



**INSTITUTO DE
TECNOLOGIA**

PROF. JORGE A. SABATO

**UNIVERSIDAD NACIONAL
DE GENERAL SAN MARTIN**

**COMISION NACIONAL
DE ENERGIA ATOMICA**

**MAESTRIA EN
CIENCIA Y
TECNOLOGIA
DE MATERIALES**

ESTUDIO DE LA CORROSIÓN DE UN ACERO EN RESIDUOS NUCLEARES LÍQUIDOS SIMULADOS

Eduardo Sáenz González

Comisión Nacional de Energía Atómica
Universidad Nacional de General de San Martín
Instituto de Tecnología
“Profesor Jorge A. Sabato”

***“Estudio de la Corrosión de un Acero al Carbono
en Residuos Nucleares Líquidos Simulados” (*)***

Por: Lic. Eduardo Sáenz González

Director: Dr. Ricardo Carranza

(*) Tesis para optar por el Título de *Magíster en Ciencia y Tecnología de Materiales*

República Argentina
Febrero de 2005

*Este trabajo lo dedico a mi hijo Moisés Eduardo
y a mi esposa Ana Edith,
mis amores de siempre.*

AGRADECIMIENTOS

Primero a Dios por haberme dado salud y sabiduría para lograr esta anhelada meta.

Al Dr. Ricardo Carranza por la excelente dirección de esta tesis, sus siempre atinadas correcciones y excelente guía permitieron la finalización en término del presente trabajo.

A Mabel Giordano por la preparación de las soluciones de ensayo, por toda la ayuda y valiosos aportes en la realización del trabajo experimental y escrito.

A la Comisión Nacional de Energía Atómica, a la Universidad Nacional de General de San Martín y al Instituto Sabato que hicieron posible la realización de este trabajo.

Al los Doctores Manuel Iribarren y Alicia Sarce por haberme dado la oportunidad de ingresar a la Maestría.

A todos los profesores de la Maestría que de una u otra forma contribuyeron en mi preparación académica.

A Sara Novas y Adriana Domínguez por su colaboración en las observaciones al Microscopio Electrónico de Barrido.

A Ricardo Montero y Ramón Castillo por su ayuda en las observaciones al Microscopio Óptico.

A José Caggiano por el mecanizado de las probetas y de las celdas.

A Arturo Laiker por la confección del aislante de madera para las cubas de ensayos.

A Héctor Raffaelli por el granallado de los cupones.

A la OEA por el financiamiento de mis estudios de Maestría.

RESUMEN

El presente trabajo forma parte del acuerdo de colaboración denominado "Tank Corrosion Chemistry Cooperation", Cooperación para la Química de la Corrosión de los Tanques, entre el Departamento de Energía de EUA y la Comisión Nacional de Energía Atómica (CNEA) de la República Argentina, y tiene como objetivo determinar el comportamiento frente a la corrosión del acero A537 clase 1 en diferentes concentraciones de residuos líquidos simulados (no radioactivos), para fijar los límites de seguridad de la química de estos residuos dentro de los contenedores de este acero que se utilizan en el emplazamiento de Hanford (Richland-EUA).

El acero al carbono A537 (según ASTM) es utilizado en los tanques de almacenamiento de residuos nucleares líquidos de alta actividad, que han sido diseñados para una vida útil de 20 a 50 años. En algunos de los tanques del sitio de Hanford se han encontrado reducciones de espesor, por corrosión en la pared de los tanques en contacto con los residuos, que exceden las predicciones realizadas.

Se comenzaron ensayos de inmersión a largo plazo (2 años) en soluciones simuladas, no radioactivas, de residuos nucleares a 40°C, correspondiendo el presente trabajo al primer año de inmersión. Estas soluciones consisten básicamente en combinaciones entre 10 componentes químicos que se consideran poseen el mayor efecto inhibidor o agresivo frente a la corrosión. Se analizaron 5 componentes principales (NaNO_3 , NaCl , NaF , NaNO_2 y NaOH) en tres niveles de concentración y cinco componentes secundarios (Na_2CO_3 , NaCitrato , Na_2SO_4 , Na_2CrO_4 y Na_3PO_4) en dos niveles de concentración. Se midió la velocidad de corrosión en el tiempo de cupones de acero sumergidos y expuestos al vapor de las soluciones, por pérdida de masa y por medidas de impedancia electroquímica, se realizaron observaciones por microscopía óptica y electrónica de barrido, se analizaron probetas de corrosión bajo tensión (probetas dobladas en U) y se hicieron mediciones periódicas del potencial de corrosión. En ensayos separados se determinó la susceptibilidad a la corrosión localizada (por picado y por rendija) mediante curvas de polarización potenciodinámica cíclica. Todos estos estudios fueron enmarcados en un análisis estadístico de la influencia de los componentes químicos de las soluciones simuladas sobre la corrosión del acero A537.

El Modelo de Respuesta Superficial pudo ser aplicado exitosamente al estudio estadístico de la corrosión del acero A537 en las soluciones estudiadas.

Se encontró que la corrosión generalizada no fue significativa para el acero A537 en el rango de concentraciones de las soluciones ensayadas (pH 10-13) a 40 °C. La máxima velocidad de corrosión generalizada observada por impedancia electroquímica en las probetas sumergidas fue de $25 \mu\text{m/año}$, mientras que la máxima velocidad de corrosión generalizada observada en los cupones expuestos al vapor de las soluciones, determinadas por pérdida de masa, fue de $51 \mu\text{m/año}$. Por el contrario, se encontró que el acero A537 fue muy susceptible al ataque localizado de corrosión por picado y de corrosión en rendijas en estos medios y a la temperatura ensayada. Las máximas velocidades de penetración del ataque por picado, determinadas por microscopía óptica a 11 meses de inmersión, fueron de $0,3 \text{ mm/año}$ y $0,4 \text{ mm/año}$, para los cupones sumergidos y no sumergidos, respectivamente. La máxima velocidad de penetración de ataque por corrosión en rendijas para los cupones sumergidos, determinada por microscopía óptica, fue de $1,1 \text{ mm/año}$.

Después de 11 meses de inmersión no se han observado indicios de fisuración por corrosión bajo tensión en las probetas dobladas en U.

ABSTRACT

This work is part of a collaboration agreement between CNEA (National Atomic Energy Commission of Argentina) and USDOE (Department of Energy of the United States of America), entitled "Tank Corrosion Chemistry Cooperation", to study the corrosion behavior of carbon steel A537 class 1 in different simulated non-radioactive wastes in order to establish the safety concentration limits of the tank waste chemistry at Hanford site (Richland-US).

Liquid high level nuclear wastes are stored in tanks made of carbon steel A537 (ASTM nomenclature) that were designed for a service life of 20 to 50 years. A thickness reduction of some wall tanks, due to corrosion processes, was detected at Hanford site, beyond the existing predicted values.

Two year long-term immersion tests were started using non radioactive simulated liquid nuclear waste solutions at 40°C. This work extends throughout the first year of immersion. The simulated solutions consist basically in combinations of the 10 most corrosion significant chemical components: 5 main components (NaNO_3 , NaCl , NaF , NaNO_2 and NaOH) at three concentration levels and 5 secondary components at two concentration levels. Measurements of the general corrosion rate with time were performed for carbon steel coupons, both immersed in the solutions and in the vapor phases, using weight loss and electrochemistry impedance spectroscopy techniques. Optic and scanning electron microscopy examination, analysis of U-bend samples and corrosion potential measurements, were also done. Localized corrosion susceptibility (pitting and crevice corrosion) was assessed in isolated short-term tests by means of cyclic potentiodynamic polarization curves. The effect of the simulated waste composition on the corrosion behavior of A537 steel was studied based on statistical analyses.

The Surface Response Model could be successfully applied to the statistical analysis of the A537 steel corrosion in the studied solutions.

General corrosion was not significant for A 537 carbon steel in the concentration range of the solutions studied (pH 10-13) at 40 °C. The highest calculated corrosion rate for immersed samples, using the electrochemical impedance spectroscopy technique, was 25 $\mu\text{m}/\text{yr}$, while the highest calculated corrosion rate for vapor phase coupons, using weight-loss measurements, was 51 $\mu\text{m}/\text{yr}$. On the contrary, it was found that A537 carbon steel was highly susceptible to localized attack, due to pitting and crevice corrosion, in the solutions and at the temperature studied. The highest penetration rates produced by pitting attack, measured by optical microscopy examination after 11 month immersion, were 0.3 mm/yr and 0.4 mm/yr for the immersed and the vapor phase coupons respectively. The highest penetration rate produced by crevice corrosion on the immersed coupons, measured by optical microscopy examination after 11 month immersion, was 1.1 mm/yr.

Stress corrosion cracking signs were not observed after 11 month immersion on the U-bend coupons.

INDICE

Capítulo I Introducción

I.1 Residuos Nucleares Líquidos.....	I-1
I.2 Historia y Diseño de los tanques de Hanford.....	I-2
I.2.1 Diseño y Construcción del los TDP de Hanford.....	I-2
I.2.2 Aceros utilizados en los TDP.....	I-3
I.2.3 Nivel de los residuos en los TDP.....	I-4
I.2.4 Sistema de Enfriamiento y Ventilación en los TDP.....	I-6
I.2.5 Mecanismos de corrosión en los tanques.....	I-7
I.2.5.1 Corrosión generalizada (CG).....	I-7
I.2.5.2 Corrosión localizada.....	I-8
I.2.5.2.1 Corrosión por picado (CP).....	I-8
I.2.5.2.2 Corrosión por rendijas (CR).....	I-9
I.2.5.2.3 Corrosión Bajo Tensión (CBT).....	I-9
I.2.5.3 Otros mecanismos de corrosión.....	I-10
I.2.5.3.1 Corrosión inducida microbiológicamente.....	I-10
I.2.5.3.2 Corrosión por pares galvánicos.....	I-10
I.3 Objetivos.....	I-11
Referencias Bibliográficas.....	I-11

Capítulo II Método Experimental

II.1 Las soluciones.....	II-2
II.1 Matriz estadística de ensayos.....	II-2
II.2 Ensayos de inmersión a largo plazo.....	II-6
II.2.1 Materiales.....	II-7
II.2.1.1 Cupones para medidas de pérdida de masa.....	II-7
II.2.1.2 Probetas Electroquímicas (PEQ).....	II-8
II.2.1.3 Probetas para Corrosión Bajo Tensión (CBT).....	II-9
II.2.2 Celdas.....	II-9
II.2.3 Electroodos.....	II-11
II.2.3.1 Electrodo de referencia (ER).....	II-11
II.2.3.2 Contraelectrodos (CE).....	II-11
II.2.4 Técnicas Utilizadas.....	II-11
II.2.4.1 Medidas de pérdida de masa (PM).....	II-11
II.2.4.2 Observaciones al Microscopio Óptico y Electrónico de Barrido.....	II-12
II.2.4.3 Medidas de Impedancia Electroquímica (EIS).....	II-12
II.2.4.4 Medidas del potencial de corrosión en el tiempo.....	II-15
II.2.4.5 Medidas del pH.....	II-15
II.3 Ensayos de inmersión a corto plazo.....	II-15
II.3.1 Materiales.....	II-15
II.3.2 Celdas.....	II-15
II.3.3 Electroodos.....	II-16
II.3.4 Técnica utilizada.....	II-16
II.3.4.1 Curvas de Polarización Potenciodinámica (CPPD).....	II-16
II.4 Concentraciones límite.....	II-18
Referencias Bibliográficas.....	II-18

Capítulo III Resultados y Discusión

III.1 Medidas del pH de los residuos simulados.....	III-1
III.2 Observación visual de los cupones.....	III-2
III.2.1 Cupones sumergidos.....	III-3
III.2.2 Cupones no sumergidos.....	III-4
III.3 Observación de la superficie de los cupones por microscopía óptica y electrónica de barrido.....	III-4
III.4 Medidas de Pérdida de Masa (PM).....	III-8
III.5 Observación de Corrosión Bajo Tensión (CBT).....	III-11
III.6 Medidas de Impedancia Electroquímica (EIS).....	III-11
III.7 Comparación de los resultados de EIS con los de PM.....	III-17
III.8 Medidas del Potencial de Corrosión en el tiempo.....	III-20
III.9 Curvas de polarización potenciodinámica (CPPD).....	III-21
III.10 Análisis estadístico.....	III-26
III.10.1 Concentraciones límite.....	III-43
Referencias Bibliográficas.....	III-44

Capítulo IV Conclusiones..... IV.1

Capítulo I Introducción

I.1	Residuos Nucleares Líquidos	I-1
I.2	Historia y Diseño de los tanques de Hanford	I-2
I.2.1	Diseño y Construcción del los TDP de Hanford	I-2
I.2.2	Aceros utilizados en los TDP	I-3
I.2.3	Nivel de los residuos en los TDP	I-4
I.2.4	Sistema de Enfriamiento y Ventilación en los TDP	I-6
I.2.5	Mecanismos de corrosión en los tanques	I-7
I.2.5.1	Corrosión generalizada (CG).....	I-7
I.2.5.2	Corrosión localizada.....	I-8
I.2.5.2.1	Corrosión por picado (CP)	I-8
I.2.5.2.2	Corrosión por rendijas (CR).....	I-9
I.2.5.2.3	Corrosión Bajo Tensión (CBT).....	I-9
I.2.5.3	Otros mecanismos de corrosión.....	I-10
I.2.5.3.1	Corrosión inducida microbiológicamente	I-10
I.2.5.3.2	Corrosión por pares galvánicos.....	I-10
I.3	Objetivos.....	I-11
	Referencias Bibliográficas.....	I-11

En este capítulo se hace una breve reseña histórica de la construcción y diseño de los tanques de almacenamiento de los residuos líquidos radiactivos que se obtienen en las plantas de reprocesamiento de combustibles nucleares agotados, así como también de los problemas frente a la corrosión, que se han detectado en los aceros al carbono, utilizados en su construcción. Se hace énfasis en el comportamiento frente a la corrosión del acero A537 clase 1 (según ASTM) que se estudia en este trabajo.

I.1 Residuos Nucleares Líquidos

El tratamiento con ácido nítrico de los combustibles nucleares agotados, para ser reprocesados y reutilizados posteriormente, produce residuos de alta actividad en estado líquido que se almacenan, después del agregado de inhibidores de la corrosión tales como NaOH y NaNO₂, en grandes tanques de acero al carbono [1]. En esta etapa estos residuos son almacenados durante un tiempo suficientemente largo como para que disminuyan apreciablemente su actividad. Posteriormente serán vitrificados [2] y depositados en los lugares en donde estarán por más de 10000 años sin que representen peligro alguno para la humanidad [3].

Estos tanques almacenan más de 84 *MI* de residuos líquidos con actividades de hasta 80 *MCi*, ya que contienen ⁹⁰Sr y ¹³⁷Cs, entre otros residuos de alta actividad. En estos residuos, la dosis de radiación es relativamente baja y se espera que en condiciones normales de operación, no afecte significativamente a la velocidad de corrosión de los tanques que contienen los residuos. Por lo tanto se puede estudiar la corrosión de estos tanques en residuos simulados no radioactivos bajo las condiciones en las que operan los mismos [4].

En el Centro Nuclear de Hanford (Richland, Washington-EUA) desde hace mucho tiempo existen residuos líquidos de alta actividad almacenados en grandes tanques de acero al carbono. En algunos de los tanques de Hanford se ha encontrado un adelgazamiento de las paredes por corrosión generalizada que excede las predicciones realizadas [4, 5]. Entre

las posibles explicaciones están la presencia de residuos más diluidos en inhibidores o con mayor concentración en iones agresivos por evaporación del líquido, además del efecto de los cambios de temperatura debido a las diferentes estaciones en el lugar donde están los tanques, entre otros factores.

1.2 Historia y Diseño de los tanques de Hanford

En esta sección se resume brevemente la historia de los tanques de doble pared (TDP) construidos en Hanford, presentando los parámetros físicos del diseño, la evolución del nivel y de la temperatura de los residuos con el tiempo, en relación al sistema de ventilación utilizado y a las condiciones atmosféricas del lugar.

1.2.1 Diseño y Construcción del los TDP de Hanford

En Hanford los residuos líquidos radiactivos reposan en 177 tanques de acero al carbono con capacidades de 200 kl a 4,8 Ml. De esos, 149 son de pared simple y fueron construidos en los años comprendidos entre 1940 y 1960; y los 28 restantes son de doble pared construidos entre 1968 y 1986. La Figura I.1 muestra una fotografía aérea de un grupo de tanques (*farm*) en construcción en donde se aprecian algunos tanques ya terminados [6].

En la Figura I.2 se puede ver que estos tanques cilíndricos de doble pared son de grandes dimensiones, con espesores de pared de entre 1 y 3 cm, un diámetro de aproximadamente 23 m y una altura de 14 m; los mismos han sido construidos a 2 y 2,5 m bajo la superficie del terreno, y han sido diseñados calculando una vida útil de 20 a 50 años [4].



Figura I.1. Tanques de Doble Pared en construcción, Hanford 1980[6].

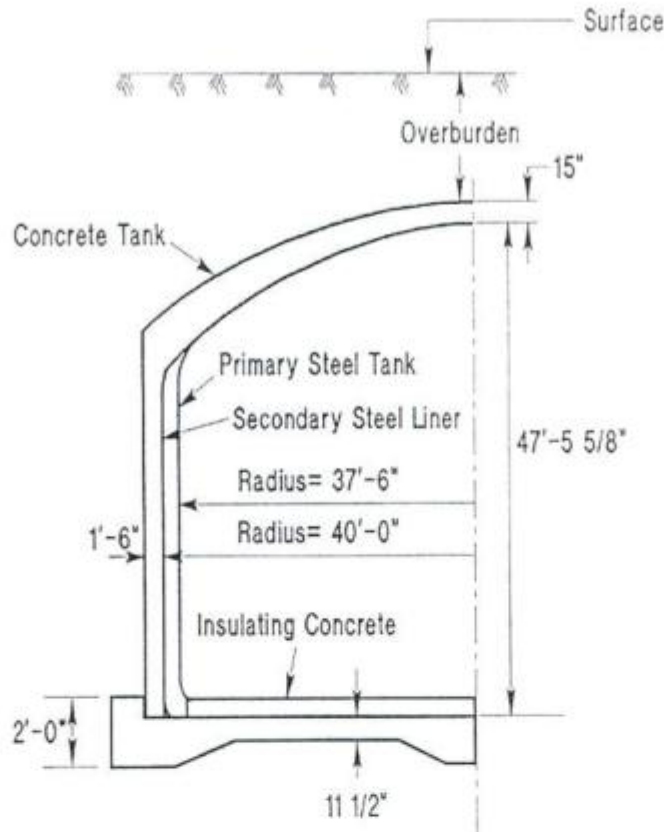


Figura I.2. Sección transversal de un tanque de doble pared [6].

A pesar de que en la Figura I.2 no se aprecia muy bien la unión de la pared primaria con la secundaria en la parte superior de los tanques, estas paredes están soldadas en este punto, y por allí puede penetrar agua y otros líquidos (por ejemplo de los tubos que rodean al tanque, de los drenajes, etc.), lo que hace a la pared externa también susceptible a la corrosión. Además en esta figura se puede apreciar la sección curvada de la base del tanque, en donde la corrosión bajo tensión (CBT) puede jugar un papel importante con relación a los grandes esfuerzos mecánicos a que está sometido el acero en esta región en contacto con los residuos líquidos que allí se almacenan, a pesar de que los tanques de pared simple, al igual que los de doble pared, han sido relevados de tensiones a través de tratamientos térmicos para minimizar el riesgo de CBT.

I.2.2 Aceros utilizados en los TDP

Los materiales utilizados para la construcción de estos depósitos son metales consumibles de grandes espesores cuya velocidad de corrosión es lenta y predecible [7]. La Tabla I-1 muestra las propiedades físicas de los materiales empleados para los tanques de doble pared utilizados en Hanford y la Tabla I-2 muestra el tiempo en servicio y el tiempo de vida útil para los cuales fueron diseñados.

Primary and Secondary Tanks				Reinforced Concrete Outer Tank					
Tank Farm	Carbon steel	Min. yield (ksi)	Min. ult. (ksi)	Specified compressive strength (ksi)				Reinforcement	
				Dome	Wall	Foundation	Insulating	Rebar	Ties
AN	A537 Class 1	50	70	5	5	4.5	0.130	A615 Gr. 60	A615 Gr. 40
AP	A537 Class 1	50	70	5	5	4.5	0.130	A615 Gr. 60	A615 Gr. 40
AW	A537 Class 1	50	70	5	5	4.5	0.130	A615 Gr. 60	A615 Gr. 40
AY	A515 Gr. 60	32	60	3	3	3	0.200	A432 Gr. 60	A432 Gr. 60
AZ	A515 Gr. 60	32	60	3	3	3	0.200	A432 Gr. 60	A432 Gr. 60
SY	A516 Gr. 65	35	65	4.5	4.5	3	0.130	A615 Gr. 60	A615 Gr. 40

Tabla I-1. Resumen de las especificaciones de diseño de los materiales usados en los TDP de Hanford[6].

Farm	Construction Dates	Service Date	Service Life (yr) ^(a)	Years in Service
AN (7 tanks)	1980–81	1981	50	20
AP (8 tanks)	1983–86	1986	50	15
AW (6 tanks)	1974–76	1980	50	21
AY (2 tanks)	1968–70	1971	40	30
AZ (2 tanks)	1971–77	1976	20	25
SY (3 tanks)	1974–76	1977	50	24
(a) Service life is from Han (1996).				

Tabla I-2. Tiempos de diseño (vida útil) y en servicio de los TDP de Hanford [6].

I.2.3 Nivel de los residuos en los TDP

El nivel de los residuos en los 28 TDP muestra que varios de estos tanques han tenido una mayor actividad que otros. Algunos tanques fueron llenados en una serie de transferencias en sus primeros años en servicio, y su nivel ha permanecido constante hasta el presente. Esto se puede apreciar por ejemplo en todos los tanques del grupo AN excepto en dos de ellos (Figura I.3). Los tanques AN-102 a AN-105 y el AN-107, no han sufrido

cambios en su nivel desde 1986 o antes excepto por pequeñas adiciones de agua y evaporación natural.

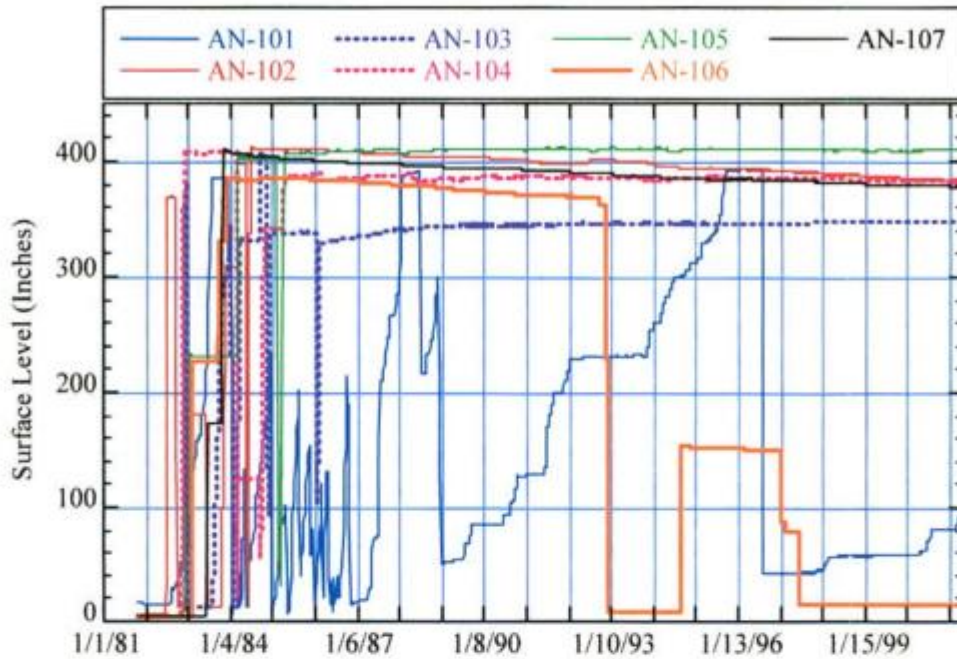


Figura I.3. Historia del nivel de los TDP del grupo AN [6].

Otros tanques han sido vaciados y llenados repetidamente con residuos de los Tanques de Pared Simple y con otras mezclas de residuos provenientes de distintas plantas de procesamiento como de las de extracción de Uranio y Plutonio, por ejemplo. Esto es lo que se muestra en las Figura I.4 y Figura I.5

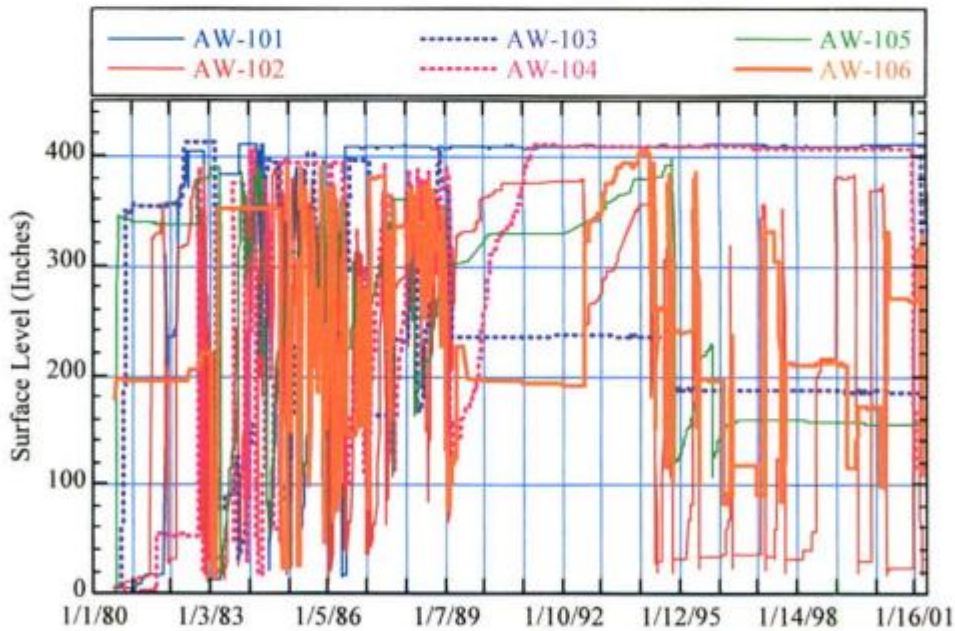


Figura I.4. Historia del nivel de los Tanques del grupo AW [6].

