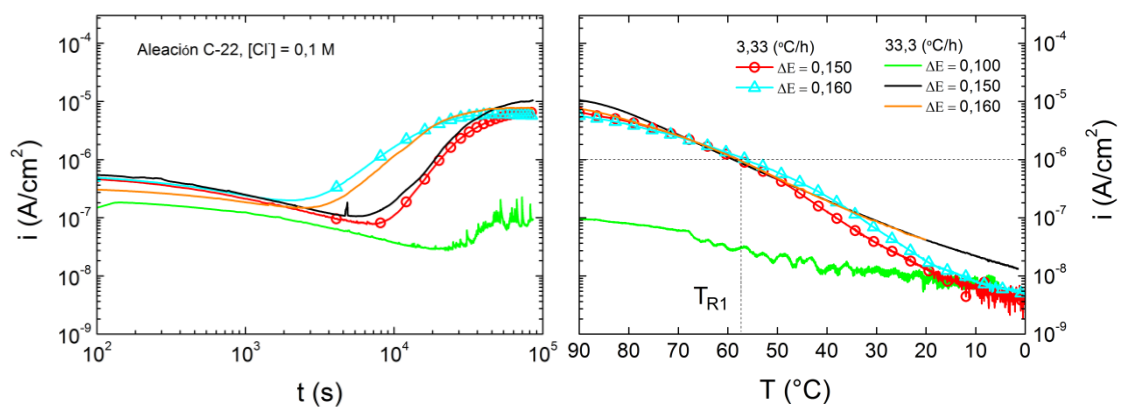


Figura 115: Etapas 1 y 2 del Método Potencioestático en la aleación C-22 en NaCl 0,1 M a diferentes dT/dt y ΔE .

En la Figura 116 se observan ensayos de la aleación C-22 en NaCl 1 M. La temperatura T_1 fue de 90 °C y las velocidades de enfriamiento fueron de -33,3 a -0,33 °C/hora. Se utilizaron diversos valores de ΔE para los ensayos con

enfriamiento rápido (-33,3 °C/hora) y 0,1 V para los ensayos con enfriamiento medio y lento (-3,33 y -0,33 °C/hora, respectivamente). En la Etapa 1 se observaron diferentes densidades de corriente y tiempos de nucleación, dependiendo del sobrepotencial aplicado. Con valores de ΔE de 0,005 y 0,045 V no se observó corrosión localizada. Con $\Delta E = 0,045$ V se observó nucleación de la corrosión en rendijas antes de las 24 h. pero los valores de densidad de corriente no superaron $1 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ en todo el proceso (Etapa 1 y 2 del método). Los valores de corriente observados al finalizar las 24 h de polarización fueron muy similares entre sí para $\Delta E = 0,100$ V. Se observó corrosión luego de un periodo de incubación de aproximadamente 10000 s. En la Etapa 2 los valores de densidad de corriente registrados durante el enfriamiento fueron levemente menores con la disminución de la velocidad de enfriamiento. Esta diferencia se hizo mayor para la velocidad de enfriamiento de -0,33 °C/hora a temperaturas menores de 60 °C.

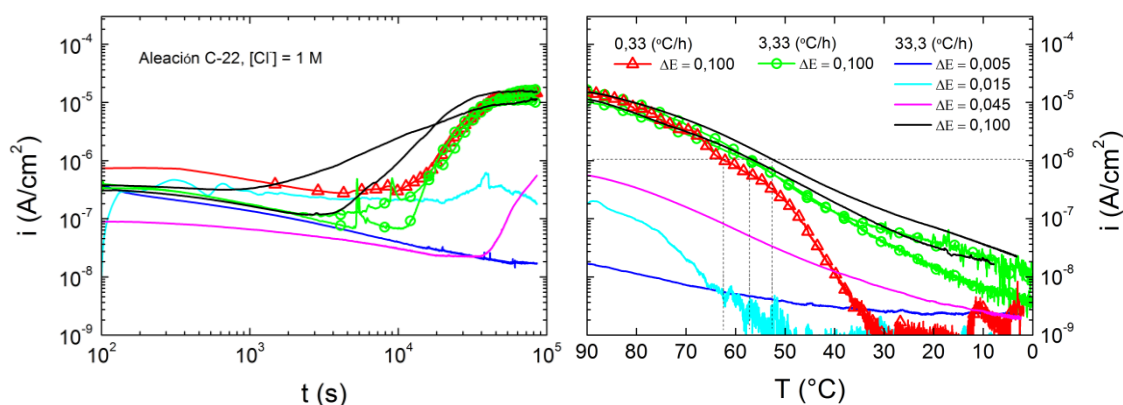


Figura 116: Etapas 1 y 2 del Método Potenciostático en la aleación C-22 en NaCl 1 M a diferentes dT/dt y ΔE .

En la Figura 117 se observa el ensayo de la aleación C-22 en CaCl_2 5 M. La temperatura T_1 fue de 117 °C y las velocidades de enfriamiento utilizadas fueron de -3,33 y -33,3 °C/hora. No se observó corrosión localizada con sobrepotenciales aplicados de 0,025-0,045 V. Las densidades de corriente observadas con sobrepotenciales de 0,055 y 0,060-0,065 V fueron muy similares al finalizar las 24 h. de polarización. Se observó un gran aumento en la densidad de corriente con sobrepotenciales mayores a 0,050 V. No se observó una estabilidad de la densidad de corriente en el tiempo al finalizar la Etapa 1. Durante la Etapa 2 del método, los valores de densidad de corriente registrados durante el enfriamiento no variaron significativamente con la velocidad de enfriamiento. La temperatura de repasivación (T_{R1}) varió significativamente con la densidad de corriente alcanzada al finalizar la Etapa 1. Se realizaron tres

ensayos con sobrepotencial de 0,055 V y velocidad de enfriamiento de -3,33 °C/h y se observó una variación en los valores de T_{R1} a pesar de que las densidades de corriente al comienzo de la Etapa 2 fueron similares. El comportamiento general de los ensayos fue similar a los que fueron realizados con menores concentraciones de cloruro.

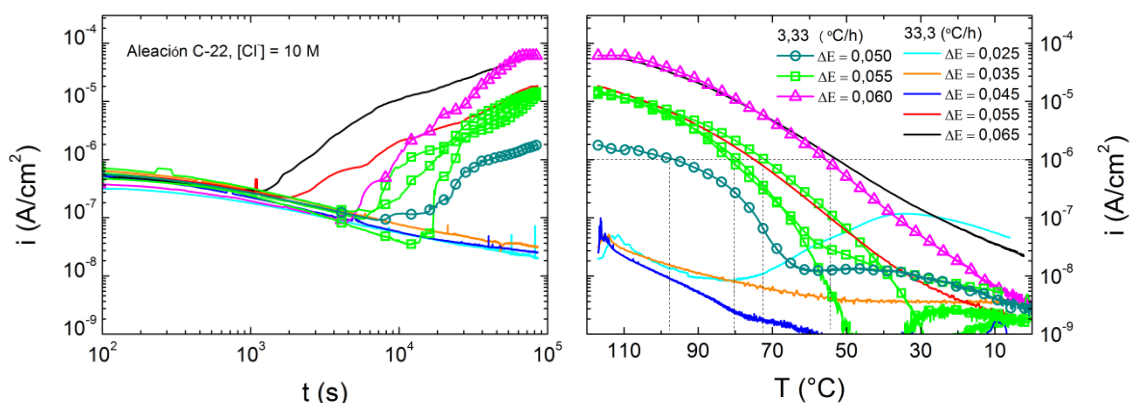


Figura 117: Etapas 1 y 2 del Método Potenciostático en la aleación C-22 en CaCl_2 5 M a diferentes dT/dt y ΔE .

En las Figuras 118-120 se observa el ensayo de la aleación C-22HS en NaCl 0,1-1 M y CaCl_2 5 M. Las temperaturas T_1 fueron de 90 °C en NaCl y 117 °C en CaCl_2 . Las velocidades de enfriamiento utilizadas fueron de -3,33 y -33,3 °C/hora. Se utilizaron valores de ΔE de 0,100-0,150 V, 0,080-0,100 V y 0,055 V para NaCl 0,1 M, 1 M y CaCl_2 5 M, respectivamente. En la Etapa 1 se observó corrosión luego de un periodo de incubación de aproximadamente 3000 s y 10000 s en NaCl para sobrepotenciales de 0,150 y 0,100 V respectivamente. Durante la Etapa 1 se observó la estabilización de la densidad de corriente en el tiempo para un sobrepotencial de 0,150 V. En la Etapa 2 los valores de densidad de corriente registrados durante el proceso de enfriamiento disminuyeron y los valores de T_{R1} aumentaron conforme disminuyó la velocidad de enfriamiento y el potencial aplicado. El comportamiento general del ensayo fue similar a los ya mostrados para la aleación C-22. En NaCl 1 M los tiempos de nucleación disminuyeron levemente con el aumento del sobrepotencial, como en los casos anteriores. Las densidades de corriente observadas al finalizar las 24 h de polarización fueron similares en todos los casos. En la Etapa 2 se observaron densidades de corriente similares en función de la temperatura a excepción del enfriamiento de -3,33 °C/h y $\Delta E = 0,080$ V, en el que la densidad de corriente registrada para temperaturas menores a 70 °C fue aproximadamente un orden de magnitud menor. En solución de CaCl_2 5 M se observó una gran variación de la densidad de corriente al finalizar la Etapa 1. Se observó una gran cantidad de

ruido en la señal de corriente para densidades de corriente menores a $0,1 \mu\text{A}/\text{cm}^2$. En la Etapa 2, los valores de T_{R1} y la densidad de corriente en función de la temperatura no sufrieron grandes modificaciones con la velocidad de enfriamiento y sí con la densidad de corriente alcanzada al finalizar la Etapa 1.

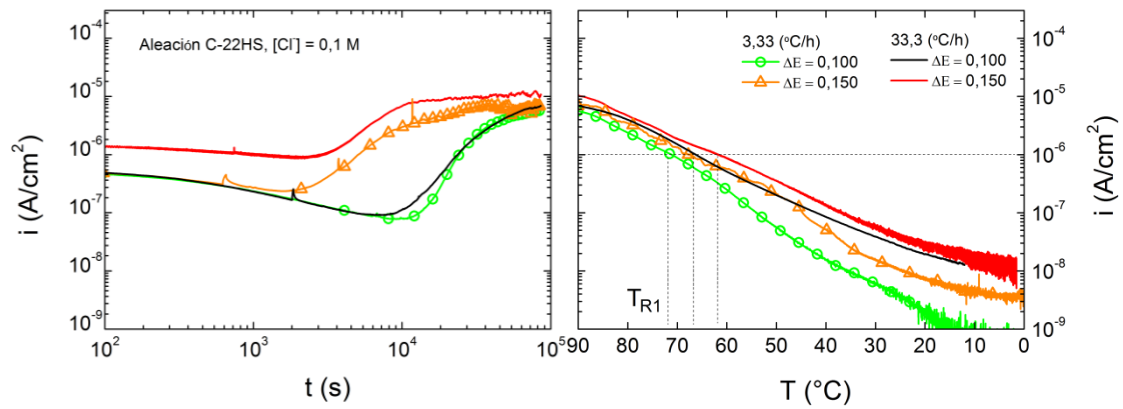


Figura 118: Etapas 1 y 2 del Método Potenciostático en la aleación C-22HS en NaCl 0,1 M a diferentes dT/dt y ΔE .

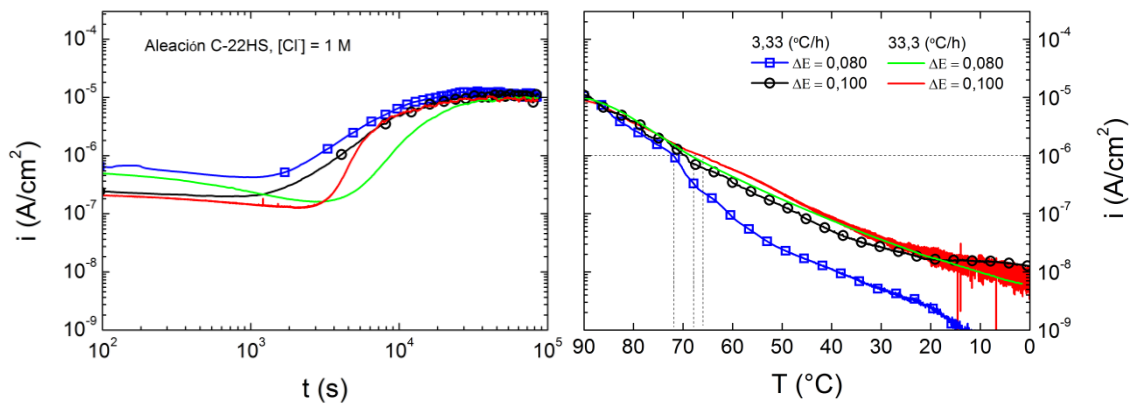


Figura 119: Etapas 1 y 2 del Método Potenciostático en la aleación C-22HS en NaCl 1 M a diferentes dT/dt y ΔE .

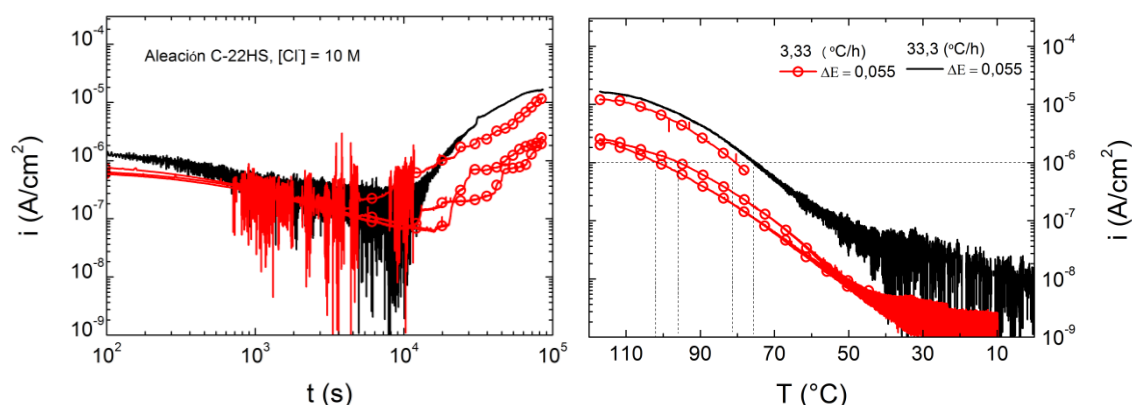


Figura 120: Etapas 1 y 2 del Método Potenciostático en la aleación C-22HS en CaCl_2 5 M a diferentes dT/dt y ΔE .

En las Figuras 121 y 122 se observan los ensayos de la aleación HYBRID-BC1 en soluciones de NaCl 0,1 y 1 M a diferentes velocidades de enfriamiento, $T_1 = 90$ °C y $\Delta E = 0,15$ y $0,1$ V respectivamente. Durante la Etapa 1 del método (polarización durante 24 h) se observó la nucleación y el crecimiento de la corrosión en rendijas luego de ≈ 1000 s. en NaCl 0,1 y 1 M. La densidad de corriente de la aleación HYBRID-BC1 en soluciones de NaCl se mantuvo aproximadamente constante en el tiempo luego del tiempo de incubación de la corrosión en rendijas. Las densidades de corriente de la aleación HYBRID-BC1 fueron mayores a las registradas en las aleaciones C-22 y C-22HS. Esta diferencia puede deberse al mayor contenido de cromo de las aleaciones C-22 y C-22HS con respecto a la aleación HYBRID-BC1 (Tabla 2). El cromo es el principal aleante responsable del proceso de pasivación. [187] La densidad de corriente luego de 24 h. de polarización fue de $\approx 10 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ para sobrepotenciales de 0,150 y 0,100 V (siempre se aplican diferentes sobrepotenciales para obtener los que mejor se ajustan a los requerimientos de estabilidad en la densidad de corriente) en soluciones de NaCl 0,1 y 1 M respectivamente. En la Etapa 2, para soluciones de NaCl 0,1 M, se observó gran similitud en la densidad de corriente durante el enfriamiento para 0,100 y 0,150 V de sobrepotencial. En soluciones de NaCl 1M se observó un aumento de la densidad de corriente con la disminución de la velocidad de enfriamiento (contrariamente a lo observado en todos los casos anteriores). Se observó además una disminución de la densidad de corriente en función de la temperatura con la disminución del sobrepotencial aplicado (de igual forma que en las aleaciones anteriores) a la velocidad de enfriamiento de $-3,33$ °C/h.

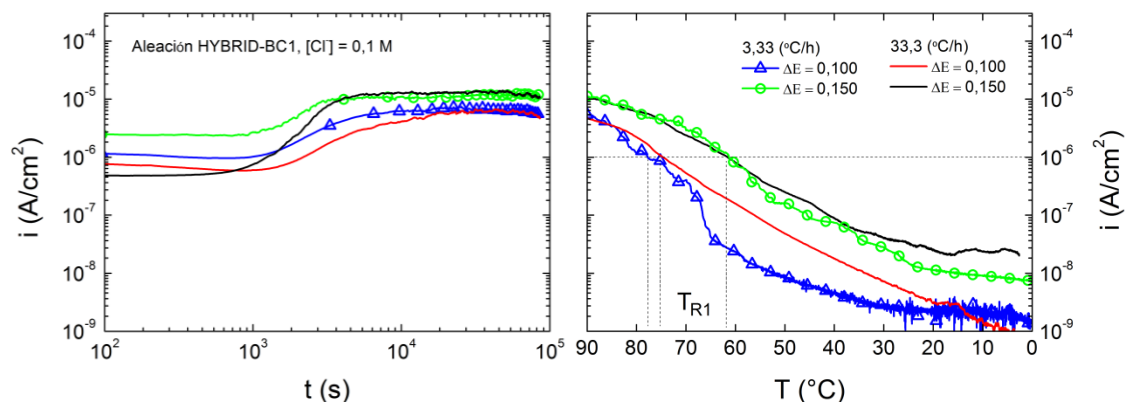


Figura 121: Etapas 1 y 2 del Método Potenciostático en la aleación HYBRID-BC1 en NaCl 0,1 M a diferentes dT/dt y ΔE .

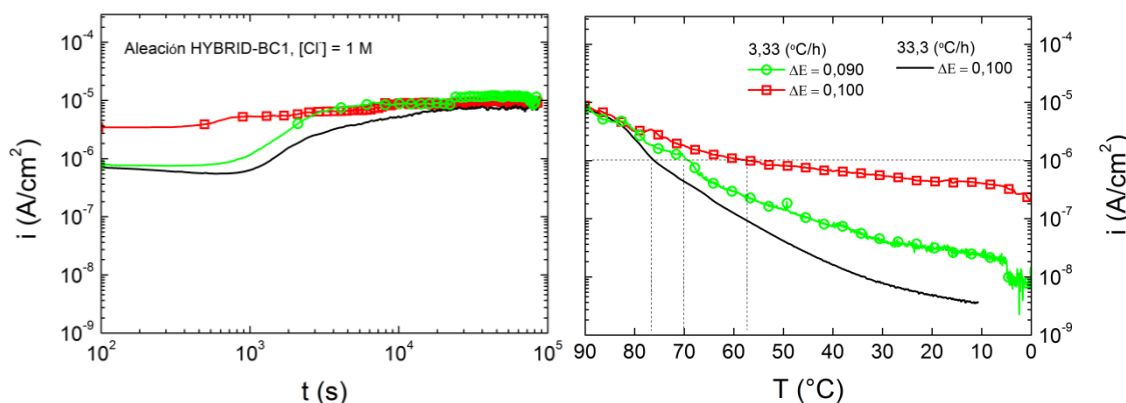


Figura 122: Etapas 1 y 2 del Método Potenciostático en la aleación HYBRID-BC1 en NaCl 1 M a diferentes dT/dt y ΔE .

En las Figuras 123 y 124 se observan los ensayos de la aleación 625 en soluciones de NaCl 0,1 y 1 M a diferentes velocidades de enfriamiento, con $\Delta E = 0,100-0,150$ V y $T_1 = 90$ °C. Durante la Etapa 1 del método se observó la nucleación y el crecimiento de la corrosión en rendijas luego de aproximadamente 2000-3000 s. en soluciones de NaCl 0,1 M con $\Delta E = 0,150$ y 2000-4000 s en soluciones de NaCl 1 M con $\Delta E = 0,100$. Las densidades de corriente observadas al finalizar la Etapa 1 fueron de aproximadamente $30 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ en ambas concentraciones de cloruro. Durante la Etapa 2, y para las dos concentraciones de cloruro, se observaron densidades de corriente similares durante la disminución de la temperatura para ambas velocidades de enfriamiento.

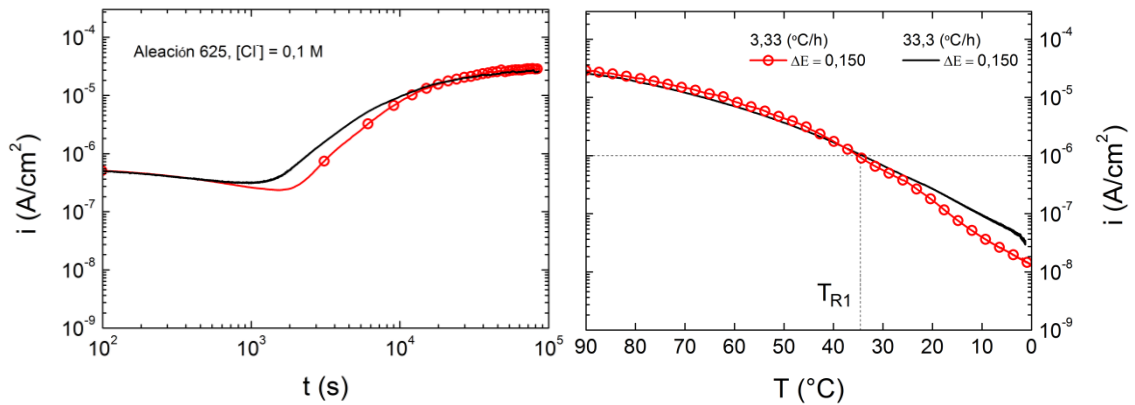


Figura 123: Etapas 1 y 2 del Método Potenciostático en la aleación 625 en NaCl 0,1 M a diferentes dT/dt .

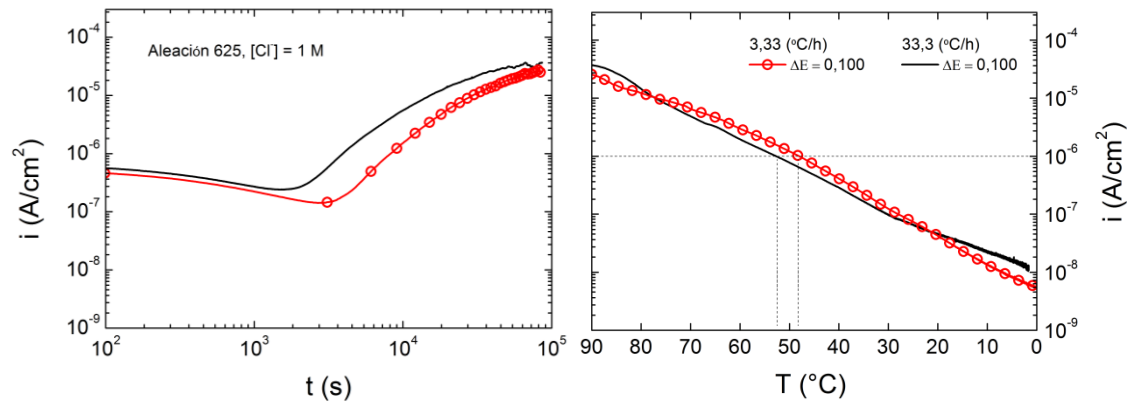


Figura 124: Etapas 1 y 2 del Método Potenciostático en la aleación 625 en NaCl 1 M a diferentes dT/dt .

En la Figuras 125 y 126 se observan macrografías e imágenes SEM de la zona atacada de la aleación C-22HS en NaCl 1 M y CaCl₂ 5 M a $-dT/dt = 3,33$ °C/hora. En solución de NaCl 1 M (Figura 125a) se observó una gran cantidad de productos de corrosión debajo de los formadores artificiales de rendijas. El ataque se localizó solo debajo de los formadores de rendijas. En la micrografía de la Figura 125b puede observarse que el ataque, ocurrido debajo del formador artificial de rendijas, fue de tipo cristalino [67] sumado a ataque en el borde de grano. Se observan también una gran cantidad de productos de corrosión. En soluciones de CaCl₂ 5 M (Figuras 126a-b) el ataque se localizó en la periferia de los formadores artificiales de rendijas, tanto como debajo de los mismos. Se caracterizaron por una ausencia total de productos de corrosión. El ataque se intensificó con la concentración del ión cloruro. El ataque observado en soluciones de CaCl₂ no se localizó en todos los dientes del formador artificial

de rendijas (presentó menores sitios de nucleación) y exhibió una profundidad mayor que en los ensayos en soluciones de NaCl. En CaCl_2 5 M aumentó la cantidad de sitios de nucleación de la corrosión en rendijas con el potencial aplicado. El aspecto de las aleaciones C-22, y HYBRID-BC1 luego de los ensayos de repasivación por enfriamiento fueron similares a los de las Figuras 125 y 126. Jakupi *et al.* [94] identificó molibdatos poliméricos en la aleación C-22, en donde pudo ver un ataque muy similar al de las Figuras 125 y 126.

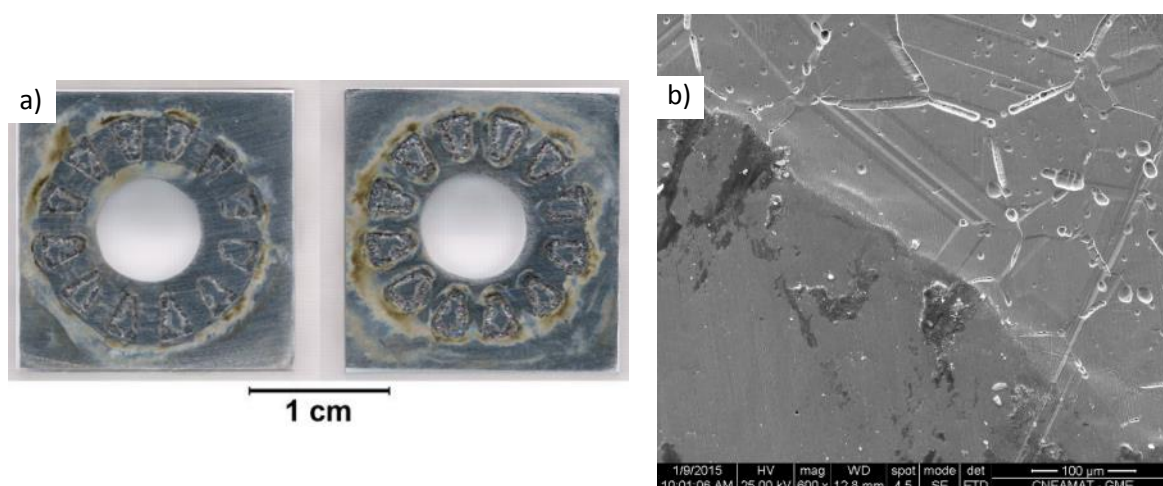


Figura 125: Imágenes macroscópicas (a) e imagen SEM (b) de la aleación C-22HS luego del ensayo en NaCl 1 mol/L con $\Delta E = 0,1$ V, $T_1 = 90$ °C y $-dT/dt = 3,33$ °C/hora

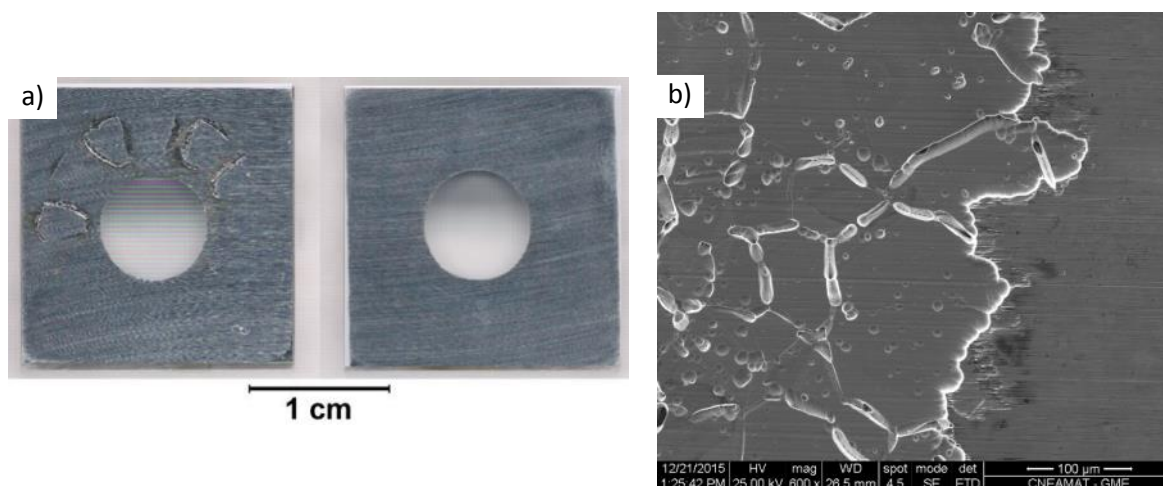


Figura 126: Imágenes macroscópicas (a) e imagen SEM (b) de la aleación C-22HS luego del ensayo en CaCl_2 5 M con $\Delta E = 0,055$ V, $T_1 = 90$ °C y $-dT/dt = 3,33$ °C/hora

En la Figura 127 se observa la aleación C-22 luego del ensayo de repasivación por enfriamiento en NaCl 1 M con la rampa de enfriamiento más lenta ($-dT/dt = 0,33$ °C/hora). Se observó una gran cantidad de productos de corrosión de color verde en la periferia de los formadores de rendijas.

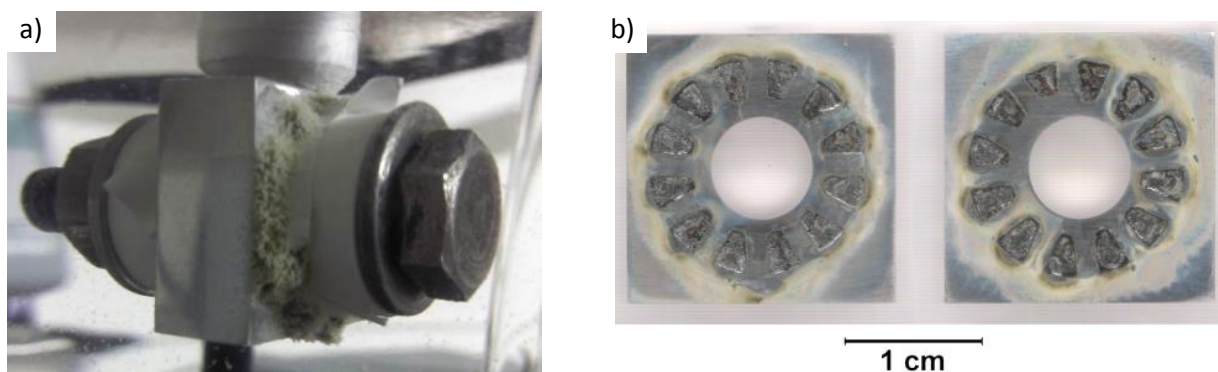


Figura 127: Imagen de la aleación luego de finalizar el ensayo (a) e imágenes macroscópicas (b) de la aleación C-22 en NaCl 1 M con $\Delta E = 0,1$ V, $T_1 = 90$ °C y $-dT/dt = 0,33$ °C/hora

En las Figuras 128a-b se observan macrografías y micrografías en la zona atacada de la aleación 625 para $-dT/dt = 3,33$ °C/hora. Se observaron mayores productos de corrosión conforme aumentó la concentración de NaCl. La morfología del ataque (Figuras 128b) fue diferente al ataque observado en las demás aleaciones. Se evidencio un ataque muy severo, de gran profundidad y generalizado en la zona ocluida del formador. Pueden identificarse fácilmente los granos del material.

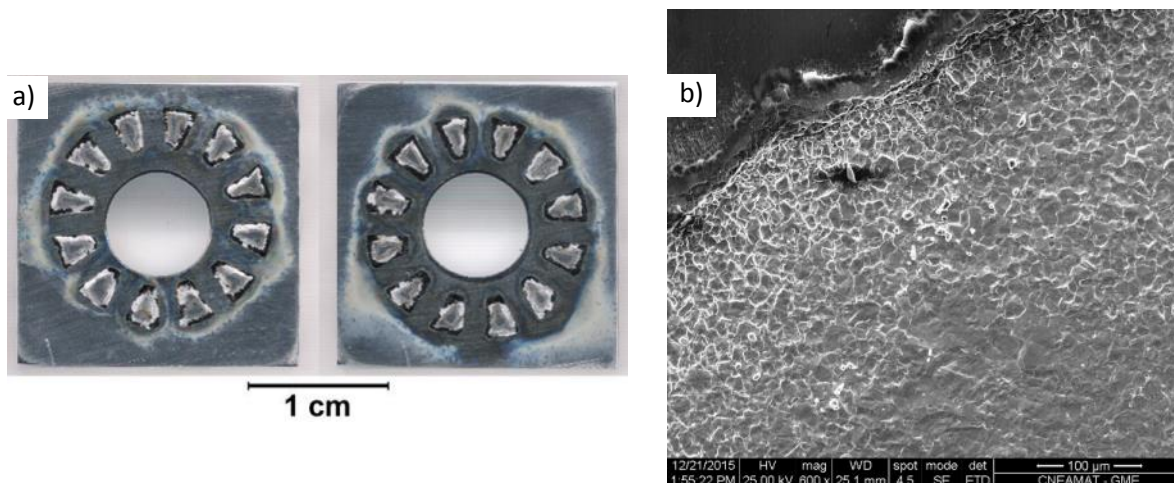


Figura 128: Imágenes macroscópicas (a) e imagen SEM (b) de la aleación 625 luego del ensayo en NaCl 0,1 M con $\Delta E = 0,150$ V, $T_1 = 90$ °C y $-dT/dt = 3,33$ °C/hora

En general, para todas las aleaciones, se ha observado una gran dependencia de la densidad de corriente registrada al final de la Etapa 1 en los ensayos potenciostáticos con el potencial aplicado. En esta sección del trabajo se aplicaron valores de ΔE (que como se ha observado fueron dependientes de la concentración de cloruro del medio) respecto de los valores esperados de potenciales de repasivación obtenidos por el ajuste de la Ecuación 16. Por lo que

se pudo apreciar durante los ensayos potencioestáticos, se podrían seleccionar los valores definitivos de ΔE como lo indica la Tabla 17. La finalidad de seleccionar estos potenciales es obtener los sobrepotenciales en los que se observan densidades de corriente similares (para todas las aleaciones y concentraciones de cloruro) al finalizar la etapa potencioestática a temperatura constante.

$[Cl^-]$	ΔE (V)
10	0,055
1	0,100
0,1	0,150

Tabla 17: Sobrepotencial aplicado en función de la concentración del ión cloruro para todas las aleaciones.

Para poder comparar el método de repasivación por enfriamiento (Método Potencioestático) con el método PD-GS-PD (isotérmico) es necesario independizarse del potencial aplicado y definir un valor que los correlacione. Se define a la diferencia de temperatura de repasivación de acuerdo a la siguiente ecuación:

$$\Delta T_R = T_{REP}^{PD-GS-PD} - T_{R1} \quad (31)$$

La temperatura $T_{REP}^{PD-GS-PD}$ (para cada aleación, T_1 y potencial aplicado) puede obtenerse de la Ecuación 16 obtenida de los ensayos PD-GS-PD (Sección 4.1.2). Los valores de T_{R1} se pueden obtener por lectura directa de los gráficos de enfriamiento. Si $\Delta T_R > 0$ significa que la aleación repasiva a temperaturas menores a la temperatura esperada de repasivación, dada por el método PD-GS-PD. Esto implica que la corrosión en rendijas (iniciada con anterioridad a temperaturas altas) podría continuar propagándose a temperaturas menores, y a potenciales en los que se esperaría la repasivación. Esta situación podría ocurrir en un repositorio nuclear, luego de alcanzar la temperatura máxima en la superficie del contenedor. En la Figura 129 se observa el valor medio y el desvío estándar de ΔT_R en función de la velocidad de enfriamiento, para las cuatro aleaciones y las tres concentraciones de cloruro estudiadas. La zona en gris representa el error de estimación de $T_{REP}^{PD-GS-PD}$ ($\approx \pm 2,5$ °C). [122,188,189] Los valores de ΔT_R se graficaron de forma levemente desplazada de la velocidad de enfriamiento real por una cuestión de claridad y para evitar la superposición de datos en la figura. ΔT_R fue en general positivo y presentó una disminución de su valor con la disminución de la velocidad de

enfriamiento. Este comportamiento no se observó para la aleación C-22 en concentración de cloruro 0,1 M y la aleación 625 en concentración 1 M en el que se observó un leve aumento de ΔT_R con la disminución de la velocidad de enfriamiento. En la aleación HYBRID-BC1 en concentración 1 M se observó también un aumento (aproximadamente 10 °C) de ΔT_R con la disminución de la velocidad de enfriamiento. Se observó una gran dispersión para las aleaciones C-22 y C-22HS en CaCl_2 5 M y la aleación HYBRID-BC1 para la velocidad de enfriamiento de -3,33 °C/h. Los valores de ΔT_R para la aleación 625 (la de menor PRE de las cuatro aleaciones) en general fueron elevados, le siguió con menores valores de ΔT_R los de la aleación C-22, C-22HS y HYBRID-BC1. Por lo tanto se observa que ΔT_R disminuye conforme aumenta el PRE de las aleaciones. No se observó una correlación entre ΔT_R y la concentración de cloruro. En términos generales, la disminución de la velocidad de enfriamiento produjo una muy leve disminución de ΔT_R , ya que al disminuir la velocidad de enfriamiento de los ensayos en dos órdenes de magnitud (aleación C-22 en NaCl 1 M), ΔT_R disminuyó aproximadamente 10 °C. De esta forma podría utilizarse altas velocidades de enfriamiento (lo que es operativamente favorable) para el estudio comparativo de la cinética de repasivación entre diferentes aleaciones. Por otro lado, es de esperarse velocidades de enfriamiento muy bajas en las paredes de los repositorios (del orden de 10^{-6} °C/hora) [9], y dado que ΔT_R descendió a medida que se disminuyó la velocidad de enfriamiento, los valores de $T_{\text{REP}}^{\text{PD-GS-PD}}$ resultarían conservativos para tales condiciones extremas.

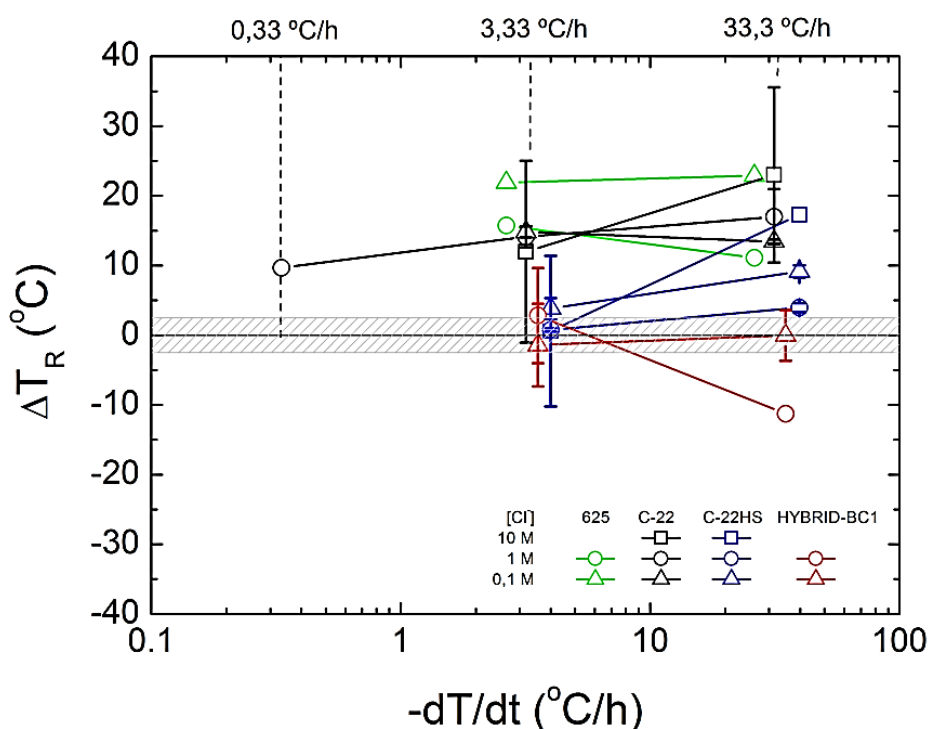


Figura 129: ΔT_R vs. Velocidad de enfriamiento para el Método Potenciostático.

En ésta sección del trabajo podemos remarcar que, por medio del Método Potenciostático, se estudió la repasivación por enfriamiento de las aleaciones HYBRID-BC1, C-22HS, C-22 y 625 con diferentes sobrepotenciales aplicados. Se determinaron los sobrepotenciales para los cuales las densidades de corriente fueron similares, antes de comenzar la etapa de enfriamiento. Los sobrepotenciales seleccionados (Tabla 17) no fueron dependientes del PRE y sí de la concentración de cloruro. Las temperaturas de repasivación por enfriamiento se relacionaron con las temperaturas esperadas de repasivación del método PD-GS-PD. Los valores de ΔT_R presentaron una leve correlación con el PRE, y no presentaron correlación con la concentración de cloruro. En la mayoría de los casos, las temperaturas de repasivación fueron menores que las esperadas por el método PD-GS-PD. Los valores de T_{R1} aumentaron levemente con la disminución de la velocidad de enfriamiento y se estima que alcancen y superen las que corresponden a las del método PD-GS-PD, por lo que las temperaturas de repasivación del método PD-GS-PD resultan conservativas para enfriamientos del orden de las esperadas en un repositorio geológico profundo.

4.2.2. MÉTODO PD-GS-PD-PS

En la presente sección se muestra el desarrollo del nuevo procedimiento de ensayo para superar los inconvenientes del Método Potenciostático (largos tiempos de nucleación, incapacidad de controlar el nivel de ataque y la densidad de corriente antes del enfriamiento, entre otros) y los resultados obtenidos con su aplicación. El objetivo fue desarrollar un método de ensayo que asegure la propagación de la corrosión en rendijas en un cierto período de tiempo y con control de la cantidad de propagación antes de iniciar la repasivación por enfriamiento.

4.2.2.1. CARACTERÍSTICAS DEL MÉTODO

Las características del nuevo método para repasivación por enfriamiento se describen a continuación:

- Un período de incubación corto antes del inicio de la corrosión en rendijas.
- Un daño controlado de corrosión en rendijas en la etapa de propagación, antes de que inicie el enfriamiento. Las altas densidades de corriente deben evitarse para obtener una temperatura de repasivación conservadora. [99,173]
- El potencial de la etapa de enfriamiento surge de las etapas anteriores y no es seleccionado por el operador.

Para los pasos de incubación y propagación de la corrosión en rendijas (a temperatura constante), se seleccionó un procedimiento análogo al del primer y segundo paso de la técnica PD-GS-PD. [98,99,173] Después de la etapa potenciodinámica y galvanostática, se aplicó un potencial constante y, después de un cierto período, se inició el enfriamiento. El procedimiento inicialmente propuesto se resume de la siguiente manera:

- Registro de E_{CORR} por 10 minutos.
- Aplicación de densidad de corriente catódica constante de $5 \mu\text{A}$ durante 5 minutos (Pre-tratamiento).
- Etapa 1: Aplicación de una rampa de potencial en el sentido anódico, a partir del potencial final del paso previo, con una velocidad de barrido de $0,167 \text{ mV/s}$ y hasta un valor de corriente anódica igual a $20 \mu\text{A/cm}^2$.
- Etapa 2: Aplicación de esta misma corriente ($20 \mu\text{A/cm}^2$) durante 4 horas (etapa galvanostática).
- Etapa 3: Aplicación del último potencial registrado en la Etapa 2 y registro y verificación de la densidad de corriente y su estabilidad en el tiempo (etapa potencioestática).
- Etapa 4: Disminución de la temperatura (sin dejar de aplicar el potencial) de forma controlada hasta alcanzar una densidad de corriente menor o igual a $1 \mu\text{A/cm}^2$.

Se realizó un conjunto preliminar de ensayos en la aleación HYBRID-BC1 para una concentración de cloruro 1 M a 90°C , considerando sólo las etapas isotérmicas 1, 2 y 3. La Figura 130a-b muestra los resultados observados. La Etapa 1 permitió la iniciación de la corrosión en rendijas en un corto tiempo y la Etapa 2 produjo una propagación controlada. En la Etapa 3, la aleación HYBRID-BC1 presentó repasivación espontánea en condiciones potencioestáticas, antes de iniciar el enfriamiento. La densidad de corriente

anódica presentó una disminución inicial, luego se estabilizó durante 1 h y finalmente disminuyó a valores muy bajos. Se obtuvieron resultados similares en varias repeticiones realizadas.