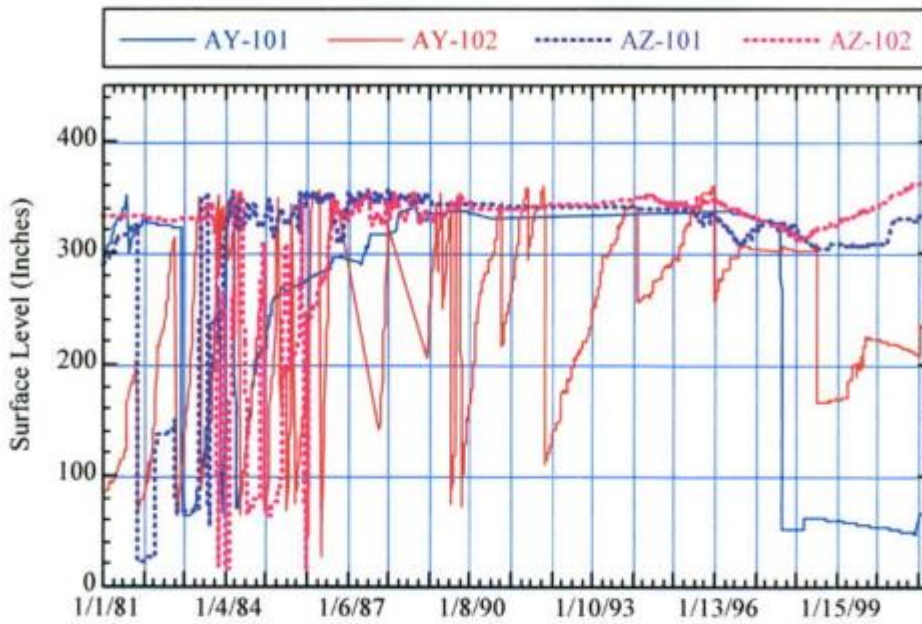


Figura I.5. Historia del nivel de los tanques del grupo AY y AZ [6].

Estos niveles incluyen la presencia, en algunos casos, de un manto de sedimentos sólidos en la base de los tanques cuyo espesor y composición dependen fundamentalmente del grado de evaporación y de la composición inicial de los residuos líquidos de cada tanque.

I.2.4 Sistema de Enfriamiento y Ventilación en los TDP

Los residuos en los TDP son enfriados primordialmente por convección hacia el espacio del domo por mecanismos de ventilación para extraer el calor. Una parte importante del calor es conducida desde del tanque primario hacia el aire exterior en el anillo (espacio comprendido entre el tanque primario y el secundario) por convección forzada a través de canales de ventilación en la base de concreto del tanque interno de acero. Por esta transferencia de calor en la base del tanque, el pico de temperatura máxima ocurre en el manto de sedimento (si se forma) en alrededor de la mitad del espesor del mismo. Si este manto es pequeño o no hay sedimento, la temperatura en los residuos líquidos es esencialmente uniforme debido a la mezcla continua por convección [6].

El clima en Hanford es generalmente seco (especialmente en invierno), con humedades relativas del 20 al 30% durante el día. La evaporación remueve el calor a una razón aproximada de 2 a 400 KJ/Kg de agua evaporada. A pesar de la alta concentración de las sales disueltas en los residuos líquidos y de la cubierta de los tanques (domo) no se impide la evaporación.

La variación de temperatura en las distintas estaciones del año va desde 43 °C, durante el verano, hasta -7 °C a -1 °C con descensos hasta -18 °C en el invierno. Sin embargo, por la baja conducción del calor del suelo, estos cambios de temperatura están retrazados, respecto al cambio climático, cerca de tres meses, es decir los cambios de temperatura del ambiente externo que llegan al interior de los tanques son los de la estación anterior.

La combinación de todos estos efectos hace que los residuos en la mayoría de los TDP estén fríos, con un pico de temperatura típicamente menor que 38 °C. Además, en promedio, la temperatura de los residuos decrece lentamente con el tiempo en los tanques de Doble Pared debido también al decaimiento de su radioactividad. Este enfriamiento tiende a acelerarse por el incremento del flujo de la ventilación, en algunos tanques.

I.2.5 Mecanismos de corrosión en los tanques

I.2.5.1 Corrosión generalizada (CG)

La corrosión generalizada se caracteriza por una pérdida uniforme de metal en la superficie expuesta a un ambiente químico. Este sería el mecanismo más significativo en cuanto a la degradación del acero al carbono en contacto con los residuos. Sin embargo, para residuos básicos (con pH entre 11 y 14 luego del agregado de hidróxido de sodio), el acero forma una capa protectora de óxido en su superficie que permite disminuir la velocidad de corrosión.

La composición química de los residuos varía ampliamente en los Tanques de Doble Pared de Hanford. Por ende el potencial de corrosión también es diferente en cada tanque. Puede esperarse que la velocidad de corrosión generalizada también varíe dentro de cada tanque porque los residuos líquidos (el sobrenadante) y los que componen la capa de sedimento, probablemente tengan diferentes composiciones químicas.

[NO ₃ ⁻] Range	Parameter	Waste Temperature Range (°C)		
		T < 75	75 ≤ T ≤ 100	T > 100
[NO ₃ ⁻] ≤ 1.0M	[OH ⁻]	0.01M ≤ [OH ⁻] ≤ 8M	0.01M ≤ [OH ⁻] ≤ 5M	0.01M ≤ [OH ⁻] ≤ 4M
	[NO ₂ ⁻]	0.011M ≤ [NO ₂ ⁻] ≤ 5.5M		
	[NO ₃ ⁻]/([NO ₂ ⁻] + [OH ⁻])	< 2.5		
1.0M < [NO ₃ ⁻] ≤ 3.0M	[OH ⁻]	0.01([NO ₃ ⁻]) ≤ [OH ⁻] ≤ 10M		0.01([NO ₃ ⁻]) ≤ [OH ⁻] ≤ 4M
	[OH ⁻] + [NO ₂ ⁻]	≥ 0.4([NO ₃ ⁻])		
[NO ₃ ⁻] ≥ 3.0M	[OH ⁻]	0.3M ≤ [OH ⁻] ≤ 10M		0.3M ≤ [OH ⁻] ≤ 4M
	[OH ⁻] + [NO ₂ ⁻]	≥ 1.2M		
	[NO ₃ ⁻]	≤ 5.5M		

Tabla I-3. Controles químicos recomendados en los TDP[4]

Mediciones de la velocidad de corrosión, utilizando cupones de acero en un rango de composiciones químicas simuladas [4,8] muestran velocidades de corrosión de 12,7 μm/año en los cupones inmersos en los líquidos y velocidades tan grandes como 127 μm/año en las que están en el vapor, de algunas de las composiciones simuladas. Sin embargo, algunos trabajos teóricos y la actual experiencia de Hanford indican que el ataque generalizado no es significativo como mecanismo de fallo en los TDP si los residuos se mantienen en rangos apropiados de pH y concentraciones (Tabla I-3) [6].

I.2.5.2 Corrosión localizada

I.2.5.2.1 Corrosión por picado (CP)

El ataque por picado (*pitting*) es una forma de corrosión muy localizada que se presenta en metales que normalmente están pasivados. Se observa inicialmente como un ataque muy intenso en áreas pequeñas, del orden del mm^2 , en tanto que el resto del metal permanece pasivo. La velocidad de ataque en la picadura (*pit*) puede ser de 10000 a un millón de veces mayor que en el resto de la superficie. Se han observado dentro de las picaduras densidades de corriente de 0,1 a 10 A/cm^2 , en tanto que en la superficie pasiva, en el exterior de la picadura, la densidad de corriente puede ser del orden de $10^{-6} A/cm^2$ [9]. El picado puede ocurrir sobre una superficie donde algunos componentes microestructurales dentro del metal (usualmente *MnS*) forman una celda electroquímica, en la cual el área corroída actúa como ánodo y la no corroída que la rodea como cátodo. Determinar la velocidad de corrosión por este mecanismo es muy difícil, porque el periodo de iniciación es prácticamente imposible de determinar. La corrosión por picado generalmente causa grandes pérdidas como mecanismo de fallo de un material ya que puede comprometer la integridad estructural del mismo, al igual que la corrosión bajo tensión (CBT).

El domo y la superficie interior de los tanques expuesta al vapor de los residuos son potencialmente vulnerables a la corrosión por picado en especial cerca de la región de contacto líquido/vapor (se forman gotitas, por creación de burbujas de gas o por salpicaduras, en la superficie interior de los tanques cerca de la línea que denota el nivel de los residuos). La condensación del vapor de agua moja las paredes de los tanques en la región que no está en contacto con los residuos. El resultado de este mojado (el cual será equilibrado con aire y por consiguiente será sujeto a los cambios de pH controlados por los efectos del dióxido de carbono) probablemente será una solución diluida con un pH menor que 10, controlado por el equilibrio carbonato/bicarbonato. La literatura muestra que los aceros al carbono son vulnerables al ataque por picado bajo estas condiciones [10].

Una vulnerabilidad similar existe en la región del anillo (soldadura de paredes interna y externa) si, debido a la entrada de aguas subterráneas, el líquido llega a las paredes del tanque. La corrosión por picado puede ser además ayudada por contaminantes (particularmente cloruros) que son recogidos del suelo por el paso del agua. La literatura sobre datos de residuos en repositorios muestra que el picado es el mayor problema sobre la superficie de los tanques que están en contacto con el aire. Se han observado velocidades de picado en el rango de 0,06 mm/año a 0,96 mm/año en estudios sobre cupones calientes en Hanford [8], indicando que la penetración puede ser de hasta 13 mm de espesor en placas de acero luego de un periodo de 14 años. Varios autores han observado que la velocidad de picado sobre superficies expuestas al aire rápidamente decrece con el tiempo, pero el periodo de observación o estudio sobre esto ha sido usualmente de unos pocos meses. En consecuencia, los datos de picado en tiempos cortos pueden resultar en una sobreestimación de la velocidad de picado y una subestimación del tiempo de penetración en la pared.

La velocidad de picado de la superficie de los aceros al carbono en contacto con los residuos líquidos depende de la composición de los residuos. La presencia de cloruros y otros iones halógenos pueden causar fallas localizadas sobre la superficie, y la presencia de nitratos y sulfatos pueden también ayudar al picado. Los datos experimentales indican que el pH debe ser menor que 10 para que el picado ocurra. Ondrejcin [11] estimó la velocidad

de picado en los alambres del evaporador en el sitio de Savannah River en 46 mm/año cuando los residuos son diluidos. A esta velocidad, la perforación de las paredes podría tener lugar en sólo dos meses. Esto demuestra que la velocidad de penetración por picado de la superficie en contacto con los residuos líquidos son un potencial e importante mecanismo de fallo.

1.2.5.2.2 Corrosión por rendijas (CR)

La presencia de aberturas estrechas o de espacios entre dos componentes metálicos o entre uno metálico y uno no metálico, y que contienen un líquido corrosivo, da lugar a un ataque localizado que se suele denominar corrosión por rendijas (*crevice corrosion*). Este ataque está generalmente asociado a pequeños volúmenes de solución estancas causadas por agujeros, superficies de juntas, depósitos superficiales, entre otros.

Ejemplos de depósitos que pueden causar corrosión por rendijas son arena, suciedad, productos de corrosión u otros depósitos metálicos. Estos depósitos actúan como escudos y crean condiciones estancas por debajo de ellos, de modo que la solución en las mismas sólo se puede renovar por difusión de iones. El contacto entre superficies metálicas y no metálicas también puede causar corrosión por rendijas, como en el caso de las juntas. Ejemplos de materiales que pueden causar corrosión son la madera, plásticos, gomas, vidrios, concreto, asbestos, cera, etc [9].

Aunque no se ha encontrado hasta el momento corrosión significativa por rendijas debajo de los sedimentos en los tanques, y no se han realizado ensayos específicos para detectar la corrosión por rendijas (CR) en los aceros de los TDP, la CR fue observada en algunos cupones entre el metal y la tapa de Teflon® usada para sostener a los cupones en las botellas de ensayo [4].

1.2.5.2.3 Corrosión Bajo Tensión (CBT)

La corrosión bajo tensión se describe como un fallo del metal por fisuración, esto es debido al efecto combinado de esfuerzos residuales o aplicados en el material y el ambiente químico que rodea la superficie [9]. La prevención, detección y eliminación de la CBT es de gran importancia en los TDP de Hanford, ya que la CBT puede ocasionar un colapso o fracturas de gran envergadura. Las fisuras son difíciles de detectar en sus etapas iniciales, y sus velocidades de propagación pueden ser lo suficientemente altas como para penetrar 1 pulgada en el espesor de acero en pocos meses.

Sobre la superficie expuesta al aire del domo en los tanques, la CBT no ha sido observada pero puede ocurrir, dependiendo de los cambios en las propiedades de los residuos. Como se mencionó anteriormente el líquido que moja la superficie expuesta cerca de la línea de interfase líquido/vapor puede tener un pH menor que 10. Si existen tensiones residuales y la temperatura excede de 60 °C, existiría una elevada probabilidad de que se produzca fisuración por CBT en esa región.

El ión nitrato propicia la CBT. Esto ha sido confirmado en el sitio de Savannah River [12,13] como proceso de fallo en los tanques que no tuvieron relevamiento de tensiones. La CBT ha sido observada en los estudios de laboratorio[14] cuando la química de los residuos esta fuera de las especificaciones recomendadas por Ondrejcin [11].

Los tanques primarios de pared simple, al igual que los de doble pared, han sido relevados de tensiones a través de tratamientos térmicos para minimizar el riesgo de CBT. Los lugares más susceptibles a sufrir CBT son aquellos sujetos a grandes tensiones y que

están en contacto con los residuos: parte curvada de los tanques en la base (Figura I.2), en el cordón de soldadura y en la zona afectada por el calor,

I.2.5.3 Otros mecanismos de corrosión

El picado y la corrosión bajo tensión a pesar de ser los más importantes mecanismos de corrosión en estos residuos, no son los únicos. Otro mecanismo a tener en cuenta y al que están sujetos los TDP de Hanford, al estar enterrados, es la corrosión inducida microbiológicamente (MIC). Además de esto, los contenedores de líquidos corrosivos pueden experimentar corrosión por ataque galvánico.

I.2.5.3.1 Corrosión inducida microbiológicamente

La corrosión microbiológica (MIC) es también un proceso electroquímico, al igual que la corrosión inorgánica, en el que la participación de microorganismos es activa e induce a características diferenciales en el proceso sin modificar su naturaleza. El sistema de dos componentes (metal+solución) presente en la corrosión inorgánica cambia a un sistema de tres componentes (metal+solución+microorganismos) y el comportamiento de la interfase metal/medio circundante estará controlado por las variables que derivan de la interacción entre esos tres elementos. En la corrosión microbiológica, la acción de los microorganismos tiene lugar en la interfase entre el metal y el líquido circundante y, como en la mayoría de los casos, esta interfase estará modificada por la presencia de una biopelícula, la interrelación entre el proceso de corrosión y la biopelícula será la que determinará las características del fenómeno de corrosión sobre el metal [9].

La MIC puede ocurrir cuando bacterias aeróbicas o anaeróbicas se reproducen en el agua estancada en contacto con la superficie de los tanques. El mecanismo es esencialmente el mismo que el ataque localizado debido a cambios locales de composición química de la solución en contacto con la superficie. La ocurrencia de la MIC fue reportada en la región del anillo entre el tanque primario y el secundario, durante la construcción de los tanques de Hanford [6]. En esta región de los TDP puede ocurrir la MIC cuando el agua subterránea se filtra al anillo o también entre la superficie externa del tanque secundario y contenedor de concreto. La alta dosis de radiación y los mecanismos de ventilación que evaporan los charcos de agua pueden prevenir la MIC.

I.2.5.3.2 Corrosión por pares galvánicos

Este tipo de corrosión ocurre cuando metales disímiles en contacto eléctrico están sometidos a soluciones o atmósferas corrosivas. En estas condiciones el metal más electronegativo sufrirá una corrosión más intensa comparada con aquella que sufriría si no estuviese en contacto eléctrico con otro metal, y el más electropositivo sufrirá una protección catódica total o parcial. Las intensidades del ataque anódico y de la protección catódica dependen a su vez de las áreas relativas de ambos metales [15].

El ataque galvánico puede ser iniciado en los bordes de los tanques que están en contacto con objetos metálicos extraños que por descuido fueron depositados durante procedimientos operativos en los tanques. Es prácticamente imposible saber si este tipo de corrosión esté afectando a los tanques ya que para ello se tendría que conocer la estructura local de los residuos y una descripción detallada y exhaustiva de la historia de los tanques. Es más razonable considerar simplemente la corrosión por picado y por rendija, porque los pasos para minimizar o corregir el daño son esencialmente los mismos [6].

I.3 Objetivos

El presente trabajo forma parte del acuerdo de colaboración denominado "Tank Corrosion Chemistry Cooperation", Cooperación para la Química de la Corrosión de los Tanques, entre el Departamento de Energía (DOE) de los Estados Unidos de Norteamérica y la Comisión Nacional de Energía Atómica (CNEA) de la República de Argentina; y tiene como objetivo: determinar el comportamiento frente a la corrosión del acero A537 Clase 1 en diferentes concentraciones de residuos líquidos simulados (no radioactivos), para fijar los límites de seguridad de la química de estos residuos dentro de los contenedores de este acero que se utilizan en el emplazamiento de Hanford (Richland-EUA).

En un futuro cercano, se prevé que los residuos líquidos serán más diluidos que los actuales. Por lo tanto es de primordial importancia el estudio del comportamiento de estos aceros frente a la corrosión, para determinar los límites de seguridad en cuanto a la química de los residuos.

Referencias Bibliográficas

1. Carranza, R. M.; Esquivel, C. M. y Giordano, C. M.. **Influencia de la Composición de Residuos Nucleares Líquidos en la Corrosión de los Tanques de Almacenamiento**. CONAMET/SAM-Simposio Materia (2002). Santiago de Chile, p 447-452.
2. Ruso, D.; Mecí de Bernasconi, N. y Audero, N. **Fijación de Residuos de Alta Actividad en Matriz Vitrea Sinterizada**. REPO-25, CNEA-NT 21/87. Buenos Aires, 1987.
3. Rodríguez, M. A. **Tesis de Maestría**. Instituto de Tecnología Profesor Jorge A. Sabato. Buenos Aires, 2004.
4. Divine, J. R.; Bowen, W. M., Mackey, D. B., Bates, D. J. and Pool, K. H., **Prediction equations for corrosion Rates of A-537 and A-516 Steels in Double Shell Slurry, Future Purex, and Hanford Facilities Wastes**, PNL-5488 UC-70, Report prepared for the U. S. Department of Energy Under Contact DE-AC06-76RLO 1830, Pacific Northwest Laboratory, Richland, Washington, June 1985.
5. Weier, D.R. **Statistical Analices of AY-101 Ultrasonic Measurements of Wall Tickness**. Pacific Northwest National Laboratory. DE-AC06-76RL01830. October 2002.
6. Berman, H. S. et al. **Expert Panel Recomendations for Hanford Double-Shell Tank Life Extension**. DE-AC06-76RL01830, Pacific Northwest National Laboratory. June 2001.
7. Carranza, R. M. **Materiales metálicos para los contenedores de residuos nucleares de alta actividad** . Informe CNEA , Buenos Aires, 2003.

8. Danielson, M. J. and Bunnell, L. R., **Sludge Washing Materials Study: The Materials Performance Behavior of Carbon Steel in a Dilute Waste Environment**, Corrosion/95 NACE International Houston USA, 1995, Paper 426.
9. Galvele J. R. y Duffó G. S., **Degradación de Materiales**, Instituto Jorge A. Sabato, PMM/A 171/95, IT/A 51/95.
10. Moreno, M.; Alvarez, M. G., Morris, W. and Duffo, G. S. **Corrosion of reinforcing steel in simulated concrete pore solutions Effect of Carbonation and chloride content**. Elsevier Ltd, Corrosion Science 46 (2004) 2681-2699.
11. Ondrejcin, R.S. **Preventions of Stress Corrosion Cracking in Nuclear Waste Storage Tanks**. Corrosion 84, News Orleans. April, 1984.
12. Poe, W.L. **Leakage of Waste Tank 16: Amount, Fate, and Impact**. DP-1358, El duPont de Nemours and Company, Savannah River Laboratory, Aiken, South Carolina. 1974.
13. Donovan, J.A. **Factors Controlling Nitrate-Cracking of Mild Steel**. Corrosion 77, pp. 8.1-8.9, San Francisco. March 1977.
14. Payer, J.H.; Diegle, R.B. and Boyd, W.K. **Corrositivity if Syntetic Salt Cake**. ARC-C-22, Battelle, Columbus, Ohio. 1975.
15. Shreir, L. L. **Corrosion**; Ed. Newnes-Butterworths, Londres, 2ª edición, 1976.

Capítulo II Método Experimental

II.1	Las soluciones	II-2
II.1.1	Matriz estadística de ensayos	II-2
II.2	Ensayos de inmersión a largo plazo	II-6
II.2.1	Materiales	II-7
II.2.1.1	Cupones para medidas de pérdida de masa	II-7
II.2.1.2	Probetas Electroquímicas (PEQ)	II-8
II.2.1.3	Probetas para Corrosión Bajo Tensión (CBT).....	II-9
II.2.2	Celdas	II-9
II.2.3	Electrodos	II-11
II.2.3.1	Electrodo de referencia (ER)	II-11
II.2.3.2	Contraelectrodos (CE).....	II-11
II.2.4	Técnicas Utilizadas.....	II-11
II.2.4.1	Medidas de pérdida de masa (PM)	II-11
II.2.4.2	Observaciones al Microscopio Óptico y Electrónico de Barrido ...	II-12
II.2.4.3	Medidas de Impedancia Electroquímica (EIS).....	II-12
II.2.4.4	Medidas del potencial de corrosión en el tiempo	II-15
II.2.4.5	Medidas del pH.....	II-15
II.3	Ensayos de inmersión a corto plazo	II-15
II.3.1	Materiales	II-15
II.3.2	Celdas	II-15
II.3.3	Electrodos	II-16
II.3.4	Técnica utilizada.....	II-16
II.3.4.1	Curvas de Polarización Potenciodinámica (CPPD).....	II-16
II.4	Concentraciones límite	II-18
	Referencias Bibliográficas.....	II-18

En este trabajo se toma la experiencia del seguimiento y estudio de los efectos de la corrosión sobre los aceros utilizados en los Tanques de Doble Pared (TDP) del sitio de Hanford, para ampliar el conocimiento en cuanto a los límites de composiciones de los químicos utilizados en el tratamiento de los residuos nucleares de alta actividad. Para esto, se planificaron ensayos de inmersión de cupones de acero al carbón A537 clase 1 (según ASTM) a largo plazo (2 años) en soluciones simuladas no radioactivas de residuos nucleares, correspondiendo el presente trabajo sólo al primer año de inmersión. Se estudió la velocidad de corrosión en el tiempo de cupones de este acero por pérdida de masa y por medidas de impedancia electroquímica, se realizaron observaciones por microscopía óptica y electrónica de barrido, se analizaron probetas de corrosión bajo tensión, se hicieron mediciones periódicas del potencial de corrosión. En ensayos separados, ensayos a corto plazo, se realizaron curvas de polarización potenciodinámica para la determinación de los potenciales de picado y de la susceptibilidad a la corrosión por rendijas.

En este capítulo se presentan los detalles experimentales de estos procedimientos, enmarcados en un análisis estadístico de la influencia de los componentes químicos presentes en las distintas soluciones simuladas.

II.1 Las soluciones

Con el objetivo de hacer un análisis de la influencia de distintos componentes químicos sobre la corrosión del acero A537 clase 1, se emplearon 10 componentes con tres niveles distintos de concentraciones. Cinco de estos componentes fueron los primarios (NaNO_3 , NaCl , NaF , NaNO_2 y NaOH) y se emplearon un nivel bajo, un nivel medio y un nivel alto de concentraciones. Los cinco restantes fueron los secundarios [Na_2CO_3 (total de C inorgánico TIC), NaCitrato (total de C orgánico TOC), Na_2SO_4 , Na_2CrO_4 y Na_3PO_4] y fueron empleados con niveles bajos y altos de concentraciones. Todos estos aniones estudiados, entre otros, están presentes casi siempre en las soluciones obtenidas después del tratamiento de los residuos nucleares de alta actividad y se los considera los principales responsables en cuanto a su papel agresivo o inhibidor de la corrosión.

La Tabla II-1 resume las concentraciones máximas y mínimas de los distintos componentes utilizados. Estos niveles de concentración están basados en los trabajos de Ondrejcin [1, 2, 3].

Componente adicionado al agua		Nivel de Concentración (M)		
		bajo	medio	alto
Primario	NaOH	0	0,01	0,1
	NaCl	0,01	0,06	0,4
	NaF	0,003	0,02	0,05
	NaNO_3	0,1	0,7	5
	NaNO_2	0,02	0,1	0,5
Secundario	Na_2SO_4	0,005	--	0,1
	NaCitrato	0,04	--	0,6
	Na_2CrO_4	0,0001	--	0,1
	Na_2CO_3	0,02	--	0,2
	Na_3PO_4	0,0005	--	0,05

Tabla II-1. Niveles de concentración para los componentes primarios y secundarios.

Si se considera el total de las combinaciones posibles entre los 10 componentes químicos (cinco a tres niveles de concentración y otros cinco a dos niveles de concentración), se tendría un total de $2^5 \times 3^5 = 7776$ combinaciones posibles. Como por motivos de costo y tiempo no se podría preparar y estudiar tal cantidad de soluciones en un costo/tiempo razonable, se diseñó una matriz estadística de ensayos utilizando sólo 30 soluciones, las cuales fueron preparadas utilizando agua ultrapura ($18,2 \text{ M}\Omega\cdot\text{cm}$ de resistividad) y productos químicos de calidad analítica.

II.1.1 Matriz estadística de ensayos

En el análisis estadístico de la influencia de los distintos niveles de concentración sobre la corrosión del acero estudiado se utilizó el Modelo de Respuesta Superficial [4], que en segundo orden de aproximación polinomial y limitado principalmente sobre la región de las concentraciones usadas se expresa mediante la ecuación II-1:

$$y = b_0 + \sum_{i=1}^{10} b_i X_i + \sum_{i=1}^5 b_{ii} X_i^2 + \sum_{i=1}^5 \sum_{j>i}^5 b_{ij} X_i X_j + e$$

II-1

Donde y es la medida de un indicador de la corrosión (por ejemplo la velocidad de corrosión, el potencial de picado o la susceptibilidad a la corrosión por rendijas, entre otros); $X_1, X_2, \dots, X_5$ son las concentraciones de los componentes principales; $X_6, X_7, \dots, X_{10}$ son las concentraciones de los componentes secundarios; b_0, b_i, b_{ij} son los 26 parámetros que serán determinados de los datos experimentales y e el error asociado a las mediciones. La ecuación II-1 puede expresarse en notación matricial como la ecuación II-2:

$$Y = BX + e$$

II-2

Donde Y es la matriz de uno de los indicadores de la corrosión estudiados, X es la matriz de concentraciones de las soluciones, B es la matriz de coeficientes del modelo y e es el error asociado a las mediciones.

Como no se planificaron réplicas de los ensayos, no se cuantificó el error así que se desprecia el término e , de tal forma que por mínimos cuadrados se puede realizar el ajuste para el cálculo de los coeficientes B , ecuación II-3 [5]:

$$B = (X'X)^{-1} X'Y$$

II-3

Donde X' es la matriz transpuesta de X , y $(X'X)^{-1}$ es la matriz inversa.

Una medida de la exactitud de la estimación del vector de coeficientes B , está dada por la matriz variancia-covariancia que está definida por la ecuación II-4 [5]:

$$V(B) = \sigma^2 (X'X)^{-1}$$

II-4

Donde σ^2 es la varianza del error. La matriz $V(B)$ es una medida estadística de la bondad del ajuste. La ecuación II-4 muestra que $V(B)$ es función de $(X'X)^{-1}$ y entonces minimizando $(X'X)^{-1}$ se mejora la calidad del ajuste. Algunos estadistas han demostrado que minimizar $(X'X)^{-1}$ es equivalente a maximizar el determinante de $(X'X)$ [6]. A este método de generar una matriz tal que permita una buena aproximación por mínimos cuadrados del modelo, o lo que es igual, maximizar el determinante $|X'X|$, se le llama diseño D-Óptimo. Aquí "D" está relacionado con el determinante de la matriz $(X'X)$ asociada con el modelo. Este análisis puede extenderse fácilmente al modelo cuadrático dado por la ecuación II-1 con las mismas conclusiones que para el D-Óptimo. Actualmente existen programas computacionales que permiten el cálculo del valor de "D". Este criterio de optimización D-óptimo, el cual maximiza el determinante de todas las combinaciones posible entre los distintos niveles, para minimizar el error asociado a la estimación de los distintos parámetros del modelo, asegura que de todas las combinaciones posibles, se escojan las que sean

estadísticamente más independientes. La matriz de ensayos estadísticos con las 30 combinaciones de los componentes más representativas según el criterio de D-óptimo (Tabla II-2) fue diseñada utilizando el Software JMP versión 5.1 por D. R. Weier del SAS Institute INC, como colaborador de esta investigación.

Sol.	OH ⁻	Cl ⁻	F ⁻	NO ₃ ⁻	NO ₂ ⁻	SO ₄ ⁻	Cit.	CrO ₄ ⁻	CO ₃ ⁻	PO ₄ ⁻
1	-1	-1	-1	-1	1	1	1	-1	1	-1
2	-1	-1	-1	1	-1	-1	-1	-1	1	-1
3	-1	-1	-1	1	1	-1	1	1	-1	1
4	-1	-1	1	-1	1	-1	-1	1	1	1
5	-1	-1	1	1	-1	1	1	-1	-1	-1
6	-1	0	1	-1	-1	1	-1	1	-1	-1
7	-1	0	1	1	1	1	-1	1	-1	-1
8	-1	1	-1	-1	-1	-1	1	1	-1	-1
9	-1	1	-1	-1	1	1	-1	-1	1	1
10	-1	1	-1	1	1	-1	1	1	1	-1
11	-1	1	0	-1	0	1	-1	1	-1	-1
12	-1	1	1	1	-1	1	-1	1	1	1
13	0	-1	-1	-1	0	1	-1	1	-1	1
14	0	-1	0	1	1	1	1	1	1	-1
15	0	-1	1	0	0	-1	-1	-1	1	1
16	0	0	0	0	-1	1	-1	1	1	1
17	0	1	1	-1	1	-1	1	-1	-1	-1
18	1	-1	-1	0	0	-1	1	-1	-1	-1
19	1	-1	-1	1	1	1	-1	-1	1	-1
20	1	-1	0	-1	-1	-1	-1	-1	-1	1
21	1	-1	1	-1	1	1	-1	-1	-1	-1
22	1	-1	1	1	-1	-1	1	1	1	1
23	1	0	0	-1	0	-1	1	-1	1	1
24	1	1	-1	-1	-1	1	1	-1	1	-1
25	1	1	-1	-1	1	-1	-1	1	-1	-1
26	1	1	-1	1	-1	1	1	-1	-1	1
27	1	1	0	1	1	-1	-1	-1	-1	1
28	1	1	1	-1	-1	1	-1	-1	-1	1
29	1	1	1	0	1	1	1	1	1	1
30	1	1	1	1	-1	-1	-1	-1	1	-1

Tabla II-2. Matriz de concentraciones para las distintas soluciones. Los números se refieren a los niveles de concentración que aparecen en la Tabla II-1: -1 = nivel bajo, 0 = nivel medio y 1 = nivel alto

La influencia de los componentes químicos en los indicadores de la corrosión estudiados: velocidad de corrosión generalizada de los cupones sumergidos ($v_{cor, s}$) y no sumergidos ($v_{cor, ns}$), el potencial de picado (E_{20}) y la susceptibilidad a la corrosión por rendijas (ΔE_{cr}) se determinó mediante la estimación de los parámetros del modelo (ecuación II-1) a través de un ajuste por cuadrados mínimos en MatLab (26 coeficientes para E_{20} y ΔE_{cr} y 52 coeficientes para $v_{cor, s}$ y $v_{cor, ns}$). Con el modelo obtenido se graficó el indicador de la corrosión en función de la concentración de dos de los componentes, para apreciar el efecto de los mismos sobre este indicador de la corrosión, dejando fija la concentración de los demás componentes en una solución arbitraria tomada como referencia.

Para obtener un buen ajuste polinomial las concentraciones y el tiempo fueron referidas al punto medio entre los valores máximo y mínimo de estas variables, ecuaciones II-5 y II-6:

$$X_j = \frac{x_j - \frac{\Delta x_j}{2}}{\frac{\Delta x_j}{2}}$$

II-5

$$\Delta x_j = x_{j,\max} - x_{j,\min}$$

II-6

Donde X_j es el valor de la variable transformada utilizada en el ajuste (concentración o tiempo de inmersión j), x_j es el valor de la variable no transformada (concentración o tiempo de inmersión j) y Δx_j es el rango entre los valores máximos ($x_{j,\max}$) y mínimos ($x_{j,\min}$) de la variable x_j .

El conjunto de ecuaciones II-7 muestra las conversiones de concentraciones y tiempo utilizadas en el ajuste, tomando los valores máximos y mínimos de las concentraciones de los componentes químicos (Tabla II-1) y del tiempo (1 a 11 meses).

Concentración de OH^- : $X_1 = \frac{x_1 - 0,05}{0,05}$

Concentración de Cl^- : $X_2 = \frac{x_2 - 0,195}{0,195}$

Concentración de F^- : $X_3 = \frac{x_3 - 0,0235}{0,0235}$

Concentración de NO_3^- : $X_4 = \frac{x_4 - 2,45}{2,45}$

Concentración de NO_2^- : $X_5 = \frac{x_5 - 0,24}{0,24}$

Concentración de $\text{SO}_4^{=}$: $X_6 = \frac{x_6 - 0,0475}{0,0475}$

Concentración de Cit. : $X_7 = \frac{x_7 - 0,28}{0,28}$

Concentración de $\text{CrO}_4^{=}$: $X_8 = \frac{x_8 - 0,0495}{0,0495}$

Concentración de $\text{CO}_3^{=}$: $X_9 = \frac{x_9 - 0,09}{0,09}$

$$\text{Concentración de } \text{PO}_4^{=}: \quad X_{10} = \frac{x_{10} - 0,02475}{0,02475}$$

$$\text{Tiempo:} \quad t = \frac{T - 0,42}{0,42}$$

II-7

Todas las concentraciones son molares y el tiempo está dado en años.

Por otro lado para estabilizar la varianza de los indicadores de la corrosión se trabajó con el logaritmo natural de dichos indicadores ($\ln E_{20}$, $\ln \Delta E_{cr}$, $\ln v_{cor, s}$ y $\ln v_{cor, ns}$) definidos más adelante, asumiendo que la varianza es aproximadamente constante y así poder realizar el ajuste por cuadrados mínimos.

II.2 Ensayos de inmersión a largo plazo

El estudio de la corrosión del acero A537 clase 1 en estas soluciones de residuos líquidos simulados está planificado con un duración de 2 años. Se sumergieron diferentes cupones de este acero en las 30 soluciones y se realizarán extracciones para su estudio al mes, a los seis meses, a los once meses y a los dos años de inmersión, correspondiendo este trabajo de tesis sólo a los análisis comprendidos en el primer año de inmersión.

Para el diseño de las 30 soluciones obtenidas por el método D-óptimo, no se incluyen el tiempo y la temperatura que afectan a la corrosión del acero. Estas variables podrían ser incluidas en el análisis estadístico agregando dos columnas más a la matriz de ensayos. En este estudio se utilizó una sola temperatura de ensayo (40°C), que es la temperatura media aproximada de los residuos líquidos en el sitio de Hanford[7].

El tiempo fue incluido sólo en el análisis de las velocidades de corrosión agregando una columna más a la matriz de ensayo y fue considerado como un factor más en el modelo, dando un total de 52 coeficientes a determinar, es decir los 26 coeficientes debido a las concentraciones (ecuación II-1) más 26 coeficientes adicionales al multiplicar el tiempo por cada uno de los 26 términos anteriores.

Considerando entonces 30 soluciones y 4 tiempos de extracción se obtiene un total de 120 cupones inmersos en las soluciones y 120 cupones no inmersos expuestos al vapor de las soluciones, dando un total de 240 cupones para ensayos de pérdida de masa. Sin embargo, para no correr el riesgo de la pérdida de alguno de los cupones, fue incluido en cada celda un cupón más sumergido y otro no sumergido, que servirán de reemplazo en caso de falla o de duda en algún resultado, dando un total de 300 cupones para ensayos de pérdida de masa (PM).

Como se detalla mas adelante, en cada celda se tienen además de una probeta doblada en U que fue retirada a cada tiempo de extracción y posteriormente devuelta, para la observación al microscopio de indicios de fisuración; una probeta inmersa sólo hasta la mitad, que será retirada al final del tiempo de inmersión para estudiar el efecto sobre la línea de interfase líquido-vapor y una probeta electroquímica para medir el potencial de corrosión y la velocidad de corrosión en el tiempo por impedancia electroquímica. La Tabla II-3 detalla el número y tipo de cupones y probetas de acero que fueron sometidos a cada una de las 30 soluciones simuladas de residuos en ensayos de inmersión de dos años de duración.

Método de Análisis	Material	Cant. por solución	Cant. total
Pérdida de Masa	Cupones inmersos en residuos	5	150
Pérdida de Masa	Cupones expuestos al vapor	5	150
Pérdida de Masa	Cupones inmersos por la mitad	1	30
Técnicas electroquímicas	Probetas electroquímicas	1	30
Corrosión bajo tensión	Probetas dobladas en U	1	30

Tabla II-3. Detalle de los cupones y probetas utilizados en los ensayos de inmersión a largo plazo

II.2.1 Materiales

El material utilizado fue en todos los casos acero A537 clase 1, cuya composición química nominal se muestra en la Tabla II-4

C	Cr	Cu	Mn	Mo	Ni	P	S	Si
0,24*	0,25	0,35	0,65-1,4	0,08*	0,25	0,035	0,04*	0,13-0,55

* Máximo

Tabla II-4. Composición nominal del Acero A537 clase 1 usado en los TDP (% en peso)[7]

II.2.1.1 Cupones para medidas de pérdida de masa

Los cupones para los ensayos de pérdida de masa fueron paralelepípedos de acero A537 clase 1. Estos cupones se obtuvieron de planchas laminadas en caliente y cortadas con las dimensiones: $5,00\text{cm} \times 2,00\text{cm} \times 0,64\text{cm}$, el área aproximada fue de 30 cm^2 (Figura II.1). Para eliminar la capa de óxido superficial obtenida por la laminación en caliente, se realizó un arenado suave con esferas de vidrio, de tal forma que todas las muestras tuvieran una superficie libre de óxidos y homogéneamente plana.

Todas las probetas fueron inicialmente limpiadas químicamente: *10 minutos* en una solución compuesta por *200ml de H_2O ultra pura ($18.2\text{ M}\Omega\cdot\text{cm}$ de resistividad)*, *200ml de HCl concentrado* y *5ml de formaldehído*, solución esta empleada para la remoción de óxidos superficiales (Cap. II.2.4.1). Luego fueron pesadas utilizando una balanza analítica METTLER modelo AE240 y después fueron sumergidas en las soluciones de trabajo durante 1, 6, 11 y 24 meses.

Los cupones de un orificio fueron completamente sumergidos en las soluciones de trabajo, mientras que los de dos orificios quedaron expuestos al vapor de cada solución (Figura II.1), ambos colgados por cordones de Teflon® de *2 mm* de diámetro, como se observa en la Figura II.2.



Figura II.1. Cupones de acero A537 clase 1 para las medidas de pérdidas de masa, inmersos en la solución (izquierda) y en la fase de vapor (derecha).



Figura II.2. Muestras sumergidas y no sumergidas en las celdas de ensayo.

II.2.1.2 Probetas Electroquímicas (PEQ)

Se midió periódicamente el potencial de corrosión y la velocidad de corrosión por Impedancia Electroquímica (EIS), utilizando en cada celda una probeta cilíndrica del mismo material (A537 Clase 1) maquinada con las siguientes dimensiones: $1,50\text{cm}$ de diámetro y $5,00\text{cm}$ de longitud, diseñada con la menor cantidad de superficie en el límite metal-vapor-solución, para minimizar el efecto del ataque localizado en esta sección (Figura II.3). A estas probetas electroquímicas no se le dio ningún tipo de tratamiento superficial sólo fueron inicialmente desengrasadas con acetona, e inmersas tal como vinieron del maquinado. Esta probeta fue la única con contacto eléctrico fuera de la celda y tiene un área aproximada de $27,0\text{ cm}^2$ en contacto con la solución.

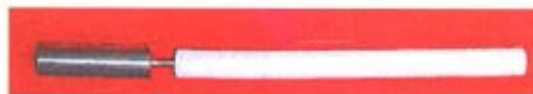


Figura II.3. Probeta electroquímica utilizada en cada celda para las mediciones periódicas del potencial de corrosión y la velocidad de corrosión.

II.2.1.3 Probetas para Corrosión Bajo Tensión (CBT)

Para evaluar el fenómeno de CBT, se utilizaron probetas dobladas en U según Norma ASTM G-30 [8], del mismo acero que de los cupones de pérdida de masa y de las probetas electroquímicas, maquinadas con dimensiones de: $5,00\text{cm} \times 2,00\text{cm} \times 0,20\text{cm}$ de y radio de curvatura de $1,35\text{cm}$ en la sección doblada (Figura II.4). Al igual que las PEQ, a estas probetas no se le dio ningún tipo de tratamiento superficial, sólo fueron inicialmente desengrasadas con acetona.

Las probetas dobladas en U se utilizaron porque ofrecen una rápida visualización del comportamiento del material sometido a tensiones en los residuos de diferentes composiciones. Estas probetas fueron extraídas de las soluciones al mismo tiempo que los cupones de pérdida de masa, pero a diferencia de éstos, si no se observaban indicios de fisuración eran devueltas inmediatamente a la solución hasta la próxima extracción.



Figura II.4. Probetas para evaluar la CBT en cada solución.

II.2.2 Celdas

Se utilizaron 30 celdas, recipientes de polietileno fluorado de alta densidad (FHDPE Nalgene®) de dos litros de capacidad, cada una de ellas con $1,3\text{ l}$ de solución. Cada celda contiene una de las 30 soluciones de la matriz de ensayos (Tabla II-2). En cada celda se colocaron 11 cupones para ensayos de pérdida de masa 5 sumergidos en los residuos simulados, 5 no sumergidos en contacto con la fase vapor, y uno sumergido hasta la mitad, una probeta electroquímica, y una probeta doblada en U. Las tapas de las celdas fueron modificadas para poder extraer el contacto eléctrico de la probeta electroquímica e introducir los electrodos de referencia y contraelectrodos cuando se realizaron las medidas electroquímicas (Figura II.5).

El cierre de las celdas al ambiente no fue totalmente hermético y por lo tanto se controló el nivel de la solución cada dos meses agregando, cuando éste disminuía por evaporación, la cantidad correspondiente de agua para restablecerlo a su posición inicial.

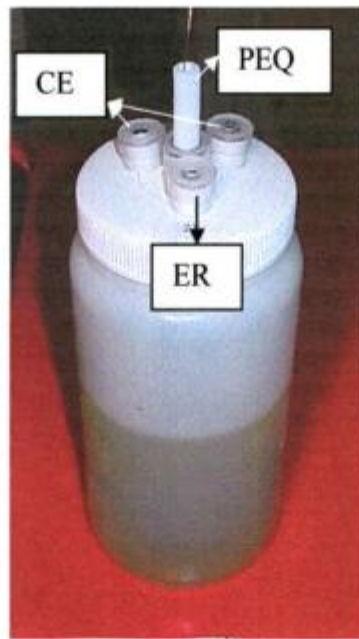


Figura II.5. Celda utilizada para los ensayos de inmersión a largo plazo. PEQ = probeta electroquímica, ER = electrodo de referencia y CE = contraelectrodo.

Estas celdas fueron, a su vez, sumergidas en tres cubas de polietileno de alta densidad (aisladas térmicamente del exterior con un recubrimiento de madera) conteniendo aceite de silicona a $40,0 \pm 0,7^{\circ}\text{C}$, cerrado herméticamente para evitar la evaporación del líquido calefactor. El control de la temperatura fue proporcionado por termostatos con circulación forzada de líquido, modelo Lauda® E200 (Figura II.6).



Figura II.6. Montaje experimental de las celdas en los ensayos de inmersión a largo plazo.

II.2.3 Electroodos

II.2.3.1 Electrodo de referencia (ER)

Para las mediciones periódicas del potencial de corrosión y de las velocidades de corrosión en el tiempo por Impedancia Electroquímica (EIS), se utilizó un electrodo de referencia (ER) de Ag/AgCl en KCl saturado cuyo potencial respecto al del electrodo normal de hidrógeno es:

$$V_{Ag / AgCl / KCl} = 199mV_{enH}$$

Todos los potenciales reportados en este trabajo están referidos al potencial del electrodo de Ag/AgCl en KCl saturado.

II.2.3.2 Contraelectrodos (CE)

En las mediciones de las velocidades de corrosión por impedancia electroquímica (EIS), se utilizaron como electrodos auxiliares inertes o contraelectrodos (CE), barras de carbono-grafito, ya que éstas, por su gran porosidad, proporcionan una superficie electroquímicamente activa mucho mayor que 10 veces el área de la probeta electroquímica de acero (PEQ), valor requerido para los ensayos electroquímicos en celdas de tres electrodos [9,10].

II.2.4 Técnicas Utilizadas

II.2.4.1 Medidas de pérdida de masa (PM)

Una vez extraídos los cupones, al mes, a los 6 meses y a los 11 meses, éstos fueron lavados con agua ultrapura y alcohol y luego secados para ser fotografiados e inmediatamente ser guardados en vacío para su posterior análisis.

Para eliminar los óxidos superficiales de los cupones, se ensayaron distintas soluciones según Norma ASTM G-1[11]. Entre las soluciones ensayadas estuvieron la de citrato de diamonio ($1000ml\ H_2O + 200g$ de $(NH_4)_2HC_6HO_7$), la de hexamethylentetramine ($1000ml\ H_2O + 50ml\ HCl + 3,5\ g$ de hexamethylentetramine) y la que finalmente se utilizó consistió en $200ml$ de HCl diluida en $200ml\ H_2O$ y $5ml$ de formaldehído. Se decidió usar la solución de formaldehído, ya que fue la solución utilizada en los estudios de Hanford [7].

Para la selección de la solución de limpieza a usar, se realizaron 4 ciclos de inmersión en la solución de 10 minutos de duración bajo ultrasonido. En cada ciclo de limpieza se ensayaron 4 cupones limpios libres de óxidos y se determinó la pérdida de metal base utilizando una balanza analítica METTLER modelo AE240. Con las distintas soluciones de limpieza ensayadas se obtuvo prácticamente la misma dispersión o el error (cerca del 30%).

El promedio de la pérdida de masa que se obtuvo de los ensayos en ciclos de 10 minutos para el metal base y la desviación estándar fue de $8,6 \pm 2,9\ mg$ en los cupones limpios. Por lo tanto, se realizaron varios ciclos de limpieza en los cupones sumergidos (hasta dos ciclos) y en los no sumergidos (hasta tres ciclos), hasta que la pérdida de masa detectada estuviera cerca de esta pérdida de metal base de los cupones limpios. La pérdida de masa real de los cupones es entonces, aproximadamente, la resta de la pérdida total medida en los ciclos de limpieza menos el valor de metal base que se

pierde en el último ciclo de limpieza, asumiendo que en el resto de los ciclos se desprende muy poco metal base.

Después de cada ciclo de limpieza química bajo ultrasonido, se volvieron a pesar los cupones en la misma balanza utilizada para pesarlos antes de la inmersión a largo plazo en las soluciones (Cap. II.2.1.1). Todas las pesadas se hicieron por duplicado para estar seguros de que no se cometieran errores de lectura, ya que el error sistemático de la balanza es menor que el error observado por limpieza (desviación estándar). La velocidad de corrosión generalizada se determinó usando la ecuación II-8 [11]:

$$v_{cor} = \frac{\Delta m}{At\rho}$$

II-8

Donde Δm es la pérdida de masa total después de la limpieza en g, descontando la pérdida de metal base; $A = 30 \text{ cm}^2$ es el área de los cupones, t es el tiempo de inmersión en años y $\rho = 7,8 \text{ g/cm}^3$ es la densidad del Fe, dando la velocidad de corrosión generalizada en cm/año que después es reportada en $\mu\text{m/año}$.

Como se mencionó anteriormente (Cap. II.1.1), la influencia de los componentes químicos en la velocidad de corrosión generalizada de los cupones sumergidos ($v_{cor, s}$) y de los no sumergidos ($v_{cor, ns}$) calculadas por PM (ecuación II-8), se determinó mediante la estimación de los parámetros del modelo (ecuación II-1) a través de un ajuste por cuadrados mínimos en MatLab (52 coeficientes para cada uno, al incluir el tiempo). Con el modelo obtenido se graficó la velocidad de corrosión en función de las concentraciones de dos de los componentes (como no se puede apreciar el efecto de 10 variables en un gráfico tridimensional, se dejan fijas 8 y se varían solo 2), para apreciar el efecto de los mismos sobre las velocidades de corrosión generalizada de los cupones sumergidos ($v_{cor, s}$) y de los no sumergidos ($v_{cor, ns}$).

II.2.4.2 Observaciones al Microscopio Óptico y Electrónico de Barrido

Una vez extraídos los cupones, y previamente a la limpieza química, se fotografiaron con una cámara digital Canon modelo G5 que guarda en tarjeta de memoria la fotografía o pasa directamente a computadora a través de una interfase. Todos los cupones fueron también observados, después de limpiados con el decapado químico (Cap. II.2.4.1), por Microscopía Óptica a aumentos de 5x, 10x y 20x, para observar indicios de picaduras. Algunos de ellos fueron seleccionados para ser analizados por el Microscopio Electrónico de Barrido (MEB). Se midió la velocidad de penetración del ataque localizado en los cupones que presentaron mayor ataque a los 11 meses de inmersión (todos los sumergidos y algunos de los no sumergidos), por microscopía óptica, dividiendo la profundidad de ataque entre el tiempo de inmersión.

El equipo utilizado fue un microscopio óptico OLYMPUS modelo BX60M, con cámara ccd incorporada NOVA modelo D3-01 e interfase a computadora, el programa Inspector® permitió la adquisición de la fotografía. El MEB utilizado fue modelo PHILIPS 500, equipo perteneciente al Departamento de Materiales de la CNEA.

II.2.4.3 Medidas de Impedancia Electroquímica (EIS)

Como se mencionó anteriormente, en cada celda se colocó una probeta electroquímica (PEQ) que fue utilizada para medir el potencial de corrosión y para

determinar la velocidad de corrosión, por impedancia electroquímica, según norma ASTM G-3 [12]. La Figura II.7 muestra la disposición de los elementos utilizados en las medidas de EIS.