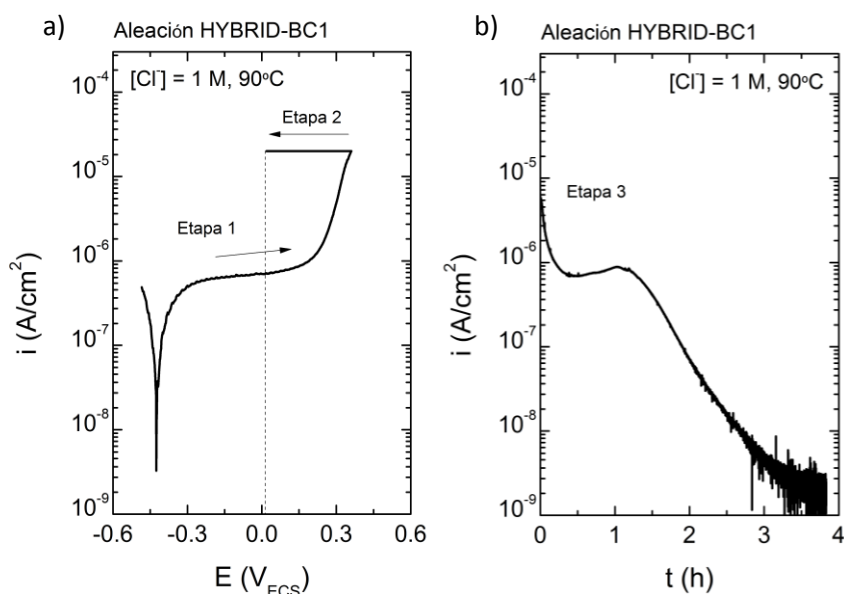


Figura 130: Etapas 1 y 2 (a) del método desarrollado y Etapa 3 (b) en el que se aplica el potencial alcanzado al final de la Etapa 2. Todas las etapas fueron a 90 °C.

4.2.2.2. MODIFICACION DEL PROCEDIMIENTO. MÉTODO PD-GS-PD-PS

Los resultados obtenidos aplicando el procedimiento descrito anteriormente indicaron que era necesario un paso adicional entre la Etapa 2 (galvanostática) a la Etapa 3 (potenciostática) para mantener la propagación de la corrosión en rendijas de manera reproducible (y evitar la repasivación) antes del enfriamiento. El potencial alcanzado al final de la Etapa 2 era demasiado bajo para mantener la corrosión en rendijas de forma estable (Figura 130). En consecuencia, se añadió una nueva etapa de polarización potenciodinámica anódica para obtener un potencial mayor en el que la corrosión en rendijas se pudiese propagar en la etapa siguiente. El procedimiento modificado se resume de la siguiente manera:

- Registro de E_{CORR} por 10 minutos.
- Aplicación de densidad de corriente catódica constante de $5 \mu\text{A}$ durante 5 minutos (Pretratamiento).
- Etapa 1: Aplicación de una rampa de potencial en el sentido anódico, a partir del potencial final del paso previo, con una velocidad de barrido de $0,167 \text{ mV/s}$ y hasta un valor de corriente anódica igual a $20 \mu\text{A/cm}^2$.
- Etapa 2: Aplicación de esta misma corriente ($20 \mu\text{A/cm}^2$) durante 4 horas (etapa galvanostática).
- Etapa 3: Aplicación de una rampa de potencial en el sentido anódico, a partir del potencial final del paso previo y hasta un valor de corriente anódica igual a $20 \mu\text{A/cm}^2$.
- Etapa 4: Aplicación del último potencial registrado en la Etapa 2 y registro y verificación de la densidad de corriente y su estabilidad en el tiempo (etapa potencioestática).
- Etapa 5: Disminución de la temperatura (sin dejar de aplicar el potencial) de forma controlada hasta alcanzar una densidad de corriente menor o igual a $1 \mu\text{A/cm}^2$.

Se realizó un conjunto preliminar de pruebas del procedimiento modificado en la aleación HYBRID-BC1 soluciones de cloruro 1 M a 90°C para las Etapas 1, 2, 3 y 4 (a temperatura constante). La Figura 131a-b muestra los resultados observados. Se ensayaron diferentes velocidades de barrido potenciodinámico para la Etapa 3, con el fin de optimizar el potencial final que se utilizará en el siguiente paso. Con una velocidad de $0,166 \text{ mV/s}$ en el barrido potenciodinámico de la Etapa 3 se observó densidades de corriente de aproximadamente $50 \mu\text{A/cm}^2$ luego de 1 h, con $0,100 \text{ mV/s}$ se observó $40 \mu\text{A/cm}^2$ luego de 2 h y con $0,0166 \text{ mV/s}$ se observó una densidades aproximadamente constante de $20 \mu\text{A/cm}^2$ durante el transcurso de 5 h. El potencial aplicado en la Etapa 4 disminuyó con la disminución de la velocidad de barrido en la Etapa 3. El criterio aplicado fue alcanzar un potencial que permitiese la propagación de la corrosión en rendijas a una densidad de corriente baja y relativamente constante, evitando la repasivación. En tales condiciones, cualquier variación de la densidad de corriente en la Etapa 5 se atribuiría únicamente al efecto del enfriamiento. Se seleccionó una velocidad de barrido de potencial de $0,0166 \text{ mV/s}$. Las velocidades de barrido más altas condujeron a un aumento moderado de la densidad de corriente anódica, mientras que las velocidades de barrido más bajas no son prácticas.

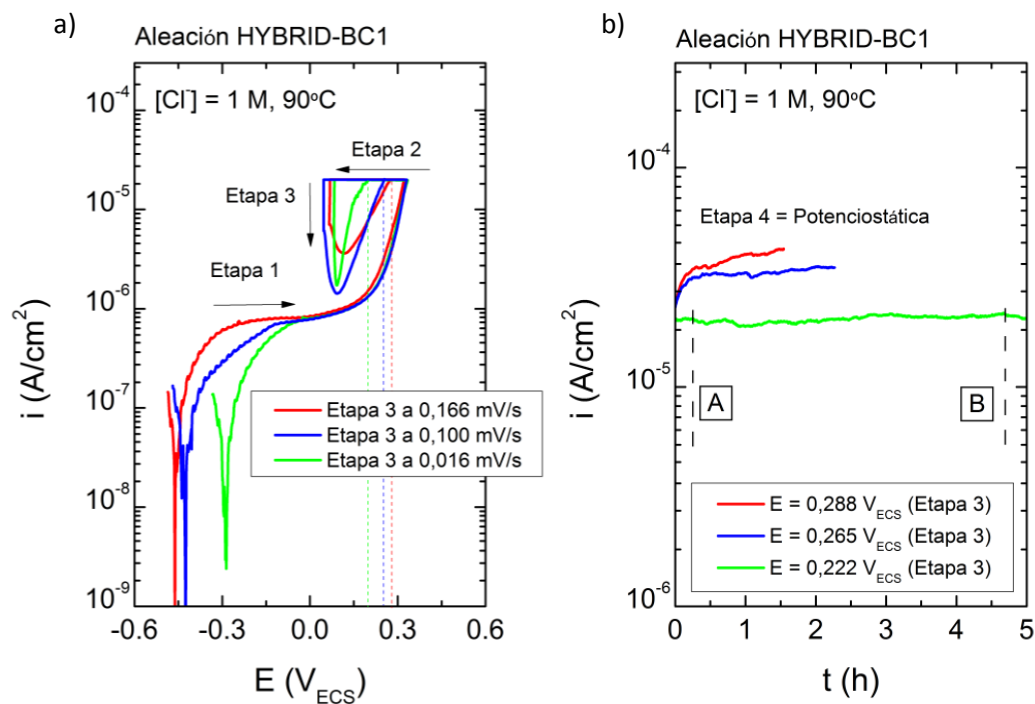


Figura 131: Etapa 3 con diferentes velocidades de barrido (a) y Etapa 4 (b) en el que se aplicó el potencial alcanzado al finalizar la Etapa 3.

En la Figura 132A-B se observa imágenes de la aleación HYBRID-BC1 en solución de cloruro 10 M a 90 °C al comienzo y al final de la Etapa 4 (estados esquematizados como A y B en la Figura 131). Al comienzo de la Etapa 4 puede observarse el ataque por corrosión en rendijas que se generó luego de la nucleación y el crecimiento de la misma en la Etapa 2 (etapa galvanostática). Luego de 5 h de polarización (Figura 132B) puede observarse un mayor ataque por corrosión en rendijas en la zona adyacente a los formadores artificiales de rendijas. De esta forma se puede concluir que la mayor parte de la densidad de corriente registrada en la Etapa 4 corresponde a la densidad de corriente que ocurre en el interior de la rendija en estado activo y no a una densidad de corriente generalizada en toda la superficie de la probeta.

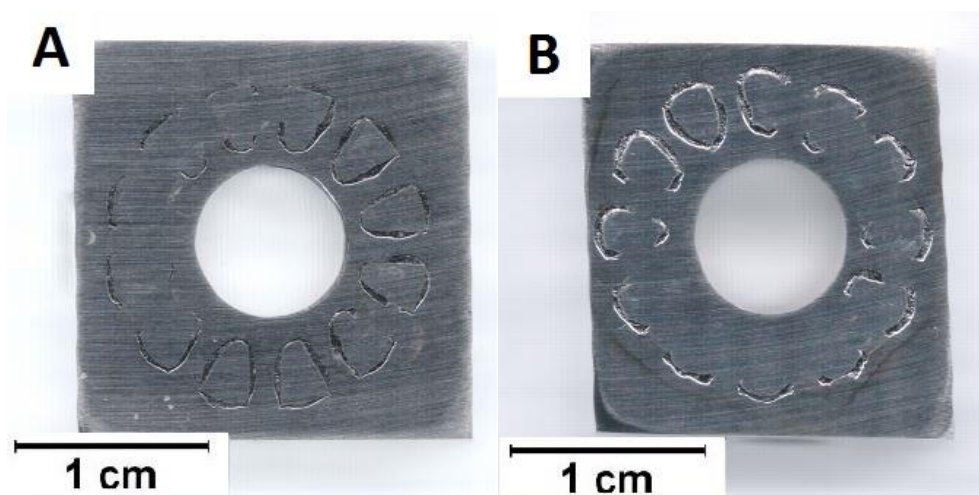


Figura 132: Aspecto de la aleación HYBRID-BC1 en $[Cl^-] = 10\text{ M}$ a $90\text{ }^{\circ}\text{C}$ al comienzo (A) y al final de la Etapa 4 (B), esquematizado en la Figura 131.

En la Figura 133a-c se observa la evolución de densidad de corriente durante la Etapa 4 (pruebas realizadas durante 5 h.) del Método PD-GS-PD-PS en función del tiempo a $90\text{ }^{\circ}\text{C}$ para todas las aleaciones y concentraciones de cloruro. En concentraciones de cloruro 0,1 y 1 M se observaron densidades de corriente constantes en el tiempo de entre $20\text{--}30\text{ }\mu\text{A}/\text{cm}^2$ en todos los casos, a excepción de la aleación 625 que presentó un leve aumento en la densidad de corriente para concentración de cloruro 1 M. Para concentración de cloruro 10 M todas las aleaciones presentaron un aumento de la densidad de corriente en el tiempo alcanzado, luego de 5 h de polarización, entre $50\text{--}80\text{ }\mu\text{A}/\text{cm}^2$. La aleación 625 presentó un abrupto aumento de la densidad de corriente alcanzado $\sim 7\text{ mA}/\text{cm}^2$.

En la Figura 134 se observan imágenes macroscópicas de la aleación C-22 a diferentes concentraciones de cloruro a $90\text{ }^{\circ}\text{C}$. Estas imágenes corresponden a los ensayos finalizados en la Etapa 4 del Método PD-GS-PD-PS (Figura 133). En todos los casos se observa un ataque severo debajo de los formadores artificiales de rendijas. Se observó un ataque similar en las demás aleaciones. En la Figura 135 se observa la aleación 625 luego de la Etapa 4 para concentración de cloruro 10 M a $90\text{ }^{\circ}\text{C}$. El 90 % de la probeta sufrió ataque generalizado con una gruesa capa de productos de corrosión de color negro, que se desprendió fácilmente. El nivel de ataque observado fue en concordancia con las altas densidades de corriente observadas en la Figura 133.

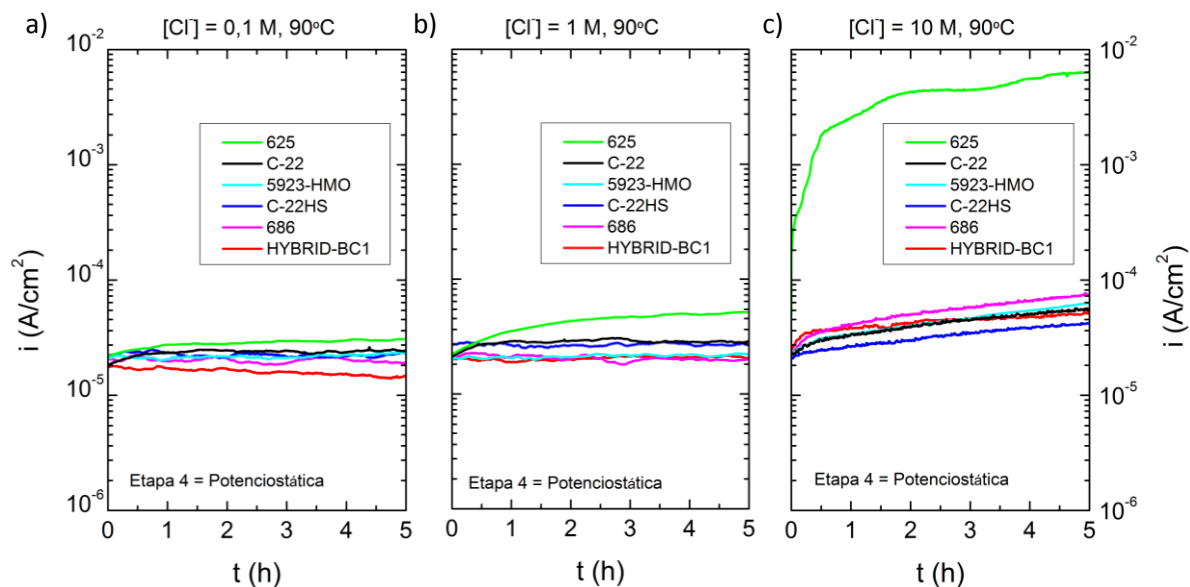


Figura 133: Etapa 4 del Método PD-GS-PD-PS (con duración de 5 h.) para todas las aleaciones en $[Cl^-] = 0,1\text{ M}$ (a), 1 M (b) y 10 M (c) a $90\text{ }^{\circ}\text{C}$.

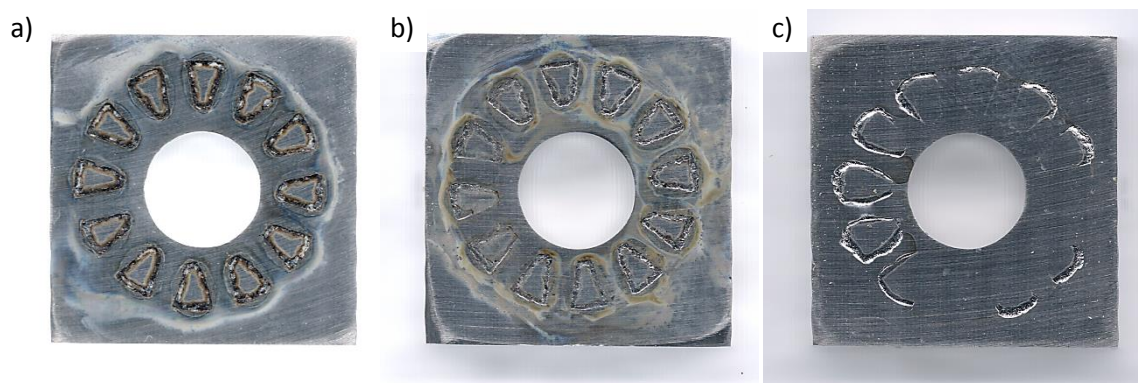


Figura 134: Imágenes de las probetas de la aleación C-22 en $[Cl^-] = 0,1\text{ M}$ (a), 1 M (b) y 10 M (c) luego de las Etapas 1-4 (con Etapa 4 de 5 h.) del nuevo método a temperatura constante de $90\text{ }^{\circ}\text{C}$.

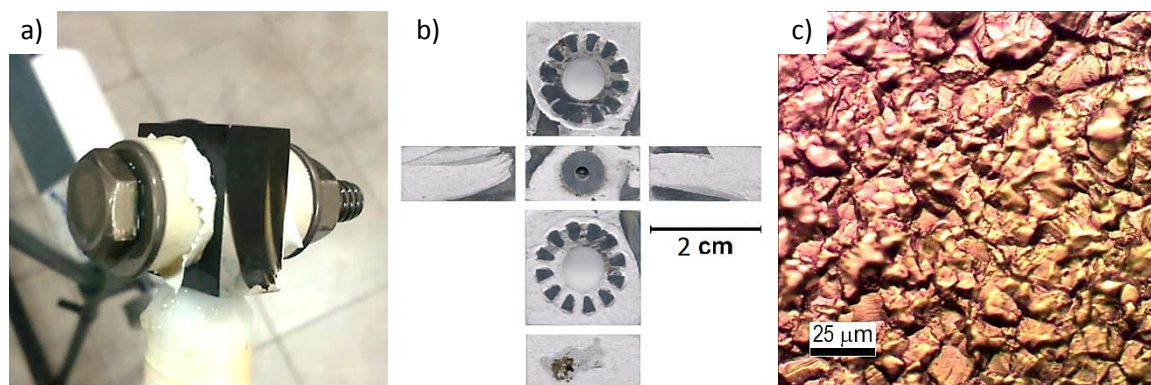


Figura 135: Imágenes de las probetas de la aleación 625 en $[Cl^-] = 10\text{ M}$ al terminar el ensayo (a), macrografía (b) y MO de la zona atacada (d) luego de las Etapas 1-4 (con Etapa 4 de 5 h.) del Método PD-GS-PD-PS a $90\text{ }^{\circ}\text{C}$.

La Figura 136 muestra el sobrepotencial aplicado en las Etapas 4-5 con respecto a E_{CO} como una función del PRE (el PRE aumenta en la dirección de la flecha, por una cuestión de claridad) de las aleaciones. Los valores medios de ΔE aumentaron conforme la concentración de cloruro disminuyó (al igual que en el Método Potenciostático). Se observa una elevada dispersión en la aleación C-22 para concentración de cloruro 1 M. Los valores observados de ΔE para la aleación 625 fueron muy similares para todas las concentraciones de cloruro. En línea a rayas se observan (de forma comparativa) los valores de ΔE seleccionados para el Método Potenciostático. Para concentración de cloruro 10 M el sobrepotencial aplicado aumentó con la disminución de PRE. En todos los casos, los sobrepotenciales aplicados en el Método PD-GS-PD-PS (obtenidos de forma automática por el método) fueron mayores a los del Método Potenciostático, a excepción de la aleación HYBRID-BC1 en concentración de cloruro 10 M en donde se observan sobrepotenciales similares.

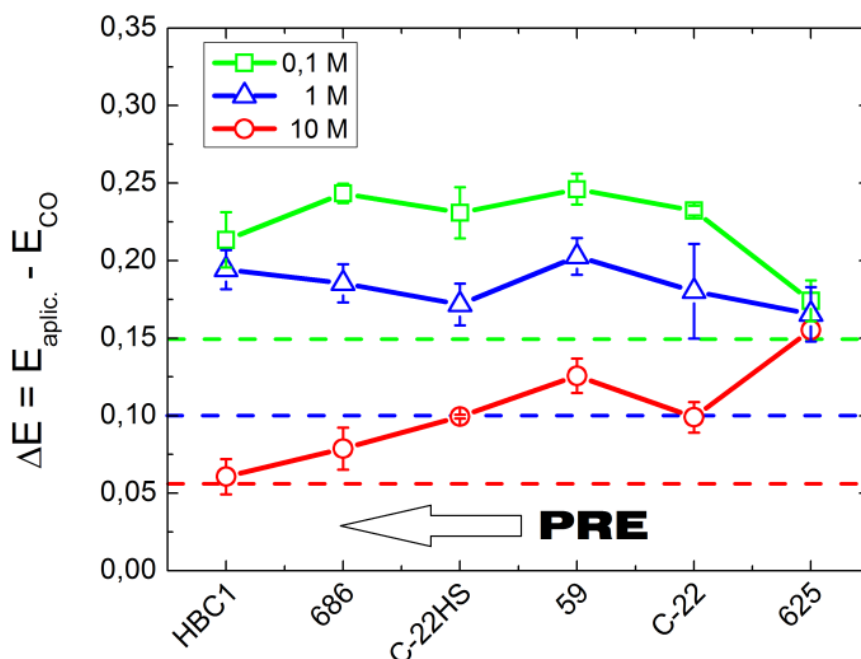


Figura 136: Valores medios y desvío estandar de ΔE aplicado en el Método PD-GS-PD-PS para todas las aleaciones a diferentes concentraciones de cloruro (línea sólida) y ΔE aplicado en el Método Potenciostático según la Tabla 17 (en rayas).

Como conclusiones para ésta sección del trabajo, se logró desarrollar un método que permite solventar las deficiencias observadas en el Método Potenciostático. Con este método se obtiene un ataque por corrosión en rendijas tal que, al verificar la estabilidad de la densidad de corriente de la rendija activa, permite evaluar el efecto de la temperatura como único factor responsable de la repasivación.

4.2.2.3. REPASIVACIÓN POR EL MÉTODO PD-GS-PD-PS

Se trabajó con las aleaciones 625, C-22, 5923-HMO, C-22HS, 686 y HYBRID-BC1. Los ensayos para evaluar la cinética de repasivación por enfriamiento consistieron en cinco etapas. Las Etapas 1-4 corresponden a la nucleación y el crecimiento de la corrosión en rendijas y la Etapa 5 a la repasivación de la misma.

En la Figura 137a se observan las Etapas 1-3 del Método PD-GS-PD-PS en la aleación HYBRID-BC1 en concentraciones de cloruro 0,1-10 M. La temperatura T_1 fue de 90 °C en todos los ensayos del método. Todos los ensayos del método se realizaron por duplicado y en algunos casos triplicado y cuádruplicado, pero en la Figura 137a que corresponde a los Etapas 1-3 se representó un solo ensayo representativo para concentración de cloruro. Se observó una disminución del potencial de ruptura de la pasividad con el aumento de la concentración de cloruro. La densidad de corriente de la zona pasiva correspondiente a la Etapa 1 fue mayor para concentración de cloruro 10 M. La caída de potencial en la Etapa 2 fue similar para todas las concentraciones de cloruro. En el principio de la Etapa 3 se observó una abrupta disminución de la densidad de corriente, que fue mayor con el aumento de la concentración de cloruro. El potencial (E aplicado en las Etapas 4-5) al finalizar la Etapa 3 disminuyó también con la concentración de cloruro. En la Figura 137b-c también se observa la Etapa 5 del método para las velocidades de enfriamiento rápido (-33,3 °C/h, Figura 137b) y medio (-3,33 °C/h, Figura 137c). En esta etapa la densidad de corriente presentó una disminución constante con la disminución de la temperatura. Las densidades de corriente al comienzo de la Etapa 5 fueron similares e iguales a 20 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ en todos los casos a excepción de la concentración de cloruro 10 M en el que fueron levemente superiores, alcanzando 30-40 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ en algunos casos. En esta etapa la densidad de corriente presentó una disminución constante con la disminución de la temperatura. No se observó una tendencia ni una diferencia sustancial de la densidad de corriente registrada en función de la concentración de cloruro en la Etapa 5. Las densidades de corriente presentaron mayor ruido y una menor dispersión en los valores de T_{R1} con la disminución de la velocidad de enfriamiento.

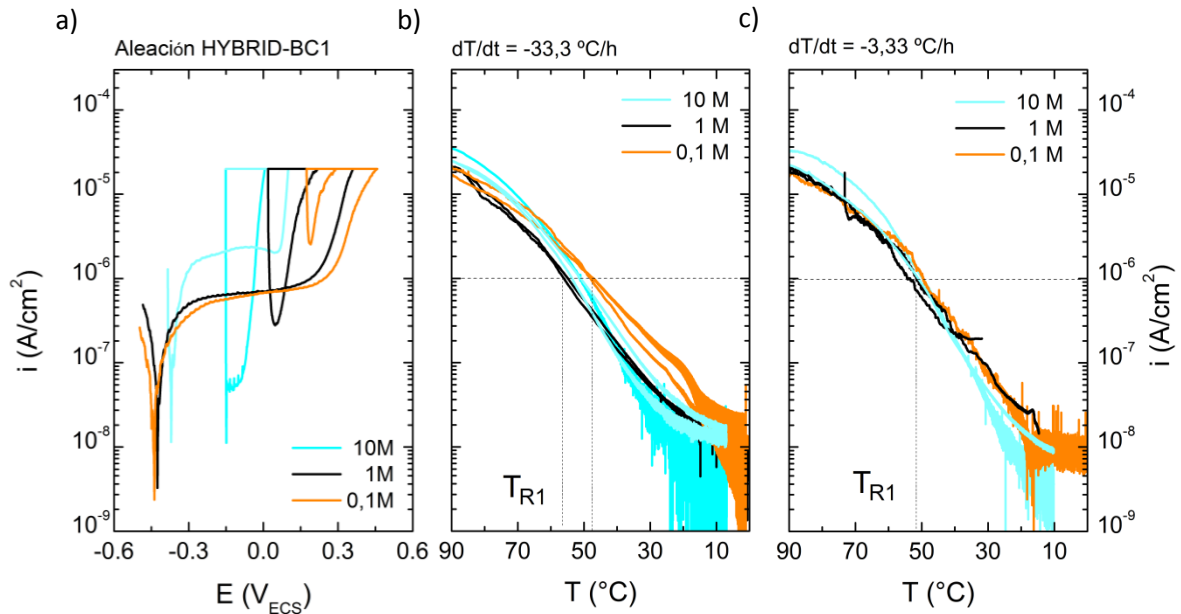


Figura 137: Etapas 1-3 del Método PD-GS-PD-PS en la aleación HYBRID-BC1 (a), Etapa 5 con $-dT/dt = 33,3\text{ }^{\circ}\text{C/h}$ (b) y Etapa 5 con $-dT/dt = 3,33\text{ }^{\circ}\text{C/h}$ (c) para diferentes $[\text{Cl}^-]$.

En la Figura 138a se observan las Etapas 1-3 del Método PD-GS-PD-PS en la aleación 686 en concentraciones de cloruro 0,1-10 M. Se observó una disminución del potencial de ruptura de la pasividad con el aumento de la concentración de cloruro, como en la aleación HYBRID-BC1. La densidad de corriente de la zona pasiva correspondiente a la Etapa 1 fue similar para todas las concentraciones de cloruro, al igual que la caída de potencial en la Etapa 2. En el principio de la Etapa 3 se observó una abrupta disminución de la densidad de corriente, que fue mayor con el aumento de la concentración de cloruro. El potencial (E aplicado en las Etapas 4-5) al finalizar la Etapa 3 disminuyó también con la concentración de cloruro. En la Figura 138b-c también se observa la Etapa 5 del método para las velocidades de enfriamiento rápido ($-33,3\text{ }^{\circ}\text{C/h}$, Figura 138b) y medio ($-3,33\text{ }^{\circ}\text{C/h}$, Figura 138c). En esta etapa la densidad de corriente presentó una disminución constante con la disminución de la temperatura. Las densidades de corriente al comienzo de la Etapa 5 fueron similares e iguales a $20\text{ }\mu\text{A/cm}^2$ en todos los casos a excepción de la concentración de cloruro 10 M para la velocidad de enfriamiento de $-3,33\text{ }^{\circ}\text{C/h}$ en el que fueron superiores, alcanzando $60\text{--}70\text{ }\mu\text{A/cm}^2$. En esta etapa la densidad de corriente presentó una disminución constante con la disminución de la temperatura. En la Etapa 5 no se observó tendencia de la densidad de corriente registrada en función de la concentración de cloruro. Los valores de T_{R1} para la velocidad de enfriamiento $-3,33\text{ }^{\circ}\text{C/h}$ en concentración de cloruro 10 M fueron menores a los observados a menor concentración de cloruro, esta diferencia fue de aproximadamente $10\text{ }^{\circ}\text{C}$.

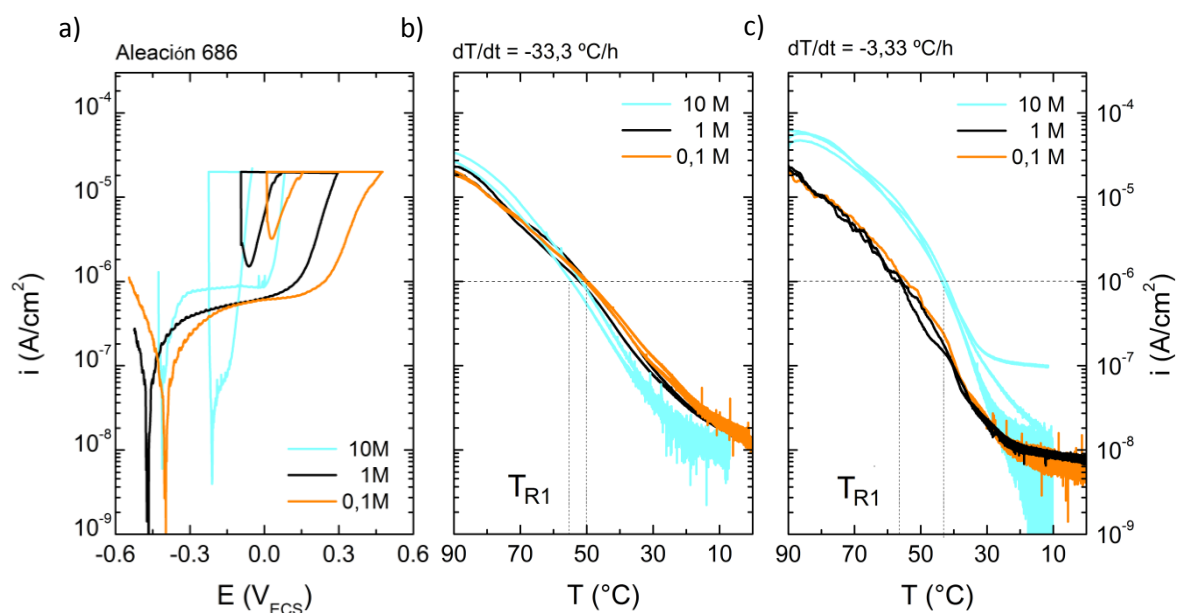


Figura 138: Etapas 1-3 del Método PD-GS-PD-PS en la aleación 686 (a), Etapa 5 con $-dT/dt = 33,3\text{ }^{\circ}\text{C/h}$ (b) y Etapa 5 con $-dT/dt = 3,33\text{ }^{\circ}\text{C/h}$ (c) para diferentes $[\text{Cl}^-]$.

En la Figura 139a se observan las Etapas 1-3 del Método PD-GS-PD-PS en la aleación C-22HS en concentraciones de cloruro 0,1-10 M. Se observó también una disminución del potencial de ruptura de la pasividad con el aumento de la concentración de cloruro, como en las aleaciones anteriores. La densidad de corriente de la zona pasiva correspondiente a la Etapa 1 fue similar para todas las concentraciones de cloruro, al igual que la caída de potencial en la Etapa 2. En el principio de la Etapa 3 se observó una abrupta disminución de la densidad de corriente, sobre todo para concentración de cloruro 10 M en que la densidad de corriente registrada fue menor a la corriente de pasividad en el barrido potenciodinámico de la Etapa 1 por aproximadamente 0,2 V. El potencial (E aplicado en las Etapas 4-5) al finalizar la Etapa 3 disminuyó también con la concentración de cloruro. En la Figura 139b-c también se observa la Etapa 5 del método para las velocidades de enfriamiento rápido ($-33,3\text{ }^{\circ}\text{C/h}$, Figura 139b) y medio ($-3,33\text{ }^{\circ}\text{C/h}$, Figura 139c). En esta etapa la densidad de corriente presentó una disminución constante con la disminución de la temperatura. Las densidades de corriente al comienzo de la Etapa 5 fueron similares e iguales a $20\text{ }\mu\text{A/cm}^2$ para las concentraciones de cloruro 0,1 y 1 M. Para la velocidad de enfriamiento de $-3,33\text{ }^{\circ}\text{C/h}$ en concentración de cloruro 10 M se observó densidades de corriente de hasta $90\text{ }\mu\text{A/cm}^2$. En la Etapa 5 no se observó tendencia de la densidad de corriente registrada en función de la concentración de cloruro. Los valores de T_{R1} para la velocidad de enfriamiento $-3,33\text{ }^{\circ}\text{C/h}$ en concentración de cloruro 0,1 y 1 M presentaron menor dispersión que para la velocidad de enfriamiento de $-33,3\text{ }^{\circ}\text{C/h}$.

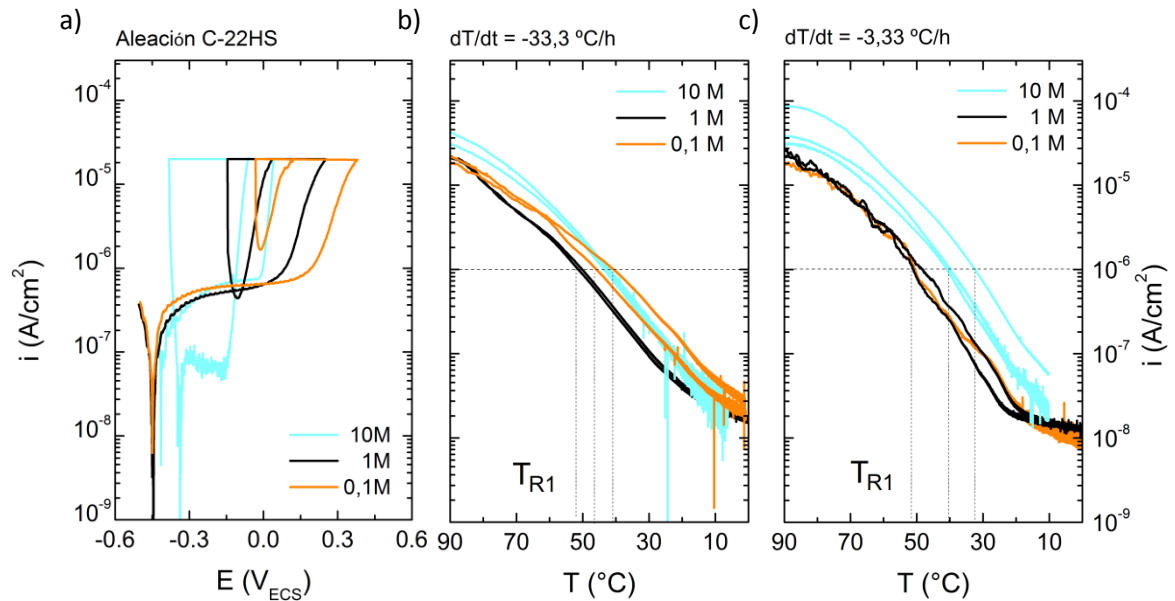


Figura 139: Etapas 1-3 del Método PD-GS-PD-PS en la aleación C-22HS (a), Etapa 5 con $-dT/dt = 33,3\text{ }^{\circ}\text{C/h}$ (b) y Etapa 5 con $-dT/dt = 3,33\text{ }^{\circ}\text{C/h}$ (c) para diferentes $[\text{Cl}^-]$.

En la Figura 140a se observan las Etapas 1-3 del Método PD-GS-PD-PS en la aleación 5923-HMO en concentraciones de cloruro 0,1-10 M. Se observó también una disminución del potencial de ruptura de la pasividad con el aumento de la concentración de cloruro, como en las aleaciones anteriores. La densidad de corriente de la zona pasiva correspondiente a la Etapa 1 fue similar para todas las concentraciones de cloruro, al igual que la caída de potencial en la Etapa 2. En el principio de la Etapa 3 se observó una disminución de la densidad de corriente para concentraciones de cloruro 1-10 M en que la densidad de corriente registrada fue menor a la corriente de pasividad en el barrido potenciodinámico de la Etapa 1. El potencial (E aplicado en las Etapas 4-5) al finalizar la Etapa 3 disminuyó también con la concentración de cloruro. En la Figura 140b-c también se observa la Etapa 5 del método para las velocidades de enfriamiento rápido ($-33,3\text{ }^{\circ}\text{C/h}$, Figura 140b) y medio ($-3,33\text{ }^{\circ}\text{C/h}$, Figura 140c). En esta etapa la densidad de corriente presentó una disminución constante con la disminución de la temperatura. Las densidades de corriente al comienzo de la Etapa 5 fueron similares e iguales a $20\text{ }\mu\text{A/cm}^2$ para las concentraciones de cloruro 0,1 y 1 M. Para ambas velocidades de enfriamiento en concentración de cloruro 10 M se observó densidades de corriente de $30\text{-}90\text{ }\mu\text{A/cm}^2$. En la Etapa 5 no se observó tendencia de la densidad de corriente registrada en función de la concentración de cloruro. Los valores de T_{R1} para ambas velocidades de enfriamiento en concentración de cloruro 0,1 y 1 M presentaron una baja dispersión.

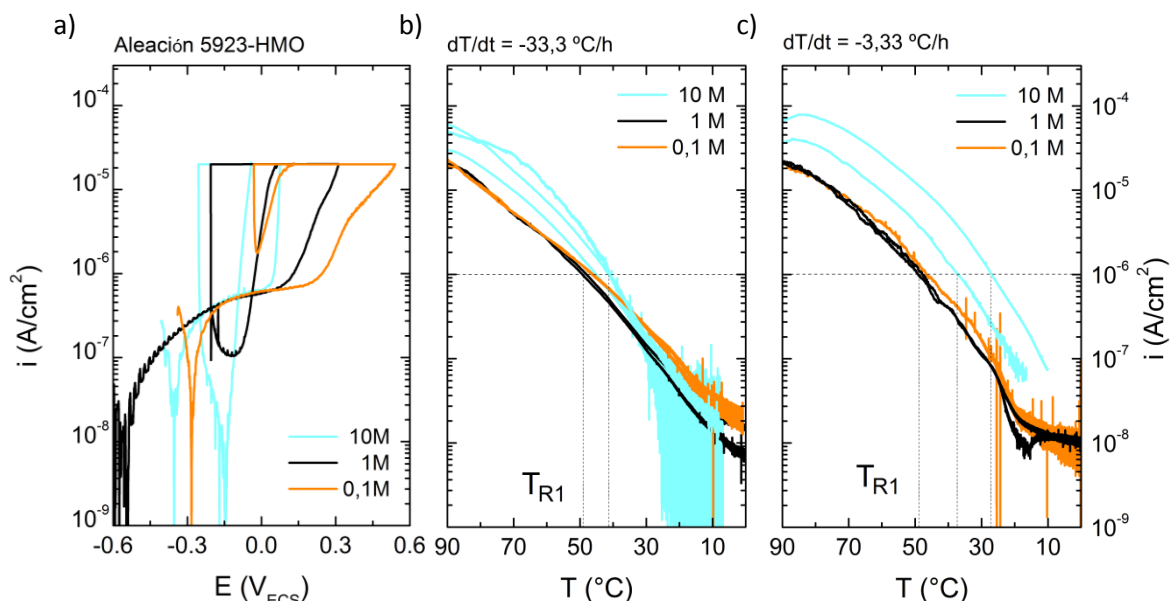


Figura 140: Etapas 1-3 del Método PD-GS-PD-PS en la aleación 5923-HMO (a), Etapa 5 con $-dT/dt = 33,3$ °C/h (b) y Etapa 5 con $-dT/dt = 3,33$ °C/h (c) para diferentes [Cl⁻].

En la Figura 141a se observan las Etapas 1-3 del Método PD-GS-PD-PS en la aleación C-22 en concentraciones de cloruro 0,1-10 M. Se observó también una disminución del potencial de ruptura de la pasividad con el aumento de la concentración de cloruro, como en las aleaciones anteriores. La densidad de corriente de la zona pasiva correspondiente a la Etapa 1 fue similar para todas las concentraciones de cloruro, al igual que la caída de potencial en la Etapa 2. En el principio de la Etapa 3 se observó una disminución de la densidad de corriente para la concentración de cloruro 10 M en que la densidad de corriente registrada fue menor a la corriente de pasividad en el barrido potenciodinámico de la Etapa 1. El potencial (E aplicado en las Etapas 4-5) al finalizar la Etapa 3 disminuyó también con la concentración de cloruro. En la Figura 141b-c también se observa la Etapa 5 del método para las velocidades de enfriamiento rápido ($-33,3$ °C/h, Figura 141b) y medio ($-3,33$ °C/h, Figura 141c). En esta etapa la densidad de corriente presentó una disminución constante con la disminución de la temperatura. Las densidades de corriente al comienzo de la Etapa 5 fueron similares y oscilaron entre 20-30 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ para las concentraciones de cloruro 0,1 y 1 M. Para ambas velocidades de enfriamiento en concentración de cloruro 10 M se observó densidades de corriente de 50-120 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$. En la Etapa 5 no se observó tendencia de la densidad de corriente registrada en función de la concentración de cloruro. Los valores de T_{R1} para ambas velocidades de enfriamiento y las tres concentraciones de cloruro presentaron una elevada dispersión.

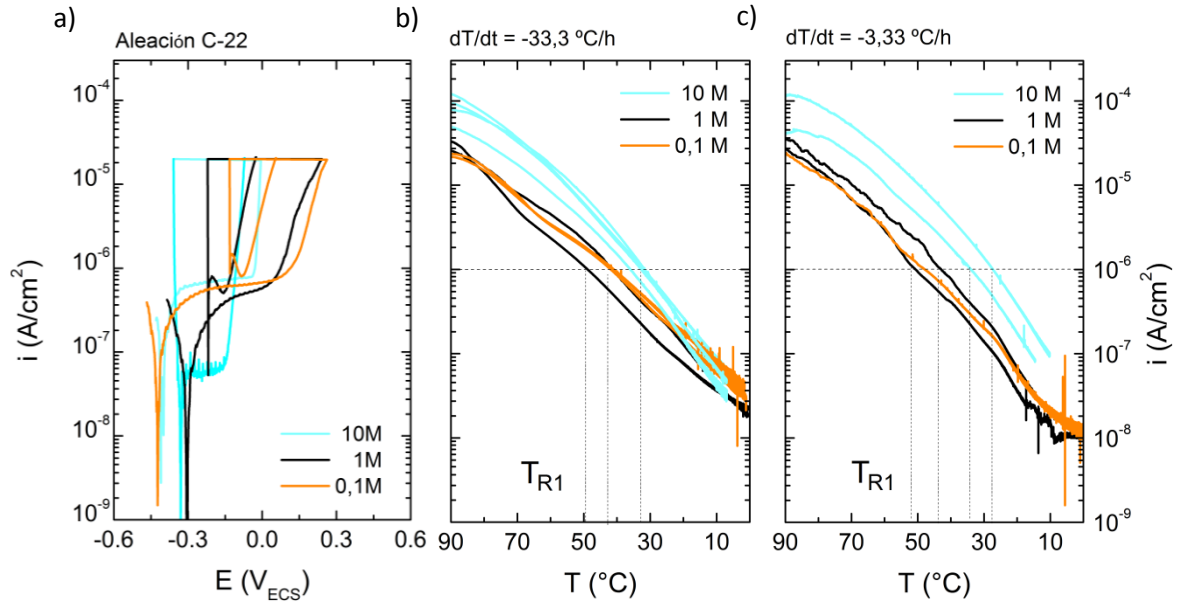


Figura 141: Etapas 1-3 del Método PD-GS-PD-PS en la aleación C-22 (a), Etapa 5 con $-dT/dt = 33,3\text{ }^{\circ}\text{C/h}$ (b) y Etapa 5 con $-dT/dt = 3,33\text{ }^{\circ}\text{C/h}$ (c) para diferentes $[\text{Cl}^-]$.

En la Figura 142a se observan las Etapas 1-3 del Método PD-GS-PD-PS en la aleación 625 en concentraciones de cloruro 0,1-10 M. Se observó también una disminución del potencial de ruptura de la pasividad con el aumento de la concentración de cloruro, como en las aleaciones anteriores. La densidad de corriente de la zona pasiva correspondiente a la Etapa 1 fue similar para todas las concentraciones de cloruro, al igual que la caída de potencial en la Etapa 2. En el principio de la Etapa 3 se observó una abrupta disminución de la densidad de corriente, sobre todo para concentración de cloruro 10 M en que la densidad de corriente registrada fue menor a la corriente de pasividad en el barrido potenciodinámico de la Etapa 1 por aproximadamente 0,3 V. El potencial (E aplicado en las Etapas 4-5) al finalizar la Etapa 3 disminuyó también con la concentración de cloruro. En la Figura 142b-c también se observa la Etapa 5 del método para las velocidades de enfriamiento rápido ($-33,3\text{ }^{\circ}\text{C/h}$, Figura 142b) y medio ($-3,33\text{ }^{\circ}\text{C/h}$, Figura 142c). En esta etapa la densidad de corriente presentó una disminución constante con la disminución de la temperatura. Las densidades de corriente al comienzo de la Etapa 5 oscilaron entre $20\text{--}90\text{ }\mu\text{A/cm}^2$ para las concentraciones de cloruro 0,1 y 1 M. Para ambas velocidades de enfriamiento en concentración de cloruro 10 M se observó densidades de corriente de entre $0,1\text{--}2\text{ mA/cm}^2$. En la Etapa 5 no se observó tendencia de la densidad de corriente registrada en función de la concentración de cloruro. Los valores de T_{R1} para ambas velocidades de enfriamiento y las tres concentraciones de cloruro presentaron una elevada dispersión. No se observó una temperatura en la que la aleación alcance la pasividad para la concentración de cloruro 10 M y la velocidad de enfriamiento de $-3,33\text{ }^{\circ}\text{C/h}$.

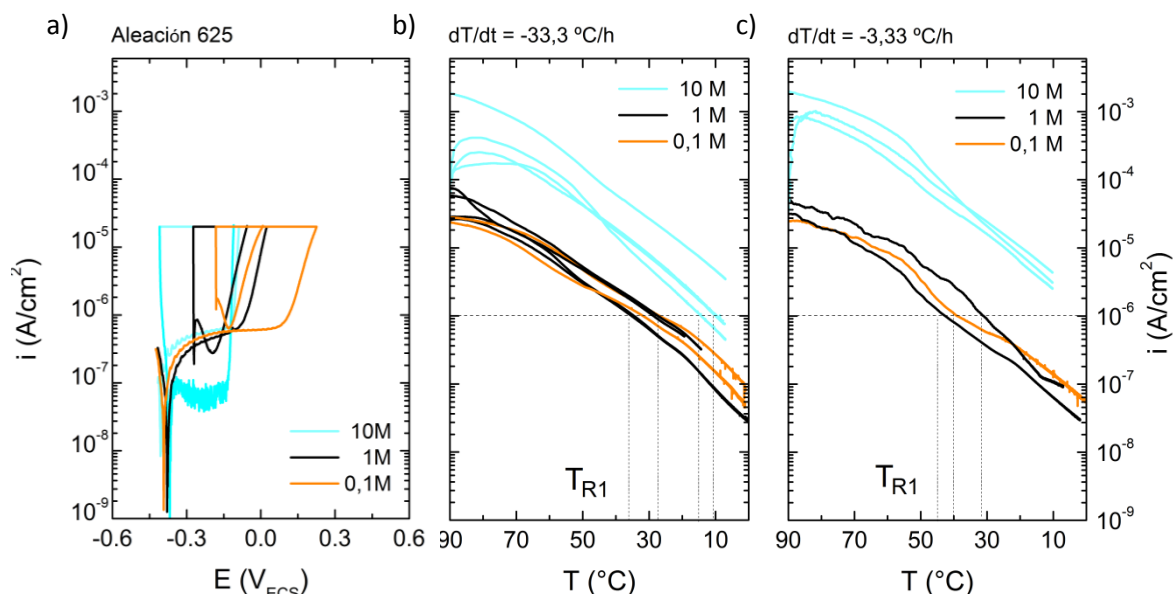


Figura 142: Etapas 1-3 del Método PD-GS-PD-PS en la aleación 625 (a), Etapa 5 con $-dT/dt = 33,3$ °C/h (b) y Etapa 5 con $-dT/dt = 3,33$ °C/h (c) para diferentes $[Cl^-]$.

En la Figura 143a se observan de forma comparativa las Etapas 1-3 del Método PD-GS-PD-PS de las aleaciones 625, C-22HS y HYBRID-BC1 en concentración de cloruro 1 M. Se observó también una disminución del potencial de ruptura de la pasividad con el aumento de la concentración de cloruro, similar al efecto de la concentración de cloruro. La densidad de corriente de la zona pasiva correspondiente a la Etapa 1 fue similar para las tres aleaciones, al igual que la caída de potencial en la Etapa 2. En el principio de la Etapa 3 se observó una disminución de la densidad de corriente, y fue similar para todas las aleaciones a la misma concentración de cloruro. El potencial (E aplicado en las Etapas 4-5) al finalizar la Etapa 3 disminuyó también con la concentración de cloruro. En la Figura 143b también se observa la Etapa 5 del método para la velocidad de enfriamiento más baja ($-0,33$ °C/h). En esta etapa la densidad de corriente presentó una disminución constante con la disminución de la temperatura. Las densidades de corriente al comienzo de la Etapa 5 fueron similares para todas las aleaciones e iguales a $20 \mu\text{A}/\text{cm}^2$, a excepción de la aleación 625 para la cual se observó una densidad de corriente de $60 \mu\text{A}/\text{cm}^2$. El comportamiento de las densidades de corriente fue muy similar para todas las aleaciones excepto para la aleación 625 que presentó densidades de corriente mayores con la disminución de la temperatura. El valor de T_{R1} fue 64 ± 2 °C para todas las aleaciones, a excepción de la aleación 625, para la cual fue de aproximadamente 45 °C.

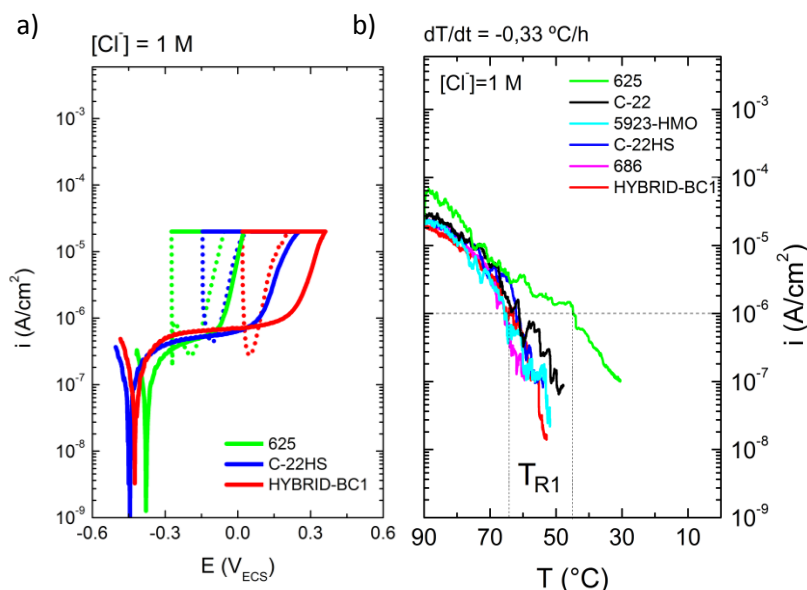


Figura 143: Etapas 1-3 del Método PD-GS-PD-PS (a) y Etapa 5 con $-dT/dt = 0,33\text{ }^{\circ}\text{C/h}$ (b) en NaCl 1 M para todas las aleaciones.

En la Figura 144 se observan de forma comparativa la Etapa 5 del Método PD-GS-PD-PS para todas las aleaciones y concentraciones de cloruro a $-3,33\text{ }^{\circ}\text{C/h}$. Se observó un comportamiento muy similar para concentraciones de cloruro 0,1 y 1 M. Para concentración de cloruro 10 M se observa un menor ruido electroquímico en la densidad de corriente y densidades de corriente más altas que a menor concentración de cloruro. La aleación 625 presentó densidades de corriente, al menos, un orden de magnitud mayores que las demás aleaciones. En todos los casos se observó una correlación con el PRE de las aleaciones. Conforme disminuye el PRE de las aleaciones se observó una mayor densidad de corriente durante la etapa de enfriamiento. Esta correlación se hizo menos evidente con la disminución de la concentración de cloruro.

En la Figuras 145 y 146 se observan macrografías y micrografías de microscopio óptico en la zona atacada de la aleación 686 luego del Método PD-GS-PD-PS a diferentes de concentración de cloruro y velocidad de enfriamiento de $-33,3\text{ }^{\circ}\text{C/h}$. En la Figuras 145 se observó una gran cantidad de productos de corrosión debajo de los formadores artificiales de rendijas para concentraciones de cloruro de 0,1-1 M. El ataque se localizó debajo de los formadores de rendijas. Para todas las velocidades de enfriamiento, se observaron una gran cantidad de productos de corrosión en soluciones de cloruro 0,1-1 M, en tanto que en concentración de cloruro 10 M no se observaron productos de corrosión. En las micrografías se observó un ataque muy irregular para bajas concentraciones de cloruro y un ataque sin productos de corrosión y profundo a altas concentraciones de cloruro en el que se revelaron los granos del material. El ataque localizado fue de tipo cristalino. [67] Jakupi *et al.* [94]

identificaron molibdatos poliméricos en la aleación C-22, en donde estos autores pudieron visualizar un ataque muy similar. En la Figura 146 se observan macrografías y micrografías de microscopio óptico en la zona atacada de la misma aleación con el Método PD-GS-PD-PS a diferentes velocidades de enfriamiento en NaCl 1 M. En todos los casos se observó productos de corrosión en la periferia de los formadores artificiales de rendijas, y el ataque se hizo extensivo al interior del formador con la disminución de la velocidad de enfriamiento. En las micrografías se observa la gran cantidad de productos de corrosión y ataque intergranular con la disminución de la velocidad de enfriamiento. Para las aleaciones HYBRID-BC1, C-22HS, 5923-HMO y C-22 se observó un ataque similar al observado en la aleación 686.

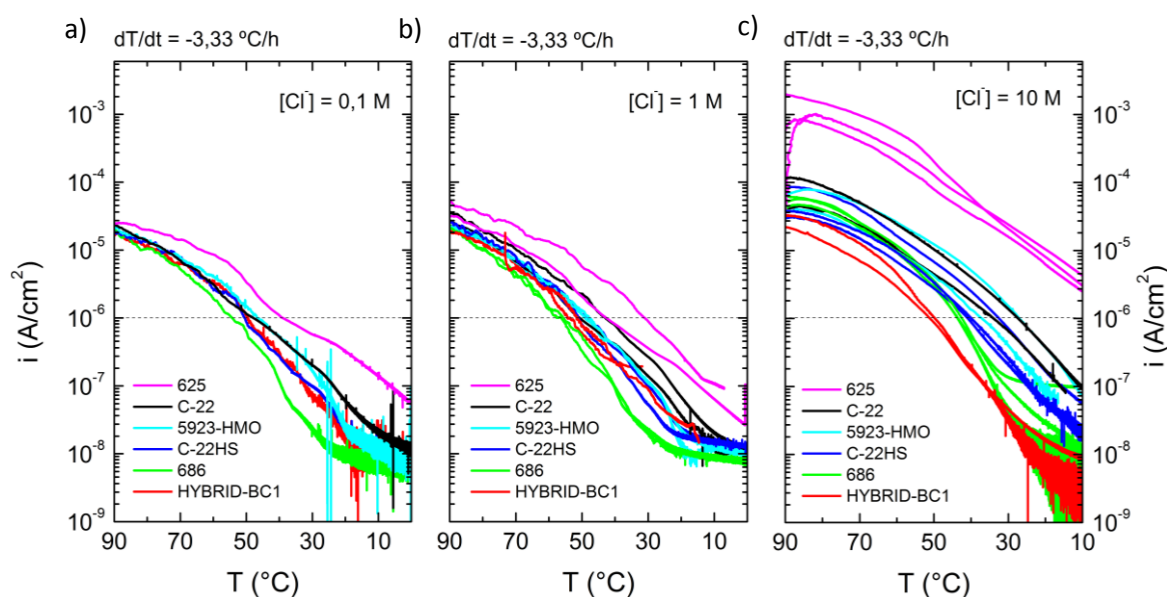


Figura 144: Etapa 5 del Método PD-GS-PD-PS para todas las aleaciones a $-dT/dt = 3,33\text{ }^{\circ}\text{C/h}$ en soluciones de cloruro 0,1 M (a) 1 M (b) y 10 M (c).

En la Figura 147 se observan macrografías y micrografías de microscopio óptico en la zona atacada de la aleación 625 luego del Método PD-GS-PD-PS a diferentes de concentración de cloruro y velocidad de enfriamiento de $-33,3\text{ }^{\circ}\text{C/h}$. El aspecto de la zona atacada por corrosión en rendijas en la aleación 625 fue diferente al de las otras cinco aleaciones. Se observó una gruesa y abundante capa de productos de corrosión de color negro debajo de los formadores artificiales de rendijas para todas las concentraciones de cloruro. El ataque se localizó debajo de los formadores de rendijas en concentración 0,1-1 M de cloruro. Para concentraciones de cloruro 10 M el ataque se extendió muy por afuera de la zona cubierta por el formador artificial de rendijas, extendiéndose incluso a las caras adyacentes de la probeta. El ataque observado debajo de la capa de productos de corrosión fue generalizado y diferente al de las otras aleaciones. En la Figura 148 se observan macrografías y micrografías de

microscopio óptico en la zona atacada de la aleación 625 luego del Método PD-GS-PD-PS a diferentes velocidades de enfriamiento en NaCl 1 M. En todos los casos se observó productos de corrosión en la periferia de los formadores artificiales de rendijas, y el ataque se hizo extensivo al interior del formador de rendijas, con la disminución de la velocidad de enfriamiento.

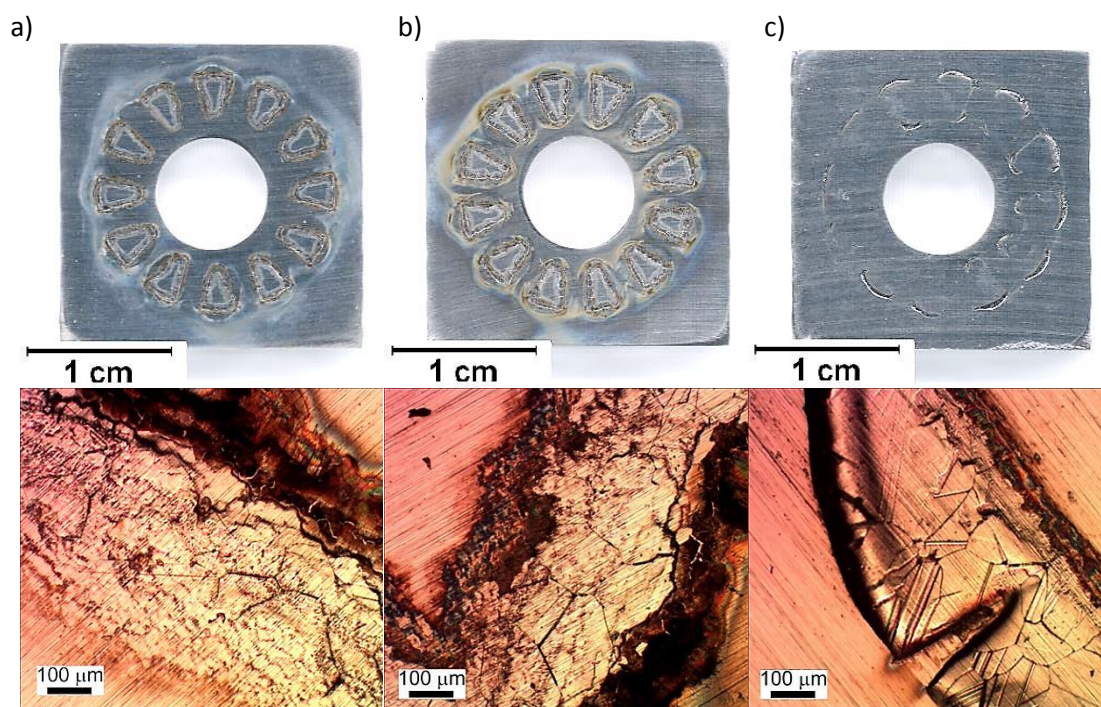


Figura 145: Imágenes macroscópicas (arriba) e imágenes de MO (abajo) de la aleación 686 luego del ensayo PD-GS-PD-PS en $[Cl^-]$ 0,1 M (a) 1 M (b) y 10 M (c) con $-dT/dt = 33,3$ °C/hora.

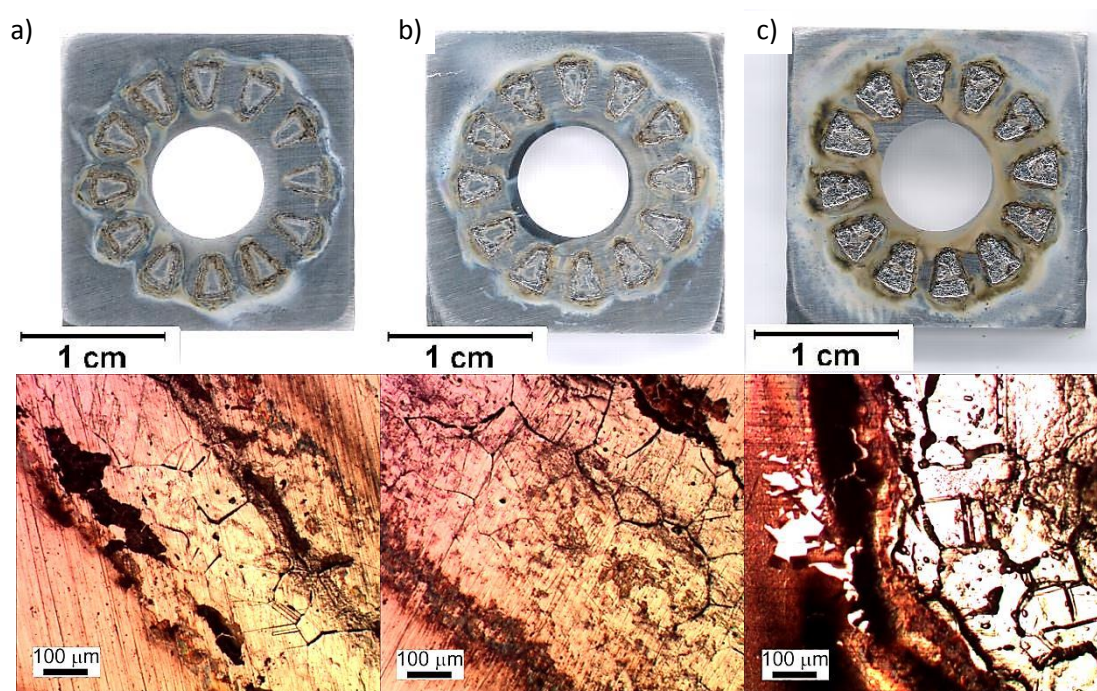


Figura 146: Imágenes macroscópicas (arriba) e imágenes de MO (abajo) de la aleación 686 luego del ensayo PD-GS-PD-PS a $-dT/dt = 33,3$ (a) 3,33 (b) y 0,33 °C/hora (c) con $[Cl^-]$ 1 M.

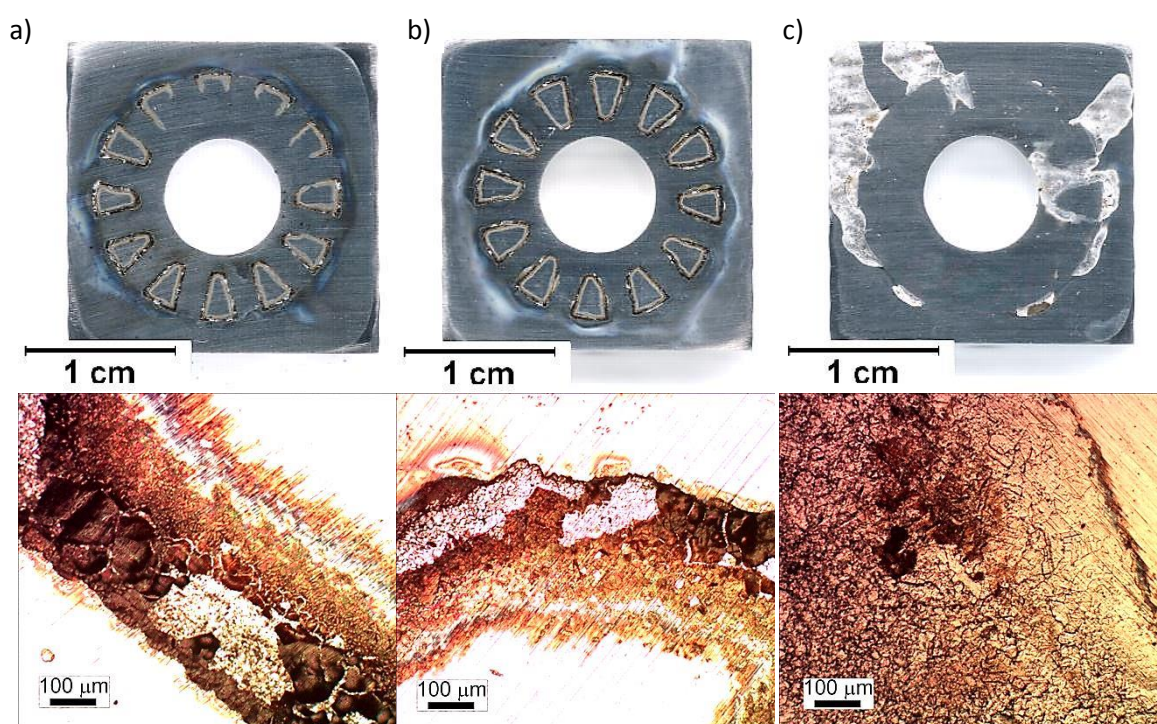


Figura 147: Imágenes macroscópicas (arriba) e imágenes de MO (abajo) de la aleación 625 luego del ensayo PD-GS-PD-PS en $[Cl^-]$ 0,1 M (a) 1 M (b) y 10 M (c) con $-dT/dt = 33,3$ °C/hora.

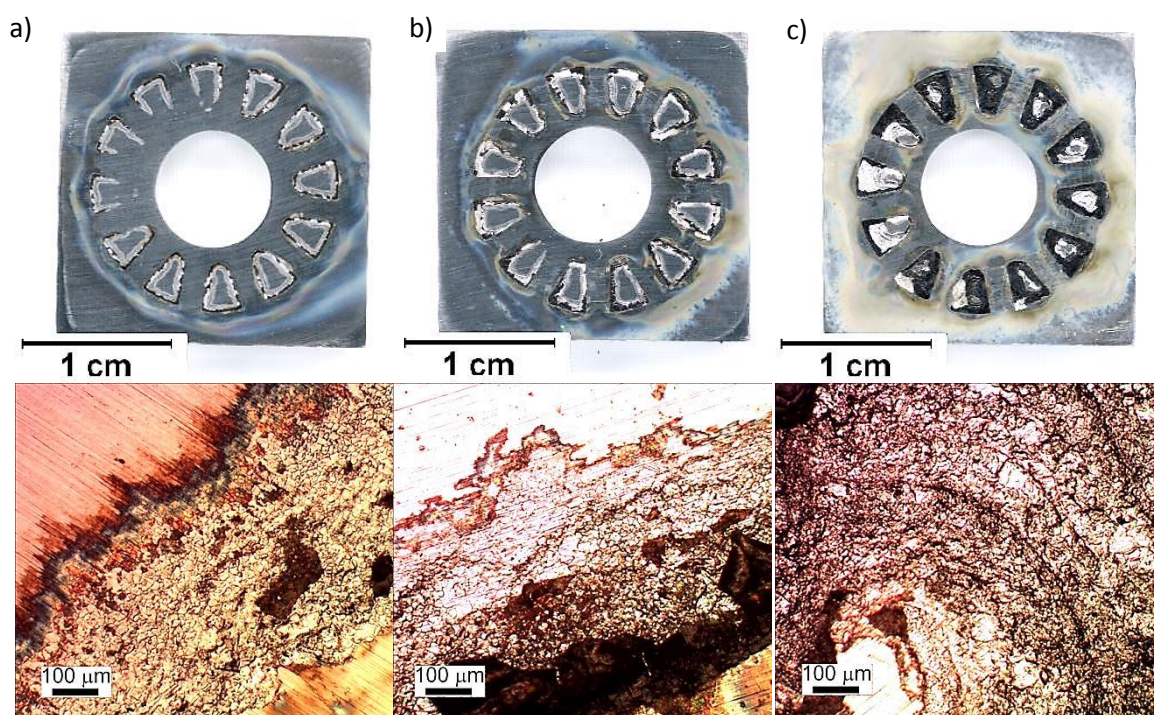


Figura 148: Imágenes macroscópicas (arriba) e imágenes de MO (abajo) de la aleación 625 luego del ensayo PD-GS-PD-PS a $-dT/dt = 33,3$ (a) 3,33 (b) y 0,33 °C/hora (c) con $[Cl^-]$ 1 M.

Se realizó un análisis similar que para el Método Potenciostático (Figura 129) y se procedió a obtener los valores de ΔT_R por medio de la Ecuación 31. En la Figura 149 se observa el valor medio de ΔT_R obtenido con el Método PD-GS-PD-PS y el desvío estándar en función de la velocidad de enfriamiento, para las tres concentraciones de cloruro estudiadas. Los valores de ΔT_R se graficaron de forma levemente desplazada de la velocidad de enfriamiento real por una cuestión de claridad y para evitar la superposición de datos en la figura. De forma general, ΔT_R presentó valores similares que para el Método Potenciostático. Sin embargo, se observa diferencia en los valores de ΔT_R para la concentración de cloruro 1 M y la velocidad más baja de enfriamiento, en la aleación C-22, y para la velocidad media de enfriamiento en la aleación HYBRID-BC1. Para estas dos aleaciones, se registraron menores valores de ΔT_R con el nuevo método que con el Método Potenciostático. En términos generales se observa también una menor dispersión en los valores obtenidos con el nuevo método para todas las condiciones estudiadas, a excepción de la aleación HYBRID-BC1 y 625 en concentración de cloruro 10 M a velocidad de enfriamiento rápida. Se observó un leve aumento de ΔT_R con la disminución de la velocidad de enfriamiento (de $-33,3\text{ }^{\circ}\text{C/h}$ a $-3,33\text{ }^{\circ}\text{C/h}$) para las aleaciones C-22, 5923-HMO y 686 en concentración de cloruro 10 M y la aleación HYBRID-BC1 en concentración de cloruro 0,1 M. No obstante para todas las aleaciones los valores de ΔT_R fueron negativos a la velocidad de enfriamiento más baja a excepción de la aleación 625. Con este método tampoco se observó una clara correlación entre los valores de ΔT_R y la concentración de cloruro. Sí se puede observar una leve correlación entre los valores de ΔT_R y el PRE de las aleaciones, en el que se observa una tendencia a mayores valores de ΔT_R con la disminución del PRE.

Como conclusiones para ésta sección del trabajo podemos remarcar que se estudió la repasivación por enfriamiento de las aleaciones HYBRID-BC1, 686, C-22HS, 59023-HMO, C-22 y 625 con el Método PD-GS-PD-PS, desarrollado *ad-hoc*. Con este método se obtuvieron resultados similares a los obtenidos con el Método Potenciostático (disminución de los valores de ΔT_R con la disminución de la velocidad de enfriamiento) y se pudo solventar las dificultades del Método Potenciostático (mayor control del ataque localizado, mayor estabilidad de la densidad de corriente antes de la etapa de enfriamiento, aplicación automática del potencial en la etapa de enfriamiento). Además, la aplicación de un método que ajusta el potencial aplicado de forma automática con la densidad de corriente requerida, permitió la identificación de ciertos comportamientos que no se habían identificado con el Método Potenciostático (tendencia al aumento de la densidad de corriente en el tiempo para soluciones de CaCl_2 5 M, la gran similitud de los potenciales aplicados para la aleación 625 para todas las concentraciones de cloruro, entre otras.)

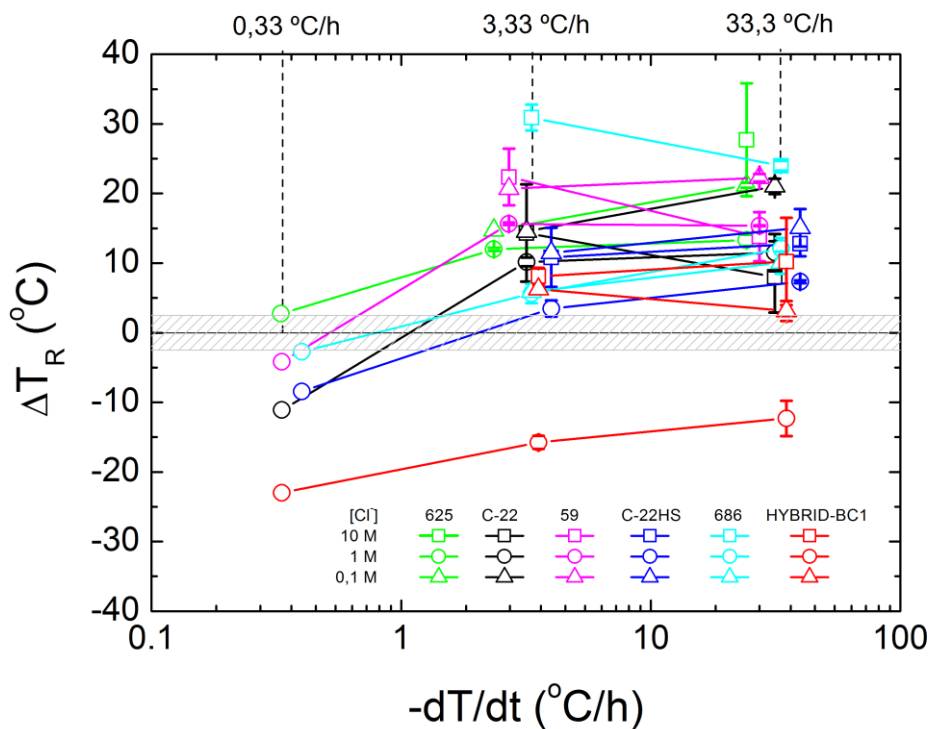


Figura 149: ΔT_R vs. Velocidad de enfriamiento para el Método PD-GS-PD-PS

4.2.3. REPASIVACIÓN POR EL MÉTODO GALVANOSTÁTICO

En la presente sección se procedió a realizar ensayos de repasivación por disminución de la temperatura durante la aplicación de una densidad de corriente anódica constante. En los métodos anteriores las condiciones de repasivación se basaron en la aplicación de un potencial constante en el tiempo y el registro de la densidad de corriente durante la etapa de enfriamiento. Cuando la densidad de corriente registrada alcanzó $1 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ se consideró que la aleación alcanzó la repasivación por enfriamiento. En esta serie de ensayos se obtuvo corrosión en rendijas por medio de la aplicación de una densidad de corriente determinada (de la misma forma que en los ensayos de los métodos PD-GS-PD y PD-GS-PD-PS) pero en lugar de aplicar un potencial constante durante la disminución de la temperatura, se mantuvo una densidad de corriente constante (etapa galvanostática) durante todo el tiempo y se registró el potencial con la disminución de la temperatura. El método utilizado se describió en la Sección 3.4.6.3. La mayor severidad de los ensayos galvanostáticos permitiría obtener temperaturas de repasivación mucho más conservadoras que en los otros métodos.

Se trabajó con las aleaciones 625, C-22, C-22HS y HYBRID-BC1 en soluciones de CaCl_2 5 M. Se utilizaron dos velocidades de enfriamiento que fueron $-33,3\text{ }^\circ\text{C/h}$ y $-3,33\text{ }^\circ\text{C/h}$ (velocidad rápida y media). En la Figura 150a se observa la Etapa 2 del Método Galvanostático. Se aplicó una densidad de corriente anódica de $20\text{ }\mu\text{A/cm}^2$ y se registró el potencial en función del tiempo por un periodo de tiempo de 4 h, para las cuatro aleaciones en solución de cloruro 10 M, a temperatura de $90\text{ }^\circ\text{C}$. Se observó una disminución del potencial en función del tiempo para las cuatro aleaciones. El potencial observado al final de la Etapa 2 disminuyó con la disminución del PRE de las aleaciones. Se observó cierta inestabilidad en forma de ruido de potencial (aleaciones HYBRID-BC1 y C-22HS) o sucesivos aumentos y disminuciones del potencial (aleación C-22).

En la Figura 150b se observa la etapa de enfriamiento del método (Etapa 3) para las cuatro aleaciones. La temperatura T_1 fue en todos los casos de $90\text{ }^\circ\text{C}$. Se observó un aumento constante del potencial con la disminución de la temperatura. Se observó además un comportamiento lineal del potencial en función de la temperatura. Los valores de potencial registrados para la velocidad de enfriamiento de $-33,3\text{ }^\circ\text{C/h}$ (rápido) fueron levemente mayores a los realizados a $-3,33\text{ }^\circ\text{C/h}$ (medio). En la aleación HYBRID-BC1 se observó un abrupto aumento del potencial a $14,3\text{ }^\circ\text{C}$ para enfriamiento rápido y $12,5\text{ }^\circ\text{C}$ para enfriamiento medio. Lo mismo se observó para la aleación C-22HS a $11,9\text{ }^\circ\text{C}$ para enfriamiento rápido. No se observó un aumento del potencial para la aleación C-22HS a enfriamiento medio. Los potenciales alcanzados por las aleaciones HYBRID-BC1 y C-22HS luego del salto de potencial correspondió a potenciales de transpasividad ($\sim 0,8\text{ V}_{\text{ECS}}$), por lo que se considera que estas aleaciones alcanzaron la repasivación por disminución de la temperatura. En los casos en que no se observó un aumento del potencial hasta potenciales de transpasividad se podría considerar que la temperatura de repasivación estaría por debajo de $10\text{ }^\circ\text{C}$. Las temperaturas de repasivación por enfriamiento en la etapa galvanostática fueron considerablemente menores que las que se obtuvieron con una etapa potencioestática durante la disminución de la temperatura (Métodos PD-GS-PD-PS y Potencioestático). Se observó que la temperatura de repasivación obtenida con etapas galvanostáticas se comportó de forma opuesta a la observada con etapas potencioestática, en función de la velocidad de enfriamiento. Esto es, la temperatura de repasivación galvanostática aumentó con la velocidad de enfriamiento. En la Tabla 18 se observan las pendientes del ajuste lineal realizado con el método de cuadrados mínimos. El ajuste se realizó entre 70 y $30\text{ }^\circ\text{C}$. En la tabla puede observarse que para enfriamiento rápido las pendientes oscilaron entre $2\text{--}3\text{ mV/}^\circ\text{C}$. Las pendientes no se vieron afectadas por el valor del PRE de las aleaciones. Para velocidad de enfriamiento medio, las pendientes fueron levemente menores en todos los casos.

En las Figuras 151 y 152 se observan macrografías de las aleaciones luego de los ensayos, para ambas velocidades de enfriamiento y micrografías de MO de la zona atacada para enfriamiento rápido. Se observa un ataque muy intenso en todos los casos. El ataque se hizo más severo con la disminución de la velocidad de enfriamiento, debido a que la probeta estuvo más tiempo polarizada. En la aleación HYBRID-BC1 puede verse en la micrografía productos de corrosión de coloración azul en la zona atacada. El ataque en las aleaciones C-22HS y C-22 fue similar al observado en los ensayos de repasivación por enfriamiento de los métodos PD-GS-PD-PS y Potenciostático. Se observase corrosión en el borde de grano de gran profundidad, y maclas de recocido. En la aleación 625 el ataque se extendió muy por fuera del formador artificial de rendijas, llegando a las aristas de la probeta. La micrografía revela una superficie con ataque generalizado, similar al observado con los otros dos métodos para la misma aleación.

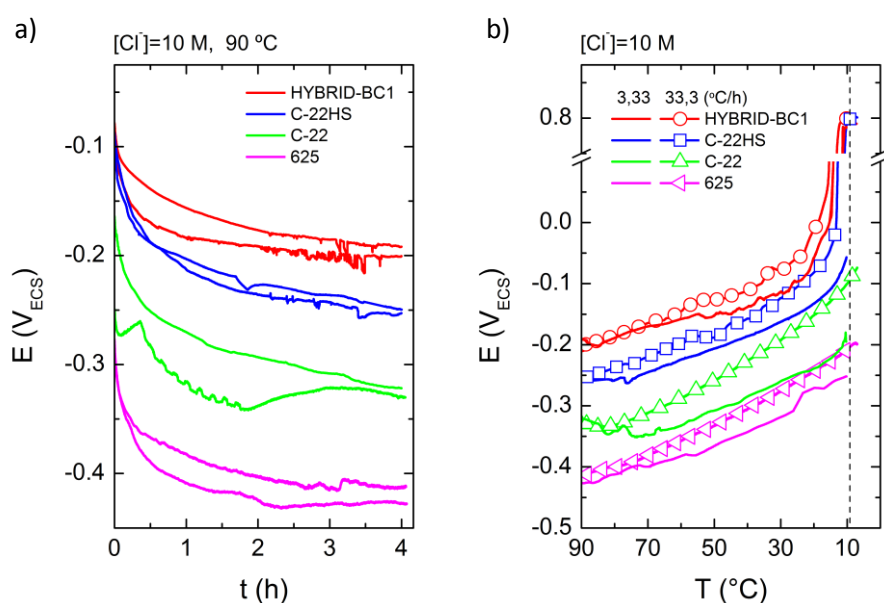


Figura 150: Etapa 2 (a) y Etapa 3 (b) del Método Galvanostático con $-dT/dt = 33,3$ y $3,33$ °C/h en CaCl_2 5 M para diferentes aleaciones.

$E = A_K \cdot T + B_K$	$A_K \text{ (mV/°K)}$ $a -33,3 \text{ °C/h}$	$A_K \text{ (mV/°K)}$ $a -3,33 \text{ °C/h}$
Aleación HYBRID-BC1	-2,1 (0,982)	-1,5 (0,948)
Aleación C-22HS	-2,2 (0,942)	-2,0 (0,998)
Aleación C-22	-3,0 (0,997)	-2,2 (0,985)
Aleación 625	-2,6 (0,999)	-2,0 (0,983)

Tabla 18: Pendientes obtenidas del ajuste lineal para los ensayos de disminución de temperatura durante la etapa galvanostática y entre paréntesis el valor R^2 .

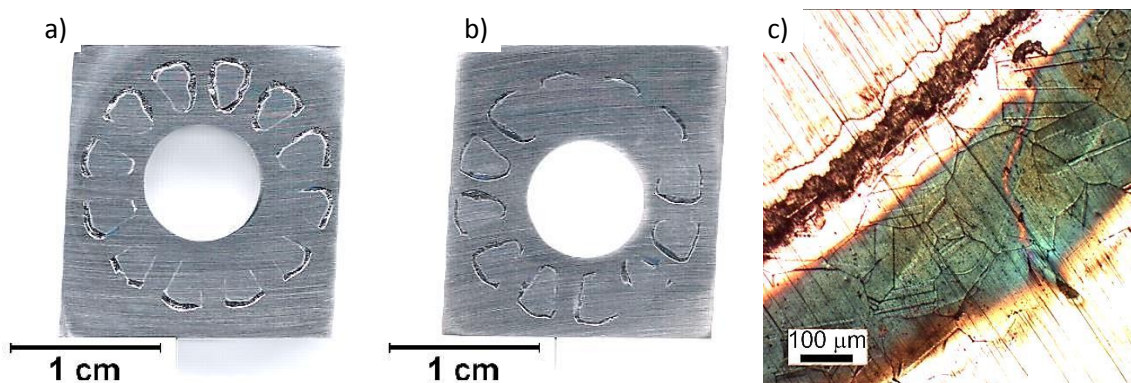


Figura 151: Imágen de la probeta luego del ensayo galvanostático para enfriamiento a $-dT/dt = 3,33$ °C/hora (a) e imagen de la probeta y de MO para enfriamiento a $-dT/dt = 33,3$ °C/hora (b y c) de la aleación HYBRID-BC1 en $[Cl^-]$ 10 M.

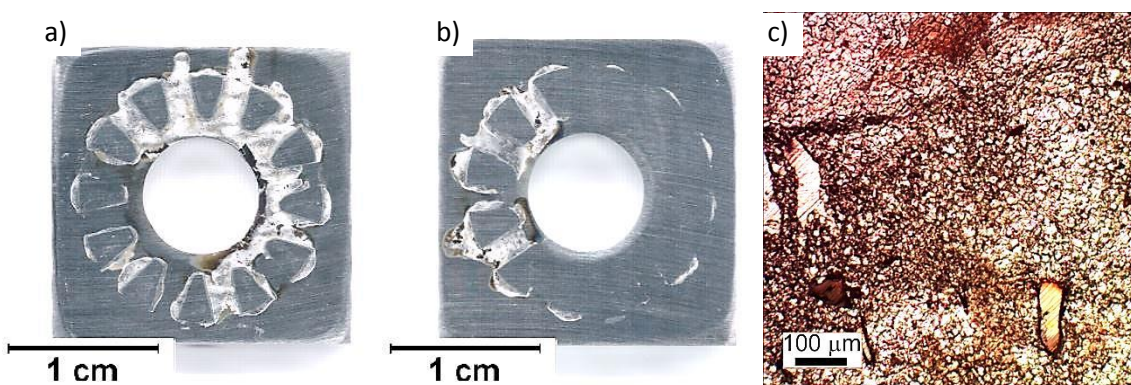


Figura 152: Imágen de la probeta luego del ensayo galvanostático para enfriamiento a $-dT/dt = 3,33$ °C/hora (a) e imagen de la probeta y de MO para enfriamiento a $-dT/dt = 33,3$ °C/hora (b y c) de la aleación 625 en $[Cl^-]$ 10 M.

En ésta sección del trabajo, se obtuvo el comportamiento del potencial con la disminución de la temperatura para la repasivación por enfriamiento de ensayos galvanostáticos. Solo se observó la repasivación de las dos aleaciones con mayor PRE (en este caso, las aleaciones C-22HS y HYBRID-BC1). Sería necesario extender la aplicación del método para menores concentraciones de cloruro, mayor variedad en la composición de las aleaciones y un mayor número de velocidades de enfriamiento.

Por otro lado, es interesante la diferencia que se ha observado entre la repasivación por enfriamiento de los ensayos galvanostáticos y potencioestáticos con la velocidad de enfriamiento. Para los ensayos potencioestáticos (Potencioestático y PD-GS-PD-PS) se ha observado que la disminución de la velocidad de enfriamiento favoreció la repasivación (aumenta T_{R1}) pero se observó el efecto contrario en los ensayos galvanostáticos (tendencia de las aleaciones a repasivar a mayores temperaturas con el aumento de la velocidad de enfriamiento). A pesar de esto, las temperaturas de repasivación observadas para los ensayos galvanostáticos han sido considerablemente menores que las

de los ensayos potencioestáticos, por lo que se podrían considerar muy conservativas.

4.2.4. ANALISIS DE LA ETAPA DE NUCLEACIÓN

En los métodos PD-GS-PD y PD-GS-PD-PS están identificadas de forma individual las etapas de nucleación, crecimiento y repasivación de la corrosión localizada. La etapa de crecimiento de la corrosión localizada es, en los dos casos, una etapa galvanostática en la que se mantiene una densidad de corriente predeterminada y se monitorea el potencial en el tiempo. El comportamiento del potencial en el tiempo es, en la mayoría de los casos, similar al que se presenta en la Figura 150a. Se observa una constante disminución del potencial en función del tiempo. El potencial alcanzado al final de la etapa galvanostática fue menor con la disminución del PRE de las aleaciones. También se ha observado una disminución del potencial al final de la etapa galvanostática con el aumento de la concentración de cloruro y la temperatura. En resumen, el potencial durante la etapa galvanostática disminuyó siempre que se aumentó la severidad de los ensayos o se disminuyó la resistencia a la corrosión localizada de las aleaciones (disminución del PRE).

En la Figura 153 se observa los valores medios y el desvío estándar de E_{20} y E_{R20} , que son los potenciales al comienzo y al final de la Etapa 2 del Método PD-GS-PD-PS, en función del PRE (el PRE aumenta en el sentido de la flecha y está fuera de escala, por claridad) para las tres concentraciones de cloruro a 90 °C. Como se mencionó anteriormente, hay una disminución de E_{20} y E_{R20} con la disminución del PRE y el aumento de la concentración de cloruro de las aleaciones. También se graficó la diferencia entre E_{20} y E_{R20} a la que llamaremos ΔE_G . Se observa que ΔE_G varía muy poco con el PRE de las aleaciones, para todas las concentraciones de cloruro. También se observa que los valores de ΔE_G varían muy poco con la concentración de cloruro, para cada aleación. Solo se observa una disminución importante en ΔE_G para la aleación HYBRID-BC1. La aleación HYBRID-BC1 se diferencia de las demás aleaciones fundamentalmente por su menor concentración de Cr (Tabla 2).