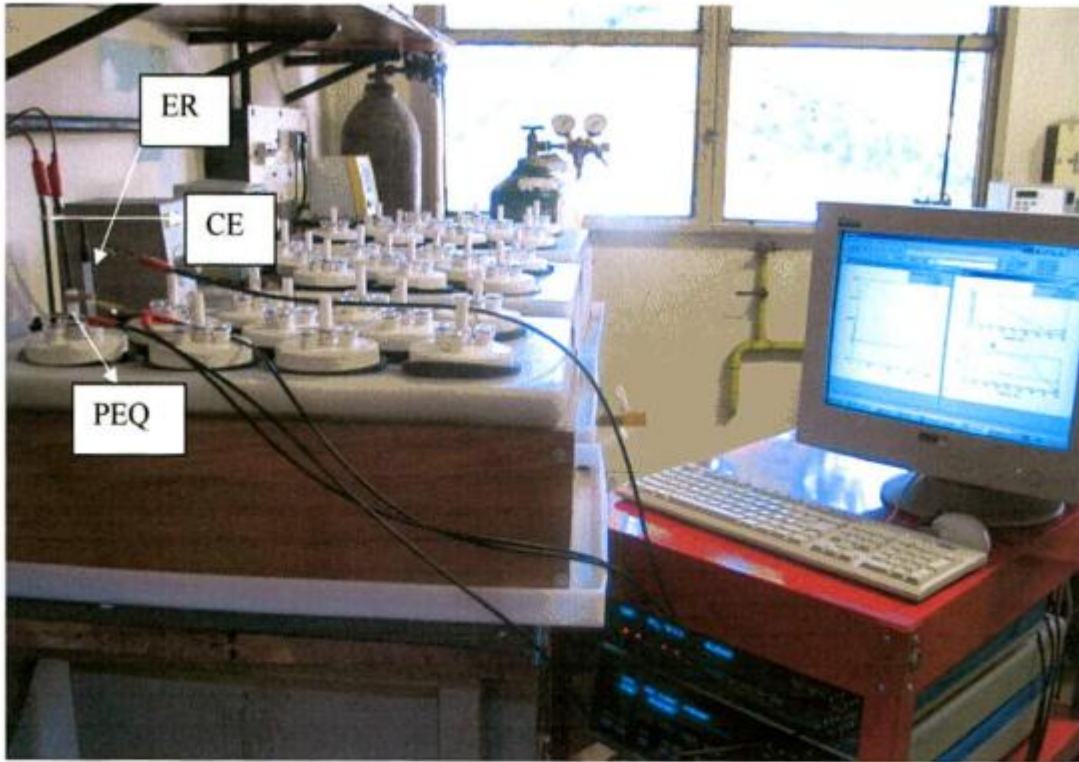


Figura II.7. Disposición de los elementos usados en los ensayos de Impedancia Electroquímica. ER = electrodo de referencia, CE = contraelectrodo y PEQ = probeta electroquímica.

Se midió el potencial de corrosión de la probeta electroquímica por 15 minutos, y se superpuso una perturbación sinusoidal al potencial de corrosión, con una amplitud de $10mV$. Se modificó la frecuencia de la perturbación realizando un barrido con frecuencias desde 10000 Hz hasta $0,001\text{ Hz}$ y toma de datos en 5 puntos por década, con un analizador Solartron modelo SI 1260 y un potenciostato Solartron modelo SI 1287 y el programa ZPLOT.

Los diagramas de impedancia experimentales obtenidos fueron analizados por medio del ajuste de circuitos equivalentes $RCPE$ en cascada con uno, dos y hasta tres elementos en paralelo como se muestra en la Figura II.8.

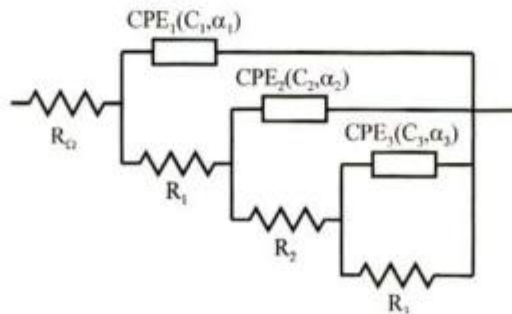


Figura II.8. Elementos utilizados para el ajuste por el programa ZVIEW. R = resistencias, CPE = elemento de fase constante, C = capacidad y α = parámetro de ajuste.

En la Figura II.8 R_{Ω} representa la resistencia de la solución y en orden decreciente de frecuencia tenemos las resistencias de alta (R_1) a baja frecuencia (R_2 o R_3), según sea el caso de dos o tres elementos $RCPE$ usados en el ajuste.

Se utilizó para el ajuste el programa ZVIEW y en lugar de capacidades se utilizaron elementos de fase constante (CPE), para lograr un buen ajuste y minimizar el error del mismo. En la literatura se han propuesto varias razones para explicar el mejor ajuste de los diagramas al introducir un elemento CPE tales como la rugosidad superficial, una dispersión en frecuencias de las constantes de tiempo debido a inhomogeneidades locales en la película dieléctrica, efectos de transporte de masa en porosidades y efectos de relajación[13,14,15,16]. En el software ZVIEW la impedancia del elemento de fase constante CPE está dado por la ecuación II-9:

$$Z_{CPE} = \frac{1}{T(j\omega)^\alpha}$$

II-9

Donde T y α son los parámetros de ajuste. La impedancia de un circuito en paralelo $R//CPE$ está dado por la ecuación II-10:

$$Z_{R//CPE} = \frac{R}{1 + TR(j\omega)^\alpha}$$

II-10

Para el cálculo se utilizó el modelo Cole-Cole [13,17] para una distribución simétrica de tiempos de relajación, según el cual se obtiene un semicírculo achatado simétrico y la impedancia estará dada por la ecuación II-11:

$$Z_{R//CPE} = \frac{R}{1 + (j\omega RC)^\alpha}$$

II-11

Donde C es una suerte de capacidad media en la distribución de capacidades de distintos tiempos de relajación.

Este modelo permite calcular la capacidad mediante la ecuación II-12:

$$C = \frac{(TR)^{1/\alpha}}{R}$$

II-12

Para el cálculo de la velocidad de corrosión por este método se empleó la resistencia de baja frecuencia (R_2 o R_3) según se trate de 2 o 3 elementos $RCPE$ usados en el ajuste (resistencia comúnmente denominada como R_p en la bibliografía [13]). La velocidad de corrosión en $\mu m/año$ está dada por las ecuaciones II-13 y II-14:

$$i_{corr} = \frac{B}{R_p}$$

II-13

$$v_{cor} = \frac{k \cdot i_{corr} \cdot W_{eq.}}{\rho}$$

II-14

Donde $B = 0,026 V$ es el valor medio de la constante de Stern-Geary para el Fe, R_p es la resistencia de baja frecuencia obtenida del ajuste en Ωcm^2 , $W_{eq.} = 55,85$ es el peso

equivalente de Fe en g/mol , $\rho = 7,8 g/cm^3$ es la densidad del Fe y $k = 3.27 \cdot 10^6 \mu m.g/A.cm.año$ es el factor Faradico asumiendo que el Fe pasa a Fe^{2+} .

Al igual que para pérdida de masa, como se mencionó anteriormente (Cap. II.1.1), la influencia de los componentes químicos en la velocidad de corrosión generalizada de las PEQ determinadas por EIS ($v_{cor, s}$), ecuación II-14, se determinó mediante la estimación de los parámetros del modelo (ecuación II-1) a través de un ajuste por cuadrados mínimos en MatLab (52 coeficientes al incluir el tiempo). Con el modelo obtenido se graficó la velocidad de corrosión en función de la concentración de uno de los componentes y del tiempo (como no se puede apreciar el efecto de 11 variables en un gráfico tridimensional, se dejan fijas 9 concentraciones y varían sólo una concentración y el tiempo), para apreciar el efecto de los mismos sobre las velocidades de corrosión generalizada de las PEQ ($v_{cor, s}$).

II.2.4.4 Medidas del potencial de corrosión en el tiempo

Periódicamente se midió el potencial de corrosión (E_{corr}) en cada solución con un milivoltímetro digital Agilent modelo 34401A. Dicho potencial se midió por 15 minutos y su valor final se informa referido al electrodo de Ag/AgCl/KCl saturado, utilizado como referencia.

II.2.4.5 Medidas del pH

Se midió al inicio de los ensayos de inmersión a largo plazo el pH en cada solución, utilizando un pHmetro INOLAB modelo PhLevel1 para determinar su posible efecto en algunas de las variables indicadoras de la corrosión estudiadas. Finalizado el plazo, a los dos años, se volverá a medir.

II.3 Ensayos de inmersión a corto plazo

En ensayos de polarización potenciodinámica, se estudió la influencia de los distintos componentes químicos en cuanto al picado (potencial de picado) y a la susceptibilidad a la corrosión por rendijas.

II.3.1 Materiales

Para determinar la susceptibilidad al ataque localizado de picado (potencial de picado) y de corrosión por rendijas, se utilizaron probetas idénticas a las PEQ, con las mismas dimensiones y del mismo material (Cap. II.2.1.2), pulidas hasta papel 600, según norma ASTM G-5 [18], por lo menos dos horas antes de cada ensayo.

Se prepararon 30 soluciones con composiciones idénticas a la utilizadas en los ensayos de inmersión a largo plazo (Cap. II.2).

II.3.2 Celdas

Las celdas que se utilizaron para los ensayos potenciodinámicos son similares a las descritas en el Cap. II.2.2 para los ensayos de inmersión a largo plazo. La temperatura de la celda y de la solución se mantuvo constante en $40,0 \pm 0,1 ^\circ C$, calentamiento este proporcionado por un termostato Julabo® modelo MV-4 como se aprecia en la Figura II.9.



Figura II.9. Montaje experimental utilizado en las curvas de polarización potenciodinámicas (CPPD).

II.3.3 Electroodos

Se utilizó un electrodo de referencia (ER) de Ag/AgCl en KCl saturado con las propiedades descritas en el Cap. II.2.3.1. El contraelectrodo (CE) que se utilizó consistió de dos láminas de *Pt* con área aproximada de 200 cm^2 un poco menor a 10 veces el área de los PEQ. No se utilizaron los contraelectrodos de carbono grafito de gran área pues debido a las elevadas densidades de corriente circuladas estos corrían riesgo de perder su estabilidad.

II.3.4 Técnica utilizada

II.3.4.1 Curvas de Polarización Potenciodinámica (CPPD)

Se hicieron barridos de polarización potenciodinámica según norma ASTM G-5 [18], para determinar los potenciales de picado (E_{20}), de repasivación (E_{r20}) y la susceptibilidad a la corrosión por rendijas (ΔE_{cr}). El equipo utilizado fue un potenciostato Solartron modelo SI 1287 y el programa Corrware permitió la adquisición de los datos.

Se midió, en cada ensayo para cada una de las 30 soluciones, el potencial de corrosión (E_{corr}) durante 15 minutos, luego se aplicó un potencial de $E_{corr} - 150\text{ mV}$, para asegurar la observación de la rama catódica en el diagrama j vs E , y a partir de este potencial se inició el barrido de potencial en sentido anódico (barrido de ida) con una velocidad de barrido de $0,1667\text{ mV/s}$. El barrido de potencial se invirtió (barrido de regreso) cuando la densidad de corriente alcanzó el valor de 5 mA/cm^2 (según norma ASTM G-5) [18] y se finalizó el ensayo cuando se alcanzó la densidad de corriente de pasividad.

Como fue difícil determinar el potencial de picado, o de descomposición de la solución en algunos casos en estos sistemas (el aumento de la corriente con el potencial no siempre fue abrupto), se tomó como potencial de picado o de descomposición de la solución, el valor del potencial para el cual la densidad de corriente anódica alcanzó un valor de $20 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ (E_{20}) [19,20]. El valor del potencial de repasivación (E_{r20}), se define en este trabajo como el correspondiente al potencial al cual la densidad de corriente en el barrido de potenciales de regreso, vuelve al valor de $20 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ (debido a las características de la corrosión localizada de estos sistemas, pocos milivoltios diferencian al potencial de repasivación definido como E_{r20} del usualmente definido en la literatura como el potencial al cual se cruzan el barrido de ida con el barrido de regreso [21]). En los casos en que la curva de regreso siguió aproximadamente el mismo camino que el de barrido de ida, la PEQ no sufrió ningún tipo de corrosión localizada, y el incremento de la densidad de corriente se asoció a la descomposición de algún componente químico de la solución. En estos casos E_{20} y E_{r20} fueron similares y no se asociaron entonces con potenciales de picado y repasivación respectivamente.

La susceptibilidad a la corrosión por rendijas (ΔE_{cr}) se determinó en cada ensayo utilizando la diferencia entre el potencial E_{20} y el de repasivación E_{r20} [21] (ecuación II-15):

$$\Delta E_{cr} = E_{20} - E_{r20}$$

II-15

La Figura II.10 muestra un esquema de medición de los potenciales E_{20} y E_{r20} .

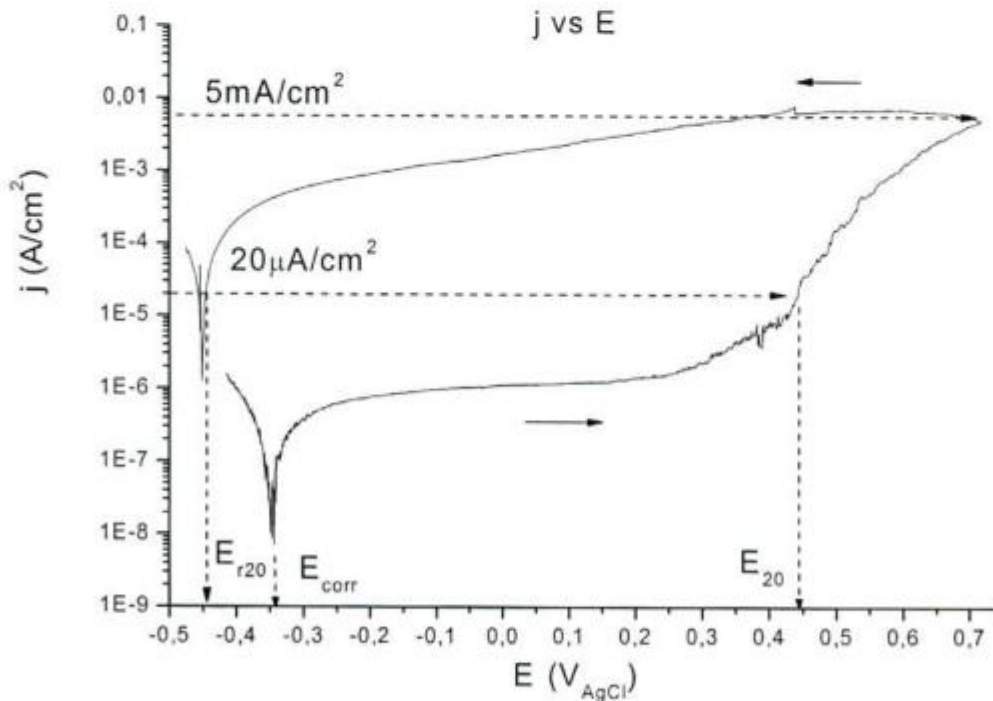


Figura II.10. Esquema de una curva de polarización potenciodinámica (CPPD) para la medición de los potenciales E_{20} y E_{r20} . La dirección de las flechas indican el sentido de la polarización.

Como se mencionó anteriormente (Cap. II.1.1), la influencia de los componentes químicos en el potencial de picado (E_{20}) y en la susceptibilidad a la corrosión por

rendijas (ΔE_{cr}) de las PEQ ensayados por CPPD, se determinó mediante la estimación de los parámetros del modelo [ecuación II-1] a través de un ajuste por cuadrados mínimos en MatLab (26 coeficientes para cada uno).

Con la ecuación obtenida se graficó el potencial E_{20} y ΔE_{cr} en función de las concentraciones de dos de los componentes (como no se puede apreciar el efecto de 10 variables en un gráfico tridimensional, se dejan fijas 8 y se varían solo 2), para apreciar el efecto de los mismos sobre el potencial de picado (E_{20}) y la susceptibilidad a la corrosión por rendijas (ΔE_{cr}).

II.4 Concentraciones límite

Con las ecuaciones encontradas para E_{20} , ΔE_{cr} , $v_{cor, s}$ y $v_{cor, ns}$ se utilizó el programa Mathematica para determinar las concentraciones de los puntos mínimos y máximos para los distintos modelos (indicadores de la corrosión) en el rango de concentraciones aquí estudiadas. Para el cálculo de los puntos mínimos se utilizó la técnica *steepest descent* y para el cálculo de los puntos máximos se utilizó la técnica *steepest ascent*, en el rango de concentraciones aquí estudiadas.

Referencias Bibliográficas

1. Bunnell, L.R.; Danielson, M.J. and Pednekar, S. **TWRS Pretreatment Materials Evaluation Sties: Annual Report FY 1993**. TWRSP-93-075. Pacific Norwest Laboratory, Richland, WA. October, 1993.
2. Ondrejcin, R.S. **Predicction of SSC of Carbon Steels by Nuclear Process Liquid Wastes**. DP-1748. E. I. Dupont De Nemours an Company, Savannah River Laboratory, Aijen, sc. 1978.
3. Ondrejcin, R.S. **Preventions of Stress Corrosion Cracking in Nuclear Waste Storage Tanks**. Corosion 84, News Orleans. April ,1984.
4. Lepsch, R. A. y McMillin, M. L. **Response Surface Model Building and Mulridisciplinary Optimization Using D-Optimal Designs**. AIAA-98-4759.
5. Myers, R. H. **Response Surface Methodology**. Virginia Commonwealth University, Allyn and Bacon Inc., Boston Mass., 1971.
6. Myers, R.H. and Montgomery, D. C. **Response Surface Methodololy: Process and Product Optimization Using Designed Experiments**. Wiley, N.Y. 2002.
7. Berman, H. S. et al. **Expert Panel Recomendations for Hanford Double-Shell Tank Life Extension**. DE-AC06-76RL01830, Pacific Northwest National Laboratory. June, 2001.
8. ASTM Standard, Volume 3.02; **Wear and Erosion; Metal Corrosion.G-30 Standard Prattice for Making and Using U-bend Stress Corrosion Test Specimens**. Philadelphia, P.A. 1990.

9. Bard, A. J. and Faulkner, L.R.; **Electrochemical Methods. Fundamentals and Applications**, John Wiley & Sons, New York, 1980.
10. Vetter, K. J.; **Electrochemical Kinetics. Theoretical aspects**, Academic Press, New York, 1967.
11. ASTM Standard, Volume 3.02; **Wear and Erosion; Metal Corrosion. G-1 Standard Practice for Preparing, Cleaning, and Evaluating Corrosion Test Specimens**. Philadelphia, P.A. 1990
12. ASTM Standard, Volume 3.02; **Wear and Erosion; Metal Corrosion. G-3, Practice for Conventions Applicable to Electrochemical Measurements in corrosion Testing**. Philadelphia, P. A. 1990.
13. Macdonald, J. R.; **Impedance Spectroscopy**, John Wiley, New York, 1987
14. Jüttner, K.; Lorenz, W. J. and W. Patsch, **Corr. Sci.** 29 (1989) 279.
15. Scheider, W. **J. Phys. Chem.** 79 (1975) 127.
16. Lorenz, W. J., Kendig, M. W. and Mansfeld, F.; **J. Electrochem. Soc.** 135 (1988) 332
17. Cole, K.S. And Cole R.H., **Dispersion and Absorption in Dielectrics. I. Alternating Current Characteristic**, J. Chem. Phys. P (1941) pp. 341-351.
18. ASTM Standard, Volume 3.02; **Wear and Erosion; Metal Corrosion. G-5, Reference Test Method for Making Potentiostatic and Potentiodynamic Anodic Polarization measurements**. Philadelphia, P. A. 1990.
19. Rebak, R. B. and Estill, J.C. **Review of corrosion modes for alloy 22 regarding lifetime expectancy of nuclear waste containers – in Fall Meeting of the Materials Research Society, Boston (MA), 2-6 December 2002, Volume 757, Paper II4.1.**
20. Evans, K.J. and Rebak, R.B. **Passivity of alloy 22 in concentrated electrolytes. Effect of temperature and solution composition – in Corrosion Science. A retrospective and current status in honor of Robert P. Frankenthal**, The Electrochemical Society 2002. Pennington, NJ, Vol. 2002-13, pp. 344-354.
21. Wilde, B. E. and Williams, D. E. **Electrochim. Acta** 16: 1971-1985 (1971).

Capítulo III Resultados y Discusión

III.1 Medidas del pH de los residuos simulados..... III-1

III.2 Observación visual de los cupones..... III-2

 III.2.1 Cupones sumergidos..... III-3

 III.2.2 Cupones no sumergidos..... III-4

III.3 Observación de la superficie de los cupones por microscopía óptica y electrónica de barrido III-4

III.4 Medidas de Pérdida de Masa (PM) III-8

III.5 Observación de Corrosión Bajo Tensión (CBT) III-11

III.6 Medidas de Impedancia Electroquímica (EIS)..... III-11

III.7 Comparación de los resultados de EIS con los de PM III-17

III.8 Medidas del Potencial de Corrosión en el tiempo III-20

III.9 Curvas de polarización potenciodinámica (CPPD) III-21

III.10 Análisis estadístico III-26

 III.10.1 Concentraciones límite III-43

Referencias Bibliográficas.....III-44

En este capítulo se presentan y analizan los resultados obtenidos en los ensayos de inmersión a largo plazo con las distintas técnicas de análisis utilizadas, juntamente con las curvas de polarización potenciodinámica realizadas en ensayos separados (ensayos a corto plazo). Se incluye también el resultado de los análisis estadísticos.

III.1 Medidas del pH de los residuos simulados

La Tabla III-1 muestra el pH medio (promedio de dos medidas) medido a temperatura ambiente en cada solución al inicio de los ensayos de inmersión a largo plazo. Como se puede apreciar en la Tabla III-1, las soluciones en general son básicas en el rango de pH comprendidos entre 10 y 13. Como se mencionó en el capítulo II, al final de la inmersión, es decir, a los dos años, se volverá a medir nuevamente para ver cómo ha variado el pH y analizar o correlacionar estos cambios con los indicadores de la corrosión aquí estudiados.

Solución	pH medio	Solución	pH medio	Solución	pH medio
1	11,57	11	10,77	21	13,03
2	11,36	12	10,85	22	13,20
3	10,67	13	11,87	23	13,15
4	11,45	14	12,27	24	13,17
5	10,79	15	11,68	25	12,98
6	11,08	16	11,70	26	13,09
7	10,35	17	12,12	27	12,98
8	10,84	18	13,15	28	12,92
9	11,30	19	13,11	29	13,03
10	11,47	20	13,06	30	13,07

Tabla III-1. pH medio (promedio de dos medidas) medidos en cada solución antes de los ensayos de la inmersión a largo plazo, a temperatura ambiente.

III.2 Observación visual de los cupones

La Figura III.1 muestra el aspecto de algunos de los cupones de acero A-537 clase 1 luego de ser extraídos de las celdas a diferentes tiempos.



Figura III.1. Aspecto de los cupones extraídos de las soluciones # 3, 4, 24 y 28 de arriba abajo, respectivamente a 1, 6 y 11 meses, de izquierda a derecha respectivamente. En cada fotografía el cupón de la izquierda corresponde al cupón sumergido y el de la derecha al no sumergido.

III.2.1 Cupones sumergidos

Se observó que muchos de los cupones sumergidos estaban limpios, sin ningún tipo de ataque apreciable a simple vista y con su color metálico característico (como los de las soluciones # 3 y 4 que se muestran en la Figura III.1, entre otros).

Otros cupones presentaron productos de corrosión oscuros en zonas localizadas de las caras de los cupones (corrosión por picado CP) y/o dentro de los orificios a través de los cuales pasaba el cordón de Teflón® del cual estaban colgados (corrosión por rendijas CR, como los de las soluciones # 24 y 28 de la Figura III.1, entre otros), mientras el resto de la superficie mantuvo su color metálico característico.

Sólo en algunas soluciones se observó cambio de coloración de toda la superficie del cupón sumergido y que se indica en principio como corrosión generalizada (CG): en las soluciones # 5 desde los 6 meses, # 24 desde 1 mes y # 17 a los 11 meses.

De los cupones extraídos al mes de exposición en los residuos simulados, sólo en un par de casos se detectó corrosión por picado (soluciones # 11 y 15), a los 6 meses se detectaron 8 cupones con este tipo de ataque (soluciones # 2, 8, 11, 12, 15, 16, 28 y 30), dos de los cuales correspondieron a las mismas soluciones que produjeron CP al mes de exposición; mientras que a los 11 meses se detectó picado en los cupones de las mismas soluciones que a los 6 meses.

La corrosión por rendijas presentó un comportamiento un poco más aleatorio, si bien en la mayoría de los casos se repitió el fenómeno en los cupones a los distintos tiempos, en unas pocas soluciones no se repitió a los 6 meses y en otras pocas que no presentaron CR al mes sí lo hicieron a los 6 u 11 meses (como los cupones de las soluciones # 9, 16, 17 y 26). La Tabla III-2 resume estas observaciones.

La observación visual de los cupones sumergidos, el análisis de su superficie y de los orificios por donde pasaba el cordón de Teflón® por microscopía óptica (Cap. III.3) mostraron que en la mayoría de las soluciones estudiadas, los cupones sufrieron algún tipo de ataque localizado: corrosión por picado (CP) o corrosión por rendijas (CR), y que en 13 soluciones no se observó visualmente ningún tipo de ataque a 11 meses de inmersión. Esto indica que el acero A537 clase 1 es muy susceptible a la corrosión localizada en estos medios básicos multiiónicos, especialmente a la corrosión por rendijas.