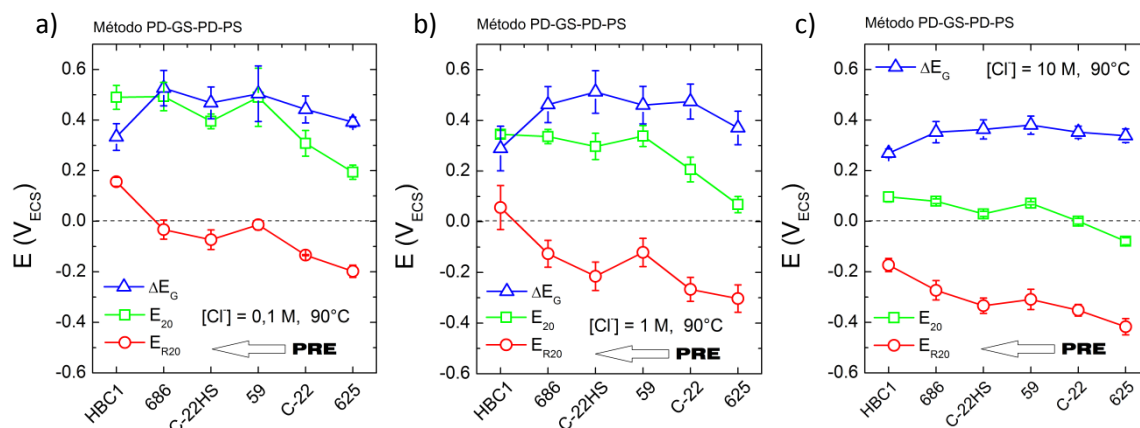


Figura 153: Valores de E_{20} , E_{R20} y ΔE_G en función del PRE (aumenta con la flecha) obtenidos con el método PD-GS-PD-PS en $[Cl^-] = 0,1$ M (a), 1 M (b) y 10 M (c) a $90^\circ C$.

En la Figura 154 se observa los valores medios y el desvío estándar de E_{20} , E_{R20} , y ΔE_G del método PD-GS-PD para la aleación 625 en función de la temperatura y en soluciones de cloruro 10 M (adaptado de [167]). Se seleccionó esta aleación porque presentó corrosión localizada en un amplio rango de temperaturas. En la figura se observa que E_{20} y E_{R20} disminuyeron con el aumento de la temperatura de los ensayos. Sin embargo ΔE_G se mantuvo constante para todo el rango de temperaturas. Se observa que los valores ΔE_G del método PD-GS-PD fueron menores que los observados por el Método PD-GS-PD-PS, ésta diferencia puede deberse al tiempo aplicación de la etapa galvanostática (2 h. del método PD-GS-PD contra 4 h. del Método PD-GS-PD-PS).

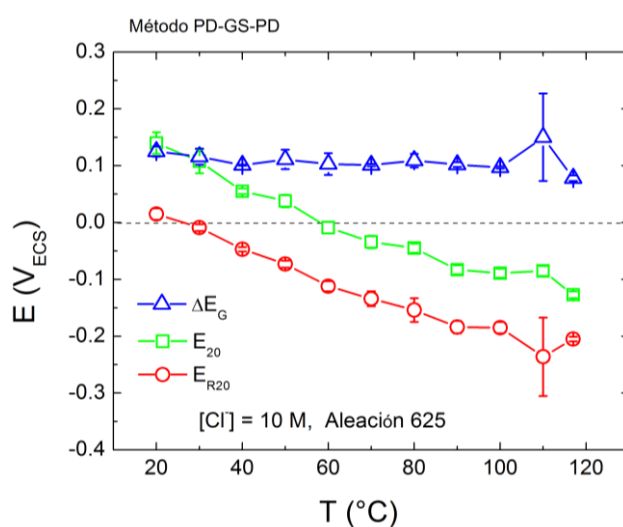


Figura 154: Valores de E_{20} , E_{R20} y ΔE_G en función de la temperatura obtenidos con el método PD-GS-PD en la aleación 625 en $[Cl^-] = 10$ M

En resumen, se analizó brevemente la etapa de nucleación del Método PD-GS-PD-PS y se la comparó con la del método PD-GS-PD. Se observó que el potencial al final de la etapa galvanostática aumento con la cantidad de Mo de las aleaciones, pero la disminución del potencial durante la misma (ΔE_G) dependió fundamentalmente de la cantidad de Cr. Este tema se volverá a retomar en la Discusión.

4.2.5. ANALISIS DE LAS ETAPAS DE REPASIVACIÓN POR ENFRIAMIENTO

En las secciones anteriores se presentaron los resultados del estudio de la dinámica de repasivación por enfriamiento de tres métodos, dos métodos con etapa potencioestática y uno galvanostático. El Método Galvanostático no formará parte del análisis porque no lo hemos alcanzado a estudiar en profundidad. Por lo tanto se procedió a analizar la etapa de repasivación por disminución de la temperatura de los dos métodos con etapa potencioestática durante el enfriamiento. Para poder observar las tendencias fue necesario estudiar las etapas de repasivación por disminución de la temperatura en gráficos lineales (en vez de semi-logarítmicos) de la densidad de corriente con la temperatura.

En términos generales, durante la disminución de la temperatura, se observó un comportamiento dual de la densidad de corriente (correspondiente a la corrosión localizada) con la temperatura. Para temperaturas mayores a aproximadamente 60 °C se observó una fuerte dependencia de la densidad de corriente con la temperatura y a temperaturas menores de 60 °C la dependencia de la densidad de corriente con la temperatura fue muy baja, en todos los casos.

En la Figura 155 se observa un esquema de los comportamientos observados para los dos métodos. La Figura 155a corresponde sólo al Método Potencioestático en tanto que los otros gráficos corresponden a los dos métodos. En Figura 155a se observa la densidad de corriente en función de la temperatura para la Etapa 2 del Método Potencioestático. Por encima de una temperatura a la que llamaremos T_L se observó un comportamiento lineal de la densidad de corriente con la temperatura. En el gráfico se observan diferentes sobrepotenciales aplicados en donde se registró un aumento de la densidad de corriente al comienzo de la Etapa 2 con el sobrepotencial. La pendiente de la densidad de corriente en función de la temperatura (a la que llamaremos m ,

identificada en el gráfico como una línea roja) para temperaturas mayores a T_L aumentó con el sobrepotencial y la densidad de corriente al comienzo de la Etapa 2. En todos los casos la extrapolación de la zona lineal de corriente hasta densidad de corriente igual a cero determina una temperatura a la que llamaremos T^0 . Se observó que ésta temperatura (T^0) que proviene de la extrapolación de la zona lineal fue independiente de m . En todos los casos se observó una convergencia de la extrapolación de la zona lineal de densidad de corriente.

En la Figura 155b se observan tres ensayos con diferentes velocidades de enfriamiento. Se observó que con la disminución de la velocidad de enfriamiento se extendió la zona lineal de la densidad de corriente con la temperatura por debajo de T_L . También se determinó la temperatura T^0 por extrapolación de la zona lineal. Las pendientes observadas para temperaturas por encima de T_L fueron similares conforme las densidades de corriente, al comienzo de la etapa de disminución de la temperatura, también lo fueron. Es necesario definir el tiempo de espera correspondiente a la Etapa 4 del Método PD-GS-PD-PS, para lo cual i_t es la densidad de corriente registrada al finalizar el tiempo de espera de la Etapa 4 (no es el tiempo de incubación sino el tiempo de estabilización de la densidad de corriente). De forma similar, en el Método Potenciostático podría definirse un pseudo tiempo de espera que sería la diferencia entre las 24 h. de polarización de la Etapa 1 y el tiempo de nucleación de la corrosión localizada (también de la Etapa 1).

En la Figura 155c se observan tres ensayos en solución de cloruro de concentración 10 M con diferentes tiempos de espera. Para esta concentración de cloruro se observó que i_t aumentó con el tiempo de espera y se observó también una densidad de corriente máxima (i_M) durante el proceso de enfriamiento (Etapa 2 del Método Potenciostático o Etapa 5 del Método PD-GS-PD-PS). La diferencia entre i_t y i_M disminuyó para bajas tiempos de espera y altas velocidades de enfriamiento o para altos tiempos de espera. También se observó un comportamiento lineal por encima de T_L y la temperatura T^0 al extrapolar el comportamiento lineal de la densidad de corriente.

En la Figura 156 se observa un ejemplo de cada uno de los casos explicados en el esquema de la Figura 155. En la Figura 156a se observa el gráfico lineal de la Etapa 2 del Método Potenciostático para concentración de cloruro 0,1 M a dos velocidades de enfriamiento y con dos sobrepotenciales aplicados. Se observa un aumento de i_t con el sobrepotencial. No se observa una gran diferencia de la densidad de corriente con las velocidades de enfriamiento. En la Figura 156b se observa la Etapa 5 del Método PD-GS-PD-PS para la aleación 686 en concentración de cloruro 10 M a tres velocidades de enfriamiento diferentes. Se observa como por encima de 70 °C las densidades de corriente son muy similares independientemente de la velocidad de enfriamiento. En la Figura 156c se observa la Etapa 5 del Método PD-GS-PD-PS

para la aleación 625 en concentración de cloruro 10 M para diferentes velocidades de enfriamiento. Se observa como aumentó la densidad de corriente i_t con el tiempo de espera, y que la diferencia entre i_M e i_t disminuyó también con el tiempo de espera.

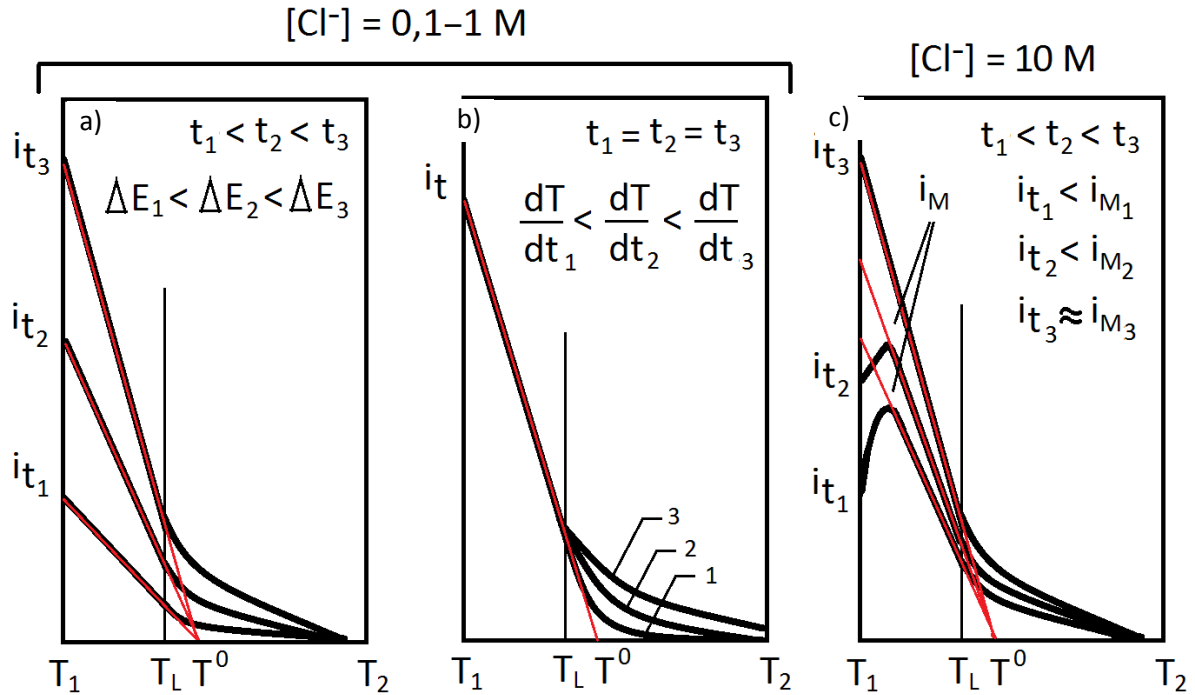


Figura 155: Esquema de la densidad de corriente en función de la temperatura (gráficos lineales) de los comportamientos observados con el Método Potenciostático (Etapa 2) y el Método PD-GS-PD-PS (Etapa 5).

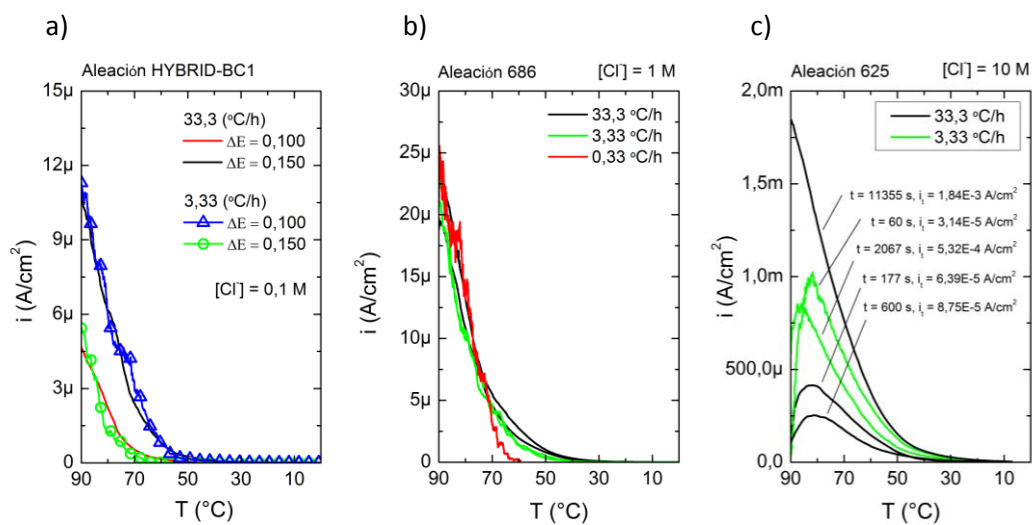


Figura 156: Gráficos lineales correspondientes a los comportamientos observados con el Método Potenciostático (a) y el Método PD-GS-PD-PS (b y c)

La temperatura T_L observada fue de aproximadamente 70 °C en casi todos los casos. Se realizó un ajuste lineal por el método de cuadrados mínimos y se obtuvo los valores de m y T^0 para todas las aleaciones y ambos métodos de repasivación por enfriamiento. En la Figura 157 se observa los valores de T^0 en función de la pendiente m (pendiente de la zona lineal de i en función de T) para el Método PD-GS-PD-PS (Figura 157a) y el Método Potenciostático (Figura 157b). En la Figura 157a puede observarse que los valores de m oscilaron $6 \cdot 10^{-7}$ - $6 \cdot 10^{-5} \text{ A}^\circ\text{C}^{-1}\text{cm}^{-2}$, en tanto que para el Método Potenciostático los valores fueron más acotados, en el orden de $1 \cdot 10^{-7}$ - $3 \cdot 10^{-6} \text{ A}^\circ\text{C}^{-1}\text{cm}^{-2}$. En general, no se observó una dependencia de la temperatura T^0 en función de la pendiente, en los dos métodos. El valor medio de T^0 para los métodos PD-GS-PD-PS y Potenciostático fue de 61 °C y 70 °C respectivamente (identificado en los gráficos con línea a rayas).

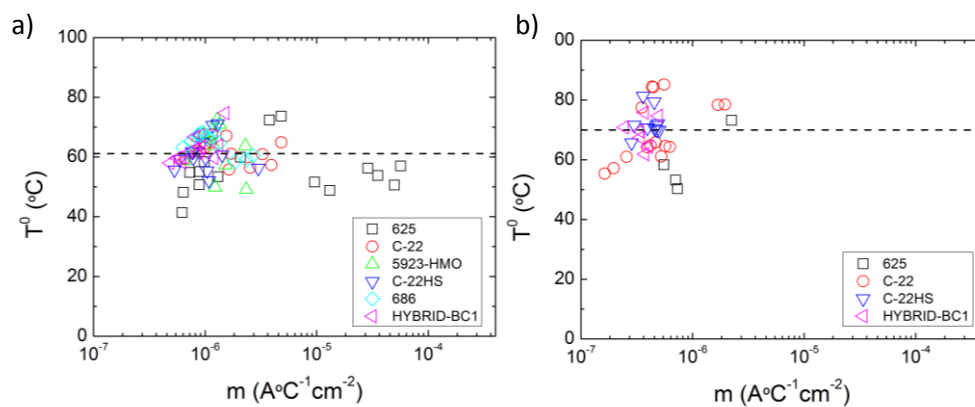


Figura 157: Gráficos de T^0 en función de m (pendiente en la zona lineal de i vs. T) para el Método PD-GS-PD-PS (a) y el Método Potenciostático (b).

En la Figura 158 se observa los valores de T^0 obtenidos con el Método PD-GS-PD-PS en función del PRE de las aleaciones (el PRE aumenta en el sentido de la flecha y está fuera de escala, por claridad). En la Figura 158a se identifica la concentración de cloruro de los ensayos y en la Figura 158b la velocidad de enfriamiento de la Etapa 5. Se observa un valor medio y una dispersión en los valores de T^0 para todas las aleaciones. Se puede observar también la independencia de la temperatura T^0 con el PRE de las aleaciones, la concentración de cloruro y la velocidad de enfriamiento. Un comportamiento similar se observó para el Método Potenciostático (no mostrado aquí).

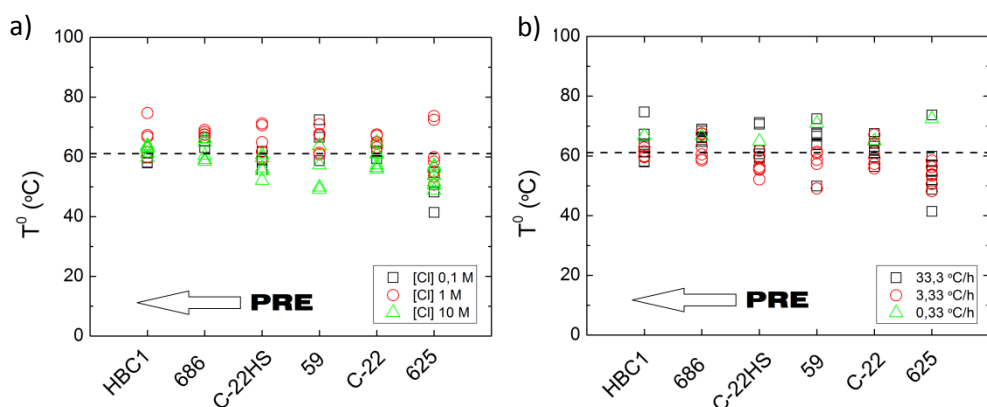


Figura 158: Gráficos de T^0 en función del PRE para diferentes concentraciones de cloruro (a) y velocidades de enfriamiento (b) del Método PD-GS-PD-PS.

En la Figura 159 se observa el comportamiento de la densidad de corriente i_t en función del tiempo (al finalizar la Etapa 4 del Método PD-GS-PD-PS) para todas las aleaciones en soluciones de cloruro 0,1-1 M y 10 M. Para concentraciones de cloruro 0,1-1 M (Figura 159a) se observó que los valores de la densidad de corriente fueron independientes del tiempo de espera. En todos los casos se observó un valor de i_t de aproximadamente $20 \mu\text{A}/\text{cm}^2$. Solo se observó un leve aumento de la densidad de corriente para la aleación 625 (la de menor PRE) cuando el tiempo de espera fue de alrededor de 3000-10000 s.

Para concentración de cloruro 10 M (Figura 159b), la densidad de corriente i_t fue mayor que a menores concentraciones de cloruro. Las densidades de corriente al finalizar el tiempo de espera fueron aproximadamente constantes con el tiempo para todas las aleaciones, a excepción de la aleación 625. Los valores de i_t aumentaron en función del PRE, desde $20 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ para la aleación HYBRID-BC1 hasta $100 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ para la aleación C-22. En el caso de la aleación 625 se observó un aumento constante de la densidad de corriente i_t en función del tiempo, llegando a densidades de corriente de aproximadamente $2 \text{mA}/\text{cm}^2$. Para la aleación 625 fueron ajustados los parámetros de una función lineal por medio del método de cuadrados mínimos, en la Tabla 19 se observa el valor de los parámetros y el factor de correlación.

$i_t = A_N t + B_N$	$A_N (\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}\cdot\text{t}^{-1})$	$B_N (\text{A}\cdot\text{cm}^{-2})$	R^2
Método PD-GS-PD-PS	$1,65\cdot 10^{-7}$	$4,42\cdot 10^{-5}$	0,991

Tabla 19: Parámetros de ajuste lineal obtenidos para la relación i_t vs. t en la aleación 625 en concentración de cloruro 10 M.

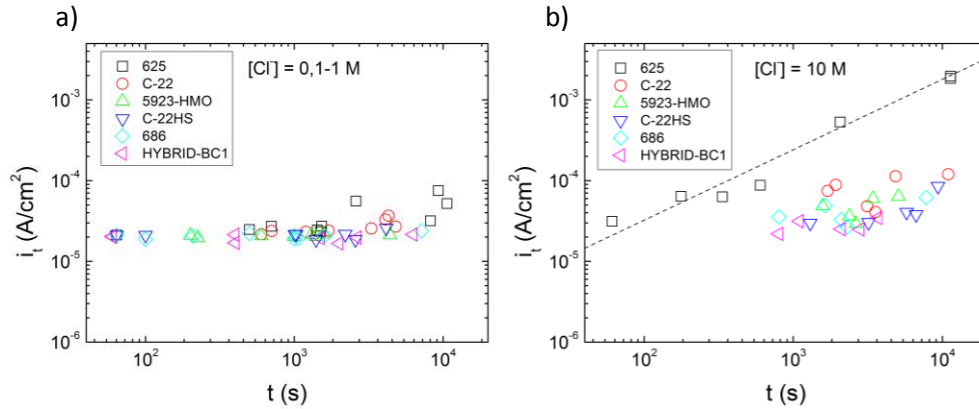


Figura 159: Densidad de corriente i_t al finalizar la Etapa 4 del Método PD-GS-PD-PS en función del tiempo de espera para todas las aleaciones en concentración de cloruro 0,1-1 M (a) y 10 M (b)

Se ha observado que la temperatura T^0 no guardó relación con la pendiente en la zona lineal de la densidad de corriente (m en la Figura 157), con el PRE de las aleaciones, con la concentración de cloruro y con la velocidad de enfriamiento (Figura 158). En el diagrama explicativo de la Figura 155 se observa que la pendiente m presentó una convergencia hacia la temperatura T^0 . En el mismo diagrama también se observa que para concentraciones de cloruro 0,1-1 M la pendiente depende de la densidad de corriente i_t . Para concentración de cloruro 10 M se observa que la pendiente m no depende de i_t pero sí de i_M , por lo tanto se podría correlacionar la pendiente m con i_M en todos los casos de acuerdo a la Ecuación 32:

$$\frac{i_M}{T_1 - T^0} = \text{Tan}(m) \cong m \quad (32)$$

La diferencia $T_1 - T^0$ ha sido constante por lo que se debería observar una relación lineal entre la densidad de corriente i_M y la pendiente m . En la Figura 160 se observa la densidad de corriente i_M en función de la pendiente para el Método PD-GS-PD-PS (Figura 160a) y el Método Potenciostático (Figura 160b). Se observa una correlación lineal para los dos métodos, tal como puede deducirse de la Ecuación 32. Para el Método Potenciostático se observan valores más acotados que para el Método PD-GS-PD-PS, tanto en los valores de m como en los de i_M . Los parámetros de ajuste (A_p y B_p) se observan a continuación:

$i_M = A_P m + B_P$	$A_P (^{\circ}\text{C})$	$B_P (\text{A}\cdot\text{cm}^{-2})$	R^2
Método PD-GS-PD-PS	34,12	$-1,2\cdot 10^{-5}$	0,982
Método Potenciostático	25,17	$1,2\cdot 10^{-6}$	0,810

Tabla 20: Parámetros de ajuste lineal obtenidos para la relación i_M vs. m .

En la Tabla 20 se observa que el parámetro A_P fue levemente mayor para el Método PD-GS-PD-PS, tal como su correspondiente coeficiente de correlación. Los parámetros B_P fueron similares y próximos a cero.

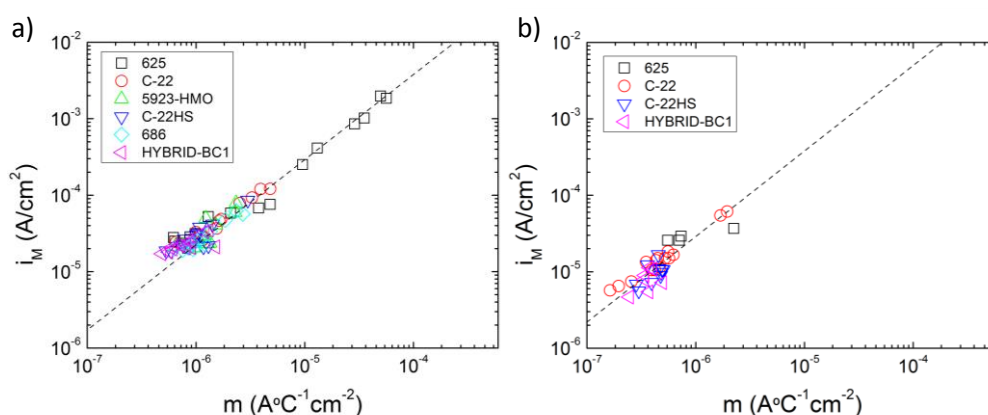


Figura 160: Gráficos de i_M en función de m (pendiente de la zona lineal de i vs. T) para el Método PD-GS-PD-PS (a) y el Método Potenciostático (b).

En la Figura 161 se observa la diferencia de la densidad de corriente máxima (i_M) y la densidad de corriente luego del tiempo de espera (i_t) en función del tiempo de espera para la aleación 625 en $[\text{Cl}^-]$ 10 M. Se observa un valor elevado en la diferencia de las densidades de corriente, alcanzando valores del orden de $1 \text{ mA}/\text{cm}^2$ y disminuyendo de forma exponencial con el tiempo de espera. Luego de aproximadamente 10000 s la diferencia llegó a ser muy pequeña, del orden de $1 \mu\text{A}/\text{cm}^2$. Esto se observó en el diagrama explicativo de la Figura 155, en el que se mencionó un estado de transición de la densidad de corriente cuando el tiempo de espera fue pequeño y la velocidad de enfriamiento fue lenta, en soluciones de concentración de cloruro 10 M.

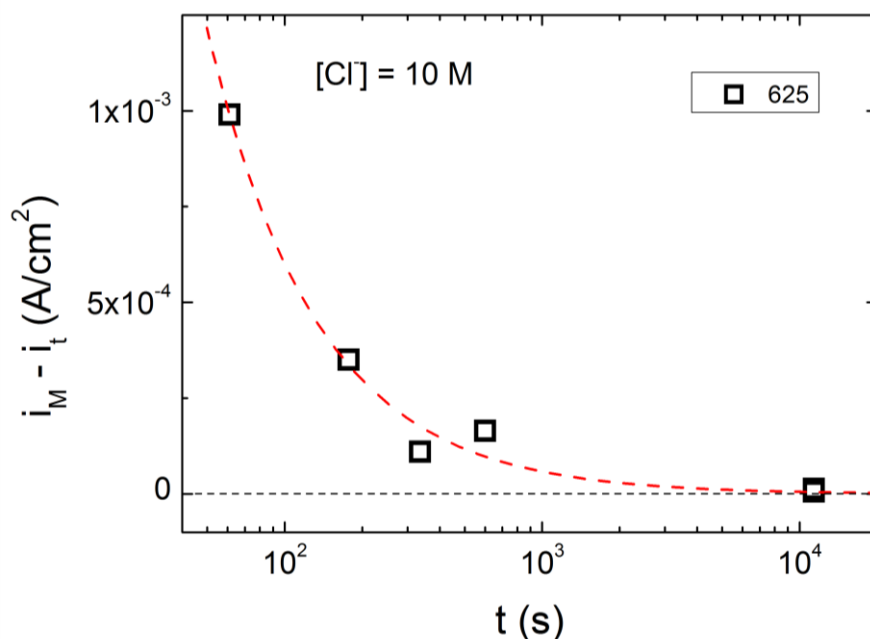


Figura 161: Gráficos de la diferencia entre i_M e i_t en función del tiempo de espera para el Método PD-GS-PD-PS en la aleación 625 en solución de cloruro 10 M.

En la Figura 162 se graficó el valor de sobrepotencial aplicado en función del ΔT_R de la aleación C-22 en solución de cloruro 10 M, obtenidos con el Método Potenciostático. En el mismo gráfico se registró el valor de la densidad de corriente máxima (i_M) observada en cada caso. En un recuadro a línea de puntos, en el interior del gráfico, se representaron los valores del sobrepotencial aplicado en función del valor ΔT_R para la misma aleación, en las mismas condiciones registradas con el Método PD-GS-PD-PS. Se observó que con el Método Potenciostático los valores de ΔT_R obtenidos aumentaron con el sobrepotencial aplicado. De igual forma, se observó que la densidad de corriente máxima aumentó también con el potencial aplicado, para cada valor de ΔT_R . En el caso del Método PD-GS-PD-PS se observó también un aumento del valor de ΔT_R con la densidad de corriente máxima pero los valores del sobrepotencial aplicado (a pesar de que fueron mayores que los del otro método) disminuyeron con el aumento de ΔT_R . No se podría decir que los valores de ΔT_R aumentan con el potencial aplicado, porque esto dependió del método en aplicación. Por otro lado podría decirse de que los valores de ΔT_R tienden a aumentar con el aumento del valor de la densidad de corriente máxima. Para soluciones de concentración de cloruro 10 M, se ha observado que la densidad de corriente máxima aumentó con la disminución de la velocidad de enfriamiento. Esto podría explicar el aumento de los valores de ΔT_R con la disminución de la velocidad de enfriamiento en soluciones de cloruro 10 M (Figura 149).

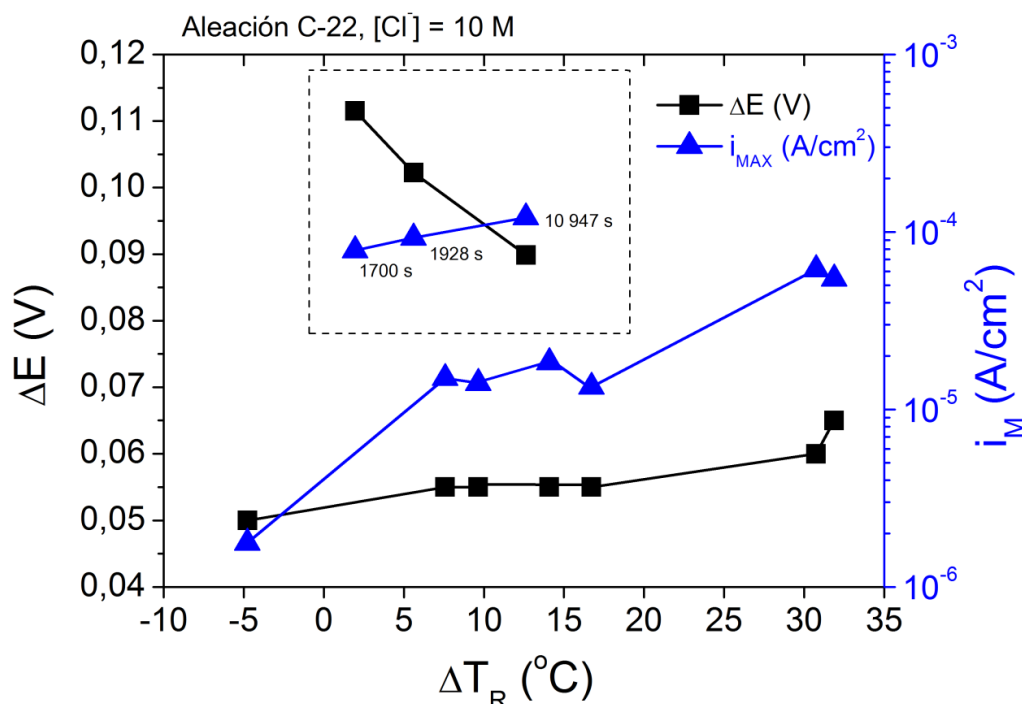


Figura 162: Valores de ΔE e i_M en función de ΔT_R del Método Potenciostático para la aleación C-22 en concentración de cloruro 10 M.

Se mencionó con anterioridad que para temperaturas mayores a T_L existe un comportamiento lineal de la densidad de corriente con la temperatura durante la etapa de disminución de la temperatura. Se han observado también condiciones para las cuales ese comportamiento lineal se extiende a temperaturas menores a T_L . Es importante evaluar las condiciones para las cuales ocurre el alejamiento del comportamiento lineal, por lo tanto definimos como $i_{2^\circ C}$ a la densidad de corriente en la que la curva de enfriamiento se aleja del comportamiento lineal en $2^\circ C$. En la Figura 163a hay un esquema de la definición de $i_{2^\circ C}$. La ecuación del comportamiento lineal de la densidad de corriente con la temperatura queda determinado por los valores m y T^0 . De esta forma se puede obtener el residual de la temperatura (la diferencia entre la temperatura que corresponde a la densidad de corriente obtenida del ajuste y la registrada durante el enfriamiento) en función de la densidad de corriente. Esto se esquematiza en la Figura 163b. Cuando el Residual de T es igual a cero, hay un comportamiento que se asemeja a la ecuación obtenida del ajuste. En la Figura 163b se observa el comportamiento del Residual de T en función de la densidad de corriente para la aleación 5923-HMO en concentración de cloruro 1 M a tres velocidades de enfriamiento. Se observa como con la disminución de la velocidad de enfriamiento los valores del residual de T fueron más erráticos, pero en todo momento se mantuvieron dentro de $\pm 2^\circ C$. También se observa

como disminuye el valor de $i_{2^{\circ}\text{C}}$ con la disminución de la velocidad de enfriamiento.

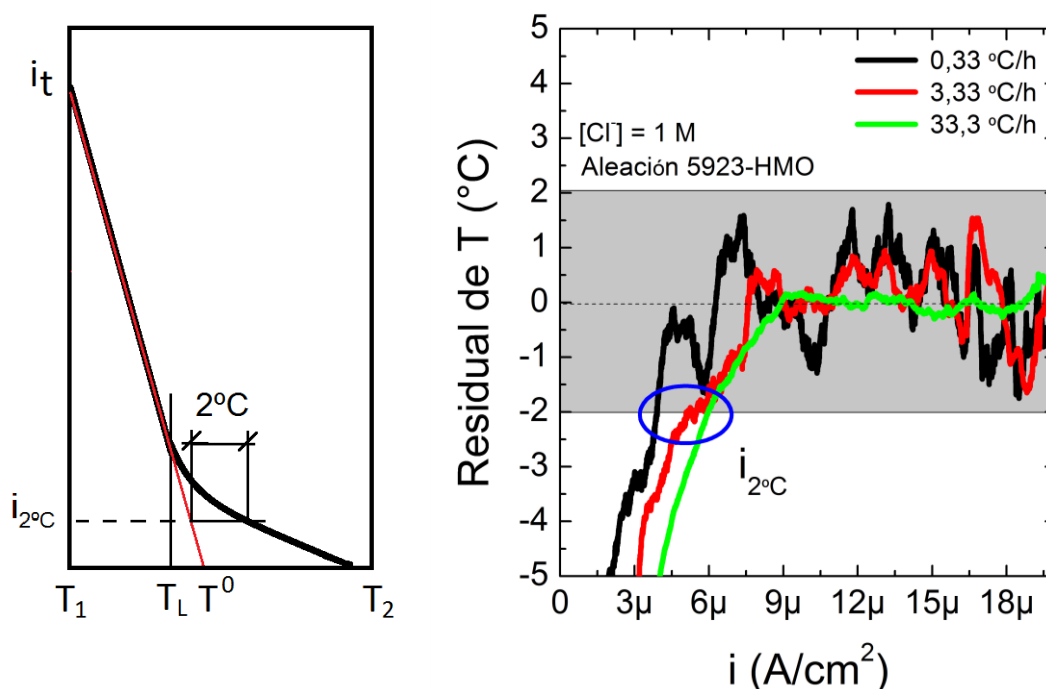


Figura 163: Esquema de la definición de $i_{2^{\circ}\text{C}}$ (a) y grafico de Residual de T en función de la densidad de corriente (b).

En la Figura 164 se observa el comportamiento de los valores $i_{2^{\circ}\text{C}}$ en función de la densidad de corriente máxima registrada durante la etapa de enfriamiento, con el Método-PD-GS-PD-PS. Se observó un comportamiento lineal de los valores de $i_{2^{\circ}\text{C}}$ con i_M . También se observa que los valores de $i_{2^{\circ}\text{C}}$ e i_M aumentaron con la disminución del PRE de las aleaciones. Se ajustaron los parámetros de una función lineal por medio del método de cuadrados mínimos, en la Tabla 21 se observa el valor de los parámetros y el factor de correlación.

$i_{2^{\circ}\text{C}} = A_R i_M + B_R$	A_R	$B_R \text{ (A}\cdot\text{cm}^{-2}\text{)}$	R^2
Método PD-GS-PD-PS	0,281	$-1,10 \cdot 10^{-6}$	0,991

Tabla 21: Parámetros de ajuste lineal obtenidos para la relación $i_{2^{\circ}\text{C}}$ vs. i_M para todas las aleaciones.

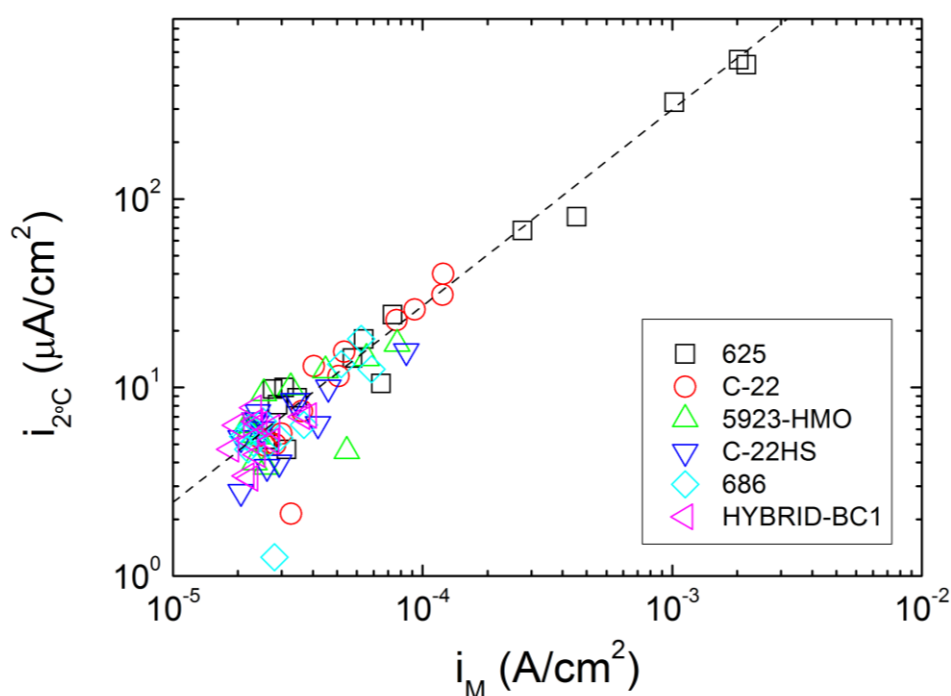


Figura 164: Valores de $i_{2^{\circ}\text{C}}$ en función de i_M para todas las aleaciones y concentraciones de cloruro obtenidos por el Metodo PD-GS-PD-PS.

En la Figura 165 se observa el valor medio y el desvío estándar de $i_{2^{\circ}\text{C}}$ obtenidos con el Método PD-GS-PD-PS en función de la concentración de cloruro, para todas las aleaciones. Se observa que hubo una dependencia entre $i_{2^{\circ}\text{C}}$ y la concentración de cloruro de las soluciones utilizadas. También se observa una dependencia con el PRE de las aleaciones. Los valores de $i_{2^{\circ}\text{C}}$ aumentaron con la concentración de cloruro y la disminución del valor PRE. Para la aleación 625, los valores de $i_{2^{\circ}\text{C}}$ fueron muy elevados y con una alta dispersión, en soluciones de $[\text{Cl}^-]$ 10 M.

En la Figura 166 se observa el valor medio y el desvío estándar de $i_{2^{\circ}\text{C}}$ en función de la velocidad de enfriamiento durante la Etapa 5 del Método PD-GS-PD-PS, para concentración de cloruro 1 M y todas las aleaciones. Se observa que hubo una dependencia entre $i_{2^{\circ}\text{C}}$ y la velocidad de enfriamiento. No se observa una dependencia con el PRE de las aleaciones. Los valores de $i_{2^{\circ}\text{C}}$ disminuyeron con la disminución de velocidad de enfriamiento. En general presentaron valores muy similares y bajo desvío estándar para cada velocidad de enfriamiento, a excepción de la aleación 625 que presentó valores medios y desvío estándar muy elevados con respecto a las otras aleaciones. En la figura se observa en línea roja a rayas la extrapolación aproximada de los valores de $i_{2^{\circ}\text{C}}$, en el que se podría predecir el orden de la velocidad de enfriamiento

necesaria para obtener un comportamiento lineal de la densidad de corriente hasta alcanzar la pasividad (aproximadamente 0,01 °C/h).

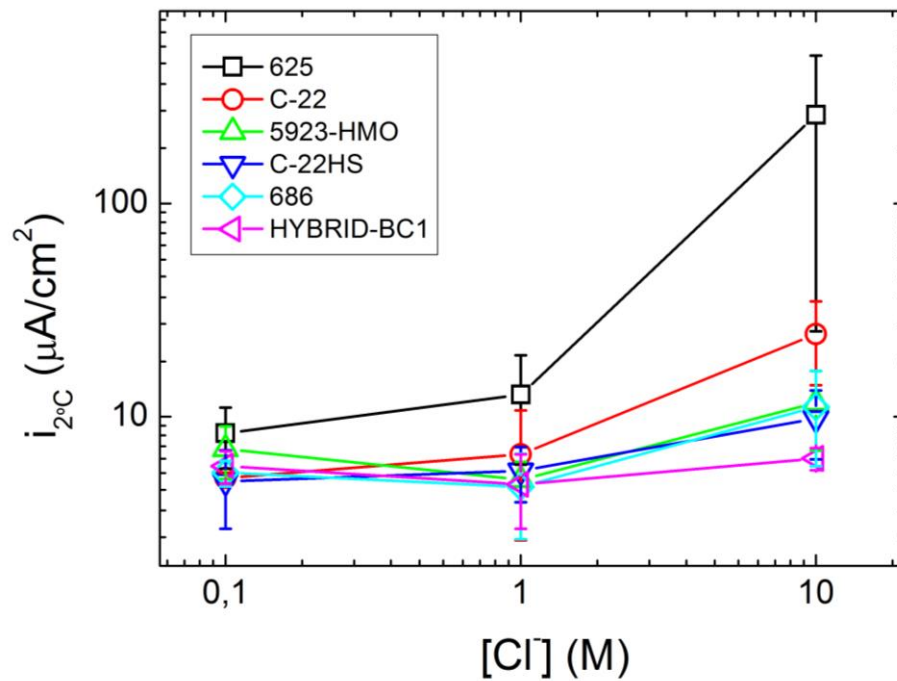


Figura 165: Valor medio y desvío estándar de $i_{2^{\circ}\text{C}}$ en función de la concentración de cloruro para todas las aleaciones, obtenidos por el Metodo PD-GS-PD-PS.

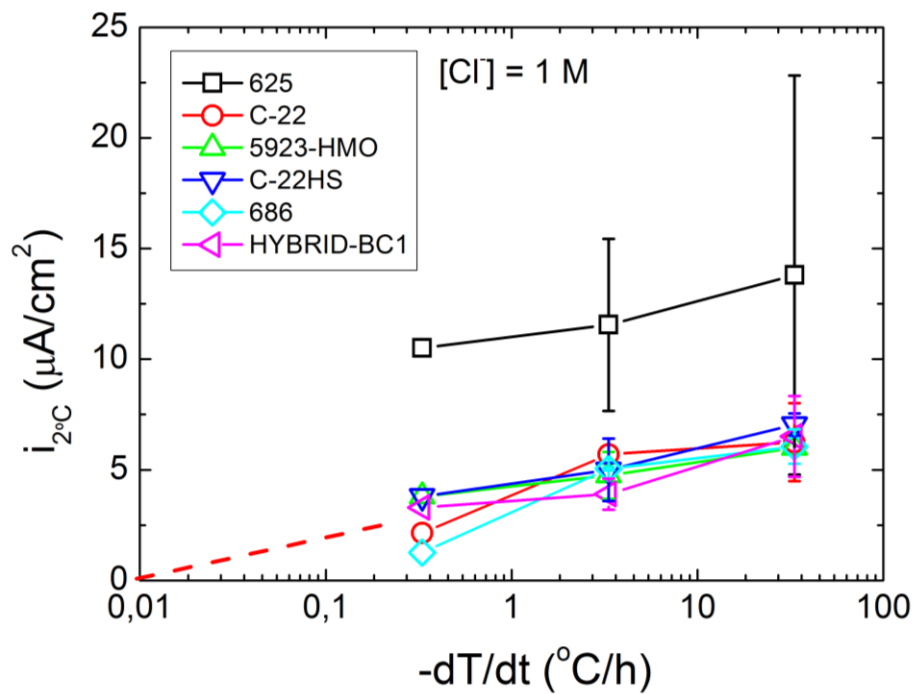


Figura 166: Valor medio y desvío estándar de $i_{2^{\circ}\text{C}}$ en función de la velocidad de enfriamiento, obtenidos por el Metodo PD-GS-PD-PS en concentración de cloruro 1 M.