Solución	1 mes	6 meses	11 meses
1	--	--	--
2	CR	CP, CR	CP, CR
3	--	--	--
4	--	--	--
5	CR	CG, CR	CG, CR
6	CR	CR	CR
7	CR	CR	CR
8	CR	CP, CR	CP, CR
9	--	CR	--
10	CR	CR	CR
11	CP, CR	CP, CR	CP, CR
12	CR	CP, CR	CP, CR
13	--	--	--
14	--	--	--
15	CP, CR	CP, CR	CP, CR
16	CR	CP	CP, CR
17	CR	CR	CG

Solución	1 mes	6 meses	11 meses
18	--	--	--
19	CR	--	--
20	--	--	--
21	--	--	--
22	--	--	--
23	--	--	--
24	CR, CG	CG	CG
25	--	--	--
26	--	--	CR
27	--	--	--
28	CR	CP, CR	CP, CR
29	--	--	--
30	CR	CP, CR	CP, CR
CP = Corrosión por Picado CR = Corrosión por Rendija CG = Corrosión Generalizada			

Tabla III-2. Observación visual de los cupones sumergidos.

III.2.2 Cupones no sumergidos

Como se puede apreciar en la Figura III.1 los cupones expuestos al vapor de la solución (no sumergidos) presentaron mayor cantidad de productos de corrosión oscuros (CP) que los cupones sumergidos. Todos los cupones no sumergidos presentaron picado en mayor o menor grado y con mayor intensidad en la región del cupón que estuvo más cerca de la superficie líquida. Se pudo observar también la presencia de productos de corrosión en el orificio por donde pasaba el cordón de Teflón® del cual colgaban los cupones (CR).

III.3 Observación de la superficie de los cupones por microscopía óptica y electrónica de barrido

En la Figura III.2 y en la Figura III.3 se puede ver el aspecto de las superficies sin los productos de corrosión (después de la limpieza, Cap. II.2.4.1), observadas por microscopía óptica y electrónica de barrido, de los cupones sumergidos y no sumergidos con tiempos de exposición de 1, 6 y 11 meses en algunas de las distintas soluciones ensayadas.

Las micrografías correspondientes a los cupones sumergidos y extraídos a 1 mes de inmersión (Figura III.2) corresponden a superficies limpias, sin picaduras.

En general se pudo apreciar que las picaduras de los cupones expuestos al vapor fueron del tipo semiesféricas mientras que las de las muestras sumergidas no tenían una geometría definida (salvo las de la solución # 11 y 16 desde los 6 meses, y 28 a los 11 meses de inmersión que se muestran en la Figura III.2), igualmente tuvieron un mayor tamaño y una mayor profundidad las observadas en los cupones no sumergidos que en los sumergidos (Tabla III-3), como se aprecia en la Figura III.2 y en la Figura III.3.

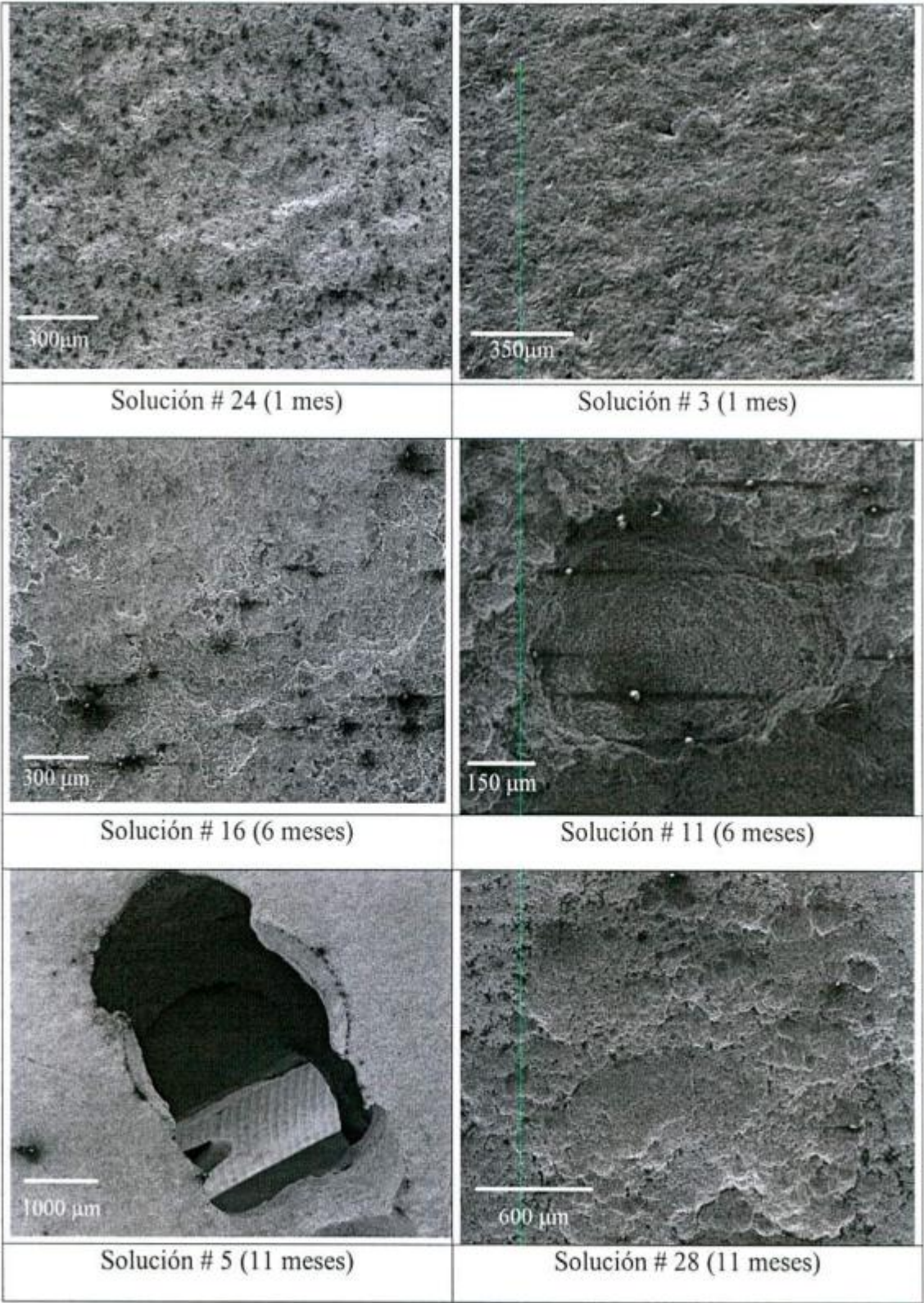


Figura III.2. Observaciones al microscopio óptico y electrónico de barrido de las superficies de los cupones sumergidos, extraídos luego de 1, 6 y 11 meses de exposición.

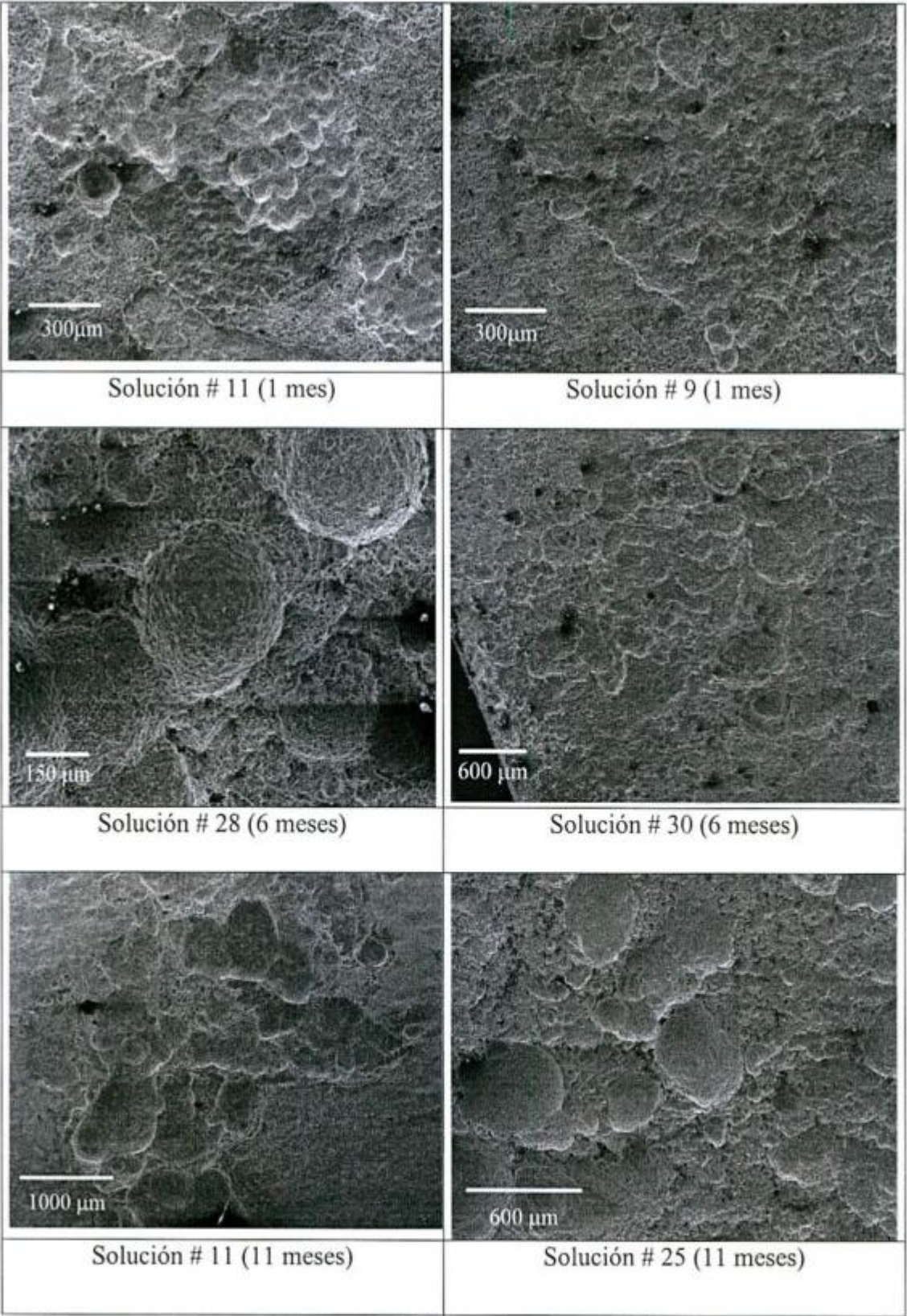


Figura III.3. Observaciones al microscopio óptico y electrónico de barrido de las superficies de los cupones no sumergidos, extraídos luego de 1, 6 y 11 meses de exposición.

La Tabla III-3 resume las mayores profundidades de las picaduras observadas en los cupones de algunas de las soluciones ensayadas, a 11 meses de inmersión, determinadas por microscopía óptica.

Solución	Cupón	Profundidad- μm
2	sumergido	255
2	vapor	280
4	vapor	236
5	sumergido ^(*)	1000
6	vapor	216
8	sumergido	86
8	vapor	150
9	vapor	252
11	sumergido	242
11	vapor	374
12	sumergido	63
13	vapor	252
15	sumergido	80
17	vapor	248
19	vapor	294
28	sumergido	300
28	sumergido ^(*)	529
30	sumergido	174

Tabla III-3. Profundidades de las picaduras en algunas soluciones a los 11 meses de inmersión. El símbolo (*) se refiere a la profundidad de ataque en el orificio (CR).

Hay que destacar que si bien en muchas de las soluciones ensayadas se observó el ataque por corrosión en rendijas (CR) y corrosión por picado (CP), sólo se presentan las profundidades medidas a los 11 meses en la soluciones que mostraron mayor profundidades de ataque, ya que son las que representan mayor peligro para la estabilidad estructural del acero A537 clase 1.

Como se puede apreciar en la Tabla III-3 las mayores profundidades de ataque para los cupones sumergidos por corrosión en rendijas (profundidad de ataque en el orificio) están en el intervalo de $529-1000 \mu\text{m}$. La mayor profundidad de ataque por CR, en los cupones sumergidos, fue observada en la solución # 5 como muestra la Figura III.2. Para 11 meses de inmersión la velocidad de penetración del ataque en esta solución es de $1,09 \text{ mm/año}$, lo que significa que al cabo de 50 años el acero habrá reducido su espesor en 54 mm por corrosión en rendijas, por lo tanto residuos que tuviesen concentraciones como las de la solución # 5 aquí ensayada, representarían un serio peligro para la integridad estructural del acero de los tanques contenedores de los mismos.

Para los cupones sumergidos las mayores profundidades de las picaduras detectadas están en el orden de $63-300 \mu\text{m}$. La mayor profundidad de ataque por CP se detectó en el cupón de la solución # 28 (Tabla III-3), a 11 meses de inmersión, dando una velocidad de penetración del ataque de $0,33 \text{ mm/año}$, lo cual significa que se tendría una reducción de 16 mm por picado en 50 años en algunas zonas de la pared del acero que está en contacto con los residuos líquidos si las concentraciones fuesen como las de la solución # 28.

Por otro lado para los cupones expuestos al vapor de la solución (no sumergidos) la mayor profundidad del ataque localizado se observó en la solución # 11 (Figura III.3 y Tabla III-3). Para 11 meses de exposición la velocidad de penetración del ataque es de $0,41 \text{ mm/año}$, lo que significa que al cabo de 50 años el acero habría reducido su espesor en 20 mm por picado en el vapor. En el resto de las soluciones si bien las profundidades de ataque fueron un poco menores, se mantuvieron en ese orden de magnitud, lo que indicaría la peligrosidad de este proceso en la fase de vapor de los tanques. Es necesario recordar aquí que las condiciones en la zona de vapor de estos

ensayos de inmersión a largo plazo puede ser bastante diferente de las de los tanques ya que éstos cuentan con un sistema de ventilación de aire forzado (Cap. I.2.4) mientras que en los ensayos de inmersión aquí realizados no hubo tal ventilación. Por lo que se necesitaría una evaluación de la influencia de la ventilación en la intensidad de la corrosión de los cupones en la fase vapor para poder predecir el comportamiento a largo plazo de la región de las paredes de los tanques que están sometidos al vapor de los residuos que almacenan.

III.4 Medidas de Pérdida de Masa (PM)

La Tabla III-4 resume las velocidades de corrosión generalizada para los cupones sumergidos ($v_{cor, s}$) y para los no sumergidos ($v_{cor, ns}$) en cada celda, para tiempos de 1, 6 y 11 meses de exposición, calculadas con la ecuación II.8 [1] y utilizando las medidas de pérdida de masa.

Solución	$v_{cor, s}$ ($\mu\text{m/año}$)			$v_{cor, ns}$ ($\mu\text{m/año}$)		
	1mes	6 meses	11meses	1 mes	6meses	11 meses
1	<1,51	0,60	0,59	19,03	3,69	5,23
2	5,93	5,33	4,80	13,47	37,20	21,51
3	<1,51	<0,25	<0,14	8,74	7,95	8,96
4	<1,51	<0,25	0,18	34,73	4,62	2,73
5	1,92	6,89	43,81	22,72	11,95	11,27
6	2,44	0,66	1,60	24,33	12,71	20,83
7	<1,51	0,56	0,65	22,31	16,31	13,86
8	<1,51	2,09	2,12	15,29	14,61	8,34
9	<1,51	<0,25	<0,14	47,37	17,91	21,25
10	<1,51	<0,25	0,75	16,79	12,29	24,15
11	2,96	1,33	3,13	37,75	27,32	43,01
12	<1,51	0,88	1,22	2,96	11,79	15,30
13	<1,51	<0,25	<0,14	10,87	14,81	11,57
14	<1,51	0,50	0,62	8,37	3,90	7,27
15	2,86	2,32	1,69	9,93	5,83	5,45
16	3,90	1,77	1,34	8,63	7,94	19,48
17	2,13	0,32	1,14	6,29	3,99	15,40
18	<1,51	<0,25	0,35	<1,5	3,79	3,19
19	<1,51	<0,25	<0,14	8,61	6,82	7,06
20	<1,51	<0,25	0,35	5,43	17,89	3,30
21	<1,51	<0,25	<0,14	5,38	14,74	9,23
22	<1,51	<0,25	0,31	11,83	5,42	10,35
23	1,79	<0,25	0,15	4,26	3,85	2,20
24	26,88	<0,25	0,43	15,83	13,53	13,65
25	<1,51	<0,25	0,90	6,81	32,48	19,81
26	<1,51	<0,25	0,48	15,00	22,81	30,51
27	<1,51	<0,25	0,33	11,28	26,72	23,42
28	30,73	13,34	7,93	41,65	28,57	14,96
29	3,02	0,89	0,74	7,10	15,50	9,26
30	3,82	1,62	1,25	16,27	37,25	50,93

Tabla III-4. Velocidades de corrosión obtenidas por pérdida de masa (PM) en cada una de las soluciones ensayadas. El símbolo (<) indica que el valor es menor que el indicado y que no puede ser medido por pérdida de masa ya que está por debajo del límite de detección la técnica PM para el correspondiente tiempo de inmersión.

Los límites de detección de la técnica en cuanto a la velocidad de corrosión calculadas por PM, fueron fijados con base a la desviación estándar ($\pm 2,9 \text{ mg}$) observada en los cupones limpios al someterlos durante ciclos de 10 minutos a ultrasonido en la solución de limpieza, como se mostró en el Cap. II.2.4.1 y usando la ecuación II-8 para cada tiempo de inmersión. Esta desviación corresponde a la dispersión o el error de lo que se pierde de metal base en cada ciclo de limpieza. En la Figura III.4 y en la Figura III.5 se muestran las velocidades de corrosión generalizada calculada para las muestras sumergidas ($v_{\text{cor}, s}$) y las no sumergidas ($v_{\text{cor}, ns}$), respectivamente, así como los límites de detección de la técnica en cada solución y a cada tiempo de inmersión.

Como se puede apreciar en la Tabla III-4 y en la Figura III.4, es muy difícil la determinación de la velocidad de corrosión generalizada por pérdida de masa en los cupones sumergidos ($v_{\text{cor}, s}$), ello es así por la gran dispersión que se observa al limpiar químicamente las muestras durante 10 minutos a ultrasonido, entre otras causas. El error de la técnica utilizada que es cerca de $2,9 \text{ mg}$, es muy grande respecto a los $8,6 \text{ mg}$ de metal base que se pierde al atacar con la solución de limpieza.

Por otro lado en las soluciones en donde se pudo detectar una pérdida de masa apreciable (soluciones # 2, 6, 11, 15, 16, 17, 28 y 30 para el primer mes, soluciones # 2, 6, 7, 8, 11, 12, 15, 16, 17, 28 y 30 para el sexto mes y soluciones # 2, 6, 7, 8, 10, 11, 12, 15, 16, 26, 28, y 30 para el onceavo mes Figura III.4), mayor que el límite de detección por PM, el aspecto limpio de las superficies de los cupones sumergidos hace pensar en que esta pérdida de masa debe atribuirse a la corrosión localizada (corrosión por picado (CP) y/o por rendijas en el orificio (CR)), y no a la corrosión generalizada (CG). Entonces, la velocidad de corrosión que se calcula por pérdida de masa utilizando la ecuación II.8 es una medida de la intensidad de la corrosión localizada subestimada pues en realidad el área del cupón afectada a esa pérdida de masa es mucho menor que la utilizada en el cálculo. Los únicos cupones que presentaron CG fueron los de las soluciones # 24 desde el primer mes, # 5 desde el sexto mes y # 17 a los once meses de inmersión, como se puede apreciar en los altos valores de $v_{\text{cor}, s}$ para estos cupones. Por estas razones las velocidades de corrosión de los cupones sumergidos determinadas por PM no pudieron ser utilizadas en el ajuste estadístico del modelo.

Si se hiciese la suposición de que la pérdida de masa de estos cupones sumergidos fue debida exclusivamente a procesos de corrosión generalizada, los valores calculados con la ecuación II.8 son valores que sobreestiman la intensidad de la corrosión generalizada en estos cupones. De todas formas, el máximo valor encontrado con esta suposición no supera los $44 \mu\text{m/año}$ (solución # 5 a los 11 meses), lo que implica un adelgazamiento de pared de $2,2 \text{ mm}$ en 50 años. Este valor es como máximo el 10% del espesor de la pared interna de los TDP (Cap. I.2.1), y si se tiene en cuenta que es, además, una sobreestimación de la corrosión generalizada, se puede afirmar que la corrosión generalizada no sería un problema por lo menos en soluciones de residuos con cualquiera de estas 30 composiciones aquí ensayadas, siempre y cuando las velocidades de corrosión se mantuviesen en los 49 años restantes como lo hicieron en el primer año.

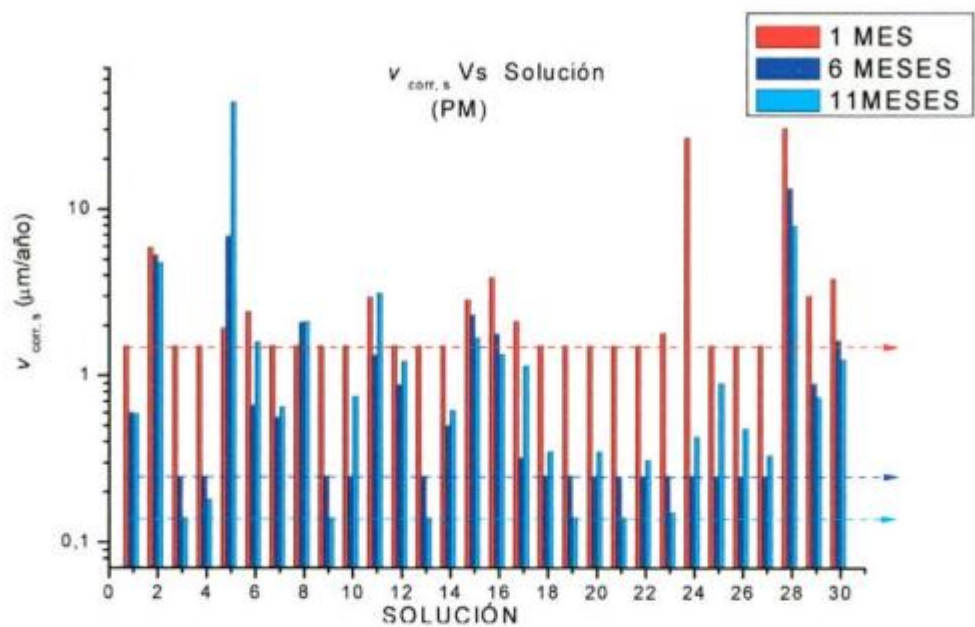


Figura III.4. Comparación de las velocidades de corrosión generalizada ($v_{corr,s}$) determinadas por pérdida de masa en los cupones sumergidos, luego de la extracción a 1, 6 y 11 meses. Las líneas punteadas indican el límite de detección de la técnica PM.

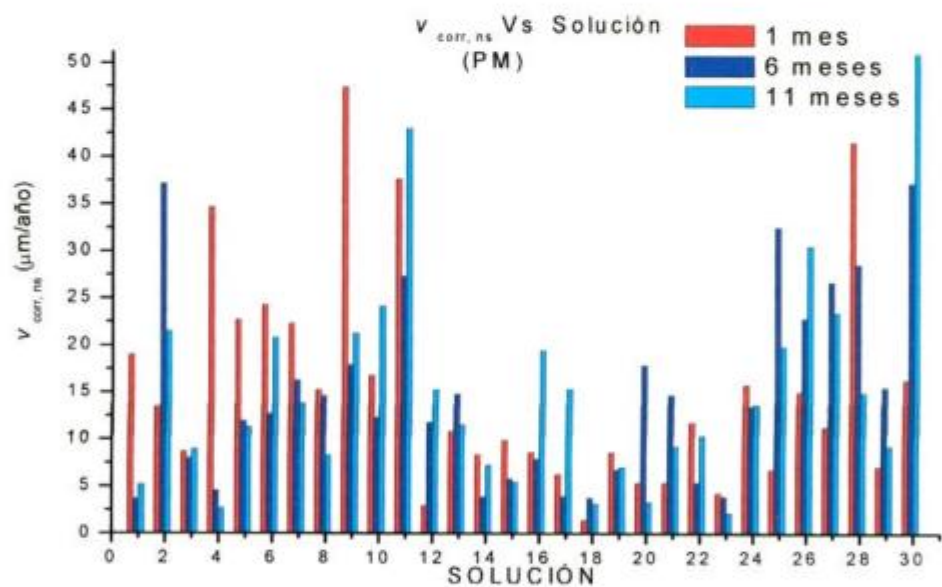


Figura III.5 Comparación de las velocidades de corrosión generalizada determinadas por pérdida de masa en los cupones no sumergidos ($v_{corr,ns}$), luego de la extracción a 1, 6 y 11 meses.

Como se aprecia en la Figura III.5, se obtuvieron todo tipo de comportamientos en cuanto a la velocidad de corrosión de los cupones no sumergidos ($v_{corr,ns}$), en las distintas soluciones a los distintos tiempos: en unos casos la velocidad de corrosión

aumentó progresivamente de 1 a 11 meses, en otros disminuyó continuamente, en otros aumento y luego disminuyó, en otros disminuyó y luego aumentó, y en muy pocos casos se mantuvo aproximadamente constante. Aunque los valores de $v_{cor, ns}$ estuvieron muy por debajo de las velocidades de picado calculadas en el Cap. III.3 según la profundidad de las picaduras (Tabla III-3), dan una idea comparativa de la intensidad de la corrosión por picado del acero en la sección de los tanques que están expuestos al vapor de los residuos, razón por la que pueden ser utilizadas en el ajuste del modelo estadístico, para la velocidad de corrosión de los cupones no sumergidos.