En resumen, se analizó la etapa de repasivación por disminución de la temperatura de los métodos PD-GS-PD-PS y Potenciostático. Se observó un comportamiento lineal de la densidad de corriente con la disminución de la temperatura hasta aproximadamente 65–70 °C. Se observó también una extensión del comportamiento lineal de la densidad de corriente con T hasta T^0 con: la disminución de i_M , la disminución de la concentración de cloruro, la disminución de la velocidad de enfriamiento y el aumento del PRE de las aleaciones.

5. DISCUSIÓN

5.1. EFECTO DE LOS CATIONES

En esta tesis se ha observado que los potenciales de repasivación obtenidos en las aleaciones C-22 y HYBRID-BC1 mediante la técnica PD-GS-PD a 60 °C fueron mayores en soluciones de Ca^{2+} que en soluciones de Na^+ . Sin embargo, ensayos a potencial constante indicaron que la corrosión en rendijas se inició luego del mismo tiempo de incubación, aplicando el mismo potencial para cada tipo de sal. Diversos autores dan cuenta de las capacidades inhibitoras de la corrosión localizada de las sales de Ca^{2+} por medio de reacciones selectivas sobre las superficies catódicas de los metales. Estos autores afirman que las propiedades inhibitoras de las sales de calcio pueden deberse a la precipitación de compuestos sobre la superficie metálica, formando una capa de una sal insoluble por medio de reacciones de precipitación. [190] De este modo, las sales de Ca^{2+} pueden precipitar como CaCO_3 en soluciones que contienen CO_2 . Estas sales restringirían la difusión de especies, inhibiendo las reacciones catódicas principalmente por la baja conductividad eléctrica de las especies precipitadas. En los resultados de esta tesis se observaron, a 60 °C, potenciales de repasivación sensiblemente mayores en soluciones de Ca^{2+} , con respecto a soluciones Na^+ . La concentración de iones Cl^- se mantuvo constante (el agente principalmente responsable de la corrosión en rendijas [23,46]) en ambas soluciones electrolíticas. Ese aparente efecto inhibitor de las sales de Ca^{2+} se evidenció a 60 °C por los mayores potenciales de repasivación obtenidos (Figura 34). A mayores temperaturas no se observó una diferencia significativa en los potenciales de repasivación. Carranza *et al.* [118] evaluaron el efecto de los cationes Na^+ y Ca^{2+} sobre el potencial de repasivación para la aleación C-22. Para la obtención de los potenciales de repasivación estos autores utilizaron el método CPP (ASTM G61) en soluciones NaCl 1 M y CaCl_2 0,5 M a 90 °C. No observaron una diferencia apreciable en los potenciales de repasivación a pesar de que la concentración de iones Cl^- fue menor que la que se utilizó en esta tesis. [118,166] Esto pudo deberse a que la elevada temperatura que utilizaron Carranza *et al.* (90 °C en todos los ensayos) opacó el efecto inhibitor del Ca^{2+} , que sí se observó en este trabajo.

Por otro lado algunos autores afirman que las sales de Ca^{2+} pueden tener un comportamiento más agresivo en cuanto a la corrosión localizada por efecto de la acidez generada por la hidrólisis del catión metálico según (33)



por lo que las sales de Ca^{2+} serían más agresivas que las sales de Na^+ . [191] Variaciones de la acidez en las soluciones de Ca^{2+} con respecto a las de Na^+ fueron registradas por Carranza *et al.* [118] Sin embargo, estos autores afirman que la variación en el pH de ambas soluciones no causó variaciones en el potencial de repasivación en la aleación C-22.

Rincón Ortiz *et al.* [192] determinaron, mediante ensayos potencioestáticos, potenciales de protección por debajo de los cuales no se inicia la corrosión en rendijas para la aleación C-22, en diversas soluciones de cloruro, a 90 °C. Estos autores encontraron que el potencial de protección es mayor que el potencial de repasivación de la corrosión en rendijas. En este trabajo, por medio de ensayos potencioestáticos, se obtuvo corrosión en rendijas a potenciales menores que E_{CO} en soluciones de Ca^{2+} . Este hecho sugiere que si bien las soluciones de Ca^{2+} poseen propiedades inhibitoras de la corrosión en rendijas (mayores E_{CO} , menor densidad de corriente en los ensayos potencioestáticos, menor severidad de ataque en las macrografías, mayores potenciales para la ruptura de la pasividad, etc.), el inicio de la corrosión localizada en soluciones de Ca^{2+} es semejante al observado en soluciones de Na^+ . Es decir, el inicio de la corrosión en rendijas se caracteriza por los mismos tiempos de incubación y los mismos potenciales críticos. Esta observación indica una limitación de la técnica electroquímica PD-GS-PD, utilizada en este trabajo, dado que la misma no arrojaría valores conservativos ni fidedignos para soluciones de Ca^{2+} a 60 °C. De este modo, el inicio de la corrosión en rendijas de las aleaciones C-22 y HYBRID-BC1 en soluciones de Na^+ y Ca^{2+} estaría caracterizado por un mismo potencial crítico. Por encima de este potencial las soluciones de Na^+ son más agresivas que las de Ca^{2+} y producen un mayor ataque por corrosión en rendijas.

Lian *et al.* [193,194] hace mención del comportamiento del potencial de corrosión en soluciones de Na^+ y Ca^{2+} + inhibidores (NO_3^-) afirmando que el potencial de corrosión en soluciones de Ca^{2+} puede alcanzar hasta 800 mV por encima del potencial de corrosión registrado en soluciones de Na^+ . En este trabajo se observó un comportamiento similar del potencial de corrosión en el tiempo (Figura 45) pero la diferencia máxima que se observó entre los potenciales de corrosión de las soluciones fue algo menor (aproximadamente 500 mV). Esto pudo deberse a la ausencia de sustancias inhibitoras (NO_3^-) en la solución.

Las velocidades de corrosión obtenidas por medio de los ajustes de los datos de EIS se correlacionaron de forma inversa con los espesores de las películas pasivas obtenidos. Las velocidades de corrosión fueron menores y los espesores de la película pasiva fueron mayores para la aleación C-22. Dada la suposición de que la película pasiva de estas aleaciones se encuentra formada principalmente por Cr_2O_3 , la mayor cantidad de Cr de la aleación C-22 conduciría a la formación de una película pasiva de mayor espesor que la que corresponde a la aleación HYBRID-BC1. Las velocidades de corrosión fueron muy similares para la aleación C-22 tanto en sales de Na^+ como en sales de Ca^{2+} . Sin embargo, el espesor de la capa pasiva fue mayor en sales de Na^+ .

5.2. POTENCIAL DE REPASIVACIÓN EN ALEACIONES DE BASE NÍQUEL

En el presente trabajo se analizó la dependencia de E_{CO} con la temperatura y la concentración de cloruro para las aleaciones 625, C-22, C-22HS y HYBRID-BC1. Las Ecuaciones 34 y 35 son las derivadas de E_{CO} (Ecuación 16) con respecto al logaritmo de la concentración de cloruro y temperatura, respectivamente. Se obtuvieron derivando la Ecuación 16. La Figura 167 muestra $-\partial E_{\text{CO}}/\partial(\log[\text{Cl}^-])$ como una función de la temperatura (Ecuación 34), y la Figura 168 muestra $-\partial E_{\text{CO}}/\partial T$ como una función de la concentración de cloruro (Ecuación 35) para las aleaciones estudiadas. Las líneas de puntos en las Figuras 167 y 168 indican el intervalo de confianza del 95 %. Conforme las condiciones de los ensayos se hicieron más agresivas (aumento de T y $[\text{Cl}^-]$) los valores absolutos de ambas pendientes disminuyeron indicando que los potenciales de repasivación fueron menos dependientes de los factores externos.

$$\frac{\partial E_{\text{CO}}}{\partial(\log[\text{Cl}^-])} = A + B \cdot T \quad (34)$$

$$\frac{\partial E_{\text{CO}}}{\partial T} = B \cdot \log[\text{Cl}^-] + C \quad (35)$$

En la Figura 167 se observa la pendiente teórica: $-\partial E_{CO}/\partial(\log [Cl^-]) = 2,3R^{\circ}T/F$ en donde R° es la constante universal de los gases y F es la constante de Faraday. La pendiente teórica se obtiene considerando la caída de potencial óhmica entre la interfaz aleación / solución en el interior de una picadura o rendija y la solución en el exterior de la rendija, como se indica en la Ecuación 36. [50] El valor $[Cl^-]^{al/sol}$ es la concentración de cloruro en la interfaz aleación / solución, que se considera casi saturada. [195,196]

$$\Delta\phi = 2.3 \frac{RT^{\circ}}{F} \left(\log [Cl^-]^{al/sol} - \log [Cl^-] \right) \quad (36)$$

La pendiente que usualmente se ha encontrado para el potencial de picado (E_P) de los aceros inoxidable en función de $\log [Cl^-]$ a temperatura ambiente es de aproximadamente 90 mV (59 mV es la pendiente teórica). Esta pendiente se muestra en la Figura 167. Yashiro *et al.* [197] informan una pendiente casi constante de 140-160 mV para E_P del acero inoxidable 304 en el rango de temperatura de 100 °C a 175 °C y una pendiente de 90 mV a 250 °C. Abd El Meguid y Abd El Latif [124] han observado una pendiente de 72 mV para el potencial de repasivación del inoxidable 254 SMO en NaCl 4 % a 70 °C. La elevada pendiente experimental de E_P frente a $\log [Cl^-]$ para los aceros inoxidables en comparación con el valor teórico, ha sido asociada con la formación de complejos de cloruro de cromo. [195] La aleación 625 presentó pendientes similares a las reportadas para los aceros inoxidables. Las aleaciones C-22, C-22HS y HYBRID-BC1 mostraron, en general, valores elevados de $-\partial E_{CO}/\partial(\log [Cl^-])$ (Figura 167).

El valor absoluto $\partial E_{CO}/\partial(\log [Cl^-])$ de las aleaciones ensayadas disminuyó a medida que aumentó la temperatura (Figura 167). Esta aparentemente anómala dependencia de la pendiente con la temperatura ha sido informada antes por Laycock y Newman para el picado de los aceros inoxidables. [151] Los autores atribuyen este comportamiento a un cambio gradual en la trayectoria dominante de la reacción. Sin embargo, la pendiente teórica sólo considera la caída del potencial óhmico en la solución, despreciando cualquier contribución adicional debido a la caída óhmica de los productos de corrosión, que normalmente se encuentran cubriendo las aleaciones. [50] Las pendientes experimentales más altas encontradas en la presente tesis y reportadas en la literatura pueden deberse a los efectos óhmicos de las especies pasivantes en la interfaz aleación / solución, como los molibdatos poliméricos encontrados en la aleación C-22. [94] La disminución de las pendientes a medida que aumentó la temperatura se atribuyó a la disminución de esta caída óhmica adicional. La Figura 167 muestra que $-\partial E_{CO}/\partial(\log [Cl^-])$ de las aleaciones ensayadas alcanzó el

valor teórico ($2,3RT/F$) dentro de la desviación estándar de los valores a temperaturas por encima de 70 °C.

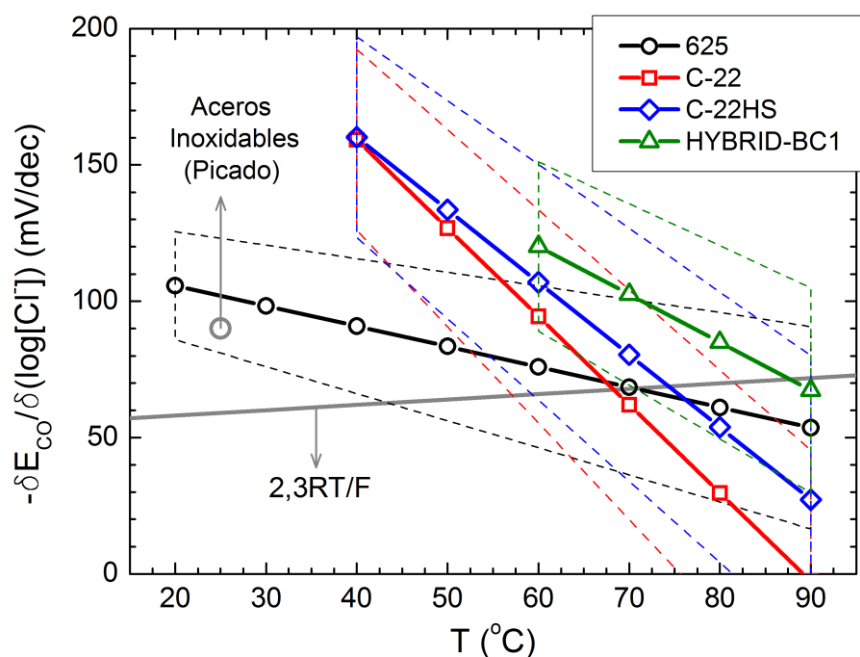


Figura 167: Derivada de E_{CO} con respecto al $\log [Cl^-]$ como una función de la temperatura.

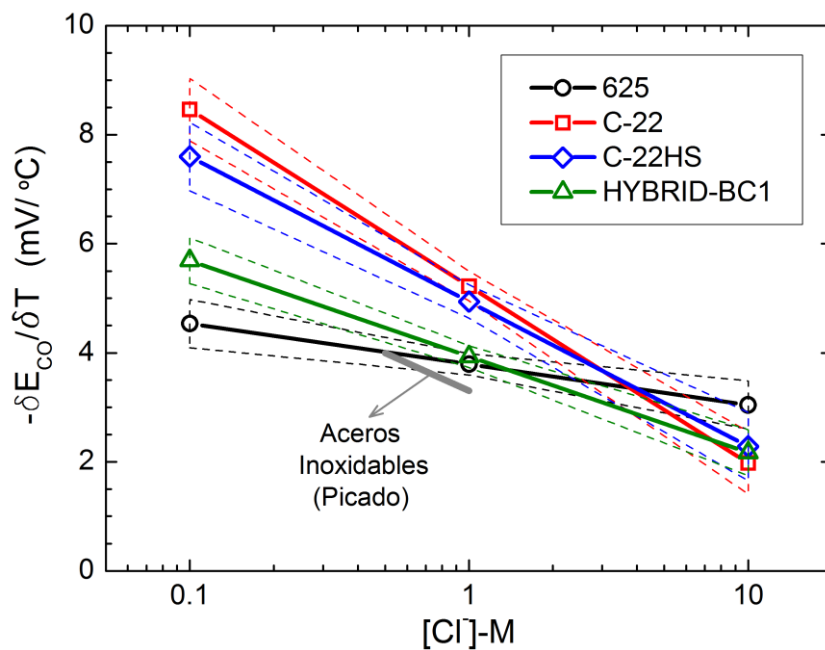


Figura 168: Derivada de E_{CO} con respecto a la temperatura como una función de la concentración de cloruro.

La Tabla 22 muestra una revisión bibliográfica de los valores de $-\partial E_{CO}/\partial(\log [Cl^-])$ de la aleación C-22 en diferentes condiciones de ensayo. Las pendientes obtenidas por diferentes métodos de ensayo utilizando formadores de rendija de material cerámico recubiertos en PTFE son coherentes con los de la Figura 167, teniendo en cuenta el error experimental. [114,119,173] Las pendientes obtenidas por Dunn *et al.* en la que se ha utilizado formadores de rendijas enteramente de PTFE son más altas que las del presente trabajo. [121] Como se ha explicado anteriormente, los materiales por los que está compuesto el formador artificial de rendijas juega un papel importante en los resultados de los ensayos.

Ref.	T (°C)	Formadores de Rendija	Técnica	[Cl⁻] (M)	$-\partial E_{CO}/\partial(\log[Cl^-])$ (mV)
[121]	80	PTFE con torque de 0,35 N.m	PD-PS-PD	0,5-5	180
	125				75
	60			0,01-5	360
	95				230
[114]	90	Cerámica recubiertos en PTFE con torque de 5-8 N.m	THE	0,0005-1	86
			CPP	0,0005-4	95
[119]			CPP	0,0001-10	60
[173]			PD-GS-PD	0,1-4	52

Tabla 22: Valores de las pendientes $-\partial E_{CO}/\partial(\log [Cl^-])$ de la aleación C-22 en diferentes condiciones de ensayo, según la literatura.

La Figura 168 muestra que $-\partial E_{CO}/\partial T$ disminuye de forma lineal en función del $\log [Cl^-]$ para las cuatro aleaciones. Los valores de E_{CO} de las aleaciones C-22 y C-22HS presentan una mayor dependencia de la temperatura que para las aleaciones 625 y HYBRID-BC1 para concentraciones de cloruro menores a 3 M. Para concentraciones de cloruro mayores a 3 M, todas las aleaciones ensayadas mostraron similar dependencia con la temperatura, con pendientes de -2 a -3 mV/°C. Mishra y Frankel estimaron una pendiente de -6,2 mV/°C para la aleación C-22 en NaCl 1 M [98], lo que está de acuerdo con los resultados obtenidos aquí. Kehler *et al.* [112] reportó una disminución de E_{CO} con la temperatura en las aleaciones 625 y C-22 en LiCl 5 M con adiciones de Na₂SO₄ y NaNO₃. Las pendientes observadas por estos autores fueron de -4,8 mV/°C y -2,0 mV/°C para las aleaciones 625 y C-22 respectivamente. Estas pendientes difieren de las determinadas en este trabajo. Las diferencias se las atribuimos a

la presencia de inhibidores en el trabajo de Kehler. Dunn *et al.* [121] reportan pendientes de -11,5 a -13,8 mV/°C para la aleación C-22. Como se indicó anteriormente, sus resultados no pueden compararse del todo con los de este trabajo ya que los materiales de los formadores de rendijas utilizados en cada caso fueron diferentes. Sin embargo, esta comparación sugiere que el valor de $-\partial E_{CO}/\partial T$ puede depender de los formadores de rendija utilizados, es decir, las condiciones geométricas de la rendija.

Ürgen y Çakir estudiaron el efecto de la temperatura en el potencial de picado de los aceros inoxidables 304 y 316. [198] Ellos reportaron una disminución lineal del potencial de picado con el aumento de la temperatura para el acero inoxidable 304, mientras que el acero inoxidable 316 presentó un potencial de picado independiente de la temperatura por encima de 48 °C en NaCl 0,1 M y por encima de 52 °C en NaCl 0,5 M. La independencia del potencial de picado por encima de una temperatura determinada es interpretada por estos autores como un efecto del molibdeno que pasa molibdato en el interior de la picadura. Laycock y Newman observaron una disminución lineal del potencial de picado con la temperatura para los aceros inoxidables 304, 316 y 904L en NaCl 1 M. [151] Ellos obtuvieron pendientes de -2,9 mV/°C, -3,8 mV/°C y -3,3 mV/°C para los aceros inoxidables 304, 316 y 904L respectivamente. Del trabajo de Ürgen y Çakir [198] para el acero inoxidable 304 en NaCl 0,5 M puede estimarse una pendiente de -4 mV/°C. En la Figura 168 se comparan las pendientes de los aceros inoxidables de la serie 300, indicadas con anterioridad, con las de las aleaciones de base níquel. Las aleaciones 625 y HYBRID-BC1 mostraron pendientes en el mismo rango de los aceros inoxidables. Sin embargo, las pendientes encontradas para las aleaciones C-22 y C-22HS para $[Cl^-] = 0,5-1$ M fueron de -5 mV/°C a -6,5 mV/°C. El valor de $-\partial E_{CO}/\partial T$ no mostró ninguna relación con la resistencia a la corrosión en rendijas de las aleaciones, ya que la aleación HYBRID-BC1, la más resistente a la corrosión localizada de las cuatro aleaciones de níquel, presentó valores similares a las de los aceros inoxidables.

En trabajos anteriores se ha indicado que el E_{CORR}^* de las aleaciones de base níquel ensayadas permanece relativamente constante con la temperatura en el rango de 50 °C a 100 °C y que E_{CORR}^* aumenta con el PRE. [35,122] Aquí se discutirá la dependencia de η y $\Delta\phi$ (dos de las contribuciones a E_{CO} , Ecuación 17) con las variables externas y PRE.

La Ecuación 36 indica que $\Delta\phi$ disminuye a medida que aumenta la concentración de cloruro y se anula para una concentración de cloruro igual a la concentración de cloruro en la interfaz aleación / solución. De forma consistente con trabajos previos, se utilizará un valor de la concentración de cloruro en la interfaz aleación / solución igual a 10 M para las aleaciones en estudio. [35] La ausencia de productos de corrosión en la mayoría de los ensayos con una concentración de cloruro igual a 10 M (Figuras 51, 53 y 54) sugiere que no existe

caída óhmica adicional. En consecuencia, $\Delta\phi = 0$ V en concentraciones de cloruro igual a 10 M. La Ecuación 37 se obtiene evaluando la Ecuación 16 a $[Cl^-] = 10$ M y utilizando la Ecuación 17. Debido a que $B_F + C_F < 0$ para las cuatro aleaciones de base níquel, la Ecuación 37 indica que η disminuye linealmente con el aumento de la temperatura. Puede observarse que η y E_{CORR}^* no son funciones de $[Cl^-]$. La Ecuación 38 da el valor de $\Delta\phi$ como una función de la temperatura y la concentración de cloruro. La Ecuación 38 se obtiene a partir de las Ecuaciones 17, 16 y 37 y tiene la misma forma que la Ecuación 36. $\Delta\phi$ también disminuye linealmente con el aumento de temperatura pero con una pendiente diferente de la de η .

$$\eta = A_F + (B_F + C_F) \cdot T + D_F - E_{CORR}^* \quad (37)$$

$$\Delta\phi = (A_F + B_F \cdot T)(\log[Cl^-] - 1) \quad (38)$$

En la Figura 169 se observa el gráfico tridimensional de E_{CO} como una función de la temperatura y la concentración de cloruro para la aleación C-22. Se añadieron secuencialmente E_{CORR}^* , η y $\Delta\phi$ para dar E_{CO} . E_{CORR}^* no depende de la concentración de cloruro y se consideró que era constante con la temperatura. En la aleación C-22 el parámetro η se incrementó linealmente para temperaturas menores de $T^* = 110$ °C, mientras que es cero por encima de 110 °C. El parámetro $\Delta\phi$ es una contribución importante a E_{CO} con la disminución de la concentración de cloruro a temperaturas menores de 90 °C.

La Figura 170 muestra el sobrepotencial de activación (η) en función del PRE de las aleaciones estudiadas a temperaturas de 40 °C a 100 °C. El valor η aumentó con el PRE en el rango de 60 °C a 100 °C. En la misma grafica se puede observar que a 40 y 50 °C, las aleaciones 625 (PRE = 51) y C-22 (PRE = 70) mostraron valores muy similares. El valor η es la polarización necesaria para alcanzar $(x \cdot i)_{CRIT}$, que es el valor crítico entre el camino de difusión (x) y la densidad de corriente (i). [50] Algunos estudios anteriores sugieren que debe ser alcanzado la misma densidad de corriente crítica para todas las aleaciones ensayadas para un mismo camino de difusión. [35]

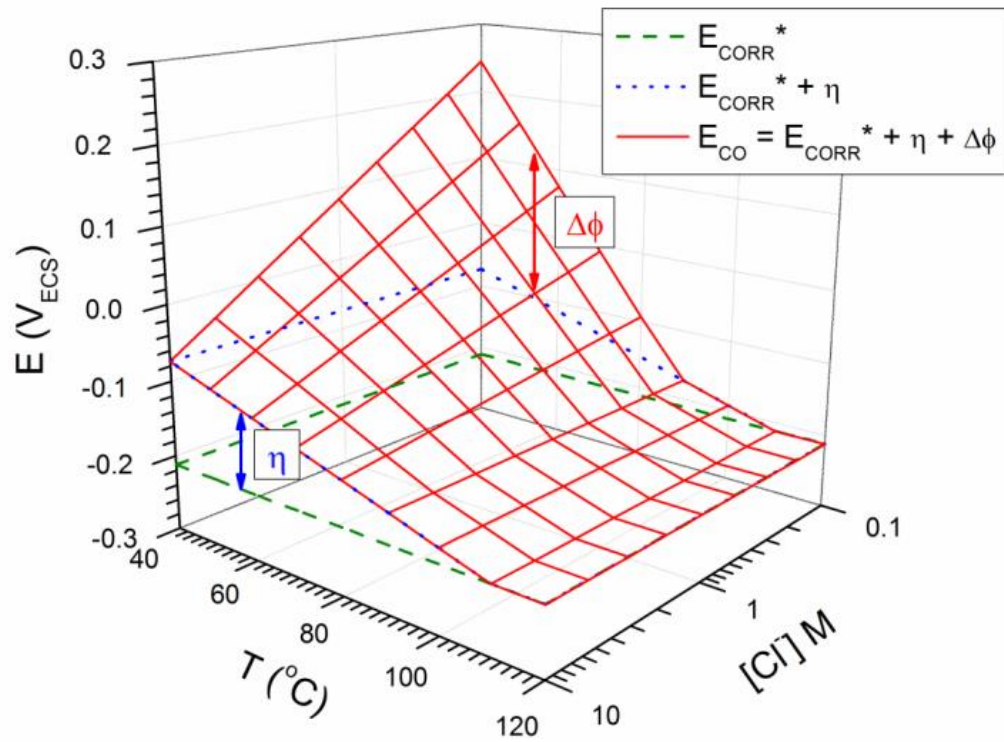


Figura 169: E_{CORR}^* , $E_{CORR}^* + \eta$ y E_{CO} para la aleación C-22 como una función de la temperatura y la concentración de cloruro.

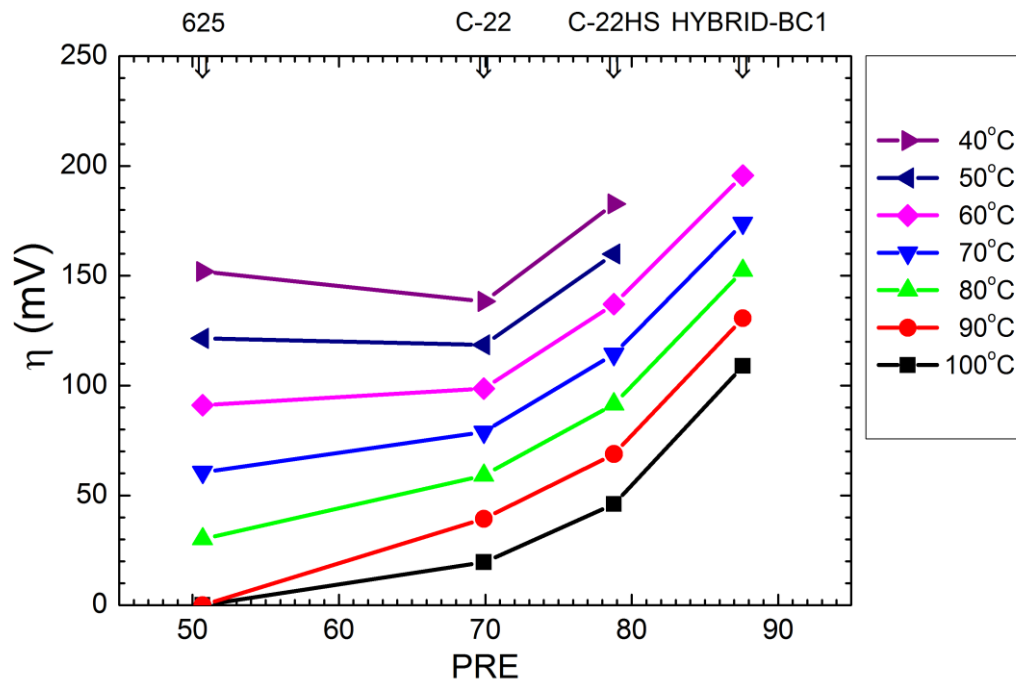


Figura 170: Sobrepotencial de activación (η) como una función del PRE para diferentes temperaturas.

La Figura 171 muestra $\Delta\phi$ para soluciones de cloruro de sodio 1 M en función del PRE de las aleaciones ensayadas a temperaturas de 40 °C a 100 °C. El gráfico de $\Delta\phi$ vs. PRE para otras concentraciones de cloruro posee una forma similar (no mostrada aquí). El valor de $\Delta\phi$ aumentó con el PRE en el rango de 40-60 °C. Para temperaturas mayores a 60 °C, $\Delta\phi$ presentó un comportamiento complejo con el PRE disminuyendo con PRE = 51 (aleación 625) a PRE = 70 (aleación C-22) y luego aumentando para mayores valores de PRE. Las aleaciones C-22 y C-22HS mostraron un aumento significativo de $\Delta\phi$ con el aumento de la temperatura, mientras que las aleaciones 625 y HYBRID-BC1 mostraron una variación más pequeña de $\Delta\phi$ con la temperatura. El comportamiento de $\Delta\phi$ que se observa aquí frente a la temperatura indica que el mayor valor de $-\partial E_{CO}/\partial T$ de las aleaciones C-22 y C-22HS con respecto a las aleaciones 625 y HYBRID-BC1 se debe al mayor valor de $\Delta\phi$ para bajas concentraciones de cloruro (Figura 168). Para altas concentraciones de cloruro, el valor $-\partial E_{CO}/\partial T$ de las aleaciones C-22 y C-22HS disminuyó drásticamente debido a que $\Delta\phi$ tiende a cero. Por el contrario, la menor dependencia del potencial de picado con la temperatura de los aceros inoxidable se atribuye principalmente a un cambio en η en lugar de $\Delta\phi$. [151] Las aleaciones C-22 y C-22HS tienen composiciones químicas similares (Tabla 2), y sus E_{CORR}^* son muy similares también. [122] Las diferencias entre ellas son los valores de η y $\Delta\phi$, que para la aleación C-22HS son ligeramente superiores a los de la C-22 (Figuras 170 y 171). El valor de η mostró un notable aumento con el PRE (Figura 170). Sin embargo, $\Delta\phi$ no mostró una variación tan sencilla con el PRE (Figura 171). El PRE es una buena medida de la resistencia a la corrosión en rendijas de las aleaciones de níquel que llevan cromo y molibdeno para altas concentraciones de cloruro. En soluciones de cloruro menos agresivas, la resistencia a la corrosión en rendijas de estas aleaciones podría no ser la que se deduce de su PRE, puesto que $\Delta\phi$ se convierte en la principal contribución a E_{CO} . Esto está de acuerdo con lo observado por Sosa Haudet *et al.* [199] para una variedad de aleaciones de níquel en soluciones de cloruro 0,1-10 M, a 60 °C. La presencia de inhibidores también podría cambiar la clasificación de estas aleaciones.

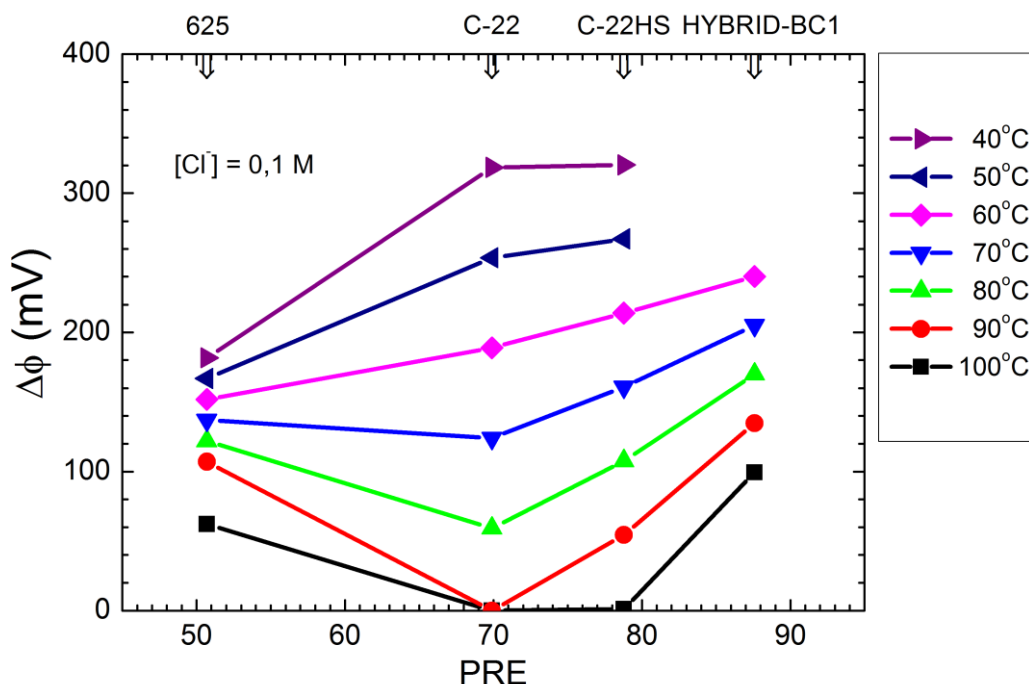


Figura 171: Sobrepotencial de caída óhmica ($\Delta\phi$) en $[Cl^-] = 1 \text{ M}$ como una función del PRE para diferentes temperaturas.

La Figura 172 muestra la relación $\Delta\phi / \eta$ de las aleaciones de base níquel para soluciones de $[Cl^-] = 1 \text{ M}$ en función de la temperatura. El gráfico $\Delta\phi / \eta$ vs. T para otras concentraciones de cloruro tiene la misma forma (no mostrada aquí). Se agregaron los datos correspondientes al picado de aceros inoxidables de la serie 300 [151] como comparación. El valor de $\Delta\phi / \eta$ aumentó con la temperatura para la aleación 625 y los aceros inoxidables, mientras que disminuyó con la temperatura para las aleaciones C-22, C-22HS y HYBRID-BC1. Se observó una diferencia sustancial en los valores de las aleaciones con alto PRE y bajo PRE. A medida que la temperatura aumentó, las aleaciones con menor PRE alcanzaban la condición $\eta = 0$ antes de que $\Delta\phi$ también se haga nulo, mientras que las aleaciones con altos PRE alcanzaron la condición $\Delta\phi = 0$ con una contribución todavía significativa de η . Los autores Laycock y Newman afirman que la principal contribución al potencial de picado de los aceros inoxidables es $\Delta\phi$ la cual presentó poca dependencia con la temperatura. [151] Los valores η y $\Delta\phi$ de estas aleaciones mostraron variaciones importantes con la temperatura (Figuras 170 y 171). Los resultados actuales indican que η posee una contribución significativa a E_{CO} en las aleaciones de níquel que llevan cromo y molibdeno cuando se compara con $\Delta\phi$ (Figura 171).

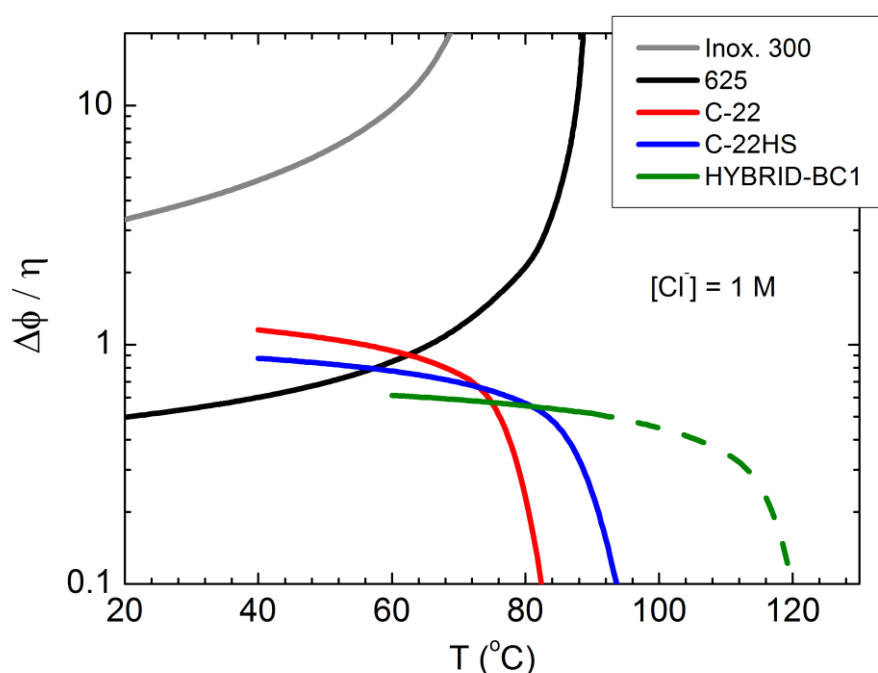


Figura 172: $\Delta\phi / \eta$ como una función de la temperatura para las aleaciones de base níquel. Los valores en raya son valores extrapolados.

En resumen, la pendiente $-\partial E_{co} / \partial(\log[Cl^-])$ fue mayor que el valor teórico $(2,3 \cdot R \cdot T / F)$ y se atribuyó a los efectos óhmicos adicionales en la interfaz aleación / solución. La disminución de las pendientes, a medida que la temperatura aumentó se atribuyó a la disminución de esta caída óhmica adicional. E_{co} para las aleaciones C-22 y C-22HS mostraron una mayor dependencia de la temperatura que para las aleaciones 625 y HYBRID-BC1 para $[Cl^-] < 3$ M. En $[Cl^-] > 3$ M, todas las aleaciones mostraron una dependencia similar con la temperatura con -2 a -3 mV/°C. De acuerdo con el modelo de acidificación localizada, E_{co} es la suma de tres contribuciones: E_{corr}^* , η y $\Delta\Phi$. E_{corr}^* y η aumentaron con el PRE, mientras que $\Delta\Phi$ mostró una variación compleja con el PRE. El PRE es una buena medida de la resistencia a la corrosión en rendijas de aleaciones Ni-Cr-Mo en soluciones de cloruro concentrado, pero en soluciones más diluidas la resistencia a la corrosión en rendijas podría no tener una buena correlación con PRE. La relación $\Delta\phi / \eta$ aumentó con la temperatura para la aleación 625 como se observó para los aceros inoxidable, mientras que disminuyó con la temperatura para las aleaciones C-22, C-22HS y HYBRID-BC1.

5.3. POTENCIALES DE REPASIVACIÓN EN ALEACIONES DE BASE HIERRO

En esta tesis se comprobó que el acero inoxidable 316 ha presentado mayor resistencia a la corrosión en rendijas que el inoxidable 304 en las condiciones estudiadas. Se han observado relaciones lineales de E_{R1} con T y $[Cl^-]$. Se observó un valor mínimo y constante de E_{R1} para la aleación 304 a $T \geq 60$ °C. Se utilizó el modelo de acidificación localizada para obtener valores mínimos de E_{R1} y en el acero inoxidable 304 se comprobó que los valores mínimos coinciden con la estabilización de E_{R1} . En el acero inoxidable 316 se obtuvieron las temperaturas para las cuales E_{R1} alcanzaría un valor mínimo y estable. Estos valores establecen límites por debajo de los cuales las respectivas aleaciones no son susceptibles a sufrir corrosión localizada, independientemente de T y $[Cl^-]$. Si bien los valores de E_{R1} son muy conservativos (dada la gran severidad de los formadores artificiales de rendijas y la utilización del método PD-GS-PD, desarrollado originalmente para aleaciones muy resistentes a la corrosión en rendijas) se esperaría que las condiciones en servicio de estos aceros sean mucho menos agresivas en cuanto a las posibles rendijas que se pudieran llegar a formar.

La Figura 173 muestra el ajuste de E_{R1} y su dispersión, frente a $[Cl^-]$ para la aleación 316 (esta tesis), obtenidos por medio del método PD-GS-PD con formadores de rendijas de material cerámico envueltos en PTFE. De forma superpuesta están los valores de los mismo parámetros obtenidos por Anderko *et al.* para la aleación 316L por medio del método CPP con formadores artificiales de rendijas enteramente de PTFE. Las demás características entre los ensayos de esta tesis y los de Anderko *et al.* son las mismas. La resistencia a la corrosión en rendijas de las aleaciones 316 y 316L resultaron ser muy similares. Los resultados de este trabajo son más conservativos, sobre todo a altas temperaturas y altas concentraciones de cloruro. La dependencia entre E_{R1} y la concentración de cloruro se ve afectada por el método de ensayo y/o el material del formador artificial de rendijas. También se observan potenciales de repasivación más conservadores y una menor dependencia con la concentración de cloruro cuando se comparan los datos de las aleaciones Ni-Cr-Mo del método PD-GS-PD con formadores de rendijas cerámicas envueltos en PTFE vs. el método CPP con formadores de rendijas enteramente de PTFE. En las aleaciones de Ni-Cr-Mo, las diferencias cuantitativas entre los potenciales de repasivación y las pendientes son mayores que las de los aceros inoxidables analizados aquí. [36,179]

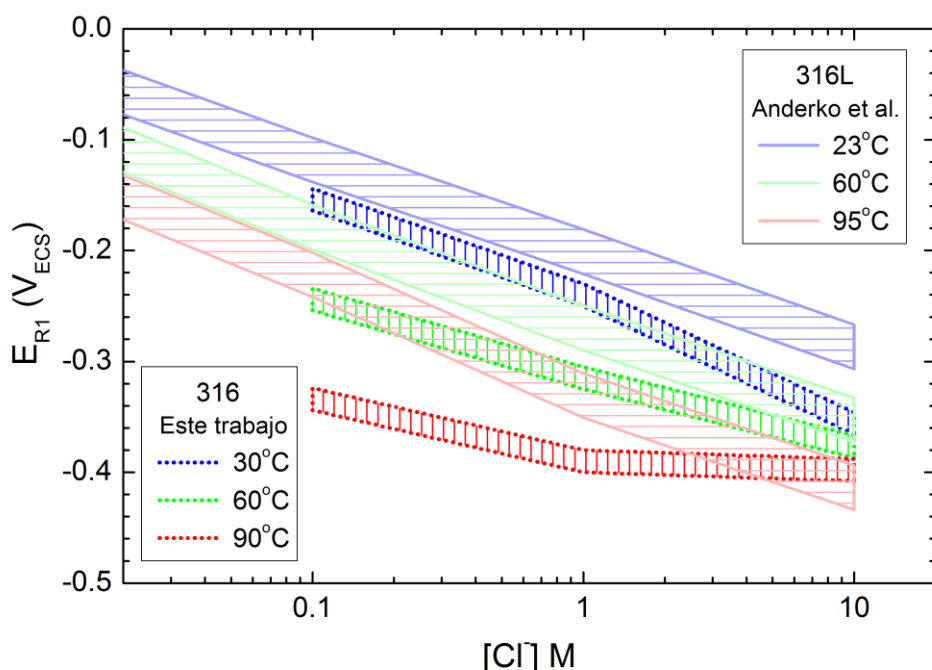


Figura 173: Potenciales de repasivación para la aleación 316 (esta tesis) y 316L (Anderko et al. [179])

La corrosión localizada debajo de los formadores artificiales de rendijas de las aleaciones 304 y 316 presentó características (Figuras 72-76) similares al ataque en soluciones de HCl (Figura 79). La corrosión localizada en este caso puede describirse como ataque cristalino más corrosión por picado. El ataque cristalino prevaleció en la aleación 316 mientras que la corrosión por picaduras prevaleció en la aleación 304. El ataque por corrosión en rendijas de la aleación 304 sólo presentó ataque cristalino a bajas temperaturas. El proceso que lleva a la corrosión en rendijas es la estabilización del picado metaestable, el cual depende de la geometría de la rendija. [58,59] Sin embargo, las picaduras en las aleaciones 304 y 316 no necesariamente deben venir de la nucleación y el crecimiento de las picaduras metaestables, sino que pueden ser “*etchpits*” (figuras de corrosión) que sí han sido observadas en soluciones de ácido clorhídrico en donde los aceros no se encuentran en un estado pasivo. El picado que da lugar sobre una superficie pasiva tiene una cubierta de una estructura porosa, que no se ha observado en el presente trabajo. La ausencia de esta estructura sobre las picaduras no descarta la estabilización por picado metaestable, como origen de la corrosión en rendijas. Es posible que las picaduras metaestables se desarrollen en una etapa inicial de la corrosión localizada y una vez que la solución se acidifica, se forman las “*etchpits*”. El picado metaestable se estabiliza por medio de una cubierta porosa que actúa como barrera de difusión. [200] Ésta cubierta es necesaria para concentrar y

mantener la química de la picadura de forma localizada. Cuando la cubierta porosa colapsa, es necesaria la precipitación de una película de sal metálica para que la picadura prevalezca en una superficie abierta. [201] Sin embargo, la misma oclusión de la geometría de la rendija puede ser suficiente para estabilizar la corrosión localizada con baja densidad de corriente y sin precipitación de sal metálica. Nuestros ensayos no presentaron productos de corrosión en la zona atacada por corrosión en rendijas (Figuras 72-76). La misma observación ha sido registrada en las aleaciones de base Níquel 600, 690 y 800. [202] Laycock y Newman generaron picaduras artificiales en cables finos de acero inoxidable 302, de 50 μm de diámetro. [151,201] Ellos estimaron el potencial al que precipita la película de sal, a partir de ensayos de polarización en picaduras artificiales a diferentes temperaturas. [151] El potencial al que precipita la sal es un potencial de transición entre el control óhmico y el control por difusión de una película de sal metálica. Aunque en este trabajo se desconoce la relación de aspecto de las picaduras estabilizadas dentro de la rendija, es útil comparar el potencial de precipitación con el potencial anódico más alto (E_{20}) en los ensayos PD-GS-PD.