Si se hiciese la suposición de que la pérdida de masa de estos cupones no sumergidos fue debida exclusivamente a procesos de corrosión generalizada, los valores calculados con la ecuación II.8 son valores que sobreestiman la intensidad de la corrosión generalizada en estos cupones. De todas formas, el máximo valor encontrado con esta suposición no supera los $51 \mu\text{m/año}$ (solución # 30 a los 11 meses), lo que implica un adelgazamiento de pared de $2,6 \text{ mm}$ en 50 años. Este valor es como máximo el 10% del espesor de la pared interna de los TDP (Cap. I.2.1), y si se tiene en cuenta que es, además, una sobreestimación de la corrosión generalizada, se puede afirmar que la corrosión generalizada no sería un problema por lo menos en soluciones de residuos con cualquiera de estas 30 composiciones aquí ensayadas, siempre y cuando las velocidades de corrosión se mantuviesen en los 49 años restantes como lo hicieron en el primer año.

III.5 Observación de Corrosión Bajo Tensión (CBT)

A 1, 6 y 11 meses de inmersión no se han detectado indicios de fisuración por CBT en las probetas dobladas en U al ser observadas en el microscopio óptico a un aumento de 20x. A los dos años de inmersión se volverán a observar estas probetas en el microscopio óptico y se realizarán cortes metalográficos de las mismas en busca de indicios de fisuración por CBT.

III.6 Medidas de Impedancia Electroquímica (EIS)

La Figura III.6, la Figura III.7 y la Figura III.8 muestran algunos de los diagramas de impedancia experimentales obtenidos en las distintas soluciones y para distintos tiempos de inmersión. En estas figuras se puede observar la buena calidad de los ajustes logrados utilizando circuitos equivalentes con 1, 2 y hasta 3 $RCPE$ en cascada (sección II.2.4.3).

Introduciendo las resistencias R_1 , R_2 y R_3 (resistencias de alta, media y baja frecuencia respectivamente) se calcularon, utilizando la ecuación II.14, las velocidades de corrosión correspondientes. Por comparación con las velocidades de corrosión obtenidas por de pérdida de masa, se estableció que sólo la resistencia de baja frecuencia (R_p) predice una velocidad de corrosión que no se contradice con la determinada por PM (Tabla III-4). Las resistencias de alta y media frecuencia predicen velocidades de corrosión demasiado elevadas que hubiesen sido detectadas con claridad por pérdida de masa. Este resultado difiere del propuesto para hierro en medio básico por otros autores, quienes sugieren que es la resistencia de alta frecuencia la que conduce a los valores correctos de velocidad de corrosión en esos medios, tal vez por falta de comparación con ensayos de pérdida de masa[2,3,4].

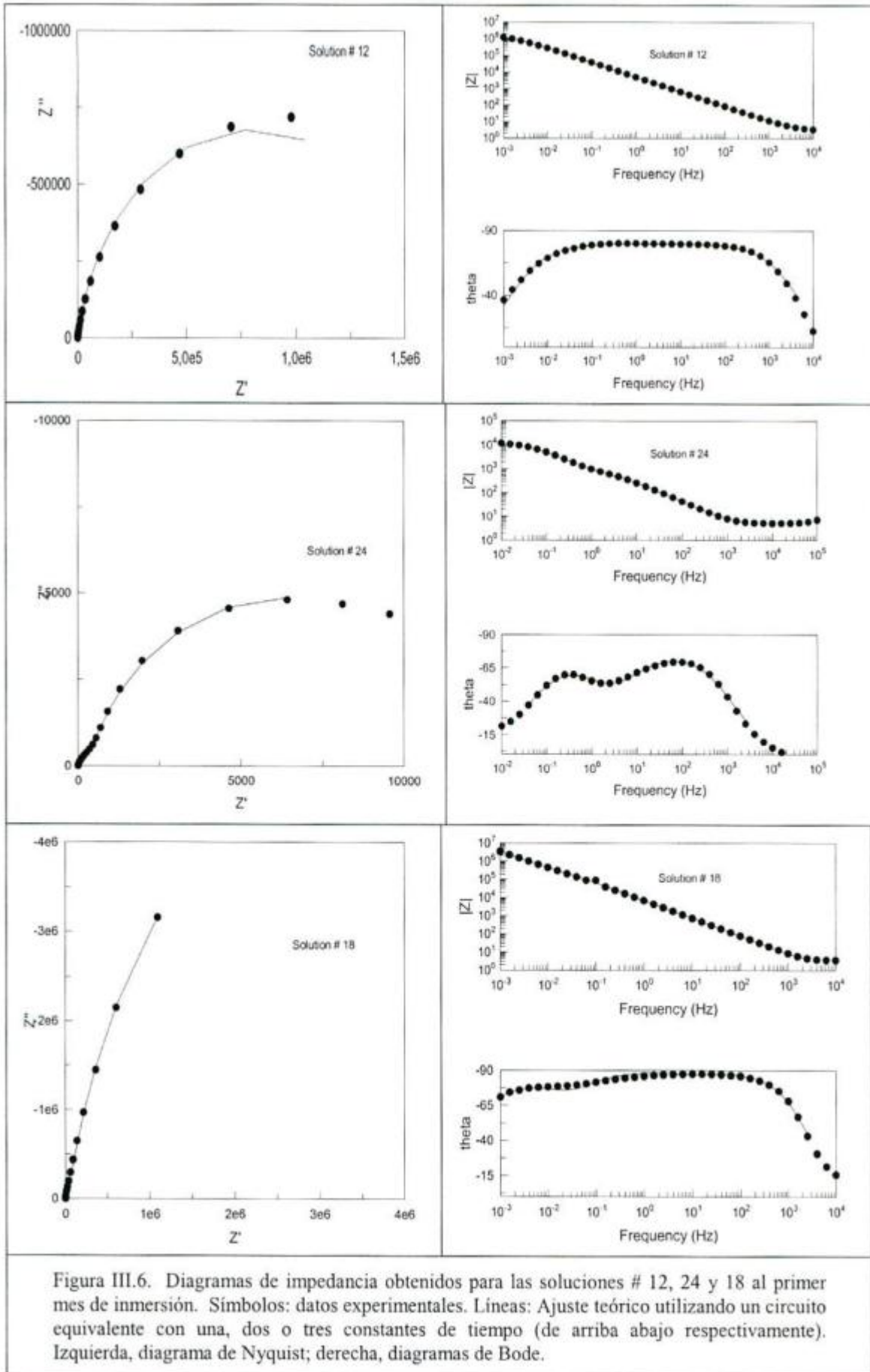


Figura III.6. Diagramas de impedancia obtenidos para las soluciones # 12, 24 y 18 al primer mes de inmersión. Símbolos: datos experimentales. Líneas: Ajuste teórico utilizando un circuito equivalente con una, dos o tres constantes de tiempo (de arriba abajo respectivamente). Izquierda, diagrama de Nyquist; derecha, diagramas de Bode.

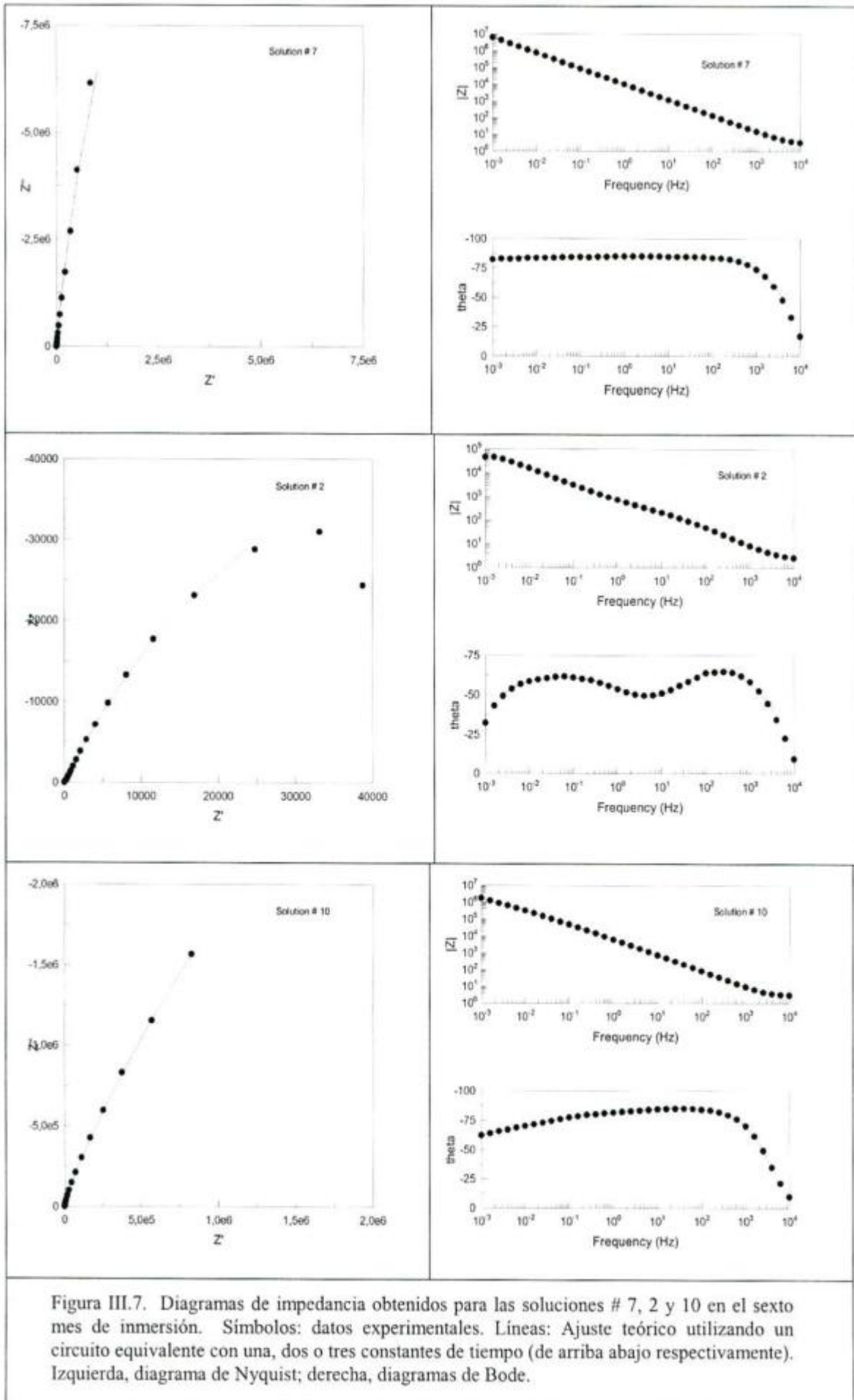


Figura III.7. Diagramas de impedancia obtenidos para las soluciones # 7, 2 y 10 en el sexto mes de inmersión. Símbolos: datos experimentales. Líneas: Ajuste teórico utilizando un circuito equivalente con una, dos o tres constantes de tiempo (de arriba abajo respectivamente). Izquierda, diagrama de Nyquist; derecha, diagramas de Bode.

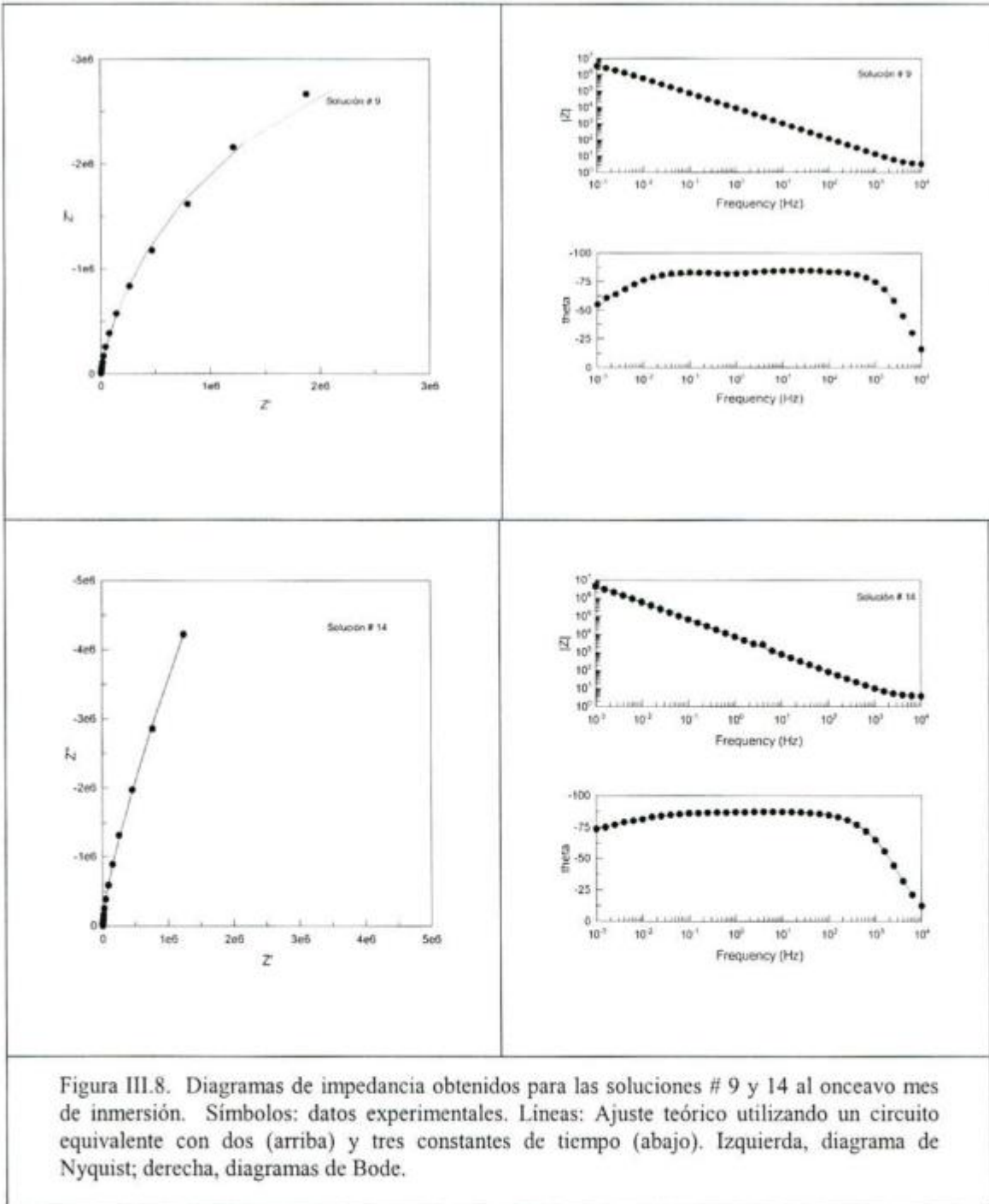


Figura III.8. Diagramas de impedancia obtenidos para las soluciones # 9 y 14 al onceavo mes de inmersión. Símbolos: datos experimentales. Líneas: Ajuste teórico utilizando un circuito equivalente con dos (arriba) y tres constantes de tiempo (abajo). Izquierda, diagrama de Nyquist; derecha, diagramas de Bode.

La Tabla III-5 muestra los valores de R , C y α , correspondientes a la constante de tiempo de baja frecuencia de los ajustes de los circuitos equivalentes de 1, 2 o 3 $RCPE$ en cascada. Como se puede apreciar en la Tabla III-5 los valores obtenidos en general para las capacidades están comprendidos entre $10\text{-}50 \mu\text{F}/\text{cm}^2$ y valores de α comprendidos entre $0,75$ y $1,0$ que corresponden a la existencia de una doble capa eléctrica[5]. Sin embargo valores de α cercanos a $0,5$ y de capacidades muy elevadas podrían indicar la presencia de una componente difusiva o de pseudocapacidades asociadas a intermediarios adsorbidos en las reacciones electroquímicas tanto de oxidación del acero como de reducción del medio [5], respectivamente.

Sol.	1 mes			6 meses			11 meses		
	R ($k\Omega cm^2$)	C ($\mu F/cm^2$)	α	R ($k\Omega cm^2$)	C ($\mu F/cm^2$)	α	R ($k\Omega cm^2$)	C ($\mu F/cm^2$)	α
1	6,2E+03	1,3E+01	0,80	3,0E+04	6,5E+00	0,86	4,7E+04	1,6E+01	0,76
2	2,8E+02	5,5E+01	0,63	1,5E+02	2,0E+03	0,69	1,4E+04	5,7E+03	0,74
3	9,1E+03	1,7E+01	0,84	2,7E+04	3,2E+00	0,94	3,2E+04	2,8E+01	0,72
4	1,6E+04	1,6E+01	0,82	7,2E+04	5,6E+01	0,47	3,7E+04	3,9E+01	0,86
5	9,9E+01	2,4E+01	0,90	6,7E+03	8,6E+03	0,80	2,4E+01	4,4E+04	0,83
6	1,5E+03	5,5E+01	0,90	8,6E+02	1,7E+01	0,62	4,4E+03	9,2E+01	0,72
7	2,2E+04	1,2E+01	0,92	5,0E+04	2,7E+01	0,94	1,7E+04	9,5E+01	0,67
8	6,7E+02	7,4E+00	0,99	5,2E+03	1,5E+03	0,46	1,0E+03	4,1E+02	0,74
9	1,6E+04	2,2E+01	0,82	5,0E+03	1,6E+01	0,83	7,8E+03	2,4E+01	0,78
10	2,2E+03	1,2E+01	0,84	1,3E+04	4,5E+01	0,69	3,4E+04	1,9E+02	0,65
11	1,1E+03	4,1E+01	0,74	1,4E+03	3,0E+02	0,67	1,6E+04	2,7E+03	0,63
12	1,6E+03	6,6E+01	0,89	5,7E+04	1,8E+04	0,72	2,0E+04	1,1E+04	0,72
13	2,5E+04	9,6E+00	0,90	1,4E+03	1,2E+01	0,55	3,6E+04	1,0E+03	0,60
14	1,1E+04	2,0E+01	0,49	1,7E+04	1,9E+01	0,80	5,9E+04	2,1E+01	0,71
15	9,0E+02	3,5E+01	0,94	4,8E+02	2,7E+01	0,77	1,6E+03	6,6E+03	0,54
16	1,0E+03	4,8E+01	0,91	6,2E+04	2,2E+01	0,83	1,6E+04	1,9E+01	0,81
17	2,3E+04	1,8E+01	0,58	1,5E+04	2,6E+00	1,00	2,6E+04	2,8E+02	0,47
18	1,7E+04	2,5E+01	0,85	4,8E+04	3,3E+01	0,72	2,7E+04	7,3E+00	0,88
19	2,7E+02	3,4E+01	0,95	6,6E+03	4,0E+01	0,83	1,5E+04	7,2E+02	0,85
20	2,1E+04	4,7E+01	0,75	3,1E+04	6,8E+00	0,87	3,0E+04	1,4E+01	0,86
21	5,8E+03	1,3E+01	0,71	9,0E+03	2,4E+00	0,99	8,6E+03	3,4E+01	0,76
22	1,7E+04	4,3E+01	0,63	2,8E+04	4,5E+00	0,81	3,8E+04	6,5E+01	0,72
23	5,0E+04	4,6E+01	0,69	3,4E+05	9,3E+00	0,84	1,9E+05	2,9E+01	0,79
24	1,2E+01	2,2E+02	0,84	1,4E+04	1,2E+03	0,53	6,3E+03	2,3E+02	0,61
25	1,2E+04	1,4E+01	0,71	7,9E+03	1,3E+00	1,00	6,6E+03	5,5E+01	0,71
26	9,0E+02	1,0E+03	0,56	2,6E+02	4,0E+03	0,44	6,5E+02	5,1E+03	0,52
27	1,1E+02	3,3E+01	0,96	8,2E+03	1,4E+03	0,77	3,2E+04	7,9E+02	0,79
28	6,6E+02	4,3E+00	0,60	1,3E+03	2,9E+05	0,51	8,0E+02	1,8E+03	0,77
29	1,7E+04	3,6E+01	0,75	1,4E+04	2,3E+01	0,76	6,9E+03	4,9E+01	0,75
30	8,5E+02	7,7E+01	0,73	2,6E+04	2,5E+01	0,72	1,1E+03	8,4E+01	0,93

Tabla III-5. Valores de R_p , C y α , correspondientes a las constantes de tiempo de baja frecuencia, determinados en el ajuste según el modelo de Cole-Cole, en las mediciones de impedancia electroquímica (EIS).

La Tabla III-6 muestra las velocidades de corrosión obtenidas a partir de la resistencia de baja frecuencia (R_p), utilizando la ecuación II.14, también se indica en esta tabla la observación visual de la PEQ a cada tiempo de inmersión.

Solución	$V_{\text{corr, s}}$ ($\mu\text{m/año}$)		
	1 mes	6 meses	11 meses
1	0,049	0,010	0,007
2	1,091 ^{CP}	2,057 ^{CP}	0,021 ^{CP}
3	0,033	0,011	0,009
4	0,019	0,004	0,008
5	3,082	0,045 ^{CG}	12,582 ^{CG}
6	0,202 ^{CP}	0,354 ^{CP}	0,069 ^{CP}
7	0,014	0,006	0,018 ^{CP}
8	0,455 ^{CP}	0,059 ^{CP}	0,294 ^{CP}
9	0,019	0,060	0,039
10	0,139	0,024	0,009
11	0,288 ^{CP}	0,211 ^{CP}	0,019 ^{CP}
12	0,188 ^{CP}	0,005 ^{CP}	0,015 ^{CP}
13	0,012	0,215	0,009
14	0,028	0,018	0,005
15	0,337 ^{CP}	0,633 ^{CP}	0,195 ^{CP}
16	0,294 ^{CP}	0,005 ^{CP}	0,018 ^{CP}
17	0,013	0,021	0,012 ^{CG}
18	0,018	0,006	0,011 ^{CP}
19	1,121	0,046	0,020
20	0,015	0,010	0,010
21	0,053	0,034	0,035
22	0,017	0,011	0,008
23	0,006	0,001	0,002
24	25,430 ^{CG}	0,022 ^{CG}	0,048 ^{CG}
25	0,026	0,038	0,046
26	0,337	0,245	0,467 ^{CP}
27	2,877	0,037	0,010 ^{CP}
28	0,459 ^{CP}	0,235 ^{CP}	0,379 ^{CP}
29	0,018	0,022	0,044
30	0,360	0,012 ^{CP}	0,286 ^{CP}
CP = picado, CG = corrosión generalizada.			

Tabla III-6. Velocidades de corrosión de las probetas electroquímicas calculadas, utilizando la resistencia de baja frecuencia obtenida de los diagramas de impedancia electroquímica, para cada solución en función del tiempo de exposición (ecuación II.14). El superíndice indica la observación de la PEQ a cada tiempo de inmersión.

Como se puede observar en la Tabla III-6, la mayor velocidad de corrosión generalizada determinada por EIS fue de 25 $\mu\text{m/año}$ (solución # 24 a 1 mes de inmersión) lo que implicaría una reducción de espesor en la pared de 1,3 mm en 50 años, si se matuviera constante esta velocidad de corrosión y los residuos tuvieran concentraciones como los de la solución # 24.

III.7 Comparación de los resultados de EIS con los de PM

La Figura III.9, la Figura III.10 y la Figura III.11 muestran comparaciones entre las velocidades de corrosión de las PEQ y de los cupones sumergidos, calculadas por EIS y por PM para 1, 6 y 11 meses de inmersión, respectivamente. Como se muestra en estas figuras, la velocidad de corrosión generalizada calculada por EIS es muy pequeña en la mayoría de las soluciones, razón por la cual no pudo ser detectada por PM, ya que está por debajo del límite de detección de la técnica. También se puede apreciar que los cupones que tuvieron una pérdida de masa apreciable fue porque sufrieron algún tipo de ataque localizado (indicado con números 1 y 2 en las figuras).

Es de destacar también que en la solución 24, al primer mes, en donde se obtuvieron valores cercanos de velocidad de corrosión por EIS y por PM, la PEQ presentó ataque generalizado que se pudo apreciar por el cambio de coloración de la misma en la extracción del primer mes. Sin embargo, la velocidad de corrosión calculada por EIS disminuyó sensiblemente a los 6 y 11 meses de inmersión en esta solución. Esto también se vio reflejado en las pérdidas de masa de los cupones sumergidos: la pérdida absoluta de masa para el cupón al mes de inmersión resultó muy superior al de los correspondientes de 6 y 11 meses. Esto sólo puede ser explicado si se considera que el cupón a 1 mes de inmersión sufrió un ataque localizado mucho más intenso que los cupones de 6 y 11 meses.

En la Figura III.10 y la Figura III.11 se aprecia cómo las velocidades de corrosión generalizada calculadas por EIS se mantuvieron, en general, por debajo del límite de detección por pérdida de masa, al sexto y onceavo mes de inmersión. Al igual que al primer mes, al sexto y onceavo mes los cupones que presentaron ataque localizado presentaron una pérdida de masa detectable con esta técnica (PM). También se indica mediante números en estas figuras la observación visual de las PEQ y de los cupones sumergidos, a cada tiempo de inmersión.

La Figura III.12 muestra el aspecto de las PEQ en algunas de las soluciones ensayadas a 6 y 11 meses de inmersión.

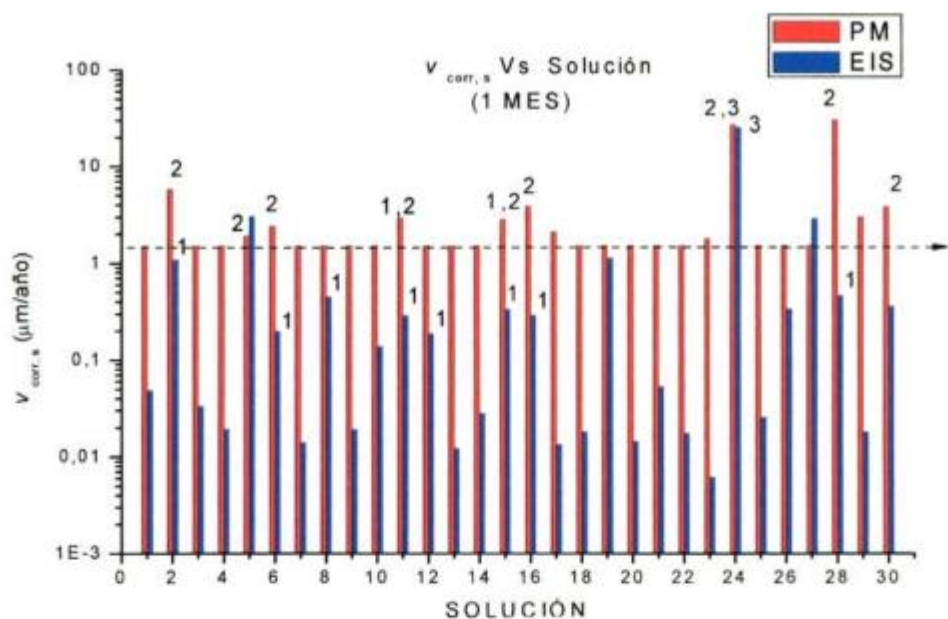


Figura III.9. Velocidades de corrosión determinadas por EIS y por pérdidas de masa en las probetas sumergidas ($v_{corr,s}$) en función de las soluciones, para el primer mes de inmersión. 1= corrosión por picado, 2= corrosión por rendijas y 3= corrosión generalizada. La línea punteada indica el límite de detección de la técnica PM.

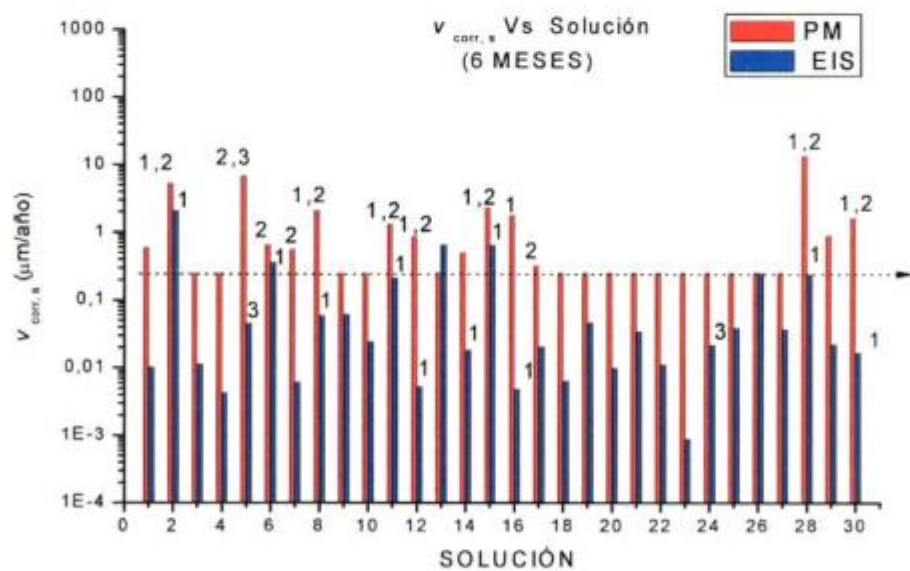


Figura III.10. Velocidades de corrosión determinadas por EIS y por pérdidas de masa en las probetas sumergidas ($v_{corr,s}$) en función de las soluciones, para el sexto mes de inmersión. 1= corrosión por picado, 2= corrosión por rendijas y 3= corrosión generalizada. La línea punteada indica el límite de detección de la técnica PM.

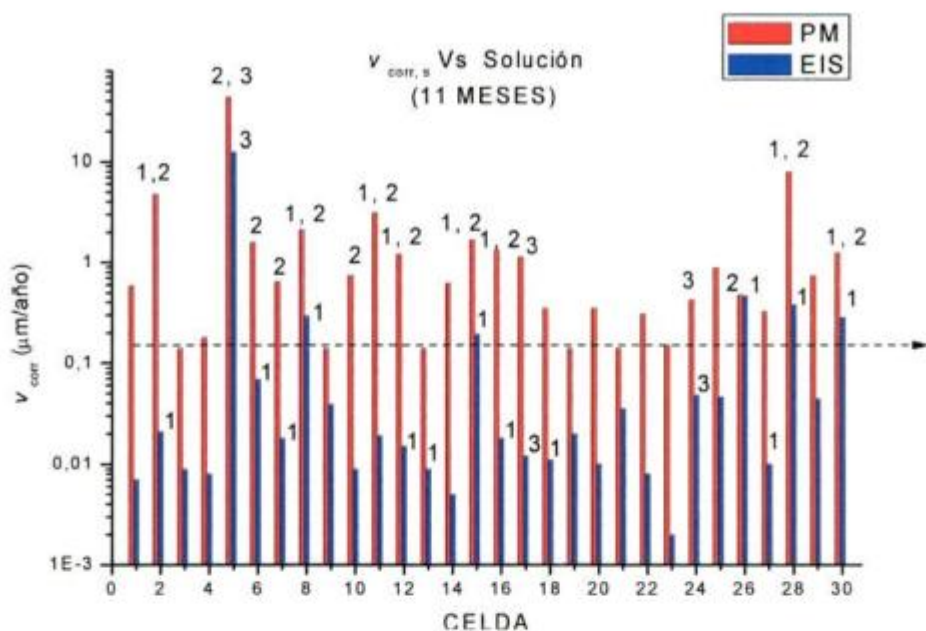


Figura III.11. Velocidades de corrosión determinadas por EIS y por pérdidas de masa en las probetas sumergidas ($v_{corr, s}$) en función de las soluciones, para el onceavo mes de inmersión. 1= corrosión por picado, 2= corrosión por rendijas y 3= corrosión generalizada. La línea punteada indica el límite de detección de la técnica PM.



Figura III.12. Algunas de las PEQ de los ensayos de inmersión a largo plazo que presentaron CG (soluciones # 24 y # 5 al sexto mes y # 17 al onceavo mes) y CP (solución #2 al sexto mes de inmersión).

III.8 Medidas del Potencial de Corrosión en el tiempo

La Tabla III-7 y la Figura III.13 muestran las medidas del potencial de corrosión en el tiempo en cada solución.

Solución	E _{corr} (V _{Ag/AgCl})				
	Inicial	3 meses	6 meses	9 meses	11 meses
1	-0,162	-0,086	-0,063	-0,056	-0,046
2	-0,366	-0,304	-0,239	-0,202	-0,148
3	-0,154	-0,120	-0,106	-0,090	-0,078
4	-0,124	-0,029	-0,000	0,009	0,029
5	-0,547	-0,555	-0,463	-0,512	-0,507
6	-0,301	-0,336	-0,321	-0,326	-0,264
7	-0,096	-0,026	-0,029	-0,189	-0,130
8	-0,378	-0,363	-0,337	-0,364	-0,357
9	-0,112	-0,061	-0,066	-0,041	-0,017
10	-0,248	-0,146	-0,116	-0,110	-0,092
11	-0,323	-0,279	-0,309	-0,225	-0,253
12	-0,391	-0,299	-0,280	-0,367	-0,293
13	-0,151	-0,170	-0,091	-0,062	-0,073
14	-0,214	-0,127	-0,100	-0,067	-0,052
15	-0,328	-0,201	-0,201	-0,198	-0,227
16	-0,386	-0,102	-0,044	-0,094	-0,060
17	-0,165	-0,101	-0,090	-0,052	-0,047
18	-0,138	-0,068	-0,047	-0,055	-0,055
19	-0,146	-0,025	0,004	-0,015	-0,023
20	-0,100	-0,042	-0,023	-0,021	-0,022
21	-0,072	-0,047	-0,033	-0,052	-0,020
22	-0,237	-0,141	-0,086	-0,126	-0,070
23	-0,195	-0,065	-0,040	-0,037	-0,032
24	-0,369	-0,112	-0,084	-0,062	-0,045
25	-0,077	-0,05	-0,040	-0,041	-0,048
26	-0,335	-0,347	-0,349	-0,311	-0,283
27	-0,186	-0,145	-0,178	-0,056	-0,084
28	-0,337	-0,350	-0,294	-0,270	-0,269
29	-0,217	-0,125	-0,200	-0,133	-0,130
30	-0,295	-0,285	-0,120	-0,258	-0,092

Tabla III-7. Medidas del potencial de corrosión (E_{corr}) en el tiempo en cada solución.

Como se puede apreciar en la Figura III.13 y en la Tabla III-7 el potencial de corrosión (E_{corr}) aumentó (se hizo más positivo) al transcurrir el tiempo en casi todas las soluciones.

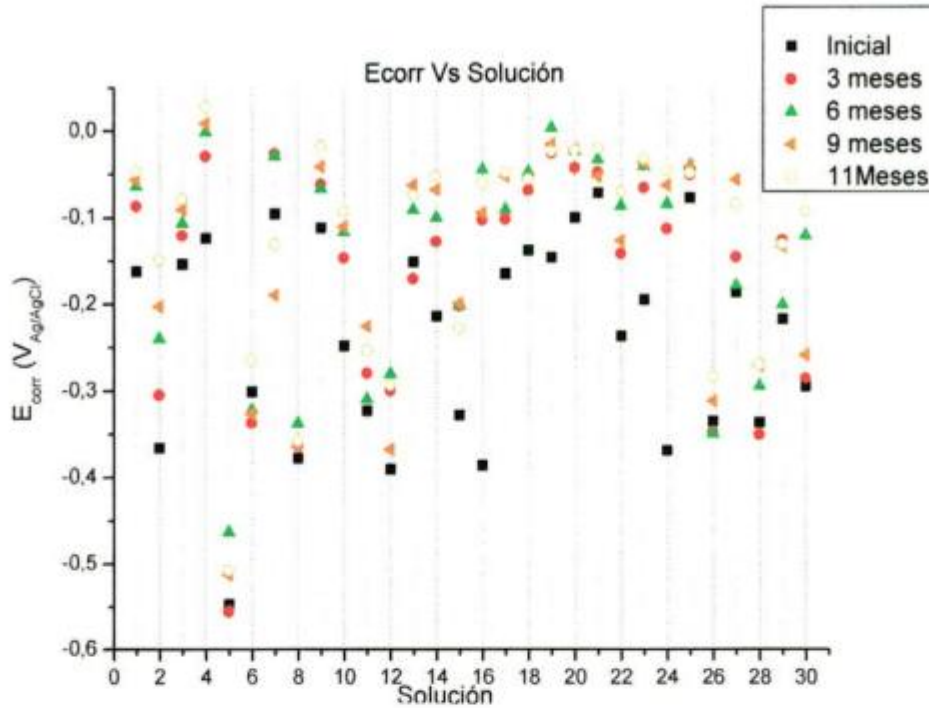


Figura III.13. Representación del potencial de corrosión (E_{corr}) en el tiempo en cada solución.

III.9 Curvas de polarización potenciodinámica (CPPD)

La Figura III.14 muestra curvas de polarización potenciodinámica obtenidas en algunas de las soluciones ensayadas en los ensayos separados. En el barrido de ida (en sentido anódico) se observó en todos los casos una amplia zona de pasividad ($>300\text{ mV}$) con densidades de corriente constante (independiente del potencial) del orden $1\text{ }\mu\text{A}/\text{cm}^2$, después de la cual se produjo un incremento de la densidad de corriente a potenciales que dependieron de la solución utilizada. Una vez alcanzado el valor de $5\text{ mA}/\text{cm}^2$ en la corriente, se invirtió el sentido del barrido del potencial observándose en algunas curvas densidades de corriente mucho más elevadas que en el barrido de ida a los mismos potenciales, mientras que en otras, la curva de regreso coincidió aproximadamente con la de ida.

En el primer caso (curva con histéresis) se encontró gran cantidad picaduras en la probeta (PEQ) luego de la finalización del ensayo. Por el contrario, las probetas no mostraron ningún tipo de ataque luego de finalizado el ensayo cuando las curvas de polarización no tuvieron histéresis entre los barridos de ida y de regreso.

El potencial E_{20} asociado con el aumento brusco de la densidad de corriente al aumentar el potencial luego de la zona de pasividad en el barrido directo de potencial fue asociado entonces al potencial de picado cuando la curva correspondiente mostró histéresis. Una gran histéresis en el barrido de regreso indica una gran susceptibilidad de este acero a sufrir corrosión por picado y/o por rendija en este tipo de medios [6]. Por el contrario en aquellas soluciones cuyas curvas de polarización no mostraron histéresis, el potencial E_{20} se asoció a la descomposición de alguno de los componentes de la solución.

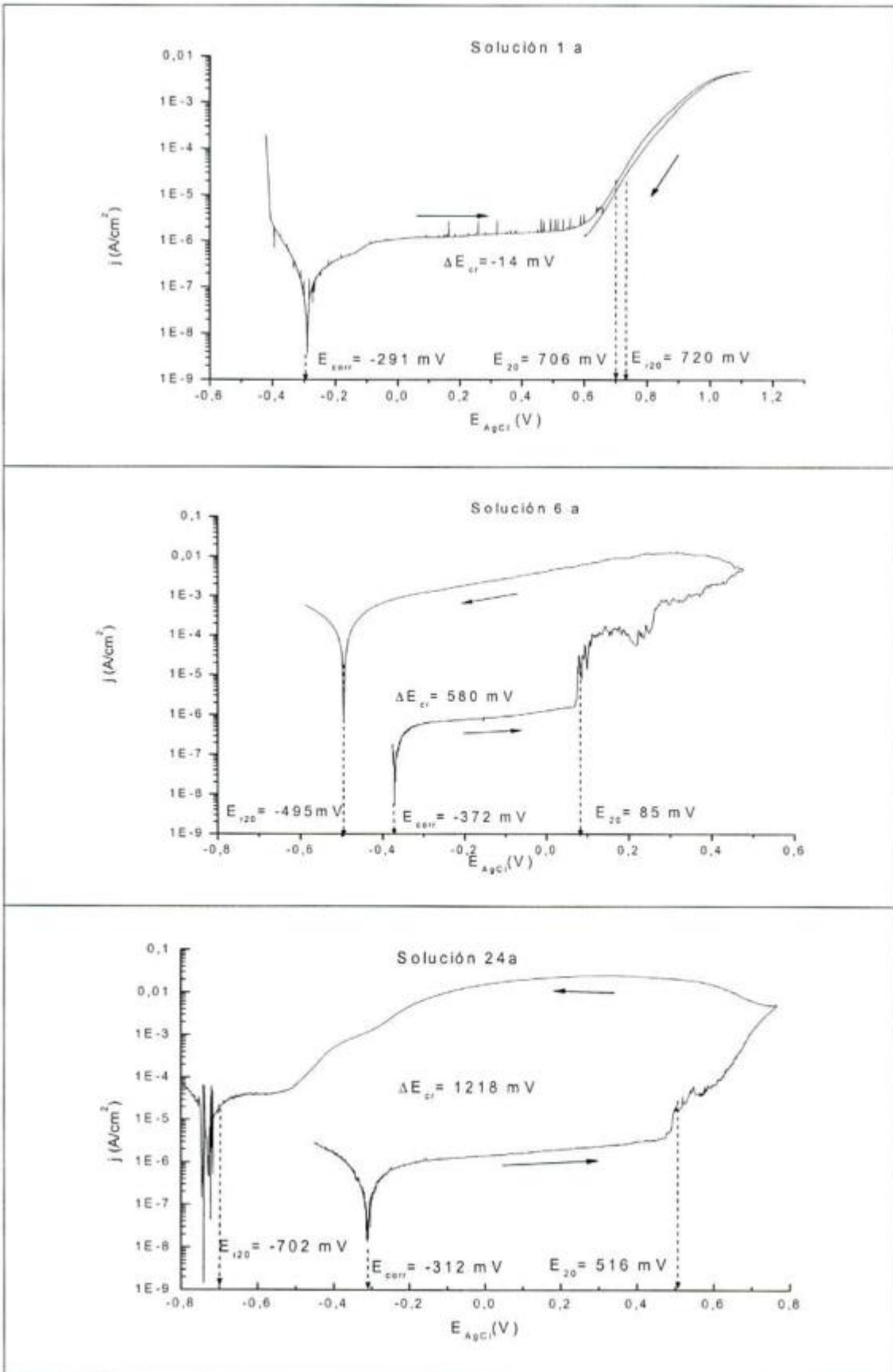


Figura III.14. Curvas de polarización obtenidas en algunas de las soluciones ensayadas. Las flechas indican el sentido del barrido del potencial.

Solución	E_{20} (mVAg/Agcl)	E_{r20} (mVAg/Agcl)	ΔE_{cr} (mVAg/Agcl)	Observación en PEQ
1	705	723	-18	--
2	-116	-389	273	CP
3	810	857	-47	--
4	776	776	0	--
5	-185	-604	419	CP
6	170	-491	661	CP
7	183	-336	519	CP
8	-119	-394	275	CP
9	448	-472	920	CP
10	2	-339	341	CP
11	-71	-464	393	CP
12	-182	-406	225	CP
13	780	771	10	--
14	696	713	-18	KLA
15	68	-437	504	CP
16	46	-449	495	CP
17	42	-265	307	CP
18	656	672	-16	KLA
19	691	692	0	KLA
20	673	610	64	KLA
21	646	626	21	--
22	96	-324	420	CP
23	655	655	0	--
24	500	-685	1185	CP
25	413	-436	849	CP
26	-70	-419	349	CP
27	56	-380	436	CP
28	83	-500	583	CP
29	392	-346	758	CP
30	-117	-420	303	CP

Tabla III-8. Potenciales E_{20} , E_{r20} y susceptibilidad a la corrosión por rendijas (ΔE_{cr}) observados en los ensayos potenciodinámicos. CP= corrosión por picado, KLA=ataque tipo filo de cuchillo. El signo negativo en ΔE_{cr} indica que la curva regresó a potenciales mayores que E_{20} al alcanzar la densidad de corriente de $20 \mu A/cm^2$.

La Tabla III-8 muestra los resultados de los barridos de potencial realizados a las probetas en cada solución. Se detallan E_{20} , E_{r20} y ΔE_{cr} (Cap. II.3.4.1). También se indica la observación visual de la probeta electroquímica utilizada en cada ensayo (si presentó, o no, ataque localizado). Como se puede apreciar en la Tabla III-8 sólo existen 10 soluciones de las 30 estudiadas que no produjeron corrosión por picado en el acero A531 clase 1 después del trazado de la curva potencionámica, lo que indica que este tipo de acero es muy susceptible a sufrir picado y/o corrosión por rendijas en estos medios básicos multiiónicos. Esto es consistente con las observaciones de las probetas

una vez extraídas y con los altos valores de velocidades de corrosión calculadas por medidas de pérdidas de masa en las soluciones donde hubo corrosión por rendijas. También se puede apreciar en la Tabla III-8 que en algunas soluciones para valores de ΔE_{cr} pequeños o próximos a 0 se observó un tipo de ataque localizado en el cuello de las PEQ (soluciones # 14, 18, 19 y 20), es decir en la interfase triple: solución-metal-vapor, una especie de línea oscura que en literatura ha sido reportada como ataque filo de cuchillo (KLA=Knifeline attack) [6]. Como se puede ver en la Tabla III-8, para valores de E_{20} iguales o mayores que $640 \text{ mV}_{Ag/AgCl}$, el acero no presenta picado sino que se descompone la solución, y además es poco susceptible a corrosión por rendijas y/o picado (ΔE_{cr} cercano a 0 positivo o negativo).

La Tabla III-9 muestra los potenciales E_{20} y el potencial termodinámico de desprendimiento de oxígeno (E_{O_2}) para la descomposición del agua, calculados a una temperatura de 40°C y al pH medido al inicio de la inmersión en cada solución, según Pourbaix [7].

Solución	pH medio	E_{20} ($\text{mV}_{Ag/AgCl}$)	E_{O_2} ($\text{mV}_{Ag/AgCl}$)
1	11,57	705	709
2	11,36	-116	722
3	10,67	810	765
4	11,45	776	716
5	10,79	-185	758
6	11,08	170	739
7	10,35	183	785
8	10,84	-119	754
9	11,30	448	726
10	11,47	2	715
11	10,77	-71	758
12	10,85	-182	753
13	11,87	780	690
14	12,27	696	665
15	11,68	68	702
16	11,70	46	701
17	12,12	42	675
18	13,15	656	611
19	13,11	691	614
20	13,06	673	617
21	13,03	646	618
22	13,20	96	608
23	13,15	655	611
24	13,17	500	610
25	12,98	413	622
26	13,09	-70	615
27	12,98	56	622
28	12,92	83	625
29	13,03	392	618
30	13,07	-117	616

Tabla III-9. Potenciales E_{20} y potencial termodinámico de desprendimiento de oxígeno (E_{O_2}) a 40°C .

En la Tabla III-9 se aprecia que si bien el potencial E_{O_2} corresponde a un potencial termodinámico, los resultados de E_{20} se aproximan bastante a estos valores para los cuales ocurre la descomposición del agua por desprendimiento de oxígeno, en las probetas que no presentaron picado. En todas las soluciones en las que no se observó ataque localizado en la PEQ, salvo en la solución # 1, los potenciales E_{20} son mayores que el potencial E_{O_2} , lo que muestra la consistencia de los resultados. El potencial termodinámico de desprendimiento de oxígeno no tiene en cuenta la identidad el metal sobre el que se está produciendo la descomposición del agua. Por lo tanto, marca el límite inferior para tal reacción electroquímica. En general las reacciones de descomposición del agua suelen presentar sobrepotenciales positivos para distintos metales [8]. Por esta razón es razonable asociar este incremento de la corriente en estos casos a la descomposición del solvente.

Por otro lado si se grafican los potenciales E_{20} y de repasivación E_{r20} en el mismo gráfico del potencial de corrosión en el tiempo, para cada solución (Figura III.15) se puede ver cómo los resultados de las observaciones visuales (Tabla III-2) son consistentes con las predicciones de las curvas de polarización potenciodinámica (Tabla III-8). Es decir, para las soluciones que presentaron $E_{20} > 640 \text{ mV}$, en los ensayos separados, no se observó corrosión localizada en los cupones extraídos de los ensayos de inmersión a largo plazo y se espera que no sufran nunca este fenómeno si las condiciones de temperatura y pH no cambian con el tiempo. En estas soluciones, los E_{corr} medidos en las probetas electroquímicas en los ensayos de inmersión a largo plazo se mantuvieron en todos los casos muy por debajo de $E_{20} \approx E_{r20}$ (Figura III.15).

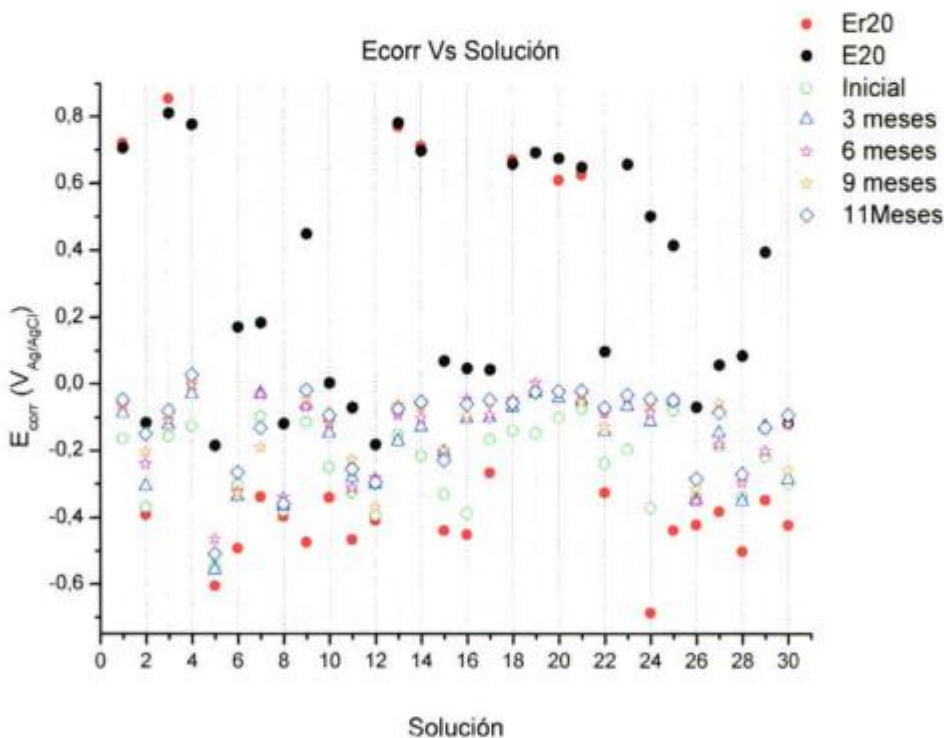


Figura III.15. Representación de los potenciales E_{corr} , E_{20} y E_{r20} en función de las soluciones.

Se observa también que para las soluciones en las que se encontró que $E_{20} < 640$ mV y $\Delta E_{cr} > 220$ mV en los ensayos separados, resultó que $E_{20} \geq E_{corr} \leq E_{r20}$ (Tabla III-7), es decir, el potencial de corrosión medido sobre las probetas electroquímicas en los ensayos de inmersión estuvo dentro del rango de peligrosidad de sufrir corrosión localizada. Muchos de los cupones sumergidos en estas soluciones, en los ensayos de inmersión a largo plazo, presentaron corrosión localizada al ser extraídos a 1, 6 y 11 meses de exposición (Tabla III-2), y los que no lo hicieron, corren riesgo de hacerlo en algún momento.