La Figura 174 muestra el potencial máximo alcanzado en los ensayos PD-GS-PD (E_{20}) en función de la temperatura para las aleaciones 304 y 316. Los potenciales dentro de las rendijas pueden ser inferiores o iguales a E_{20} debido a efectos óhmicos. En todos los ensayos realizados en soluciones de NaCl 0,1 y 1 M a 0 °C, E_{20} fue mayor que el potencial de transición registrado por Laycock *et al.*, aunque el potencial electroquímico en el interior de las rendijas puede ser menor. En los ensayos realizados en soluciones de NaCl 1 M por encima de 0 °C, E_{20} se observa en el mismo rango que el potencial de transición. Se espera que el potencial electroquímico en el interior de la rendija esté por debajo del potencial de transición. En todos los ensayos en soluciones de CaCl_2 5 M, E_{20} estuvo por debajo del potencial de transición en alrededor de 0,1-0,2 V (Figura 174). Estos resultados sugieren que la precipitación de la película de sal puede no ser estrictamente necesaria para estabilizar las picaduras en el interior de las rendijas.

El potencial E_{CORR}^* fue estimado a partir de soluciones ácidas que simulan la solución en el interior de una rendija activa para las aleaciones 304 y 316 (Tabla 9). Para obtener los parámetros η y $\Delta\Phi$ fue necesario hacer algunas suposiciones simplificadoras. En trabajos previos sobre aleaciones Ni-Cr-Mo se ha encontrado que es razonable asumir $\Delta\Phi = 0$ para $[\text{Cl}^-] = 10 \text{ M}$. [36] Por lo tanto, la Ecuación 17 se convierte en $E_{\text{R1}} = E_{\text{CORR}}^* + \eta$, y η puede obtenerse fácilmente como la diferencia entre E_{R1} para $[\text{Cl}^-] = 10 \text{ M}$ y E_{CORR}^* (Ecuación 39). El parámetro η es independiente de la concentración de cloruro de la solución externa a la rendija. El parámetro $\Delta\Phi$ puede ser calculado para $[\text{Cl}^-] = 1$ y 0,1 M según las Ecuaciones 40 y 41, respectivamente.

$$\eta = E_{R1} ([Cl^-] = 10M) - E_{CORR}^* \quad (39)$$

$$\Delta\phi ([Cl^-] = 1M) = E_{R1} ([Cl^-] = 1M) - \eta - E_{CORR}^* \quad (40)$$

$$\Delta\phi ([Cl^-] = 0,1M) = E_{R1} ([Cl^-] = 0,1M) - \eta - E_{CORR}^* \quad (41)$$

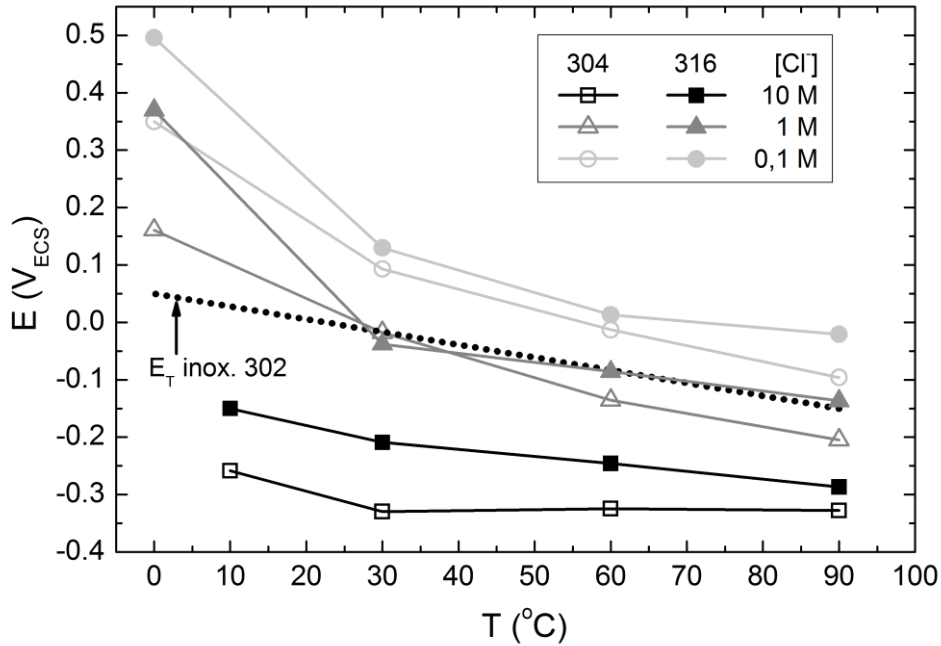


Figura 174: Potencial máximo (E_{20}) alcanzado los ensayos PD-GS-PD en función de la temperatura para las aleaciones 304 y 316 y potencial de transición de Laycock y Newman [151]

La Figura 175 muestra η en función de la temperatura para las aleaciones 304, 316 y aleaciones Ni-Cr-Mo seleccionadas. La contribución de η al potencial de repasivación para los aceros inoxidable es baja cuando se compara con la de las aleaciones Ni-Cr-Mo. Para temperaturas superiores a 50 °C, la contribución fue muy pequeña si consideramos los supuestos y errores de medición utilizados para determinar E_{R1} y E_{CORR}^* .

La Figura 176 muestra $\Delta\phi$ para las aleaciones 304 y 316 y aleaciones Ni-Cr-Mo seleccionadas obtenidas de ensayos de corrosión en rendijas en soluciones de cloruro $[Cl^-] = 1 M$ en función de la temperatura. La contribución de $\Delta\phi$ al potencial de repasivación para los aceros inoxidable fue grande a bajas temperaturas, pero disminuyó abruptamente a medida que aumentaba la temperatura. $\Delta\phi$ disminuyó más abruptamente para la aleación 304 que para la aleación 316. En cierto rango de temperaturas, $\Delta\phi$ de la aleación 316 fue

comparable a $\Delta\phi$ de las aleaciones 625 y C-22, aunque todas las aleaciones Ni-Cr-Mo mostraron un mejor rendimiento general (mayor E_{R1}). Laycock y Newman hicieron análisis similares, pero para la corrosión por picado de los aceros inoxidable austeníticos en función de la temperatura. [151] Estos autores Informan que $\Delta\phi$ es la principal contribución al potencial de picado, pero a diferencia de la corrosión en rendijas, η posee una contribución significativa. Esta diferencia es razonable ya que la corrosión en rendijas se produce a potenciales inferiores y con densidades de corriente más bajas que la corrosión por picado. En consecuencia, el efecto de η sobre la corrosión en rendijas es bajo ya que la corriente crítica para sostener la solución ácida local se alcanza a menores potenciales durante las polarizaciones anódicas.

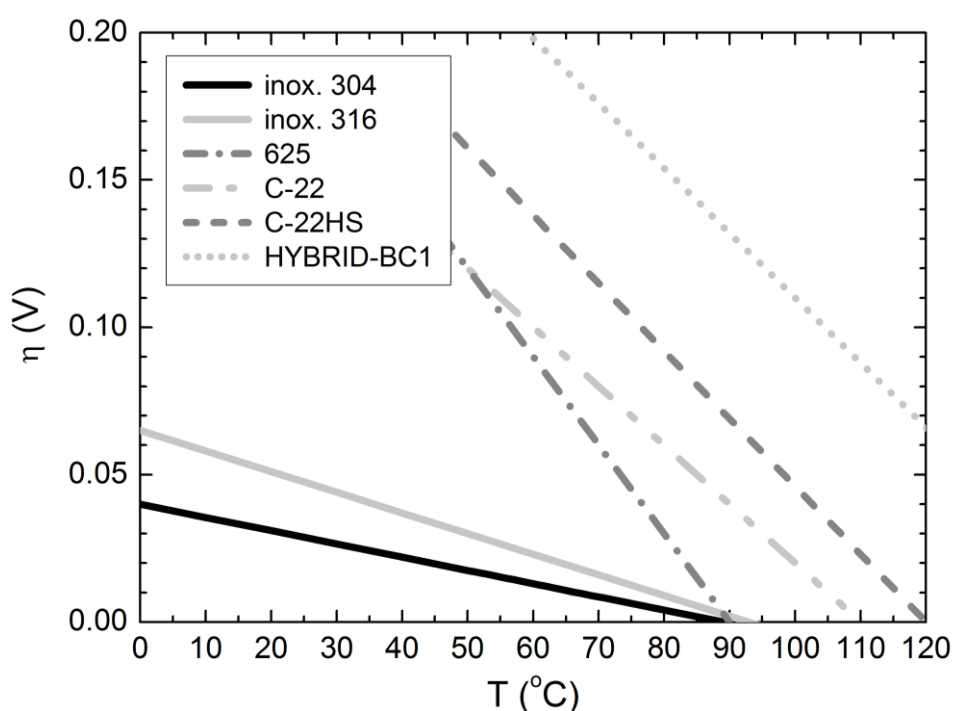


Figura 175: Polarización para mantener una solución crítica (η) en función de la temperatura. Datos de las aleaciones 625, C-22, C-22HS y HYBRID-BC1. [36]

La composición química y la metalurgia de las aleaciones 304 y 316 son casi idénticas siendo la única diferencia significativa la adición de 2,5 % de Mo de la aleación 316. Para comparar el efecto del Mo sobre la corrosión en rendijas se ha calculado ΔE_{R1} como la diferencia de E_{R1} de la aleación 316 y E_{R1} de la aleación 304 en las mismas condiciones experimentales. Se obtuvo $\Delta E_{CORR}^* = 30$ mV como la diferencia de los potenciales E_{CORR}^* de las aleaciones 316 y 304 (Tabla 9). La Figura 177 muestra ΔE_{R1} y ΔE_{CORR}^* en función de la temperatura. El valor ΔE_{R1} aumentó a medida que disminuyó la concentración de

cloruro. En el contexto del modelo de acidificación localizado, esto es una clara indicación de que $\Delta\Phi$ aumenta con la adición de Mo y este efecto es más pronunciado para las soluciones de cloruro diluido. En soluciones de cloruro 0,1 y 1 M, ΔE_{R1} aumentó con una temperatura de 0 °C a 60 °C. Luego disminuyó para temperaturas de 60 °C a 90 °C debido a la saturación de E_{R1} para la aleación 304 (Figura 81). Podemos inferir que el Mo es el elemento de aleación más eficaz a medida que aumenta la temperatura con respecto a la resistencia a la corrosión en rendijas. En soluciones de cloruro 10 M, no hubo otro efecto significativo del Mo más que el aumento de E_{CORR}^* . Para esa concentración de cloruro, ΔE_{R1} disminuyó ligeramente con el aumento de las temperaturas hasta alcanzar el valor $\Delta E_{R1} = \Delta E_{CORR}^*$ a 90 °C. Este comportamiento indica un efecto marginal de la adición de Mo sobre el término η de la Ecuación 17. Los análisis actuales indican que el modelo de acidificación localizado es capaz de racionalizar el efecto del Mo en dos de los tres términos de su ecuación fundamental.

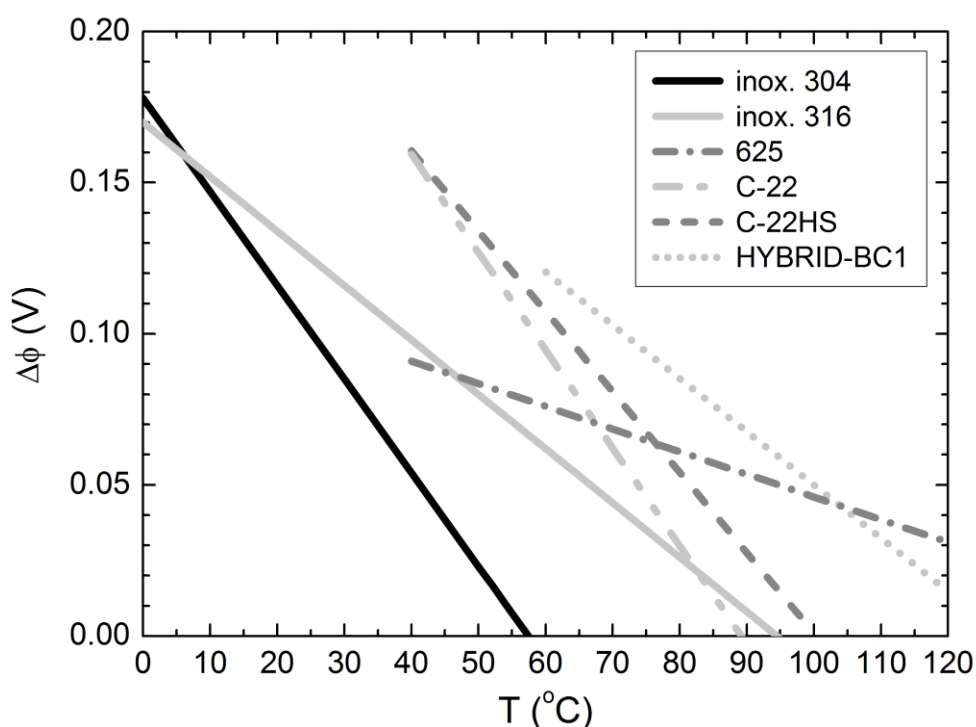


Figura 176: Caída de potencial ($\Delta\phi$) en [Cl⁻] = 1 M en función de la temperatura. Datos de las aleaciones 625, C-22, C-22HS y HYBRID-BC1. [36]

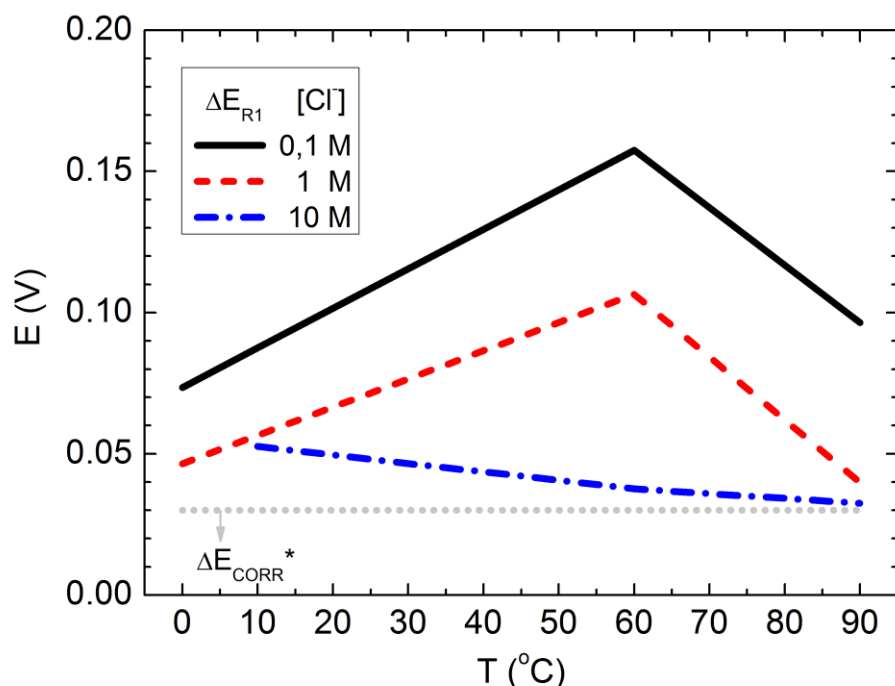


Figura 177: ΔE_{R1} y ΔE_{CORR}^* como una función de la temperatura.

La diferencia principal entre las aleaciones 316 y 304 es el Mo. La aleación 316 mostró valores de E_{R1} mayores que la aleación 304 en todas las condiciones ensayadas (Figuras 81 y 82). Es interesante ver qué parámetros del modelo de Galvele (E_{CORR}^* , η y/o $\Delta\phi$) contribuyen a la mejora de la resistencia a la corrosión en rendijas de la aleación 316. La Figura 178 muestra la diferencia entre los parámetros correspondientes del modelo de Galvele para las aleaciones 316 y 304 en función de la temperatura. Como se ha indicado anteriormente, se observa una diferencia positiva de 30 mV aproximadamente en el valor de E_{CORR}^* para la aleación 316. El término η no fue significativo para ninguno de los dos materiales (Figura 175) aunque es ligeramente superior para la aleación 316 (Figura 178). El parámetro η depende de la pendiente de Tafel de la aleación en la solución que emula una rendija. [50] Los estudios realizados en picaduras artificiales en aceros inoxidable austeníticos sugieren un ligero aumento en la pendiente de Tafel anódica debido a la adición de Mo. [83] El parámetro $\Delta\phi$ presentó la mayor diferencia para la aleación 316. Esta diferencia aumentó con el aumento de la temperatura y fue más pronunciado cuanto más diluidas fueron las soluciones de cloruro (Figura 178). El molibdeno y los molibdatos son más beneficiosos para la resistencia a la corrosión por picado a medida que la temperatura aumenta. [198] El presente análisis muestra que el efecto principal del 2,5 % de Mo de la aleación 316 aumentó el término $\Delta\phi$ del modelo de Galvele con respecto a la aleación 304.

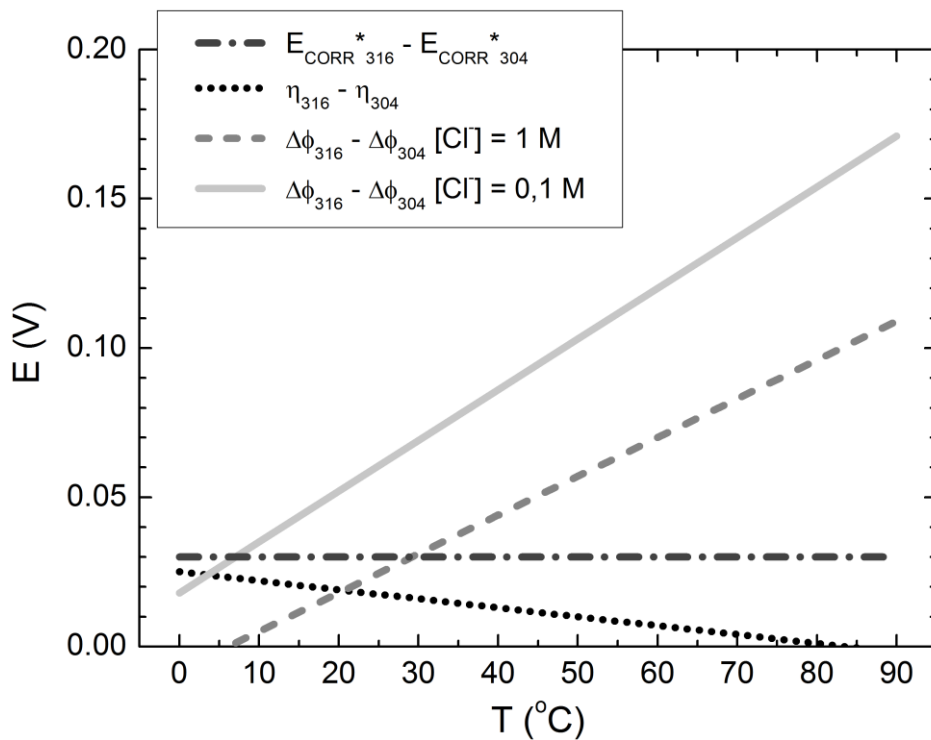


Figura 178: Diferencia entre los parámetros del modelo de Galvele para las aleaciones 304 y 316 en función de la temperatura.

En resumen, los resultados obtenidos por el método PD-GS-PD con formadores de rendijas cerámicos envueltos en PTFE son más conservadores que los reportados en la literatura con los métodos CPP / THE con formadores de rendijas de PTFE. El análisis en el contexto del modelo de acidificación localizado de Galvele mostró que la caída de potencial óhmico fue la principal contribución al potencial de repasivación para los aceros inoxidable 304 y 316. La contribución de la polarización para sostener la química crítica en la rendija fue nula. La adición de 2,5 % de Mo (en peso) del acero inoxidable 316 produjo un aumento en la caída de potencial óhmico con respecto al acero inoxidable 304. Este efecto fue más significativo para soluciones diluidas de cloruro y temperaturas en aumento.

5.4. EFECTO DE LOS ALEANTES Y LA TEMPERATURA

Es bien sabido que el mejoramiento de la pasividad en las aleaciones resistentes a la corrosión se incrementa con el agregado de cromo, por la formación de una película rica en este elemento, que provee resistencia a la corrosión en medios oxidantes [39], y mejora la resistencia a la corrosión localizada. La adición de cromo mejora la pasividad del film de óxido haciéndolo más resistente a la rotura. La aleación C-22 ha demostrado ser muy resistente por la formación de una capa pasiva rica en cromo de 5-6 nm de espesor. [203] Hayes *et al.* [39] afirma que la capa pasiva está formada principalmente por óxidos de Cr. Las técnicas de XPS y AES mostraron muy pequeñas cantidades de Ni y Mo en la capa pasiva. Según estos autores, se necesita un valor mínimo de 11 % de Cr para completar la pasivación en las aleaciones de base níquel. Con esta cantidad de Cr es posible la generación de una monocapa completa de óxidos que pasiva la aleación.

Algunos autores, por medio de XPS y AES, han encontrado en las aleaciones Ni-Cr-Mo la presencia de una barrera interna rica en Cr, responsable directamente de la pasividad. [176,204] Otros han propuesto que el ion MoO_4^{2-} se forma en la capa exterior del óxido. Esta capa de MoO_4^{2-} sería catión-selectiva y reduciría la incorporación aniones como Cl^- y OH^- , permitiendo el crecimiento de la capa interna de óxido de Cr. [175] El Cr mejora el crecimiento de la capa pasiva de Cr_2O_3 , y el Mo y el W retardan la propagación de la corrosión localizada cuando la capa pasiva se rompe. [95,205] Lloyd *et al.* [101] estudiaron la aleación C-22 (Ni-22Cr-13Mo-3W) y han observado que presenta menores densidades de corriente pasiva que la aleación C-276 (Ni-16Cr-16Mo). Esto ha sido atribuido a la mayor cantidad de Cr que tiene la aleación C-22, lo cual resulta en el crecimiento de una capa pasiva protectora de óxido de Cr / Ni. Aunque se atribuyó generalmente al contenido de Cr la mejora en la pasividad, se encontró que el Mo y el W segregaban en las regiones externas de la película a potenciales elevados, es decir cuando se activaba la oxidación de Cr^{3+} a Cr^{6+} , el Mo y el W desarrollaban un papel importante en la supresión de la aparición de la transpasividad. Como consecuencia, el Mo y W desempeñan un papel dominante en el control / inhibición de la corrosión localizada en ambientes agresivos. [92] Mishra y Shoesmith [37] llegaron a la conclusión que el aumento del contenido de Cr resultó en una pasividad mejorada y, por lo tanto, en mayores potenciales de ruptura de la pasividad.

Cardoso *et al.* [206] estudiaron la aleación 33 (Fe-33Cr-31Ni-1,6Mo) y observaron que presenta un film pasivo de tipo bicapa, con una capa interna rica en Cr_2O_3 y otra externa de $\text{Cr}(\text{OH})_3$. Estos autores afirman que la presencia de Cl^- podría dañar la capa pasiva por la formación de CrCl_3 , así como a potenciales mayores a $0,4 V_{\text{ECS}}$ el Cr^{3+} se oxida a $\text{Cr}_2\text{O}_4^{2-}$ reduciendo sus capacidades protectoras. Las aleaciones 304 y 316 presentan una capa interna de Cr_2O_3 y externa de $\text{Cr}(\text{OH})_3$ la cual se va gradualmente deshidratando. [207,208] Jakupi *et al.* [104] han encontrado, por medio de técnicas electroquímicas y técnicas ópticas, que la propagación de la corrosión en rendijas está controlada por uno o ambos de los siguientes procesos: (i) inhibición de la cinética de reducción del O_2 en la capa pasiva externa a la rendija o (ii) la acumulación rápida de molibdatos en el interior de una rendija activa.

La temperatura, el potencial aplicado y la concentración de cloruro del medio son factores que tienen una gran importancia en la estructura y la resistencia de la capa pasiva, en cuanto a su resistencia a la corrosión localizada. Carranza *et al.* [209] estudiaron la aleación 800 y observaron que el aumento de la temperatura produjo una capa pasiva más porosa y menos protectora. Rebak *et al.* [210] afirman que la aleación C-22 forma una capa pasiva de Cr_2O_3 , además de una capa externa rica en Ni. La capa pasiva mejora en el tiempo por una aniquilación de defectos. Estos autores presentan velocidades de corrosión por pérdida de peso de las aleaciones C-22, 5923-HMO, y 686, entre otras, en HCl 10 % a diferentes temperaturas. Observaron que cuando la temperatura alcanza 66°C las aleaciones presentan un gran aumento en la velocidad de corrosión y atribuyen este aumento a la inestabilidad de la capa de Cr_2O_3 que, a esa temperatura en condiciones ácidas, se vuelve menos protectora. La capa de Cr_2O_3 en HCl a 66°C reaccionaría para dar complejos de Cr^{3+} y Cl^- (CrCl_3). En ácido clorhídrico y con el aumento de la temperatura la importancia del Cr pasa al Mo. En H_2SO_4 pasa algo parecido a lo que ocurre en HCl pero a 80°C . Por debajo de los 60°C , la aleación C-22 se mantiene pasiva independientemente de la agresividad del medio electrolítico.

Lloyd *et al.* [92,130] midieron las corrientes pasivas en diferentes aleaciones Ni-Cr-Mo con diferente concentración de Cr. Las corrientes pasivas registradas fueron muy bajas en aquellas aleaciones que tuvieron en su composición una cantidad de $\text{Cr} > 20\%$. Jakupi *et al.* [102] emplearon técnicas de superficie (XPS) y electroquímicas (EIS) en la caracterización de la capa pasiva de la aleación C-22 a pH neutro y a diferentes potenciales aplicados. Observaron que la resistencia de la capa pasiva es controlada por el contenido de Cr_2O_3 a potenciales de pasividad y, cuando la transpasividad es alcanzada, observaron un decrecimiento de la resistencia del film acompañada por un incremento abrupto de $\text{Cr}(\text{OH})_3$. Zang *et al.* [106] observaron también, en las aleaciones Ni-Cr-Mo, mediante XPS y otras técnicas superficiales, una estructura multicapa de la capa pasiva compuesta por una capa interna de Cr_2O_3 e

hidróxidos de Cr-Ni / Mo-W en la parte más externa. Otros autores también observaron una capa interna rica en Cr-Ni y una externa de Mo-W, cuando se polarizó en NaCl 1 M + Na₂SO₄ 0,1 M a pH 1. [92,101,130] Una bicapa similar se observó en la aleación C-22 en soluciones neutras. Jakupi *et al.* [102] encontraron que la resistencia del film aumenta con el potencial, acompañado por un incremento de óxido de Cr³⁺ entre -0,35 V_{ECS} y 0,25 V_{ECS}. Para potenciales mayores a 0,25 V_{ECS}, se ha observado una disminución de la resistencia del film pasivo y una disminución de Cr³⁺ en su composición.

Zhang *et al.* [106] estudiaron el comportamiento de la capa pasiva de aleaciones Ni-Cr-Mo y observaron que a 22 °C hay una gran cantidad de Cr y baja cantidad de Ni y Mo, con el aumento de la temperatura la película pasiva comienza a empobrecerse en Cr, en el interior de la capa más que en la superficie. Asimismo, con el empobrecimiento de Cr, la película comienza a enriquecerse en Ni en la parte interna de la capa, en mayor medida que en la superficie. Estos autores observaron también que el Mo disminuye levemente con el aumento de la temperatura, y los valores son muy similares para la superficie de la capa pasiva como para el interior de la misma. La región externa de la capa estaría dominada por hidróxidos, mientras que en la interna por óxidos, con el aumento de la temperatura la capa externa se enriquece en hidróxidos y se empobrece en óxidos, en tanto que la capa interna se enriquece en óxidos se empobrece en hidróxidos. En la capa externa la cantidad de Ni(OH)₂ aumenta y la de NiO se mantiene muy baja con el aumento de la temperatura. En la parte interna de la capa, Cr₂O₃ se incrementa mientras que Cr(OH)₃ disminuye.

Gray *et al.* [211] encontraron que la velocidad de corrosión de las aleaciones Ni-Cr-Mo en H₂SO₄ y HCl es independiente de la temperatura por debajo de 50 °C, y luego aumenta, de forma aproximadamente lineal, entre 50 °C y 90 °C. Estos autores atribuyen este comportamiento a un aumento en la solubilidad de Cr o a un cambio de fase en la capa pasiva, a alrededor de 50 °C. Zhang *et al.* [106] encontraron resultados similares a los que observó Gray, en los que se registró una falta similar de sensibilidad de la corriente pasiva con la temperatura, para temperaturas menores a 50°C. A temperaturas más altas, afirmaron que hubo un aumento lento de la corriente pasiva con el aumento de la temperatura, lo que podría atribuirse a un aumento de la solubilidad del Cr.

Gray *et al.* [211] estudiaron la velocidad de corrosión de la aleación C-22 y observaron que es independiente de la temperatura para pH = 0,5 en soluciones de [Cl⁻] 1 M. La velocidad de corrosión aumentó significativamente entre 60 y 90 °C para pH = 0 y -0,5. Estos autores también observaron que la velocidad de corrosión en medio ácido fue lineal entre 50-90 °C (265 µm/año/°C). Una relación lineal similar entre las velocidades de corrosión y la temperatura se ha visto previamente para la aleación C-22 en aguas saturadas básicas entre temperaturas de 60-105 °C. [212] Gray *et al.* [211] observó la misma

dependencia de la temperatura a mayores concentraciones de $[\text{Cl}^-]$ (4 M), con velocidades de corrosión que aumentan linealmente para temperaturas superiores a 50 °C.

Lloyd *et al.* [92] han observado que los transitorios de la densidad de corriente, en los que se varió la temperatura (en escalones) a potencial constante, son mayores para las aleaciones con bajo contenido de Cr. Estos autores también encontraron que con el aumento del potencial aplicado, la capa pasiva de las aleaciones Ni-Cr-Mo se enriquece en Cr^{3+} . En ningún momento observaron Cr^{6+} en la capa de óxido, incluso a 0,7 V, por lo que si se forma, es liberado a la solución. [92]

Hayes *et al.* [39] estudiaron las velocidades de corrosión de aleaciones base níquel y observaron que a pH = 7 las velocidades de corrosión fueron menores que a otro pH. Ellos atribuyen este comportamiento a la disolución de la capa de Cr_2O_3 que a bajo y alto pH es más soluble que en soluciones neutras. Sin embargo, los valores de velocidad de corrosión obtenidas en condiciones pasivas mediante polarización, fueron mayores en medio neutro. Atribuyen este comportamiento a la dinámica de formación de la capa pasiva, que es mayor (más rápida) en soluciones agresivas. Según estos autores, el Cr es responsable del comportamiento pasivo y del potencial de ruptura de pasividad.

Hay muchos mecanismos acerca de cómo el Cl^- afecta la capa pasiva, y en todos hay adsorción de Cl^- en la capa pasiva y/o en la superficie metálica. [211] Después de la adsorción de cloruro, se han propuesto tres mecanismos: (i) Penetración de iones cloruro en la película pasiva, resultando en la acumulación de iones Cl^- en la interfase metálica, lo que provocaría la rotura de la película pasiva por la formación de cloruros metálicos. [213] (ii) Complejación y adelgazamiento de la película pasiva a partir de iones cloruro adsorbidos sobre la superficie del óxido, complejándose con los cationes superficiales. Una alta solubilidad del complejo aumentaría la disolución y provocaría un adelgazamiento de la película pasiva. [214] (iii) La presencia de Cl^- impediría la repasivación de las superficies localmente depasivadas y, por lo tanto, provocaría picaduras. [215] Gray *et al.* [211] usaron XPS en la aleación C-22 en NaCl 1 M a 90 °C y pH = 3 (capa pasiva aún intacta) y encontraron que no hay evidencia de cloruros en la capa pasiva. Los datos de XPS muestran principalmente especies con Cr y una menor concentración de especies de Mo. Los datos de espesor de la película obtenidos con EIS indican que en ácidos clorhídrico y sulfúrico, a medida que se disminuye el pH, la película pasiva se vuelve cada vez más delgada hasta que se aproxima a cero. [211] Esto sugiere que la complejación del metal del óxido por cloruros en la superficie conduce a un adelgazamiento de la capa del óxido lo que es un mecanismo probable para la disolución de la capa pasiva en presencia de cloruro (mecanismo (ii)). Un aumento de la concentración de cloruro aceleraría el adelgazamiento del óxido, aumentando la velocidad de disolución en cloruros metálicos directamente de la

película pasiva. Las imágenes de AFM en la aleación C-22 retiradas de la solución inmediatamente después de la rotura de la película pasiva, no mostraron picaduras. Estas afirmaciones sugieren que el mecanismo (ii) prevalecería por sobre el (i) y el (iii).

Por lo que se ha observado de la bibliografía, el cromo es fundamental en la resistencia de la capa pasiva a la corrosión localizada. Sin embargo, una vez que la capa pasiva se vuelve inestable y comienza la corrosión localizada, el cromo tendría un efecto perjudicial en cuanto a la repasivación. Se sabe que la disolución activa del metal en la picadura o la rendija es el resultado de la acidificación de la solución del interior de la misma [46], mientras que la solución exterior se mantiene neutra o alcalina. Galvele [50] determinó que el pH ácido en la solución de las picaduras y rendijas es producto de los procesos de hidrólisis del catión metálico. El Cr es el elemento que controla la acidez en el interior de la rendija, por sus constantes de hidrólisis elevadas. Cuando mayor es la constante de hidrólisis del catión metálico más fácilmente se combina con el agua para generar hidróxidos y protones libres. Estos protones libres son los responsables del pH ácido presente en las picaduras y rendijas. De esta forma, la acidez de la rendija se incrementará conforme la hidrólisis de los iones Cr ocurra. La precipitación y la acción complejante del Cr también pueden modificar el pH. [45] El contenido de cloruro afecta al coeficiente de actividad del protón y, en consecuencia, para una concentración fija de H^+ , el pH disminuirá a medida que aumente la concentración de cloruro. [216] Tanno y Aizawa [217] estudiaron el acero inoxidable 304 y observaron que el pH en el interior de la rendija está gobernado por la hidrólisis de Cr^{3+} . En la Tabla 23 se observan algunas constantes de equilibrio de reacciones de hidrólisis que pueden ocurrir en el interior de una rendija activa y pueden observarse una diferencia de varios órdenes de magnitud entre los equilibrios del Cr y los demás aleantes.

Reacción	Constante
$Cr^{3+} + H_2O \leftrightarrow Cr(OH)^{2+} + H^+$	$K_1 = 1,58 \cdot 10^{-4}$
$Cr(OH)^{2+} + H_2O \leftrightarrow Cr(OH)_2^+ + H^+$	$K_2 = 6,31 \cdot 10^{-7}$
$Cr(OH)_{3(s)} \leftrightarrow Cr^{3+} + 3OH^-$	$K_3 = 4 \cdot 10^{-38}$
$Fe^{2+} + H_2O \leftrightarrow Fe(OH)^+ + H^+$	$K_1 = 5 \cdot 10^{-9}$
$Fe(OH)_{2(s)} \leftrightarrow Fe^{2+} + 2OH^-$	$K_3 = 7,9 \cdot 10^{-16}$
$Ni^{2+} + H_2O \leftrightarrow Ni(OH)^+ + H^+$	$K_1 = 3,16 \cdot 10^{-10}$
$Ni(OH)_{2(s)} \leftrightarrow Ni^{2+} + 2OH^-$	$K_3 = 1,35 \cdot 10^{-15}$
$MoO_2 + 2H_2O \leftrightarrow MoO_4^{2-} + 4H^+ + 2e^-$	$K_2 = 2,63 \cdot 10^{-30}$

Tabla 23: Constantes de equilibrio de algunas reacciones de hidrólisis y disolución. [218,219]

Algunas reacciones de hidrólisis que pueden desarrollarse en una rendija activa son las de las Ecuaciones 42-44. [217] La evolución de las constantes de equilibrio con la temperatura pueden observarse en la Tabla 24. Puede observarse que un incremento de la temperatura inclina el equilibrio de hidrólisis del Cr hacia la derecha y a una disminución del pH.



	25 °C	150 °C
K_1	$1,3 \cdot 10^{-4}$	$1,6 \cdot 10^{-2}$
K_2	$4,2 \cdot 10^{-7}$	$2,0 \cdot 10^{-3}$
K_3	$1,3 \cdot 10^{-3}$	4,8

Tabla 24: Constantes de equilibrio de las Ecuaciones 42-44 con la temperatura. [217]

En esta tesis, en la Sección 4.1.4, se analizó el efecto de los aleantes en el potencial de repasivación y se observó que con la disminución de la cantidad de cromo de las aleaciones se podría mejorar la resistencia a la corrosión localizada por el aumento del potencial de repasivación. Asimismo se llegó a la conclusión de que aumentos en la cantidad de Mo de las aleaciones aumentaría los potenciales de repasivación y la resistencia a la corrosión localizada, como se ha verificado en la presente tesis. Los resultados a los que se llegó en la Sección 4.1.4 fueron totalmente independientes de lo observado en la bibliografía y se obtuvieron mediante mediciones propias de los potenciales de repasivación para diferentes temperaturas, concentraciones de cloruro y aleaciones Ni-Cr-Mo de diferente composición.

Ebrahimi *et al.* [220] estudiaron la corrosión en rendijas de la aleación C-22, 625 y HYBRID-BC1 bajo polarización galvanostática durante 140 h. Según los autores, los ensayos galvanostáticos permiten garantizar la iniciación de la corrosión en rendijas y prevenir la pasivación, de esta forma se puede aislar el estado de propagación de una rendija. Estos autores identifican tres estados: (i) El potencial aumenta con el tiempo por el engrosamiento de un óxido pasivo, (ii) disminución del potencial debido a la activación de áreas debajo del formador de rendijas y (iii) se alcanza un estado estacionario indicando una propagación

activa en el formador de rendijas. Estos autores no observaron diferencias en los resultados con la corriente aplicada (10-200 μA) y en todos los casos observaron una estabilización del potencial en el tiempo. El potencial alcanzado aumentó con el contenido de Mo de las aleaciones.

En los resultados obtenidos en esta tesis con los métodos que incluyeron una etapa galvanostática, como en los métodos PD-GS-PD y PD-GS-PD-PS, se observaron resultados similares a los descritos por Ebrahimi (aumento de E con el Mo, Sección 4.2.3). En la Sección 4.2.4 se presentaron también los valores de ΔE_G (que es la disminución del potencial durante la nucleación de la corrosión en rendijas en la etapa galvanostática) de los ensayos PD-GS-PD-PS y PD-GS-PD. Se observó que ΔE_G resultó ser independiente de varios factores: (i) La temperatura, (ii) La concentración de cloruro, (iii) El PRE de las aleaciones, y según Ebrahimi *et al.* [220] el valor de ΔE_G también sería independiente de (iv) la densidad de corriente aplicada y (v) el tiempo. En la Sección 4.2.4 se observó que el valor de ΔE_G dependió sólo de la cantidad de cromo de la aleación. De esta forma se podría considerar que un aumento en la cantidad de cromo de la aleación daría lugar a un aumento en la caída de potencial durante la etapa galvanostática y, por consiguiente, menores potenciales de repasivación.

Maristany *et al.* [202] observaron resultados similares a los de esta tesis en cuanto a los valores de ΔE_G . Estos autores trabajaron con el método PD-GS-PD en las aleaciones 600 (Ni-16Cr-8Fe), 800 (Fe-33Ni-21Cr) y 690 (Ni-29Cr-9Fe) y observaron una caída de potencial, durante la etapa galvanostática que fue proporcional a la cantidad de cromo de las aleaciones. Estos valores fueron aproximadamente 100 mV para la aleación 600 (16 % Cr), 150 mV para la aleación 800 (21 % Cr) y 200 mV para la aleación 690 (29 % Cr).

El níquel ha demostrado ser beneficioso a la resistencia a la corrosión en rendijas en inoxidable austeníticos con 2,5 % de Mo, mientras que el efecto fue menor en inoxidable austeníticos con 6,5 % de Mo. [89] En esta tesis, en las Secciones 4.1.5 y 4.1.6, se ha observado que las aleaciones 686 y 5923-HMO en soluciones de cloruro 10 M no presentaron nucleación de la corrosión en rendijas durante la Etapa 1 del método PD-GS-PD, alcanzando potenciales de transpasividad, que es la disolución general de la película pasiva a potenciales elevados. En la transpasividad se incrementa el estado de oxidación del catión metálico en el óxido que se disuelve. El ejemplo clásico es la transpasividad del cromo, en la cual los iones Cr^{3+} de la película pasiva pasan a la solución, oxidándose a Cr^{6+} . Otra forma de degradación posible es la disolución transpasiva de aleantes tales como níquel o molibdeno. [12] El potencial registrado en la Etapa 2 del método PD-GS-PD no disminuyó durante las 2 h de la etapa galvanostática. En la Etapa 3 se observó un pico de reactivación aproximadamente a 0,2 V_{ECS} y una posterior repasivación. El pico que se observó en la Etapa 3 coincide con el pico anódico del níquel puro en soluciones ácidas de cloruro [221], por lo que podría suponerse que los potenciales de

transpasividad aplicados por un tiempo prolongado empobrecieron superficialmente al material de aleantes responsables de la pasividad y la resistencia a la corrosión localizada.

Son muchos los autores que afirman acerca de las propiedades benéficas del Mo en cuanto a la resistencia a la corrosión localizada en aleaciones de Ni-Cr-Mo y aceros inoxidable. Mientras que el Cr tiene la influencia dominante en la pasividad, el Mo fue es responsable de controlar la propagación del ataque y promover la repasivación. [37,39] El molibdeno mejora la resistencia a la corrosión en rendijas. [89] Se ha observado que la adición de Mo a las aleaciones base níquel disminuye la velocidad de corrosión. [83,84,88] Las aleaciones con alto contenido de Mo, usualmente tienen mejor resistencia a los ambientes reductores como H_2SO_4 y HCl y al ataque por picado y corrosión en rendijas en ambientes con Cl^- . [39,186,211] En esta tesis se ha observado una relación directa entre la resistencia a la corrosión en rendijas y la cantidad de Mo de las aleaciones, tanto en los ensayos del método PD-GS-PD con temperatura constante (Secciones 4.1.2, 4.1.3, 4.1.5 y 4.1.6), como en los ensayos de repasivación con temperatura variable (Sección 4.2).

Muchos autores han dado cuenta de un comportamiento sinérgico que ocurre entre el Cr y el Mo. Este comportamiento sinérgico, en la mayor parte de la bibliografía, es positivo (mejoraría las propiedades de los elementos en cuestión, actuando en conjunto). Muchos autores afirman que esta sinergia se ve reflejada en cierta facilidad que el Mo le otorgaría al Cr para formar la película pasiva en los aceros inoxidable. [222-227] Sin embargo, hay autores que observaron una sinergia negativa entre estos elementos y afirman que para bajas concentraciones de Cr, el Mo deja de ser beneficioso y hasta pasa a ser perjudicial. [228,229] Mishra *et al.* [37] estudiaron aleaciones Ni-Cr-Mo en NaCl 1 M y observaron un efecto sinérgico entre el Cr y el Mo en el control de la ruptura de la pasividad. Obtuvieron un ranking en la resistencia a la corrosión localizada de las aleaciones Ni-Cr-Mo que se resumen como alto Cr-bajo Mo < bajo Cr-alto Mo < alto Cr-alto Mo < alto Cr-alto Mo-alto W.

Varios autores han estudiado el efecto del Mo en la composición de la capa pasiva y la superficie atacada luego de la corrosión en rendijas. Ogawa *et al.* [222] y Hashimoto *et al.* [228] estudiaron la capa pasiva por AES y XPS, respectivamente, y observaron que el Mo promueve el incremento de Cr en la capa pasiva y disminuye la actividad de los sitios activos en la misma. Ebrahimi *et al.* [220] estudiaron la corrosión localizada de las aleaciones Ni-Cr-Mo y mediante análisis de EDS y observaron que el elemento de aleación presente en los depósitos en el interior de las rendijas es Mo. En ningún momento se encontró Ni o Cr en la rendijas, y sí Mo y O. Las imágenes de SEM y EDS muestran que tanto el Ni como Cr están agotados en las áreas corroídas, mientras que el Mo y el O están enriquecidos con respecto a la composición de metal base. Los mismos autores analizaron la solución luego de los ensayos y

este análisis reveló 346 g/L de Ni, 74,4 g/L de Cr y 16 g/L de Mo confirmando que la disolución y el transporte fuera de la rendija estuvo constituido fundamentalmente por Cr y Ni, y la retención de Mo en el interior de la rendija. [220] La profundidad de penetración de la corrosión en rendijas cambió severamente entre la aleación 625 y la aleación C-22. [220] Asami *et al.* [230] investigaron el rol del Mo en aleaciones amorfas (afirman que el comportamiento es esencialmente el mismo que en aleaciones cristalinas) y encontraron un comportamiento dual del Mo. En aleaciones Fe-20Cr-20B en HCl 1 N, pequeñas cantidades de Mo dieron lugar a una pasivación espontanea pero una adición en exceso de Mo dio lugar a un aumento en la densidad de la corriente pasiva y disminuyó el potencial de circuito abierto para la pasivación espontanea. En HCl 6 N, adiciones mayores o iguales a 5 % de Mo inhibieron prácticamente el comportamiento activo de las aleaciones pero 10 % de Mo aumentaron significativamente la densidad de la corriente pasiva, denotando un detrimento de las capacidades de la película pasiva. Por lo tanto, según los autores, la adición de molibdeno suprime eficazmente la disolución activa antes de la formación de película pasiva, pero un exceso de molibdeno disminuye la calidad de protección de la película pasiva. Estos autores observaron que la proporción de Mo^{6+} en la película pasiva fue mayor a Mo^{4+} a potenciales mayores a 0,5 V_{ECS} , concluyendo que cuanto menor es el contenido de Mo de la película pasiva mayor es la calidad de protección de la película. Zagidulin *et al.* [231] encontraron, mediante técnicas de superficie como XPS y ToF-SIMS, que la disolución transpasiva de las aleaciones Ni-Cr-Mo está acompañada por una acumulación de Mo^{+6} y W^{+6} en la parte externa de la capa pasiva.

El efecto del ión cloruro ha sido ampliamente estudiado en la corrosión localizada de las aleaciones Ni-Cr-Mo. Lee *et al.* [232] observaron que en ausencia del ión Cl^- , la adición de Mo no modifica las curvas de polarización ni las densidades de corriente de pasividad. Por otro lado, en soluciones que contienen Cl^- , el Mo promueve la repasivación y la estabilidad de la capa pasiva. Hay autores que aseveran que el Mo disminuye la rotura de la capa pasiva en medios clorados. [233] Shams El Din *et al.* [234] han observado por medio de XPS que en los aceros con alta cantidad de molibdeno, este elemento estabiliza la capa pasiva en agua de mar a alta temperatura. Estos autores también observaron que en los aceros inoxidable con alto contenido de Mo, en agua de mar, el Mo tiende a migrar hacia la superficie y enriquecer la capa pasiva. Sin embargo, hay otros que afirman que el Mo tiene poco o nulo efecto en la rotura de la capa pasiva. [39] Wanklyn *et al.* [233] estudiaron la adición de compuestos de Mo en la solución electrolítica y observaron que la corrosión localizada de los aceros sin Mo no había sido suficientemente inhibida por la adición de Mo^{3+} y Mo^{4+} , pero sí por Mo^{6+} y tiene lugar a potenciales en los cuales un film insoluble (probablemente MoO_2 hidratado) puede ser formado por reducción de Mo^{6+} . Según los mismos autores, el Mo penetraría a la capa pasiva más por reacciones de estado sólido que por compuestos solubles. Rebak *et al.* [235] han

observado la formación de óxidos de Mo en las rendijas en una gran cantidad de aleaciones Ni-Cr-Mo. Lizlovs *et al.* [81] observaron que el potencial de picado aumenta de forma lineal con % Mo en los inoxidables ferríticos con 13 y 18 % de Cr en NaCl 1 M a 20 °C. Wanklyn [233] ha encontrado que sólo el Mo^{6+} inhibía la formación de picaduras, ya sea desplazando el potencial de la picadura negativamente o compitiendo con la difusión del ion Cl^- .

Se han propuesto tres teorías para explicar el rol del molibdeno en la inhibición de la corrosión localizada: (i) pasivación de la superficie, (ii) modificación de la solución en la rendija y (iii) modificación de la superficie ocluida en la aleación. En el primer caso, el molibdeno precipitaría en la picadura o rendija formando un óxido u óxido intermetálico, que retardaría la disolución y el crecimiento de la rendija por la formación de molibdatos. [41,42,88,233,236,237] En el segundo caso se modificaría la solución crítica en la picadura disminuyendo la acidez o las especies agresivas. Hay evidencia de que el Mo disminuye la velocidad de corrosión de las aleaciones, lo que conduciría a una disminución de iones metálicos que hidrolicen y acidifiquen la solución. [43] Se ha observado que en los aceros inoxidables el Mo compleja al sulfuro, removiéndolo de la superficie y previniendo la formación de picado. También hay evidencia de que el Mo interacciona con el Cl^- , formando una película de sal quimiabsorbida que protege la superficie y evita la descomposición de la capa pasiva por acción del ión Cl^- . [238,239] En el tercer caso, la modificación de la superficie de la aleación se produciría mediante la disolución preferencial del molibdeno, lo que conduce al enriquecimiento de molibdeno en la superficie metálica. [41,44,83,84]

Newman *et al.* [83,84] afirman que el Mo retarda la propagación de la corrosión localizada una vez que se ha roto el film pasivo, ubicándose preferencialmente en los defectos superficiales de la capa pasiva, que de otro modo funcionarían como sitios de nucleación.

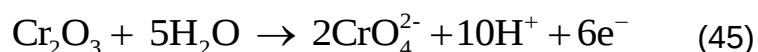
Jakupi *et al.* [104] estudiaron la corrosión en rendijas de la aleación C-22 bajo polarización galvanostática y sugieren que la propagación de la corrosión en rendijas estaría controlada por el contenido de Mo. Estos autores observaron que tanto el valor absoluto del potencial, como las fluctuaciones en el potencial, fueron dependientes (en amplitud y frecuencia) del contenido de Mo. Según Jakupi, la explicación de este comportamiento es que las fluctuaciones indican la propagación de la corrosión activa en sitios recientemente expuestos (activados), que exhibirían un potencial bajo, con el eventual aumento de potencial indicando la acumulación de Mo en esos lugares. Un proceso de este tipo sería rápido para la aleación de alto contenido de Mo (como la HYBRID-BC1), en la que el potencial es estable, pero más lento para la aleación 625 (de bajo Mo) en el que el potencial fluctuó significativamente. En esta tesis se ha observado cierta fluctuación del potencial durante la etapa galvanostática del método de repasivación por enfriamiento en la Sección 4.2.3. Se observó, al igual que

Jakupi, que la fluctuación aumento con la disminución de la cantidad de Mo de las aleaciones.

Según esta tesis y la bibliografía consultada, la cantidad de Mo que poseen las aleaciones resultó ser proporcional a la resistencia a la corrosión localizada. [39,83,84,88,89] Sin embargo, este comportamiento no es lineal. Según muchos autores, hay una cantidad mínima de Mo por debajo de la cual la resistencia a la corrosión localizada disminuye en gran medida. Mishra y Shoesmith [37] estudiaron la corrosión localizada de aleaciones Ni-Cr-Mo y concluyeron que se necesita una cantidad de Mo > 9 % en peso para conseguir resistencia a la corrosión localizada a temperaturas mayores a 60 °C. A pH neutro, Hayes *et al.* [39] observaron una mayor influencia del Mo en el potencial de picado, al aumentar de 7 a 13 % de Mo. También observaron que el potencial de repasivación se incrementa con el Mo. No observaron una gran correlación entre la velocidad de corrosión en estado pasivo y la cantidad de Mo en las aleaciones. Uhlig *et al.* [240] midieron velocidad de corrosión por pérdida de peso en HCl y observaron muchas discontinuidades en sus resultados para cantidades de Mo de alrededor de 7 % a temperaturas de 70-100 °C. Estos autores atribuyen las anomalías observadas en la velocidad de corrosión a las propiedades magnéticas de estas aleaciones para esa composición (Ni-7%Mo), ya que según estos autores, la temperatura de Curie se ubica entre 70-100 °C. Hayes *et al.* [39] observaron que se debe aplicar un potencial específico a la aleación para mantener una velocidad de disolución tal que la hidrólisis de cromo supere el efecto inhibitor del Mo. Esta fuerza impulsora dependería de la cantidad de Mo en la aleación. La aleación C-22 (Ni-22Cr-13Mo) repasiva en cuanto se retira la fuerza impulsora (potencial aplicado). La aleación Ni-11Cr-7Mo no repasivó hasta cerca del potencial de circuito abierto. La aleación Ni-11Cr-13Mo mostró una variación en su comportamiento de repasivación, lo que sugiere que está cerca de la concentración crítica de molibdeno para inhibir la corrosión localizada. Lloyd *et al.* [92] estudiaron la corrosión localizada de aleaciones Ni-Cr-Mo y observaron que para igual cantidad de Cr, diferentes temperaturas y bajos potenciales (hasta 230 mV_{ECS}), los aleantes como Mo y W tienen muy poca influencia en la pasividad. Para potenciales intermedios (530 mV_{ECS}), a 85 °C, el W tiene una pequeña contribución a disminuir la corriente pasiva. Para todas las aleaciones observaron una tendencia creciente a alcanzar rápidamente el estado estacionario a medida que se aumentó la temperatura o el potencial aplicado (o sea el estado estacionario se alcanzó antes con la agresividad del medio). También observaron varios estados de oxidación del Mo, (Mo⁴⁺, Mo⁵⁺, Mo⁶⁺). La cantidad de Mo⁶⁺ aumentó con el potencial aplicado, para todas las aleaciones. Lloyd *et al.* [92] también mencionan que para 530 mV_{ECS}, en los que es posible la oxidación de Cr³⁺ a Cr⁶⁺, la presencia de Mo y la de W en las regiones externas del óxido son importantes para mantener las corrientes pasivas bajas. Estos autores remarcan la importancia de Mo-W en la corrosión localizada dado

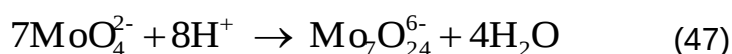
que observaron corrosión en rendijas a 65 °C en la aleación 625 (alto contenido de Cr y bajo Mo) mientras que en la aleación C-22 (con Mo y W) y C-2000 (sólo con Mo), no se observó corrosión en rendijas. En esta tesis se observó una gran diferencia entre la aleación 625 (Ni-21Cr-9Mo) y las otras aleaciones Ni-Cr-Mo durante la aplicación del Método PD-GS-PD-PS (Sección 4.2.2). La cantidad de Mo de la aleación 625 está por debajo de la que Shoesmith determina como umbral ($\text{Mo} > 9 \%$) y está entre las que Hayes menciona como límites entre las que observó una gran diferencia en el comportamiento a la corrosión localizada ($7 \% < \text{Mo} < 13 \%$). De esta forma, se podría atribuir su pobre comportamiento a la repasivación por enfriamiento (altas densidades de corriente con la disminución de la temperatura, altos valores de $i_{2^\circ\text{C}}$ que es la densidad de corriente por encima de la cual se observó linealidad con la temperatura, y el severo ataque observado en soluciones concentradas de cloruro) a su baja cantidad de Mo.

Zagidulin *et al.* [231] afirman que la acidez local en el interior de la rendija puede atribuirse al aumento del estado de oxidación de las especies Cr^{3+} y Mo^{2+} , en el film pasivo según la Ecuaciones 45 y 46.



De este modo, se facilita la deposición de molibdatos protectores dentro de las regiones externas de la película y el mantenimiento de la pasividad hacia potenciales más positivos. Según estos autores, la estructura de los molibdatos presentes en la superficie pasiva no se han caracterizado, pero es bien sabido que se requieren condiciones ácidas para generar las especies poliméricas, que se sabe que existen en estructuras similares a gel. [94]

Jakupi *et al.* [94,103,104] han estudiado el rol del Mo en la corrosión localizada y observaron la acumulación de especies de Mo^{6+} en forma de especies poliméricas como $\text{Mo}_8\text{O}_{26}^{4-}$ (como así también $\text{Mo}_7\text{O}_{24}^{6-}$ y $\text{Mo}_3\text{O}_{10}^{2-}$) por medio de Espectroscopia Raman, y en forma similar especies poliméricas de W (no reconocidas por Espectroscopia Raman). Estos autores han sugerido la habilidad del Mo y el W de frenar la propagación de la corrosión en rendijas por su tendencia a polimerizar, según las Ecuaciones 46 y 47. [220]



Reacciones similares para el W podrían desarrollarse según la Ecuación 48. [241,242]



Aunque algunos de los protones producidos por las reacciones de hidrólisis serían consumidos por las reacciones de polimerización, la modificación del pH local por la formación de molibdatos no sería tan significativa. [220] Según Ebrahimi *et al.* [41,220], la influencia más probable de la formación de molibdato es que suprime la disolución de la aleación en estado activo mediante la formación de una capa protectora.

5.5. REPASIVACIÓN CON ENFRIAMIENTO MUY LENTO

En la Sección 4.2 se observó un comportamiento muy diferenciado de la densidad de corriente de las aleaciones Ni-Cr-Mo con la disminución de la temperatura. Para temperaturas mayores a aproximadamente 60 °C se observó una fuerte dependencia de la densidad de corriente con la temperatura, mientras que por debajo de aproximadamente 60 °C la temperatura tuvo muy poco efecto sobre la densidad de corriente. Rebak [210] y Gray [211] observaron un comportamiento similar a lo que se ha descrito aquí. La temperatura de 66 °C a la que Rebak hace referencia como aquella por sobre la cual la película de óxidos de cromo se volvería inestable en medios ácidos con cloruro se asemeja a los valores de T^0 analizados en la Sección 4.2.5. También se observó un comportamiento lineal de la densidad de corriente por encima de esa temperatura, como también lo describen Rebak, Gray, Zhang [106] y Hua [212]. Por consiguiente, el Mo y el W serían los responsables de la baja velocidad de corrosión en estado activo cuando la película de óxido de cromo pierde su capacidad de protección. [37,39,83,84,92,95,205,210] Esto se esquematiza en la Figura 179. Algunos de los autores mencionados afirman que el aumento de la densidad de corriente en medio ácido a una determinada temperatura se debería a una inestabilidad de la capa pasiva, a un aumento en la solubilidad del cromo,

a un cambio de fase en la capa pasiva o a un cambio en las propiedades magnéticas del óxido de cromo. Greenwald [243] determina la temperatura de Curie de Cr_2O_3 a 41 °C, pero también identificó un cambio en las propiedades de la estructura cristalina de Cr_2O_3 a aproximadamente 50 °C.

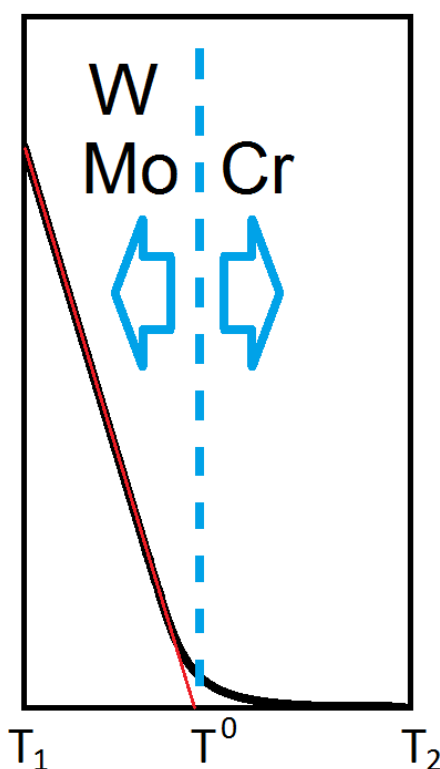


Figura 179: Esquema de los aleantes responsables de la pasividad en aleaciones Ni-Cr-Mo.
 $T_1 > T^0 > T_2$

En la Sección 4.2.5 se observó una tendencia al comportamiento lineal de la densidad de corriente en función de la temperatura en todos los casos. Esa tendencia se pudo cuantificar con el valor $i_{2^\circ\text{C}}$ que es la densidad de corriente, durante la etapa de enfriamiento, para la cual la densidad de corriente se alejó del comportamiento lineal en 2 °C. Se ha observado que los valores de $i_{2^\circ\text{C}}$ disminuyeron con la disminución de la velocidad de enfriamiento durante la repasivación, para todas las aleaciones. Para enfriamientos muy lentos, se esperaba que se alcance la repasivación dentro del comportamiento lineal (Figura 166, Sección 4.2.5). Observamos además aquí que el valor T^0 fue aproximadamente constante e independiente del PRE de las aleaciones, de la velocidad de enfriamiento, de la concentración de cloruro, de m (la pendiente en la zona lineal de i vs. T) y de i_{MAX} (la densidad de corriente máxima registrada durante la disminución de la temperatura). Observamos también que los valores

de T^0 se acercan a la temperatura de 66 °C, por debajo de la cual la capa de Cr_2O_3 de la película pasiva comenzaría a ser estable en medio ácido con cloruro. La temperatura de repasivación (T_{R1}) obtenida por el Método PD-GS-PD-PS de todas las aleaciones (a excepción de la aleación 625) para $-dT/dt = 0,33$ °C/h en $[\text{Cl}] = 1$ M fue 64 ± 2 °C, coincidentemente con los 66 °C que mencionan Rebak *et al.* Podríamos suponer que para velocidades de enfriamiento muy lentas, todas las aleaciones con una cantidad de Mo ≥ 13 % repasivarían a la temperatura por debajo de la cual la capa de óxido de cromo comienza a ser estable en solución de HCl ($T^0 / 66$ °C, según Rebak).

En la Figura 180 se observa el valor medio de ΔT_R (la diferencia entre la temperatura de repasivación por enfriamiento y la temperatura de repasivación esperada por el método PD-GS-PD) obtenido con el Método PD-GS-PD-PS y el desvío estándar en función de la velocidad de enfriamiento, para NaCl 1 M. Los datos de esta figura han sido obtenidos con el Método PD-GS-PD-PS y ya se han presentado en la Sección 4.2.2.3 pero se le ha agregado en círculos grandes los valores de ΔT_R estimados (esto es considerando que $T_{R1} = T^0 = 66$ °C) para enfriamiento muy lento en NaCl 1 M. Para obtener los valores de ΔT_R se utilizaron los potenciales aplicados para los ensayos a $-dT/dt = 0,33$ °C/h en NaCl 1 M. Los valores de ΔT_R para enfriamiento muy lento fueron muy similares a los de $-dT/dt = 0,33$ °C/h para las aleaciones HYBRID-BC1, 686 y 5923-HMO. Los valores estimados de ΔT_R fueron levemente menores para las aleaciones C-22HS y C-22 (≈ 5 °C de diferencia) y ΔT_R presentó una diferencia mayor en la aleación 625 (20-25 °C de diferencia). La similitud de los valores estimados con los registrados a $-dT/dt = 0,33$ °C/h son coherentes con los valores pequeños de i_2 °C que se observaron en las aleaciones para esa velocidad de enfriamiento.

En esta sección de la tesis se observó que para velocidades de enfriamiento muy lentas (del orden de las que se esperan en un repositorio geológico), todas las aleaciones con un contenido de Mo ≥ 13 % repasivarían a la temperatura por debajo de la cual la capa de óxido de cromo comienza a ser estable en solución de HCl ($T^0 = 66$ °C). Si bien las aleaciones tenderían a repasivar a la misma temperatura, es necesario hacer notar que no podrían compararse apropiadamente debido a que el potencial aplicado aumentó con el PRE de las aleaciones (y por lo tanto también el nivel de agresividad para mantener densidades de corriente similares en la rendija, para cada aleación). Sin embargo, con el aumento del PRE, se ha observado que las condiciones de repasivación por enfriamiento se vieron favorecidas (disminución de i_2 °C).

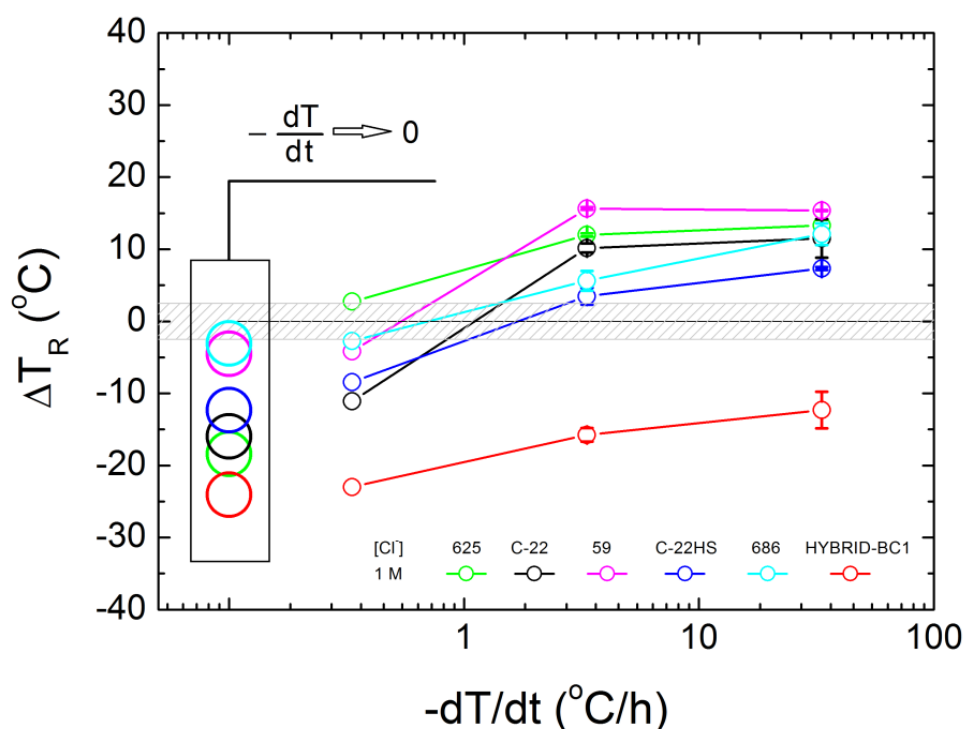


Figura 180: ΔT_R vs. Velocidad de enfriamiento para el Método PD-GS-PD-PS en NaCl 1 M con valores proyectados a enfriamiento muy lento.

5.6. COMPORTAMIENTO PROPUESTO A $T > T^0$

Varios autores han observado que la existencia de corrosión en rendijas en las aleaciones Ni-Cr-Mo a temperaturas elevadas (cuando el cromo pierde su efectividad en el medio ácido de una rendija activa) estaría gobernada por el Mo y el W. [83,84,95,205] Estos aleantes protegerían a la aleación formando especies poliméricas de molibdatos y tungstatos. Ebrahimi afirma que estas especies de molibdatos y tungstatos generadas en la superficie activa del metal en el interior de la rendija, suprimiría la disolución de la aleación en estado activo mediante la formación de una capa protectora aislante que desplazaría los sitios activos. En esta sección se propondrá un comportamiento diferente acerca de cómo la capa polimérica de molibdatos y tungstatos protegería al material en medio ácido: Se va a conjeturar que la capa polimérica de molibdatos y tungstatos protegería al material en el medio ácido en la rendija de la misma forma que lo haría un polímero electroactivo.

Los polímeros electroactivos (o polímeros conjugados) son revestimientos poliméricos conductores de la electricidad, que se utilizan en la industria para la

protección de estructuras de acero y aceros inoxidables. Poseen enlaces dobles conjugados con la presencia de portadores de carga, que hacen posible la transferencia de carga a lo largo de la cadena polimérica. [244] Los polímeros electroactivos se utilizan en la industria, entre otras cosas, para reducir la velocidad de corrosión en los metales cuando se exponen a soluciones acuosas. Ejemplos de polímeros electroactivos son la Polianilina (PANI), Polipirrol (PPy), Politiofeno (PT), entre otros. [245] Estos materiales poseen actividad RedOx, con potenciales de equilibrio que son positivos, en relación a los del sustrato a proteger. En la Figura 181 se observa un esquema de la reacción RedOx del Polipirrol. Los potenciales de reducción del Polipirrol a pH 7 oscila entre -0,1 a +0,3 V_{ENH} en tanto que la Polianilina lo hace entre +0,4 a 1 V_{ENH}. Se ha observado que una gran cantidad de polímeros electroactivos son responsables de una protección anódica que ejercen sobre el sustrato metálico. [246]

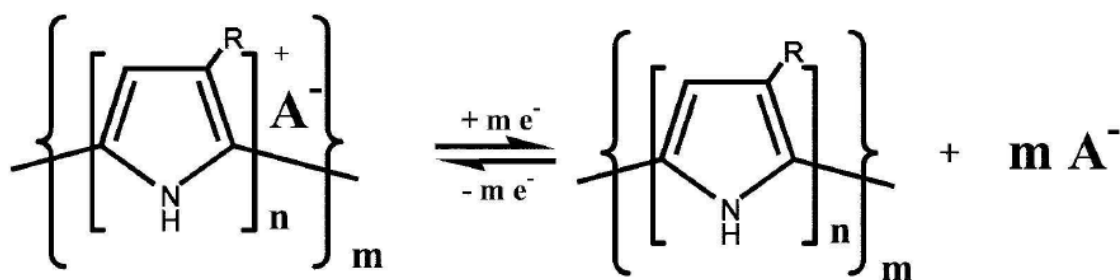


Figura 181: Reacción RedOx del Polipirrol, en el que se identifica el anión (A⁻) por efecto de la reacción de reducción y n=2-4 simboliza la carga positiva.

Para que el material pueda ser protegido anódicamente, el potencial de corrosión debe ser ennoblecido hacia la región pasiva del metal de interés, en el ambiente que se encontrará en servicio. Se han reportado muchas observaciones de ennoblecimiento para recubrimientos PANi en acero inoxidable. [247-255] La magnitud exacta del cambio de potencial, sin embargo, es difícil de determinar debido a las diferencias en la preparación del metal, el tipo de polímero y entorno corrosivo utilizado. [245] La protección anódica de los polímeros electroactivos solo es eficiente cuando existe un comportamiento activo-pasivo del material en el medio agresivo. [245]

En la tesis de maestría que precedió a esta tesis doctoral, se trabajó en soluciones ácidas simuladas que fueron representativas de la solución ácida en el interior de una rendija activa, para las aleaciones 625, C-22, C-22HS y HYBRID-BC1. [36] Se registró el E_{CORR} en el medio ácido durante un transcurso de 2 h, para temperaturas de 30-100 °C. Se observó una disminución del valor final de E_{CORR} con el aumento de la temperatura y un leve aumento del mismo

para temperaturas mayores a 70 °C (Figura 182). La temperatura para la que se observó el aumento de E_{CORR} es cercana a $T^0 / 66$ °C.

Jakupi *et al.* [94,103,104] hacen referencia a especies poliméricas de Mo que se formarían en el interior de las rendijas activas de las aleaciones Ni-Cr-Mo. ($\text{Mo}_8\text{O}_{26}^{4-}$ - $\text{Mo}_7\text{O}_{24}^{6-}$ - $\text{Mo}_3\text{O}_{10}^{2-}$). Estas especies poliméricas existen a bajo pH y a potenciales de equilibrio relativamente altos (aproximadamente 0,5 V_{ENH} [256]) por lo que podrían justificar el aumento del potencial de corrosión, en medio ácido, observado en la tesis de maestría.

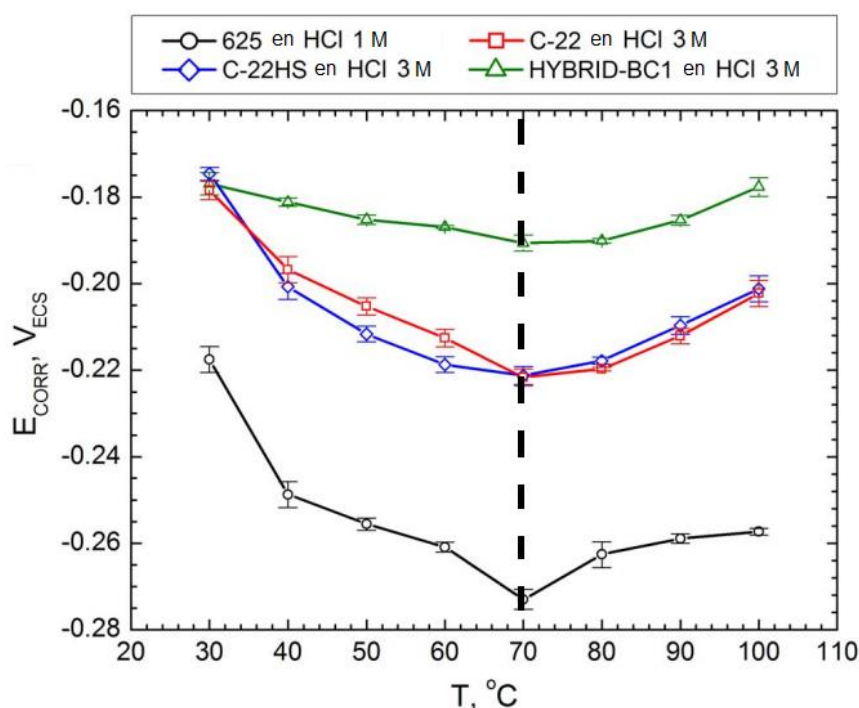


Figura 182: E_{CORR} en HCl en función de la temperatura en la que se simula el comportamiento de una rendija activa. [36]

Se ha mencionado que la protección anódica de los polímeros electroactivos sólo es eficiente cuando existe un comportamiento activo-pasivo del material en el medio agresivo. En las aleaciones Ni-Cr-Mo, como las que forman parte de esta tesis, se ha observado la total ausencia de una zona activa en medios neutros con cloruro con una zona pasiva muy extendida hasta potenciales elevados. Sin embargo, se espera que la solución en la zona ocluida de una rendija activa sea fuertemente ácida. En la Sección 4.1.7 se han realizado curvas de polarización en medios ácidos que simulan la solución de una rendija en estado activo y se ha observado un comportamiento activo-pasivo en todas las aleaciones Ni-Cr-Mo.

En la Figura 183 se observa el comportamiento de la conductividad de los polímeros electroactivos con la temperatura. Una característica particular de los polímeros electroactivos es un aumento de la conductividad con el aumento de la temperatura. En la Figura 183 se observa que el aumento de la conductividad del polímero posee un comportamiento lineal muy marcado con el aumento de la temperatura. En los ensayos de repasivación por enfriamiento de esta tesis se ha observado, para temperaturas mayores a T^0 , un comportamiento similar de la densidad de corriente con la temperatura para todas las aleaciones y concentraciones de cloruro. Se supone que la conductividad de un medio conductor es proporcional a la corriente o densidad de corriente que circula por el mismo. En los ensayos de repasivación por enfriamiento, el comportamiento lineal de la densidad de corriente ha sido más evidente en soluciones de CaCl_2 , para las cuales se ha observado una ausencia total de productos de corrosión. Los productos de corrosión pueden producir una caída óhmica adicional que impida detectar el comportamiento lineal, generando inestabilidad en la densidad de corriente registrada.

Adicionalmente, podemos destacar que en la fabricación de polímeros electroactivos, es de uso extendido la adición de aniones tales como molibdatos y tungstatos a estas especies poliméricas, mejorando las propiedades protectoras y la eficiencia contra la corrosión. [257,258]

En resumen, se ha observado en esta tesis una serie de similitudes entre la protección brindada por los polímeros electroactivos y la protección otorgada por las especies poliméricas de molibdatos y tungstatos, que se generan en una rendija activa para temperaturas mayores a 66 °C. Estas son un aumento del potencial en medio ácido, un comportamiento lineal de la densidad de corriente con la temperatura, elevados potenciales RedOx de las especies poliméricas y un comportamiento activo pasivo de las aleaciones en medio ácido, para temperaturas mayores a 66 °C. Podemos destacar que la idea de que estas especies poliméricas de molibdatos protejan al material en medio ácido como lo haría un polímero electroactivo es completamente original y no existe en toda la extensa bibliografía, mención alguna que relacione ambos comportamientos.

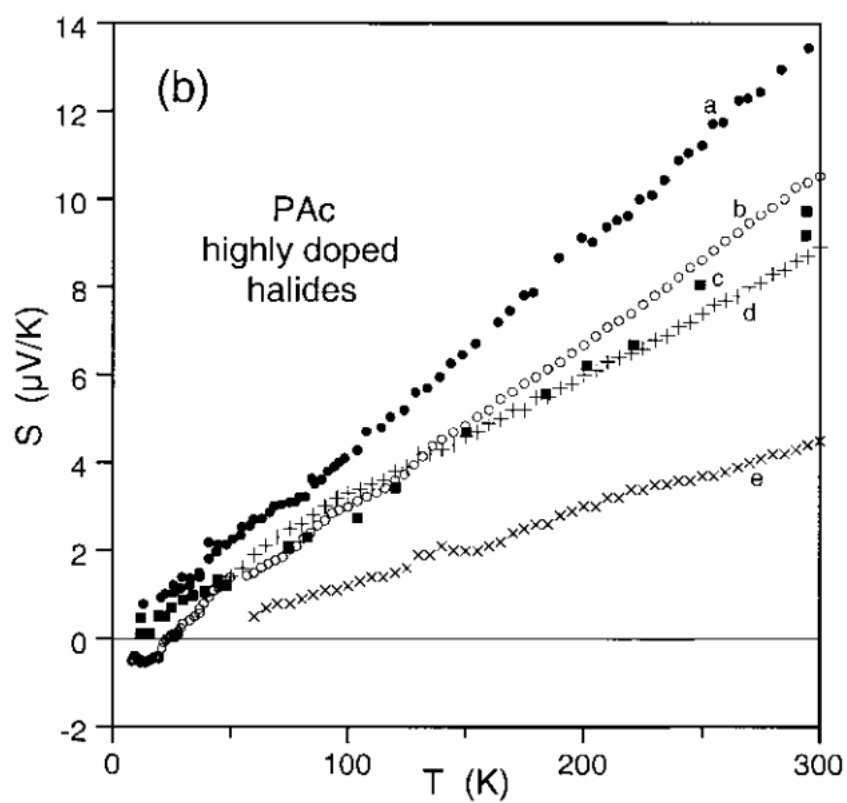


Figura 183: Conductividad de polimeros electroactivos con el aumento de la temperatura. [259]

6. CONCLUSIONES

El estudio de la susceptibilidad a la corrosión en rendijas (en condiciones isotérmicas y no isotérmicas) de aleaciones candidatas a formar parte de contenedores de residuos radioactivos de nivel alto condujo a los siguientes resultados:

Aceros inoxidables:

Los valores del potencial de repasivación E_{R1} del acero inoxidable 304 disminuyeron con $[Cl^-]$ y T de 0-60 °C, y alcanzaron un valor constante entre 60-90 °C, independientemente de $[Cl^-]$. Este valor de E_{R1} mínimo y constante fue el potencial de corrosión en la solución simulada de la rendija ($-0,430 \pm 0,015 V_{ECS}$).

Los valores de E_{R1} del acero inoxidable 316 disminuyeron con $[Cl^-]$ y T . Se espera que dejen de disminuir a $-0,400 \pm 0,017 V_{ECS}$, alcanzando el potencial de corrosión en la solución simulada de la rendija.

Los resultados obtenidos por el método PD-GS-PD en aceros inoxidables con formadores de rendijas cerámicos envueltos en PTFE son más conservadores que los reportados en la literatura con el método CPP con formadores de rendijas de PTFE.

La caída óhmica de potencial fue la principal contribución al potencial de repasivación para los aceros inoxidables 304 y 316. La contribución de la polarización para sostener la química crítica en la rendija fue nula.

La adición de 2,5 % de Mo (en peso) del acero inoxidable 316 produjo un aumento en la caída de potencial óhmico con respecto al acero inoxidable 304. Este efecto fue más significativo para soluciones diluidas de cloruro y temperaturas en aumento.

Aleaciones Ni-Cr-Mo:

Los ensayos en $CaCl_2$ arrojaron potenciales de repasivación mayores a los realizados en $NaCl$ a 60 °C. Sin embargo, la corrosión en rendijas estaría caracterizada por un mismo potencial de repasivación en ambas soluciones. Se recomienda la determinación de los potenciales de repasivación en soluciones

de NaCl, siempre que sea posible, ya que en esas condiciones son más reproducibles y conservadores.

El potencial de repasivación (E_{CO}) de las aleaciones Ni-Cr-Mo en función de la temperatura (T) y la concentración de cloruro $[Cl^-]$ está dado por la ecuación: $E_{CO} = (A + B \cdot T) \cdot \log[Cl^-] + C \cdot T + D$, donde A, B, C y D son constantes que dependen de cada aleación.

Se observó corrosión localizada de aleaciones Ni-Cr-Mo a temperaturas inferiores a la CCT (Critical Crevice Temperature) obtenidas de acuerdo con la norma ASTM G 48. [177]

La pendiente $-\partial E_{CO} / \partial (\log[Cl^-])$ en aleaciones Ni-Cr-Mo fue mayor que el valor teórico ($2,3 \cdot R \cdot T / F$) y se atribuyó a los efectos óhmicos adicionales debidos a la presencia de productos de corrosión en la interfaz aleación / solución. Todas las aleaciones mostraron una pendiente similar $-\partial E_{CO} / \partial T$ con valores de -2 a -3 mV/°C para $[Cl^-] > 3$ M.

Según el modelo de acidificación localizada, E_{CORR}^* y η en aleaciones Ni-Cr-Mo aumentaron con el PRE, mientras que $\Delta\Phi$ mostró una variación compleja con el PRE. El PRE es una buena medida de la resistencia a la corrosión en rendijas de aleaciones Ni-Cr-Mo en soluciones concentradas de cloruro, pero en soluciones más diluidas la resistencia a la corrosión en rendijas podría no tener una buena correlación con PRE.

Se realizó un análisis del efecto de los aleantes principales en E_{CO} únicamente teniendo en cuenta los valores de E_{CO} . Un aumento de Mo y una disminución de Cr conducirían a aumentos de E_{CO} .

Los valores de E_{CO} de las aleaciones base níquel 5923-HMO y 686 disminuyeron al aumentar la concentración de cloruro de las soluciones y la temperatura. La resistencia a la corrosión localizada de estas aleaciones estuvo en concordancia con sus valores de PRE.

Se observó que la caída de potencial durante las etapas galvanostáticas está relacionada con el contenido de Cr de las aleaciones, lo que reforzaría el papel perjudicial del Cr cuando se alcanzan las condiciones ácidas en una rendija.

Se desarrolló un método para obtener densidades de corriente, en una rendija activa, estables en el tiempo y evaluar la repasivación por enfriamiento en las aleaciones Ni-Cr-Mo.

Las temperaturas de repasivación por enfriamiento aumentaron con la disminución de la velocidad de enfriamiento, alcanzando y superando las temperaturas de repasivación estimadas por el método PD-GS-PD.

Se observó un comportamiento lineal de la densidad de corriente con la temperatura para temperaturas mayores a 66 °C, para todas las aleaciones y concentraciones de cloruro. Este comportamiento lineal se extendió hasta densidades de corriente de pasividad con la disminución de la velocidad de enfriamiento, la disminución de la concentración de cloruro y el aumento del PRE de las aleaciones.

Para enfriamientos muy lentos, todas las aleaciones repasivarían a la temperatura a partir de la cual se estabiliza la capa de óxido de cromo en soluciones ácidas con cloruro (66 °C).

Se propuso que, para temperaturas mayores a 66 °C, el Mo y el W protegerían al material de la misma forma que lo haría un polímero electroactivo.

7. TRABAJOS A FUTURO

- Estudio de la repasivación por enfriamiento de los aceros inoxidables 304 y 316.
- Estudio del par galvánico formado entre los aceros inoxidables 304 y 316 y las diferentes aleaciones base níquel.
- Estudio del método Galvanostático a diferentes concentraciones de cloruro y velocidades de enfriamiento.
- Estudio del Método Potenciostático y PD - GS - PD - PS para enfriamiento lento (0,33 °C/h) en aleaciones Ni-Cr-Mo a diferentes concentraciones de cloruro.

8. REFERENCIAS

- 1 Geological Challenges in Radioactive Waste Isolation. Third Worldwide Review, Eds. P. A. Witherspoon, G. S. Bodvarsson, EOLBNL, University of California, Berkeley, CA, USA, 2001.
- 2 K. D. Crowley and J.F.Ahearne – Managing the environmental legacy of U.S. nuclear-weapons production – American Scientist, Vol. 90 N°6, pp. 514-523 (2002).
- 3 R. M. Carranza - Materiales metálicos para los contenedores de residuos nucleares de alta actividad – Informe CNEA (2003).
- 4 Rodríguez, Martín. (2014). Anticipated Degradation Modes of Metallic Engineered Barriers for High-Level Nuclear Waste Repositories. JOM. 66. 10.1007/s11837-014-0873-7
- 5 CNEA – Programa Nacional de gestión de los Residuos Radiactivos - Gestión de los residuos radiactivos y de los combustibles gastados en la República Argentina – Informe al Honorable Congreso de la Nación correspondiente al ejercicio 2002 según lo prescripto por la ley N° 25.018.
- 6 De Paissa, 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.
- 7 C. A. Ninci, A. M. Bevilacqua, L. A. Jolivet, E. R. Maset, R. E. Ferreyra, A. R. Vullien, O. Elena, L. E. López, A. L. Malomberti, H. O. Nievas, N. C. Reyes and J. J. Zarco - Deep geological research in Argentina - Geological Challenges in Radioactive Waste Isolation. Third Worldwide Review. – Eds. P.A.Witherspoon and G.S.Bodvarsson - EOLBNL, University of California, Berkeley, CA. U.S.A. (2001)
- 8 Programa Nacional de Gestión de Residuos Radiactivos. Comisión Nacional de Energía Atómica. Buenos Aires, 2013
- 9 Yucca Mountain Science and Engineering Report, U. S. Department of Energy, Office of Civilian Radioactive Waste Management, DOE/RW-0539, Las Vegas, NV, May 2001.

- 10 CNEA - Estudio de Factibilidad y Anteproyecto de Ingeniería – Repositorio de Residuos Radiactivos de Alta Actividad. (1^{ra} Parte), (1990).
- 11 Carranza, R. M., & Rodríguez, M. A. (2017). Crevice corrosion of nickel-based alloys considered as engineering barriers of geological repositories. *npj Materials Degradation*, 1(1), 9.
- 12 A. A. Sagüés and C. A. W. Di Bella, eds. - Proceedings from an international workshop on long-term passive behavior July 19, 20, Arlington, Virginia, - Arlington, VA. USNWTRB, December 2001
- 13 Haynes Internacional - Hastelloy C-22 Alloy - H-2019E (2002).
- 14 A.I.Asphahani - Advances in the development of Ni-Cr-Mo-W alloy systems with improved resistance to aqueous corrosion - The Arabian Journal of Science and Engineering Vol. 14, N°2 pp. 317-335 (1989).
- 15 P. E. Manning, J. D. Smith, and J. L. Nickerson - New versatile alloys for the chemical process industry - *Materials Performance*, pp.67-73, June 1988.
- 16 R. B. Rebak, N. E. Koon, and P. Crook - Effect of high temperature ageing on the electrochemical behavior of C-22 alloy - *Electrochemical Approach to Selected Corrosion and Corrosion Control Studies*, European Federation of Corrosion Publications, Number 28, pages 245-255, London, UK, IOM Communications Ltd. (2000)
- 17 R. B. Rebak, and P. Crook - Improved pitting and crevice corrosion resistance of nickel and cobalt based alloys – in *Critical Factors in Localized Corrosion III*, Electrochemical Society Proceedings Series Vol. 98-17, pp. 289-302 (1999)
- 18 P. Crook, M. L. Caruso and D. A. Kingseed - Corrosion resistance of a new wrought Ni-Cr-Mo alloy - *Materials Performance*, Vol. 36 N°3 pp. 49-52 (1997).
- 19 R. B. Rebak and P. Crook - Nickel alloys for corrosive environments - Haynes International reprinted from February 2000 issue of *Advanced Materials and Processes* – H-2116 (2000).
- 20 R. B. Rebak in *Materials science and technology. A comprehensive treatment. - Corrosion and environmental degradation* Vol.II pp. 69-111 - Vol. Ed. M. Schuntze - Wiley-VCH (2000).
- 21 Jamison Colburn. The Yucca Mountain Radioactive Waste Site Controversy: The Role A Recent Federal Appellate Decision In The Controversy May Play in the Presidential Election. Oct., 14, 2004. Artículo extraído de la página http://writ.lp.findlaw.com/commentary/20041014_colburn.html

-
- 22 G. M. Gordon, Corrosion, Vol. 58 N° 10, pp. 811-825, 2002.
 - 23 Martín A. Rodríguez, “Aleación C-22: una barrera resistente a la corrosión en contenedores de residuos nucleares de alta actividad”, Tesis de Doctorado, Instituto de Tecnología “Prof. Jorge A. Sabato”, Universidad Nacional de General San Martín, Argentina, 2008.
 - 24 Julio Astudillo Pastor, El almacenamiento geológico profundo de los residuos radiactivos de alta actividad Principios básicos y tecnología, Enresa, España (2001), disponible en www.enresa.es.
 - 25 Waste Package Material Performance Peer Review Panel, Las Vegas, Nevada, United States Department of Energy, 2002.
 - 26 Kathryn L. Nagy. in Waste package materials performance peer review, A compilation of special topic reports, (Topic 7), compiled and edited by F. M. G. Wong and J. H. Prayer, May 31, 2002.
 - 27 Special Report Prepared for the Waste Package Materials Performance Peer Review. The final report of the peer Review was submitted to U.S. Department of Energy and Bechtel SAIC Company, LLC on February 28, 2002.
 - 28 Rosenberg N. D., Godowski G. E., and Knauss K. G., “Evaporative chemical evolution of natural waters at Yucca Mountain, Nevada”, Applied Geochemistry, 2001.
 - 29 CORROSION SCIENCE AND TECHNOLOGY, DAVID E. J. TALBOT AND JAMES D. R. TALBOT, 2007, CRC PRESS 2ND EDITION, ISBN 10:0-8493-9248-9
 - 30 A. J. Sedriks, Corrosion Resistance of Stainless Steels and Nickel Alloys, Corrosion: Fundamentals, Testing, and Protection, Vol 13A, ASM Handbook, ASM International, 2003, p 697–702
 - 31 H. H. Uhlig, Corrosion and Corrosion control, 3rd ed., (New York, NY, Wiley, 1985)
 - 32 J. R. Davis, Ed., ASM Specialty Handbook: Stainless Steels, ASM International, 1994
 - 33 C. P. Dillon, Corrosion Resistance of Stainless Steels, Dekker, 1995
 - 34 Special Metals (2010). Technical Information on Specific Alloys (Huntington, WV)

- 35 N. S. Zadorozne, C. M. Giordano, M. A. Rodríguez, R. M. Carranza, R. B. Rebak, Crevice corrosion kinetics of nickel alloys bearing chromium and molybdenum, *Electrochimica Acta*. 76 (2012) 94–101.
- 36 Hornus, E. C., C. M. Giordano, M. A. Rodríguez, R. M. Carranza, and R. B. Rebak, *J. Electrochem. Soc.* 162 (2015): pp. C105–C113
- 37 Mishra, A. K. & Shoesmith, D. W. Effect of alloying elements on crevice corrosion inhibition of nickel-chromium-molybdenum-tungsten alloys under aggressive conditions: an electrochemical study. *Corrosion* 70, 721–730 (2014).
- 38 Rebak, Raul B. (2012). ALEACIONES DE NÍQUEL, *Revista SAM*, (Nº3), 56-76
- 39 J. R. Hayes, J. J. Gray, A. W. Szmodis and C. A. Orme, *Corrosion*, 62, 6, (2006), p. 491
- 40 D. A. Jones, *Principles and Prevention of Corrosion*, 2nd ed., (Upper Saddle River, NJ: Prentice Hall, 1996), p. 9, 15, 200-223
- 41 M. Moriya and M. B. Ives, *Corrosion*, 40, (1984), p. 105
- 42 R. Qvarfort, *Corrosion Science*, 40, 2/3, (1998), p. 215
- 43 Galvele, J.R., J.B. Lumsden, and R.W. Staehle, *J. Electrochem. Soc.* 125 (1978): pp. 1204–1208
- 44 I. Olefjord and B. O. Elfstrom, *Corrosion*, 38, (1982), p. 46
- 45 Z. Szklarska-Smialowska, *Pitting and Crevice Corrosion*, NACE Intl, 2005.
- 46 J. R. Galvele, G. S. Duffó, *Degradación de Materiales. Corrosión. Primera Edición*, Jorge Baudino Ediciones, Instituto Sabato, Buenos Aires, 2006.
- 47 M. Prazak, *Corrosion*, 19, 3, (1963), p. 75
- 48 P. Schmuki, *Journal of Solid State Electrochemistry*, 6, (2002), p. 145
- 49 G. S. Frankel, *Journal of Electrochemical Society*, 145, (1998), p. 21
- 50 Galvele, J.R., *J. Electrochem. Soc.* 123 (1976): pp. 464–474.
- 51 J. R. Galvele, Transport processes in passivity breakdown - II Full hydrolysis of metal ions, *Corrosion Science* Vol. 21, Nº 8, pp. 551-579, 1981.
- 52 S. M. Gravano and J. R. Galvele, Transport processes in passivity breakdown - III Full hydrolysis plus ion migration plus buffers, *Corrosion Science* Vol. 24, Nº 6, pp. 517-534, 1984.

-
- 53 J. R. Galvele, Tafel's law in pitting corrosion and crevice corrosion susceptibility, *Corrosion Science* Vol. 47, pp. 3053–3067, 2005
- 54 J. W. Oldfield and W. H. Sutton, *British Corrosion Journal*, 13, (1978), p. 13
- 55 J. W. Oldfield and W. H. Sutton, *British Corrosion Journal*, 13, (1978), p. 104
- 56 G. S. Frankel, L. Stockert, F. Hunkeler and H. Boehni, *Corrosion*, 43, (1987), p. 429
- 57 S. T. Pride, J. R. Scully and J. L. Hudson, *J. Electro. Soc.*, 141, (1994), p. 3028
- 58 Kehler, B.A., and J.R. Scully, *Corrosion* 61 (2005): pp. 665–684
- 59 Laycock, N.J., J. Stewart, and R.C. Newman, *Corros. Sci.* 39 (1997): pp. 1791–1809.
- 60 P. C. Pistorius and G. T. Burstein, *Corrosion Science*, 36, (1994), p. 525
- 61 M. H. Moayed and R. C. Newman, *Mats. and Corr.*, 56, (2005), p. 166
- 62 D. E. Williams, J. Stewart and P. H. Balkwill, *Corr. Sci.*, 36, (1994), p. 1213
- 63 G. O. Ilevbare, G. T. Burstein, *Corros. Sci.* 43 (2001): p. 353
- 64 Kelly, R. G. In *Encyclopedia of Electrochemistry: Corrosion and Oxide Films*; Stratmann, M., Frankel, G. S., Eds.; Wiley-VCH: Weinheim, 2003; Vol. 4, Chapter 4.1, pp 275–307.
- 65 L. Stockert and H. Boehni, *Mat. Sci. Forum*, 44/45, (1989), p. 313
- 66 F. Sato and R. C. Newman, *Corrosion*, 54, (1998), p. 955
- 67 R. B. Rebak, "Factors affecting the crevice corrosion susceptibility of Alloy 22", Paper N°05610, *Corrosion/05*, NACE Intl., Houston, TX, 2005.
- 68 Mears, R. B.; Evans, U. R. *Trans. Faraday Soc.* 1934, 30, 417–423.
- 69 Uhlig, H. H. *Trans. of AIME* 1940, 140, 387–432
- 70 Crolet, J. L.; Defranoux, J. M. *Corros. Sci.* 1973, 13(7), 575–585
- 71 H. W. Pickering and R. P. Frankenthal, *Journal of Electrochemical Society*, 119, (1972), p. 1297
- 72 H. W. Pickering, *Corrosion Science*, 29, (1989), p. 325
- 73 Pickering, H. W. In *Corrosion and Corrosion Protection*; Frankenthal, R. P., Mansfeld, F., Eds.; The Electrochemical Society: Pennington, 1981; p 85

- 74 K. Cho, M. Abdulsalam and H. W. Pickering, *Journal of Electrochemical Society*, 145, (1998), p. 1862
- 75 Kelly, R. G. In *Critical Factors and Challenges in Crevice Corrosion*; CORROSION/01 Research Topical Symposium, 2001; Frankel, G. S., Scully, J. R., Eds.; NACE International: Houston, TX, 2001; pp 128–156.
- 76 Kelly, R. G.; Stewart, J. In *Passivity of Metals and Semiconductors*; Ives, M. B., MacDougall, B. R., Bardwell, J. A., Eds.; The Electrochemical Society: Pennington, 1999; Vol. VIII, pp 546–554.
- 77 Szklarska-Smialowska, Z.; Mankowski, J. *Corros. Sci.* 1978, 18, 953–960.
- 78 Betts, A. J., & L. H. Boulton. (1993). *Crevice Corrosion: Mechanism, Modelling and Mitigation*, *B. Corr. Journal*, 28, pp C256 – C268.
- 79 Trasatti, S. P., & Mazza, F. (1996). *Crevice corrosion: a neural network approach*, *B. Corr. Journal*, 31, pp 105 – 112.
- 80 Pickering, H.W. (1986). *On the Role of Corrosion Product in Local Cell Processes*, *Corr. Sc.*, 35, pp 125.
- 81 E. A. Lizlovs and A. P. Bond, *Anodic Polarization Behavior of High-Purity 13 and 18% Cr Stainless Steels*, *Journal of the Electrochemical Society* Vol. 122, N°6, pp. 719-722, 1975.
- 82 Suzuki, T., M. Yamabe, and Y. Kitamura, *Corrosion* 29 (1973): pp. 18–22
- 83 Newman, R.C., *Corros. Sci.* 25 (1985): pp. 341–350
- 84 R. C. Newman, *The dissolution and passivation kinetics of stainless alloys containing molybdenum – I. Coulometric studies of Fe-Cr and Fe-Cr-Mo alloys*, *Corrosion Science* Vol. 25, N°5, pp. 331-339, 1985.
- 85 J. L. Luo and M. B. Ives, *Pit propagation of nickel and nickel molybdenum alloys*, *Journal of the Electrochemical Society* Vol. 144, N°11, pp. 3907-3913, 1997.
- 86 Arai, Y., Mabuchi, K., Honda, T., Shouji, S., Yokosuka, T., & Takashi, H., (2002). *Crevice Corrosion of Type 304L and 316L Stainless Steels in Nitric Acid Solutions*, *Corr. Eng.*, 51, pp 217 – 330.
- 87 K. Sugimoto and Y. Sawada, *The role of alloyed molybdenum in austenitic stainless steels in the inhibition of pitting in neutral halide solutions*, *Corrosion* Vol. 32, N°9, pp. 347-352, 1976.
- 88 R. S. Lillard, M. P. Jurinski and J. R. Scully, *Corrosion*, 50, (1994), p. 251
- 89 Sedriks, A. J. *Corrosion of Stainless Steels*, 2nd ed.; Wiley: New York, 1996.

-
- 90 Jargelius – Patterson, R. F. A. (1999). Electrochemical Investigation of the Influence of Nitrogen on the Pitting Corrosion of Austenitic Stainless Steels, *Corr. Sc.*, 41, pp 1639 – 1664.
- 91 Muwila, A. (2006). The Effect of Manganese, Nitrogen and Molybdenum on the Corrosion Resistance of a Low Nickel (<2 wt %) Austenitic Stainless Steel, M.Sc Thesis, University of the Witwatersrand, Johannesburg.
- 92 A.C. Lloyd, J.J. Noel, N.S. McIntyre and D.W. Shoesmith, *Electrochimica Acta*, 49, (2004) p. 3015
- 93 X. Shan and J. H. Payer, *Journal of Electrochemical Society*, 156, (2009), p. C313
- 94 P. Jakupi, F. Wang, J.J. Noël, D.W. Shoesmith, Corrosion product analysis on crevice corroded Alloy-22 specimens, *Corrosion Science*. 53 (2011) 1670–1679.
- 95 P. Crook and D. Klarstrom, *ASM Handbook*, Vol. 13B, Materials Park, OH: ASM International (2005), p. 228
- 96 M. Miyagusuku, R.M. Carranza and R.B. Rebak, NACE, Houston, TX, March 13-17, (2011), Paper No. 11202
- 97 M.R. Ortiz, M.A. Rodríguez, R.M. Carranza and R.B. Rebak, *Corrosion Science*, 68, (2013), p. 72
- 98 A.K. Mishra, G.S. Frankel, Crevice Corrosion Repassivation of Alloy 22 in Aggressive Environments, *Corrosion*. 64 (2008) 836–844.
- 99 C.M. Giordano, M. Rincón Ortiz, M.A. Rodríguez, R.M. Carranza, R.B. Rebak, Crevice corrosion testing methods for measuring repassivation potential of alloy 22, *Corrosion Engineering, Science and Technology*. 46 (2011) 129–133.
- 100 M.A. Rodríguez, R.M. Carranza, R.B. Rebak, Effect of Potential on Crevice Corrosion Kinetics of Alloy 22, *Corrosion*. 66 (2010) 015007–1–015007–14.
- 101 A. C. Lloyd, D. W. Shoesmith, N. S. MacIntyre and J. J. Noël, Effects of temperature and potential on the passive corrosion properties of alloy C22 and C276, *Journal of the Electrochemical Society*, Vol. 150, Issue 4, pp. B120-B130, 2003.
- 102 P. Jakupi, D. Zagidulin, J.J. Noel and D.W. Shoesmith, *Electrochimica Acta*, 56, (2011), p. 6251
- 103 P. Jakupi, J.J. Noel and D.W. Shoesmith, *Corrosion Science*, 53, (2011), p. 3122

- 104 P. Jakupi, J.J. Noel and D.W. Shoesmith, *Corrosion Science*, 54, (2012), p. 260
- 105 P. Jakupi, P., Noël, J. J., & Shoesmith, D. W. (2010). Intergranular corrosion resistance of $\Sigma 3$ grain boundaries in Alloy 22. *Electrochemical and Solid-State Letters*, 13(3), C1-C3
- 106 X. Zhang, D. Zagidulin and D.W. Shoesmith, *Electrochimica Acta*, 89, (2013), p. 814
- 107 F. Wong and R. Buchheit, *ECS Transactions*, 16, (2009), p. 91
- 108 R. R. Sayano and K. Nobe, *Corrosion*, 25, (1969), p. 260
- 109 N. G. Thompson and B. C. Syrett, Relationship between conventional pitting and protection potentials and a new, unique pitting potential, *Corrosion Vol. 48*, N°8, pp. 649-659, 1992.
- 110 Sridhar, N., and G.A. Cragolino, *Corrosion* 49 (1993): pp. 885–894.
- 111 D. S. Dunn, G. A. Cragolino and N.Sridhar, *Corrosion*, 56, (2000), p. 90
- 112 B.A. Kehler, G.O. Ilevbare, J.R. Scully, Crevice Corrosion Stabilization and Repassivation Behavior of Alloy 625 and Alloy 22, *Corrosion*. 57 (2001) 1042–1065.
- 113 D. S. Dunn, N. Sridhar and G. A. Cragolino, Long-term prediction of localized corrosion of alloy 825 in high-level nuclear waste repository environments, *Corrosion Vol. 52*, N°2, pp. 115-124, 1996.
- 114 K. J. Evans, A. Yilmaz, S. D. Day, L. L. Wong, J. C. Estill, R. B. Rebak, *Journal of Metals*, p. 56, January 2005.
- 115 Sedriks, A. J. In Overview of Crevice Corrosion Issues for Chromium-Containing Alloys, *CORROSION/96 Research Topical Symposia*, 1996; Ives, M. B., Oldfield, J. W., Eds.; NACE International: Houston, TX, 1996; pp 279–310.
- 116 Combrade, P. In *Corrosion Mechanisms in Theory and Practice*; Marcus, P., Ed.; Marcel Dekker: New York, 2002; pp 349–397.
- 117 R. M. Carranza, The crevice corrosion of Alloy 22 in the Yucca Mountain nuclear waste repository. *JOM J. Miner. Met. Mater.* 58–65 (2008).
- 118 R. M. Carranza and R. B. Rebak, “Anionic and Cationic Effects on the Crevice Corrosion Susceptibility of Alloy 22.” In *Proceedings of the Materials Research Society (MRS) Scientific Basis for Nuclear Waste Management XXXIII*, St. Petersburg, Russia, May 24 29, 2009 Vol. 1193 © 2009 MRS.

-
- 119 R.M. Carranza, M.A. Rodríguez, R.B. Rebak, Effect of Fluoride Ions on Crevice Corrosion and Passive Behavior of Alloy 22 in Hot Chloride Solutions, *Corrosion*. 63 (2007) 480–490.
- 120 M. Fontana, *Corrosion Engineering*, Third edition, McGraw-Hill, 1986.
- 121 D. S. Dunn, Y. M. Pan, L. Yang, G.A. Cragnolino, Localized Corrosion Susceptibility of Alloy 22 in Chloride Solutions: Part 2 — Effect of Fabrication Processes, *Corrosion*. 62 (2006) 3–12.
- 122 E. C. Hornus, C. M. Giordano, M. A. Rodríguez, R. M. Carranza, Effect of temperature on the crevice corrosion resistance of Ni-Cr-Mo alloys as engineered barriers in nuclear waste repositories, in: R. M. Carranza, G. S. Duffó, R. B. Rebak (Eds.), *MRS Symposium Proceedings Vol. 1475, Scientific Basis for Nuclear Waste Management XXXV*, Cambridge University Press, New York, NY, USA, 2012: pp. 477–482.
- 123 D. S. Dunn, Y. M. Pan, L. Yang and G. A. Cragnolino, Localized susceptibility of alloy 22 in chloride solutions: part 1 – mill-annealed condition, *Corrosion* Vol. 61, Nº 11, pp. 1078- 1085, 2005.
- 124 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) 2431–2444.
- 125 G. O. Ilevbare, T. Lian y J. C. Farmer, *Corrosion/2002*, (Houston, TX: NACE International 2002)
- 126 R. B. Rebak, T. S. E. Summers, T. Lian, R. M. Carranza, J. R. Dillman, T. Corbing and P. Crook, *Corrosion/2002*, (Houston, TX: NACE International 2002)
- 127 R. B. Rebak, K. J. Evans and G. O. Ilevbare, *Corrosion/2007*, Paper #07584, (Houston, TX: NACE International 2007)
- 128 L. Wang, G. E. Gdowski, J. Estill, S. Gordon, S. Doughty, K. King and D. McCright, *Corrosion/1998*, Paper #0168, (Houston, TX: NACE International 1998)
- 129 M. G. Alvarez, J. R. Galvele, *Corros. Sci.* 24 (1984): p. 27
- 130 A.C. Lloyd, J.J. Noel, N.S. McIntyre and D.W. Shoesmith, *JOM*, 57, (2005) 31
- 131 M. A. Rodriguez, R. M. Carranza and R. B. Rebak, *Journal of Electrochemical Society*, 157, (2010), p. C1

- 132 D. S. Dunn, Y. M. Pan, K. T. Chiang, and G. A. Cragnolino, "Surface Analysis of Alloy 22 Under Conditions that Promote Stress Corrosion Cracking," Paper No. 06509, Corrosion 2006, NACE International, Houston, Texas, 2006
- 133 A. S. Lim and A. Atrens, Applied Physics A – Solids and Surfaces, 54, (1992), p. 343
- 134 S. Mischler, A. Vogel, H.J. Mathieu and D. Landolt, Corrosion Science, 32, (1991), p. 925
- 135 M. G. Faichuk, S. Ramamurthy and W. M. Lau, Corrosion Science, 53, (2011), p.1383
- 136 A. W. Szmodis, K. L. Anderson, J. C. Farmer, T. Lian and C. A. Orme, Corrosion/2003, Paper # 03692, (Houston, TX: NACE International 2003)
- 137 Abdulsalam, M. I.; Pickering, H. W. In The Roles of Aspect Ratio and Oxidizing Potential in Crevice Corrosion; Critical Factors in Localized Corrosion III, 1998; Kelly, R. G., Frankel, G. S., Natishan, P. M., Newman, R. C., Eds.; The Electrochemical Society: Pennington, 1998; pp 395–408
- 138 M. Vankeerberghen, Corrosion, 60, (2004), p. 707
- 139 N. S. Zadorozne, R. M. Carranza, M. C. Giordano, A.E. Ares and R.B. Rebak, Corrosion/2012, Paper # 0001413, (Houston,TX: NACE International 2012)
- 140 M. Akashi, G. Nakayama and T. Fukuda, Corrosion/1998, Paper # 0158, (Houston, TX: NACE International 1998)
- 141 X. Shan and J. H. Payer, Corrosion/2007, Paper # 07582, (Houston, TX: NACE International 2007)
- 142 C. J. Semino, P. Pedeferi, G. T. Burstein, T. P. Hoar, Corros. Sci. 19 (1979): p. 1069.
- 143 S. Valen and P. O. Gartland, Corrosion, Vol. 51 No. 10, p. 750 (1995).
- 144 Lee, T. S. (1981). A Method for Quantifying the Initiation and Propagation Stages of Crevice Corrosion, ASTM STP,727, pp 43 – 68.
- 145 Kain, R. M. (1979). Crevice Corrosion Resistance of Austenitic Stainless Steel in Ambient and Elevated Temperature Seawater, NACE, 79, pp 1 – 18.
- 146 Lee, T. S., & Kain, R. M. (1983). Factors Influencing the Crevice Corrosion Behaviour of Stainless Steels in Seawater, National Association of Corrosion Engineers, 83, pp 1 – 12.

-
- 147 Kain, R. M. (1985). Recent Developments in Test Methods for Investigating Crevice Corrosion, ASTM STP, 866, pp 299 – 323.
- 148 H.P. Leckie and H.H. Uhlig, J. Electrochem. Soc., 113, 1262 (1966)
- 149 J. Horvath and H.H. Uhlig, J. Electrochem. Soc., 115, 791 (1968).
- 150 R. J. Brigham, E. W. Tozer, Effect of alloying additions on the pitting resistance of 18% of Cr austenitic stainless steel, Corrosion 30 (1974) 161–166.
- 151 Laycock, N.J., and R.C. Newman, Corros. Sci. 40 (1998): pp. 887–902
- 152 R. J. Brigham, Corrosion, 28, (1972), p. 177
- 153 J. Flyg and R. F .A. Jargelius-Pettersson, "Electrochemical evaluation of crevice corrosion in stainless steels," in Electrochemical Methods in Corrosion Research VI. II, Trento, Italy, 25-29 Aug. 1997 [Materials Science Forum (Switzerland), vol. 289-292, no. 2, pp. 1067-1072, 1998]
- 154 J. Kolts and N. Sridhar, Temperature Effects in Localized Corrosion, in Corrosion of Nickel-Base Alloys, pp 191-198, ASM (1985).
- 155 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) 67–77
- 156 K. V. Quang, P. L. Guevel, N. Jallerat and J. C. Bavay, Corros. Sci., 28, 423 (1988).
- 157 E. L. Hibner, "Modification of Critical Crevice Temperature Test Procedures for Nickel Alloys in a Ferric Chloride Environment", Mater. Perform., 26, 37 (1987).
- 158 R. Qvarfort, Corrosion Science, 29, (1989), p. 987
- 159 G. T. Burstein, J. J. Moloney, Cyclic thermammetry, Electrochem. Commun. 6 (2004) 1037–1041
- 160 B. Deng, Y. Jiang, J. Gong, C. Zhong, J. Gao, J. Li, Critical pitting and repassivation temperatures for duplex stainless steel in chloride solutions, Electrochim. Acta 53 (2008) 5220–5225
- 161 M. H. Moayed, R. C. Newman, Evolution of current transients and morphology of metastable and stable pitting on stainless steel near critical pitting temperature, Corros. Sci. 48 (2006) 1004–1018

- 162 E. A. Abd, E. I. Meguid, N. A. Mahmoud, V. K. Gouda, Pitting corrosion behavior of UNS N08904 stainless steel in chloride-sulfide solutions, *Br. Corros. J.* 32 (1997) 68–71
- 163 R. J. Brigham, *Corrosion*, 30, 396 (1974)
- 164 E. A. Abd El Meguid and A. A. Abd El Latif, *Corrosion Science*, 49, (2007), p. 263
- 165 Y. Ashida, L. G. McMillion and M. L. Taylor, The effect of temperature oscillation on the passive corrosion properties of Alloy 22, *Electrochemistry Communications* 9, pp. 1102–1106, 2007.
- 166 ASTM International, Standard G192, Volume 03.02 “Corrosion of Metals” (ASTM 2008: West Conshohocken, PA).
- 167 Edgar C. Hornus, Efecto de la Temperatura sobre la Corrosión en Rendijas de Aleaciones de Níquel para Repositorios Nucleares, Tesis de Maestría, Instituto de Tecnología “Prof. Jorge A. Sabato”, Universidad Nacional de General San Martín, Argentina, 2012.
- 168 H. M. Tawancy, R. B. Herchenroeder and A. I. Asphahani, “High Performance Ni Cr Mo W alloy”, *Journal of Metals*, pp.37-43, June 1983.
- 169 ASTM G5-94 (2004), “Standard Reference Test Method for Making Potentiostatic and Potentiodynamic Anodic Polarization Measurements” in *Annual Book of ASTM Standards*, vol. 03.02 (West Conshohocken, PA: ASTM Intl., 2004), pp. 53-64.
- 170 Martín A. Rodríguez, “Cinética de corrosión de la aleación Ni-22Cr-13Mo-3W como material estructural de contenedores de residuos radiactivos nucleares de alta actividad”, Tesis de Maestría, Instituto de Tecnología “Prof. Jorge A. Sabato”, Universidad Nacional de General San Martín, Argentina, 2004
- 171 ASTM G48-03, “Standard Test Methods for Pitting and Crevice Corrosion Resistance of Stainless Steels and Related Alloys by Use of Ferric Chloride Solution” in *Annual Book of ASTM Standards*, vol. 03.02 (West Conshohocken, PA: ASTM Intl., 2003), pp. 191-201.
- 172 “Impedance Spectroscopy: Theory, Experiment, and Applications”, edited by E Barsoukov and J. Ross Macdonald, John Wiley & Sons Inc. 2nd ed., 2005.
- 173 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.

-
- 174 A. Yilmaz, P. Pasupathi and R. B. Rebak, Paper PVP2005-71174, ASME Pressure Vessels and Piping Conference, 17-21 July 2005, Denver, CO (ASME, 2005: New York, NY), (2005).
- 175 C. R. Clayton and Y. C. Lu, A bipolar model of the passivity of stainless steel. The role of Mo addition, *Journal of the Electrochemical Society* Vol. 133 N°12 pp. 2465-2473, 1986.
- 176 S. Boudin, J. L. Vignes, G. Lorang, M. Da Cunha Belo, G. Blondiaux, S. M. Mikhailov, J. P. Jacobs and H. H. Brongersma, Analytical and electrochemical study of passive films formed on nickel-chromium alloys: influence of the chromium bulk concentration, *Surface and Interface Analysis*, Vol. 22, pp. 462-466, 1994.
- 177 H-2122 HASTELLOY® C-22HSTM alloy preliminary data, Haynes International, 2005.
- 178 X. Shan, J.H. Payer, Effect of Polymer and Ceramic Crevice Formers on the Crevice Corrosion of Ni-Cr-Mo Alloy 22, *Corrosion*. 66 (2010) 105005–105005–14.
- 179 Anderko, A., N. Sridhar, M.A. Jakab, and G. Tormoen, *Corros. Sci.* 50 (2008): pp. 3629–3647,
- 180 Anderko, A., N. Sridhar, and D.S. Dunn, *Corros. Sci.* 46 (2004): pp. 1583-1612.
- 181 Newman, R.C., *Corros. Sci.* 25 (1985): pp. 341–350
- 182 K.J. Evans, S.D. Day, G.O. Ilevbare, M.T. Whalen, K.J. King, G.A. Hust, L.A. Wong, J.C. Estill, R.B. Rebak, “Anodic behavior of Alloy 22 in calcium chloride and in calcium chloride plus calcium nitrate brines”, ASME RPV Conference, Cleveland, OH, 20–24 July, 2003.
- 183 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
- 184 Clauset, A., Shalizi, C. R., & Newman, M. E. (2009). Power-law distributions in empirical data. *SIAM review*, 51(4), 661-703.
- 185 K. J. Evans, R. B. Rebak, Measuring the repassivation potential of alloy 22 using the potentiodynamic–galvanostatic–potentiostatic method, *J. ASTM Int.* 4 (2007) (Paper ID JA101230).

- 186 Rodríguez, M. A., & Carranza, R. M. PASIVIDAD DE LA ALEACIÓN C-22 EN SOLUCIÓN DE NaCl.
- 187 R. B. Rebak, in Mater.Sci. Eng. A Compr. Treat. (Cahn, R. W., Haasen, P. & Kramer, E. J.)(Wiley-VCH, 2000).
- 188 Hornus, E. C., Giordano, C. M., Rodríguez, M. A., Carranza, R. M. & Rebak, R. B. in Adv. Mater. Sci. Environ. Energy Technol. II Ceram. Trans. Vol. 241 (Josef Matyas et al.) 81–90 (Wiley-VCH, 2013).
- 189 E.C. Hornus, C.M. Giordano, M.A. Rodríguez, R.M. Carranza & R.B. Rebak, Effect of Temperature on Crevice Corrosion Susceptibility of Nickel Alloys for Nuclear Repositories. in Corrosion 2013 1–13 (NACE International, 2013).
- 190 Pierre R. Roberge, Handbook of Corrosion Engineering, McGraw-Hill; (2000) ISBN 007-076516-2.
- 191 Arthur K. Dunlop. In Metals Handbook, vol. 13, pp. 3113-3119
- 192 M. Rincón Ortiz, M. A. Rodríguez, R. M. Carranza, R. B. Rebak. Determinación de los potenciales de protección y repasivación de la corrosión en rendijas en una superaleación de níquel. XI IBEROMET SAM/ CONAMET 2010, Viña del Mar, Chile, Noviembre 02-05 de 2010.
- 193 R. B. Rebak, "Corrosion Testing of Nickel and Titanium Alloys for Nuclear Waste Disposition," Corrosion, Vol. 65, no4, pp. 252-271 (2009).
- 194 T. Lian, G. E. Gdowski, P. D. Hailey, and R. B. Rebak (2008) Crevice Corrosion Resistance of Alloy 22 in High-Nitrate, High-Temperature Dust Deliquescence Environments. Corrosion: July 2008, Vol. 64, No. 7, pp. 613-623.
- 195 R. C. Newman, 2001 W. R. Whitney Award Lecture : Understanding the Corrosion of Stainless Steel, Corrosion. 57 (2001) 1030–1041.
- 196 F. Bocher, R. Huang, J. R. Scully, Prediction of Critical Crevice Potentials for Ni-Cr-Mo Alloys in Simulated Crevice Solutions as a Function of Molybdenum Content, Corrosion. 66 (2010) 055002–1–055002–15.
- 197 H. Yashiro, A. Oyama, K. Tanno, Effects of Temperature and Potential on the Inhibitive Action of Oxoacid Salts for Pitting in High-Temperature Chloride Solutions, Corrosion. 53 (1997) 290–297.
- 198 Ürgen, M., and A. F. Çakir, Corros.Sci. 32 (1991): pp. 835–852
- 199 S. Sosa Haudet, M. A. Rodríguez, R. M. Carranza, Effect of alloy composition on the localized corrosion of nickel alloys, in: R.M. Carranza,

- G.S. Duffó, R.B. Rebak (Eds.), MRS Symposium Proceedings Vol. 1475, Scientific Basis for Nuclear Waste Management XXXV, Cambridge University Press, New York, NY, USA, 2012: pp. 489–494.
- 200 Burstein, G. T., C. Liu, R. M. Souto, and S. P. Vines, Corros. Eng. Sci. Technol. 39 (2004): pp. 25–30
- 201 Laycock, N.J., and R.C. Newman, Corros. Sci. 39 (1997): pp. 1771–1790
- 202 Maristany, H. G., M. A. Kappes, M. A. Rodríguez, R. M. Carranza, and R. B. Rebak, “Paper C2016-7166, Crevice Corrosion of Nickel Alloys for Steam Generator Tubing of Pressurized Water Reactors,” in Corros. 2016 (Houston, TX, USA: NACE International, 2016).
- 203 Rebak, R. B.; McCright, R. D. In ASM Handbook; Corrosion: Environments and Industries; ASM International: Materials Park, OH: 2006; Vol. 13C, p 421.
- 204 T. Jabs, P. Borthen, H.-H. Strehblow, J. Electrochem. Soc. 144 (4) (1997) 1231
- 205 W. Z. Friend, Corrosion of Nickel and Nickel-Based Alloys (New York, NY: John Wiley and Sons, 1980), p. 292.
- 206 Cardoso, M. V., Amaral, S. T., & Martini, E. M. A. (2008). Temperature effect in the corrosion resistance of Ni–Fe–Cr alloy in chloride medium. Corrosion Science, 50(9), 2429-2436.
- 207 M. Drogowska, L. Brossard, H. Ménard, J. Appl. Electrochem. 28 (1998) 491.
- 208 M. Drogowska, H. Ménard, L. Brossard, J. Appl. Electrochem. 26 (1996) 491
- 209 R.M. Carranza, M.G. Alvarez, Corros. Sci. 38 (1996) 909
- 210 Rebak, R. B., & Payer, J. H. (2006). Passive Corrosion Behavior of Alloy 22 (No. UCRL-CONF-218309). Lawrence Livermore National Laboratory (LLNL), Livermore, CA.
- 211 J. J. Gray, J. R. Hayes, G. E. Gdowski, B. E. Viani, C. A. Orme, Influence of solution pH, anion concentration, and temperature on the corrosion properties of alloy 22, J. Electrochem. Soc. 153 (3) (2006) B61–B67
- 212 F. Hua and G. Gordon, Corrosion, 60, 764 2004.
- 213 W. P. Yang, D. Costa, and P. Marcus, J. Electrochem. Soc., 141, 111 1994

- 214 H. H. Strehblow, in *Corrosion Mechanisms in Theory and Practice*, P. Marcus and J. Oudar, Editors, pp. 201-237, Marcel Dekker, New York 1995.
- 215 N. Sato, *Electrochim. Acta*, 16, 1683 (1971).
- 216 Bocher, F., Presuel-Moreno, F., & Scully, J. R. (2008). Investigation of crevice corrosion of AISI 316 stainless steel compared to Ni–Cr–Mo alloys using coupled multielectrode arrays. *Journal of The Electrochemical Society*, 155(5), C256-C268.
- 217 K. Tanno and M. Aizawa, *J. electrochem. Soc.* 131, 2772 (1984).
- 218 Jerden, J. L., Fortner, J., & Stepinski, D. (2014). Report Documenting the Speciation of Metals in Homogeneous Reactor Solutions: RERTR Milestone Report (No. ANL/CSE-13/29). Argonne National Laboratory (ANL).
- 219 Héctor G. Maristany, “Corrosión en aleaciones de níquel para generadores de vapor de reactores nucleares de potencia”, Tesis de Maestría, Instituto de Tecnología “Prof. Jorge A. Sabato”, Universidad Nacional de General San Martín, Argentina, 2016.
- 220 Ebrahimi, N., Jakupi, P., Noel, J. J., & Shoesmith, D. W. (2015). The Role of Alloying Elements on the Crevice Corrosion Behavior of Ni-Cr-Mo Alloys. *Corrosion*, 71(12), 1441-1451.
- 221 Zamin, M., & Ives, M. B. (1974). The Anodic Polarization Behavior of Nickel in Acidic Chloride Solution. *Journal of The Electrochemical Society*, 121(9), 1141-1145.
- 222 H. Ogawa, H. Omata, I. Itoh, H. Okada, *Corrosion* 34 (1978) 53
- 223 M. A. Streicher, *Corrosion (Houston)*, 30, 77 (1974).
- 224 E. A. Lizlovs, *Corrosion* 22, 297 (1966).
- 225 E. A. Lizlovs and A. P. Bond, *J. electrochem. Soc.* 118, 22 (1971).
- 226 J. R. Ambrose and J. Kruger, *Natn. Bur. Stand. Rep.*, NBSIR 74-583 (1974).
- 227 Ya. Kolotyarkin and V. M. Knavazheva, in *Passivity of Metals* (eds. R. Frankenthal and J. Kruger), p. 692. Electrochemical Society, Princeton (1978).
- 228 K. Hashimoto, K. Asami, K. Teramoto, *Corros. Sci.* 19 (1979) 3.
- 229 K. Sugimoto and Y. Sawada, *Corros. Sci.* 17, 423 (1977).
- 230 Asami, K., Naka, M., Hashimoto, K., & Masumoto, T. (1980). Effect of Molybdenum on the Anodic Behavior of Amorphous Fe-Cr-Mo-B Alloys in

- Hydrochloric Acid. *Journal of The Electrochemical Society*, 127(10), 2130-2138.
- 231 D. Zagidulin, X. Zhang, J. Zhou, J.J. Noël, and D.W. Shoesmith, *Surf. Interface Anal.* 45 (2013): p. 1014–1019
- 232 Lee, J. B. (2006). Effects of alloying elements, Cr, Mo and N on repassivation characteristics of stainless steels using the abrading electrode technique. *Materials Chemistry and Physics*, 99(2), 224-234.
- 233 Wanklyn, J. N. (1981). The role of molybdenum in the crevice corrosion of stainless steels. *Corrosion Science*, 21(3), 211-225.
- 234 A. M. Shams El Din, L. Wang, T.M.H. Saber, *Br. Corros. J.* 29 (1994) 58.
- 235 R. B. Rebak, N.E. Koon, J.P. Cotner, P. Crook, "Passivity and Localized Corrosion," *The Electrochemical Society Proc.*, vol. 99-27 (Pennington, NJ: The Electrochemical Society, 1999), p. 473-482.
- 236 M. Moriya, M.B. Ives, *Corrosion* 40 (1984): p. 62-72.
- 237 C. Lemaitre, A. Moneim, R. Djoudjou, B. Baroux, G. Beranger, *Corros. Sci.* 34 (1993): p. 1,913-1,922.
- 238 D. A. Stout, J.B. Lumsden, R.W. Staehle, *Corrosion* 35, 4 (1979): p. 141-146.
- 239 J. M. Bastidas, C. L. Torres, E. Cano, J. L. Polo, *Corros. Sci.* 44 (2002): p. 625-633.
- 240 Uhlig, H. H., Bond, P., & Feller, H. (1963). Corrosion and Passivity of Molybdenum-Nickel Alloys in Hydrochloric Acid. *Journal of The Electrochemical Society*, 110(6), 650-653.
- 241 K. Y. S. Ng, and E. Gulari, *Polyhedron* 3 (1984): p. 1001–1011
- 242 C. Heitner-Wirguin, and R. Cohen, *J. Inorg. Nucl. Chem.* 26 (1964): p. 161–166
- 243 Greenwald, S. (1951). Changes in Lattice Constants of Cr₂O₃ near the Curie Temperature. *Nature*, 168(4270), 379-379.
- 244 E. Armelin, R. Pla, F. Liesa, X. Ramis, J. I. Iribarren, C. Alemán: Corrosion protection with polyaniline and pyrrole as anticorrosive additives for epoxy paint, *Corrosion Science* 2008, 721–728.
- 245 Tallman, D. E., Spinks, G., Dominis, A., & Wallace, G. G. (2002). Electroactive conducting polymers for corrosion control. *Journal of Solid State Electrochemistry*, 6(2), 73-84.

- 246 Kinlen PJ, Silverman DC, Jeffreys CR (1997) *Synth Met* 85:1327 1332.
- 247 Lu WK, Elsenbaumer RL, Wessling B (1995) *Synth Met* 71:2163 2166
- 248 Santos J.R., Mattoso LHC, Motheo AJ (1998) *Electrochim Acta* 43:309 313
- 249 Lu W-K, Elsenbaumer RL (1998) In: 56th Annu Tech Conf Soc Plast Eng, pp 1276 1279; (1999) *Chern Abstr* 130:344261
- 250 Lu W-K, Elsenbaumer RL, Chen T, Kulkarni VG (1998) *Mater Res Soc Symp Proc* 488:653 658
- 251 Talo A, Passiniemi P, Forsen O, Ylasaari S (1997) *Synth Met* 85:1333 1334
- 252 Attar MM, Scantlebury JD, Marsh J (1998) *Proc Electrochem Soc* 97-4:I 8
- 253 Wei Y, Yeh J-M, Wang J, Jia X, Yang C, Jin D (1996) In: Abstracts, 211th ACS national meeting, New Orleans, MSE-124
- 254 Ahmad N, Macdiarmid AG (1996) *Synth Met* 78:103 110
- 255 Pud AA, Shapoval GS, Kamarchik P, Ogurtsov NA, Gromovaya VF, Myronyuk IE, Kontsur YV (1999) *Synth Met* 107:111 115
- 256 Pavel Anatolyevich Nikolaychuk and Aleksandr Georgievich Tyurin, "The Revised Pourbaix Diagram for Molybdenum", Бутлеровские сообщения, 2011. Vol. 24. No. 2. P. 101 – 105
- 257 J. Brodinová, J. Stejskal, A. Kalendová: Investigation of ferrites properties with polyaniline layer in anticorrosive coatings, *Journal of Physics and Chemistry of Solids* 2007,68, 1091–1095.
- 258 A. Kalendová, I. Sapurina, J. Stejskal, D. Veselý: Anticorrosion properties of polyaniline-coated pigments in organic coatings, *Corrosion Science* 2008, 50, 3549–3560.
- 259 Kaiser, A. B. (2001). Systematic conductivity behavior in conducting polymers: effects of heterogeneous disorder. *Advanced Materials*, 13(12-13), 927-941.

9. **PRODUCCIÓN CIENTÍFICA**

Publicaciones en Revistas Internacionales:

- Development of a testing method for crevice corrosion repassivation of Ni-Cr-Mo alloys by cooling, Edgar C. Hornus, Martín A. Rodríguez, Ricardo M. Carranza, Raul B. Rebak, CORROSION. 2018 (en prensa)
- Comparative Study of the Crevice Corrosion Resistance of UNS S30400 and UNS S31600 Stainless Steels in the Context of Galvele's Model, Edgar C. Hornus, Martín A. Rodríguez, Ricardo M. Carranza, Raul B. Rebak, CORROSION. 2017;73(1):41-52 (doi:<http://dx.doi.org/10.5006/2179>).
- Effect of Temperature and Chloride Concentration on the Crevice Corrosion Resistance of Austenitic Stainless Steels. Hornus, E. C., Rodríguez, M. A., Carranza, R. M., & Rebak, R. B. Paper No. C2016-7170 Corrosion/16. NACE Intl., Houston, TX (2016).
- Effect of Temperature on the Crevice Corrosion of Nickel Alloys Containing Chromium and Molybdenum - E. C. Hornus, C. M. Giordano, M. A. Rodríguez, R. M. Carranza and R. B. Rebak – Journal of The Electrochemical Society Vol. 162, N° 3, p. C105-C113 (2015).
- Effect of Temperature on the Repassivation Kinetics of Crevice-Corroded Nickel Base Alloys -, E. C. Hornus, M. A. Rodríguez, R. M. Carranza and R. B. Rebak - Paper C2015-5739, Corrosion/15, NACE Intl., Houston, TX (2015).

Presentaciones a congresos:

- Cinética de la repasivación por enfriamiento de la corrosión en rendijas de aleaciones Ni-Cr-Mo –E.C. Hornus, M.A. Rodríguez, R.M. Carranza – Congreso SAM / CONAMET 2016 – Córdoba (2016).
- Cinética de la repasivación de la corrosión en rendijas en aleaciones de base níquel - E.C. Hornus, M.A. Rodríguez, R.M. Carranza – XLII Reunión Anual de la Asociación Argentina de Tecnología Nuclear, Buenos Aires (2015).
- Efecto de la temperatura sobre la corrosión localizada de aleaciones de interés nuclear - E.C. Hornus, M.A. Rodríguez, R.M. Carranza – XLI Reunión Anual de la Asociación Argentina de Tecnología Nuclear, Buenos Aires (2014).
- Efecto de la temperatura sobre la corrosión en rendijas de aceros inoxidables austeníticos - E.C. Hornus, M.A. Rodríguez, R.M. Carranza – Congreso SAM / CONAMET 2014 – Santa Fe (2014).
- Resistencia a la corrosión en rendijas de súperaleaciones de níquel para repositorios nucleares - E.C. Hornus, C.M. Giordano, M.A. Rodríguez, R.M. Carranza, R.B. Rebak - XL Reunión Anual de la Asociación Argentina de Tecnología Nuclear, Buenos Aires (2013).