III.10 Análisis estadístico

Para el ajuste polinomial de orden 2 que propone el Modelo de Respuesta Superficial utilizado en esta investigación, se realizaron las transformaciones en las concentraciones de acuerdo con las ecuaciones II-7:

$$\text{Concentración de OH}^- \quad X_1 = \frac{x_1 - 0,05}{0,05}$$

$$\text{Concentración de Cl}^- : \quad X_2 = \frac{x_2 - 0,195}{0,195}$$

$$\text{Concentración de F}^- : \quad X_3 = \frac{x_3 - 0,0235}{0,0235}$$

$$\text{Concentración de NO}_3^- : \quad X_4 = \frac{x_4 - 2,45}{2,45}$$

$$\text{Concentración de NO}_2^- : \quad X_5 = \frac{x_5 - 0,24}{0,24}$$

$$\text{Concentración de SO}_4^- : \quad X_6 = \frac{x_6 - 0,0475}{0,0475}$$

$$\text{Concentración de Cit.} : \quad X_7 = \frac{x_7 - 0,28}{0,28}$$

$$\text{Concentración de CrO}_4^- : \quad X_8 = \frac{x_8 - 0,0495}{0,0495}$$

$$\text{Concentración de CO}_3^- : \quad X_9 = \frac{x_9 - 0,09}{0,09}$$

$$\text{Concentración de PO}_4^- : \quad X_{10} = \frac{x_{10} - 0,02475}{0,02475}$$

Donde todas las concentraciones son molares y están referidas al punto medio entre los niveles altos y bajos de concentración para cada componente (ecuaciones II-7)

Los coeficientes del ajuste obtenidos en MatLab para el potencial de picado (E_{20}) y la susceptibilidad a la corrosión por rendijas (ΔE_{cr}) aparecen en las ecuaciones III-1 y III-2 que muestran la dependencia de $\ln(E_{20}+210)$ y $\ln(\Delta E_{cr}+80)$ en función de las concentraciones de los componentes presentes en las soluciones estudiadas.

Se obtuvo un coeficiente de correlación múltiple $R^2 = 0,9705$ y una desviación estándar $\sigma = 0,4848$ para el ajuste de $\ln(E_{20}+210)$ en función de las concentraciones.

$$\begin{aligned} \ln(E_{20} + 210) = & 5,3747 + 0,5401 * X_1 - 0,4990 * X_2 - 0,3261 * X_3 - 0,5602 * X_4 \\ & + 0,5773 * X_5 + 0,0949 * X_6 - 0,0758 * X_7 + 0,2095 * X_8 + 0,1122 * X_9 + 0,0580 * X_{10} \\ & - 0,3016 * X_1^2 + 0,0519 * X_2^2 + 0,2717 * X_3^2 + 0,6903 * X_4^2 - 0,2917 * X_5^2 \\ & + 0,0731 * X_1 * X_2 - 0,0075 * X_1 * X_3 + 0,0584 * X_1 * X_4 - 0,3333 * X_1 * X_5 \\ & + 0,0564 * X_2 * X_3 - 0,0210 * X_2 * X_4 + 0,0801 * X_2 * X_5 - 0,0650 * X_3 * X_4 \\ & + 0,0449 * X_3 * X_5 + 0,2344 * X_4 * X_5 \end{aligned}$$

III-1

Donde E_{20} está en mV referido al electrodo de $Ag/AgCl/KCl$ saturado y se agregó el término 210 para evitar ceros y números negativos mejorándose así el ajuste.

Para apreciar el efecto de las concentraciones de los componentes estudiados sobre el potencial E_{20} se seleccionó arbitrariamente una de las soluciones ensayadas y como no se puede ver en un gráfico tridimensional el efecto de 10 variables a la vez, se mantienen constante 8 y se varían sólo 2. Esta selección de una de las soluciones ensayadas fue también para mostrar el valor experimental medido para esa solución, representado en las graficas con un asterisco señalado con una flecha, y para apreciar cuánto se aleja del valor determinado por el modelo (superficie en color mostrada en las gráficas calculada con la ecuación III-1). Hay que recordar que el modelo determina el $\ln(E_{20}+210)$ así que se hizo la conversión inversa para mostrar E_{20} .

La Figura III.16 muestra gráficamente la dependencia de potencial E_{20} en función de algunas de las concentraciones de los componentes principales cuando se fijan las concentraciones de los demás componentes de la solución utilizada como referencia (concentraciones mostradas al lado derecho de cada gráfico de la Figura III.16). Se puede apreciar en la Figura III.16 el buen ajuste logrado con la transformación de las concentraciones y del potencial E_{20} , entre el E_{20} calculado a partir del modelo y el medido experimentalmente (asterisco señalado con la flecha).

Por otro lado se puede ver el carácter agresivo de los iones de Cl^- , F^- y de NO_3^- , al hacer más negativo el potencial E_{20} cuando aumentan las concentraciones de estos iones una vez fijos los demás componentes (Figura III.16), mientras que los iones OH^- y NO_2^- tienden a hacer menos negativo el potencial E_{20} demostrando así su carácter inhibitor, al aumentar sus concentraciones cuando permanecen fijas las de los demás componentes en las soluciones mostradas.

Los componentes secundarios no tienen mayor efecto sobre los potenciales E_{20} , salvo el CrO_4^{2-} y el SO_4^{2-} , respecto a su presencia en mayor o menor cantidad en la solución, como se puede ver en algunas de las soluciones ensayadas, si se mantienen constantes las concentraciones de los demás componentes de las soluciones mostradas (Figura III.17).

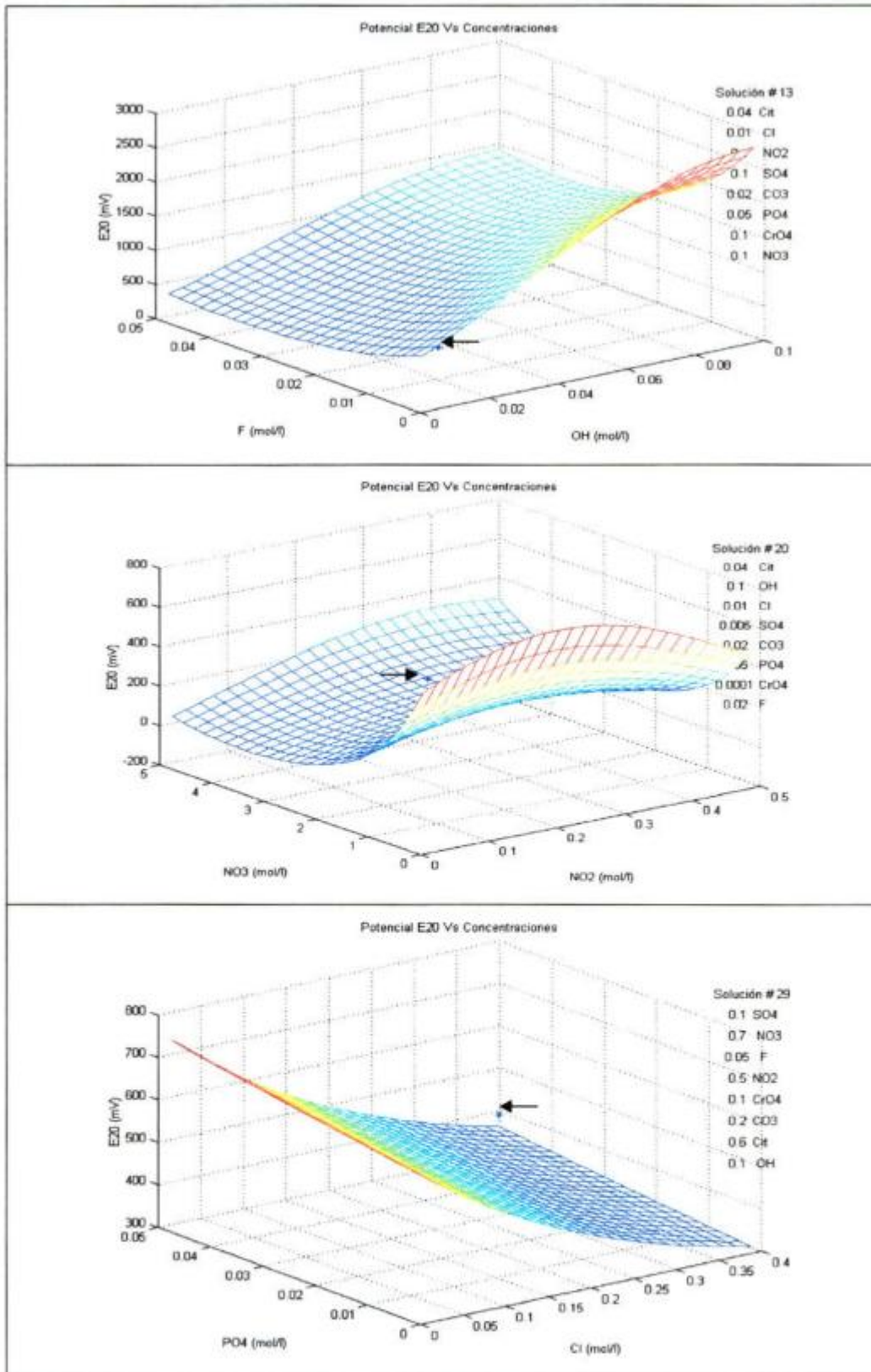


Figura III.16. Dependencia del potencial E20 en función de las concentraciones de los componentes primarios y un secundario. La flecha señala el punto experimental medido (*) para la solución usada como referencia.

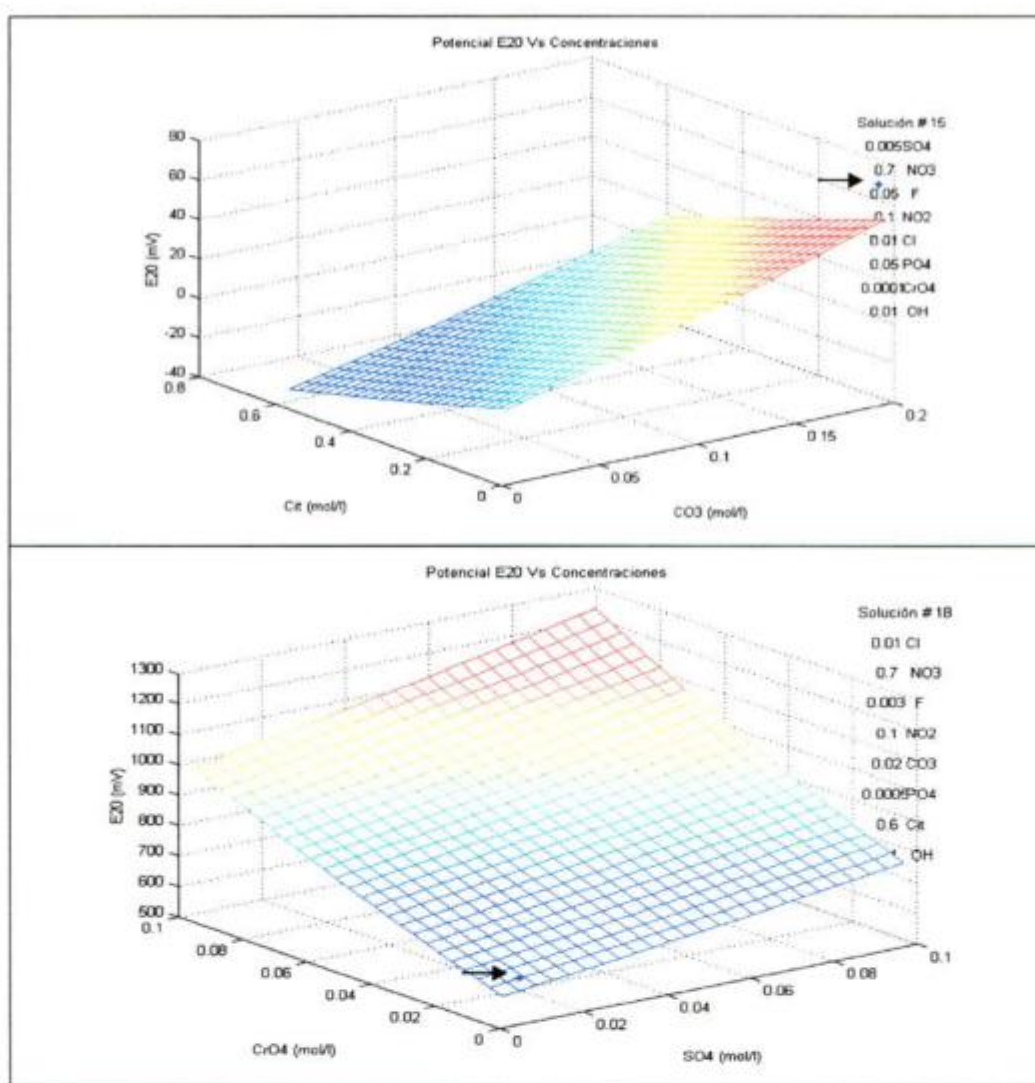


Figura III.17. Dependencia del potencial E_{20} en función de las concentraciones de algunos de los componentes secundarios. La flecha señala el punto experimental medido (*) para la solución usada como referencia.

El aumento de las concentraciones de los componentes secundarios PO_4^- (Figura III.16) y Cit. y CO_3^- (Figura III.17) no influyen mucho en el potencial E_{20} , (sólo aumentan algunos mV por la pequeñas pendientes observadas en estas figuras). Esto se debe quizás a las bajas cantidades molares de estos componentes presentes en las soluciones ensayadas. El CrO_4^- y SO_4^- son los únicos iones, de los secundarios, que si aumentan en cantidad apreciable el potencial E_{20} cuando aumenta su concentración en la solución mostrada (Figura III.17). Se puede observar también, en dicha figura, que el ión citrato es el único que hace más negativo, aunque unos pocos mV , el potencial E_{20} , mientras que el resto de los iones de los componentes secundarios hacen un poco más positivo este potencial.

Se puede también apreciar el carácter agresivo o inhibitorio de los componentes primarios y secundarios, seleccionando una solución arbitrariamente y variando la concentración de uno de los componentes, al tiempo que se visualiza el efecto de otros dos componentes cualesquiera. La figura Figura III.18 muestra cómo el aumento de las concentraciones de iones NO_3^- y de OH^- hacen más negativo y menos negativo,

respectivamente, el potencial E_{20} , demostrando el carácter agresivo e inhibitor de estos iones al permanecer fijas las concentraciones de los demás componentes de la solución # 24 que se muestra, al mismo tiempo que se aprecia el efecto de los iones NO_3^- y Cl^- sobre el potencial E_{20} . Comportamientos similares se observan para los otros componentes primarios, mientras que los componentes secundarios tienen un menor efecto sobre el potencial E_{20} como se discutió anteriormente (Figura III.19).

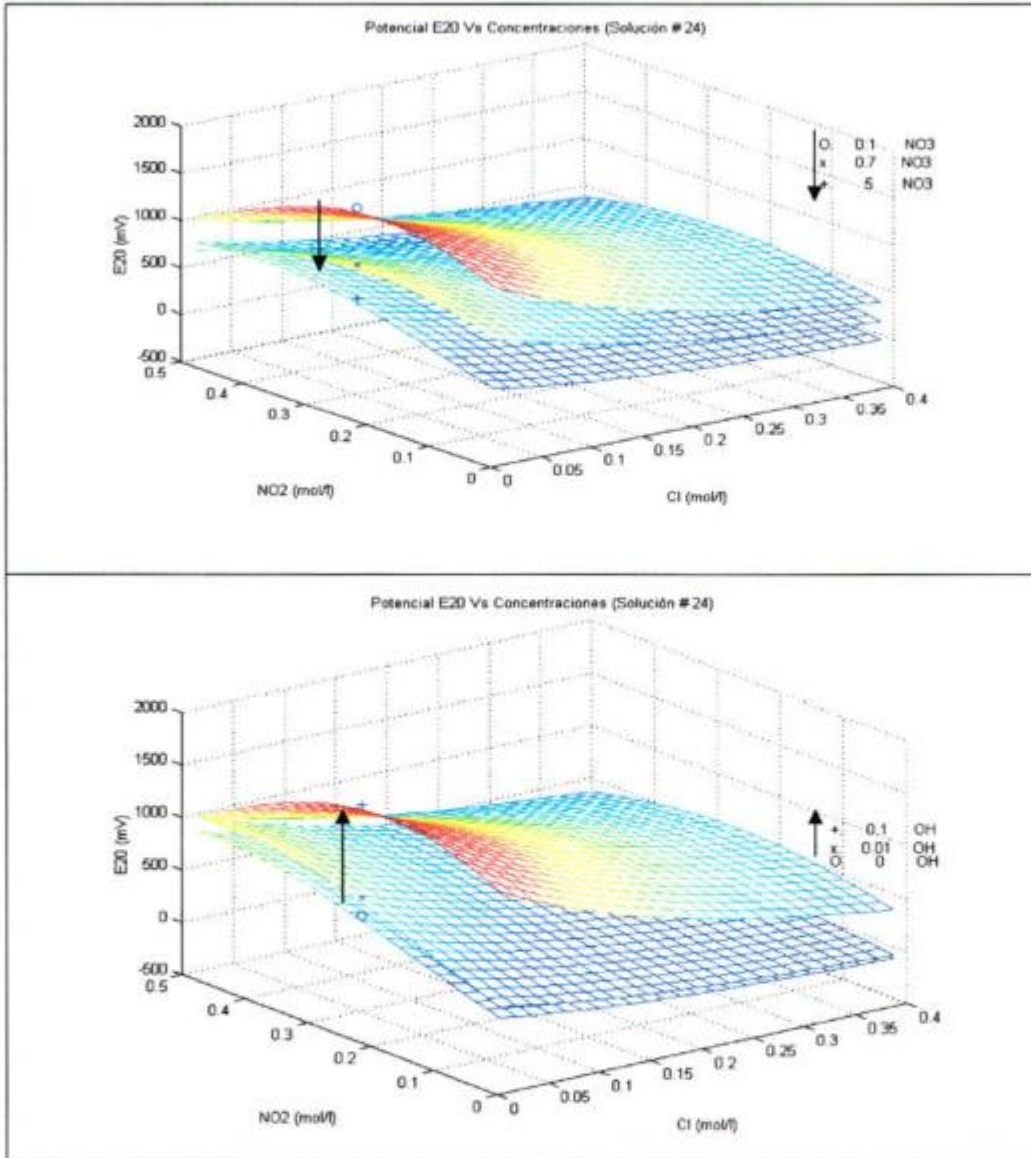


Figura III.18. Dependencia del potencial E_{20} en función de las concentraciones de algunos de los componentes primarios, el sentido de la flecha indica la dirección de aumento en las concentraciones de NO_3^- (arriba) y de OH^- (abajo) en la solución # 24.

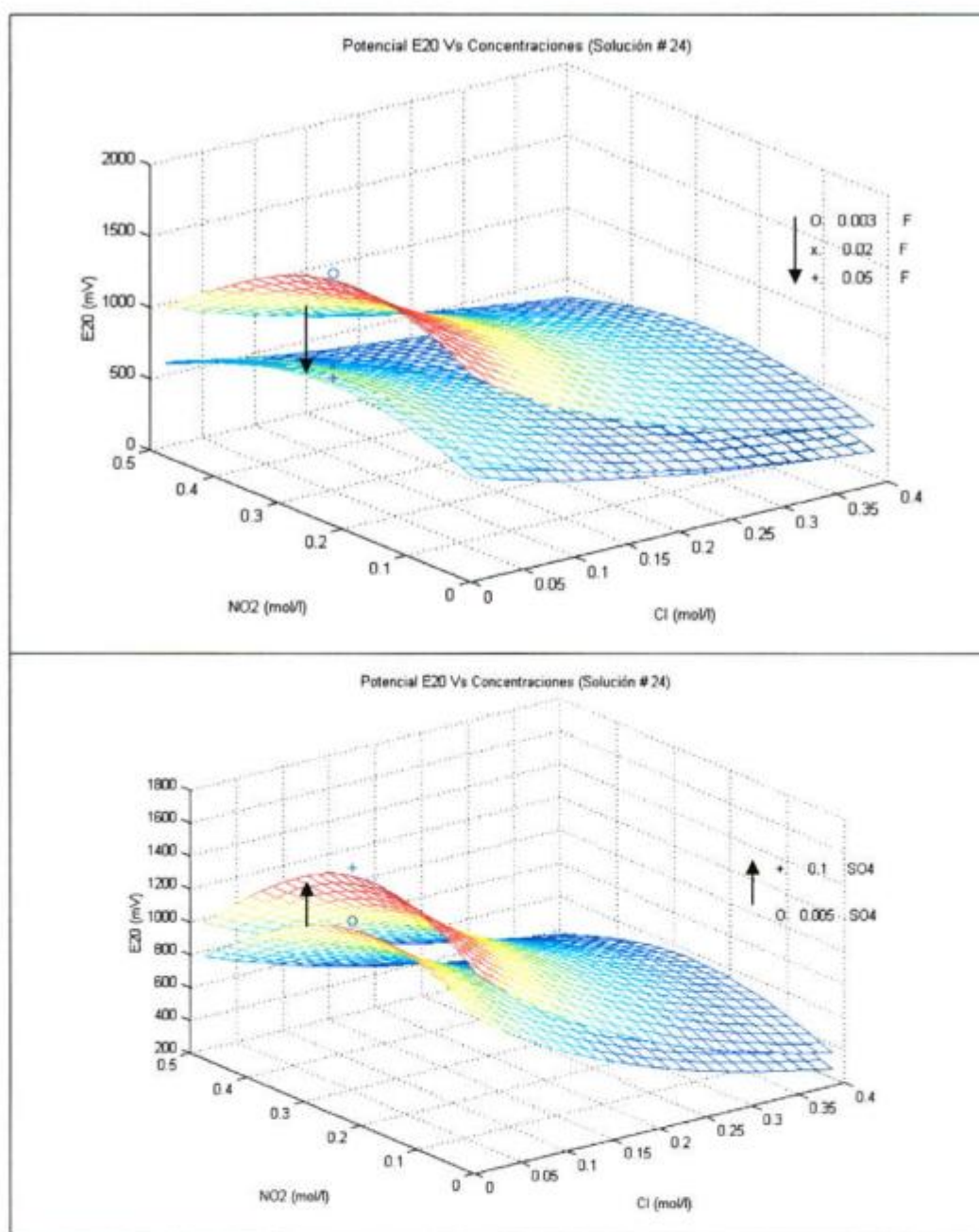


Figura III.19. Dependencia del potencial E_{20} en función de las concentraciones de algunos de los componentes primarios, el sentido de la flecha indica la dirección de aumento en las concentraciones de F^- (arriba) y de SO_4^- (abajo) en la solución # 24.

De la misma manera que el NO_3^- y el Cl^- , el F^- también baja el potencial E_{20} y de la misma forma que el OH^- , el NO_3^- también aumenta el potencial E_{20} . Sin embargo, esto no se puede generalizar, ya que si bien esto va acorde con lo reportado en la literatura para el Fe en medio básico [9], es posible que exista alguna combinación entre tantos componentes que no vaya acorde con lo observado en soluciones de pocos componentes.

Para la susceptibilidad a la corrosión por rendijas, se obtuvo un $R^2 = 0,9723$ y una desviación estándar $\sigma = 0,4608$ para el ajuste de $\ln(\Delta E_{cr} + 80)$ en función de las concentraciones (ecuación III-2).

$$\begin{aligned} \ln(\Delta E_{cr} + 80) = & 6,3147 - 0,005402 * X_1 + 0,73761 * X_2 + 0,12134 * X_3 + 0,14572 * X_4 \\ & - 0,39923 * X_5 + 0,1633 * X_6 - 0,24124 * X_7 - 0,074092 * X_8 + 0,11037 * X_9 \\ & - 0,09253 * X_{10} + 0,12483 * X_1^2 - 0,70387 * X_2^2 + 0,31006 * X_3^2 - 1,0805 * X_4^2 \\ & + 0,60031 * X_5^2 + 0,168 * X_1 * X_2 + 0,021588 * X_1 * X_3 + 0,042288 * X_1 * X_4 \\ & - 0,060897 * X_1 * X_5 - 0,38859 * X_2 * X_3 + 0,25253 * X_2 * X_4 + 0,45778 * X_2 * X_5 \\ & + 0,053989 * X_3 * X_4 + 0,052649 * X_3 * X_5 + 0,10302 * X_4 * X_5 \end{aligned}$$

III-2

Donde se agregó el término 80 para evitar ceros y números negativos mejorándose así el ajuste; el valor de ΔE_{cr} está en mV referido al electrodo de $Ag/AgCl/KCl$ saturado.

En la Figura III.20 se muestra la dependencia de la susceptibilidad a la corrosión por rendijas (ΔE_{cr}) con respecto a las concentraciones de los componentes en algunas de las soluciones ensayadas, calculadas según la ecuación III-2. Al igual que para E_{20} se tomó arbitrariamente una de las soluciones ensayadas y se mantuvieron constantes las concentraciones de 8 componentes, variando sólo 2. Se aprecia en la Figura III.20 cómo el aumento en la concentración de los aniones Cl^- , F^- y de NO_3^- , propicia o incrementa la susceptibilidad a la corrosión por rendijas (ΔE_{cr}), mientras que los aniones OH^- y NO_2^- hacen menor esta susceptibilidad a medida que aumentan su concentración en las soluciones utilizadas como referencia, efecto contrario al observado para el potencial E_{20} en función de las concentraciones utilizando las mismas soluciones de referencia (Figura III.16).

Al igual que para el potencial E_{20} , algunos los componentes secundarios como el CrO_4^{2-} , PO_4^{3-} y SO_4^{2-} no tienen mayor efecto sobre la susceptibilidad a la corrosión por rendijas por la pequeña pendiente observadas (algunos mV) en las Figura III.20 y Figura III.21. En cambio el citrato y el CO_3^{2-} sí disminuyen y aumentan respectivamente, en cantidad apreciable la susceptibilidad a la corrosión por rendijas (ΔE_{cr}), cuando aumenta su concentración en las soluciones de la Figura III.21.

Como se puede apreciar en la Figura III.20 y en la Figura III.21 los dos componentes secundarios que aumentan la susceptibilidad a la corrosión por rendijas son el CO_3^{2-} y el SO_4^{2-} el resto de los componentes secundarios disminuyen ΔE_{cr} (aunque solamente pocos mV).

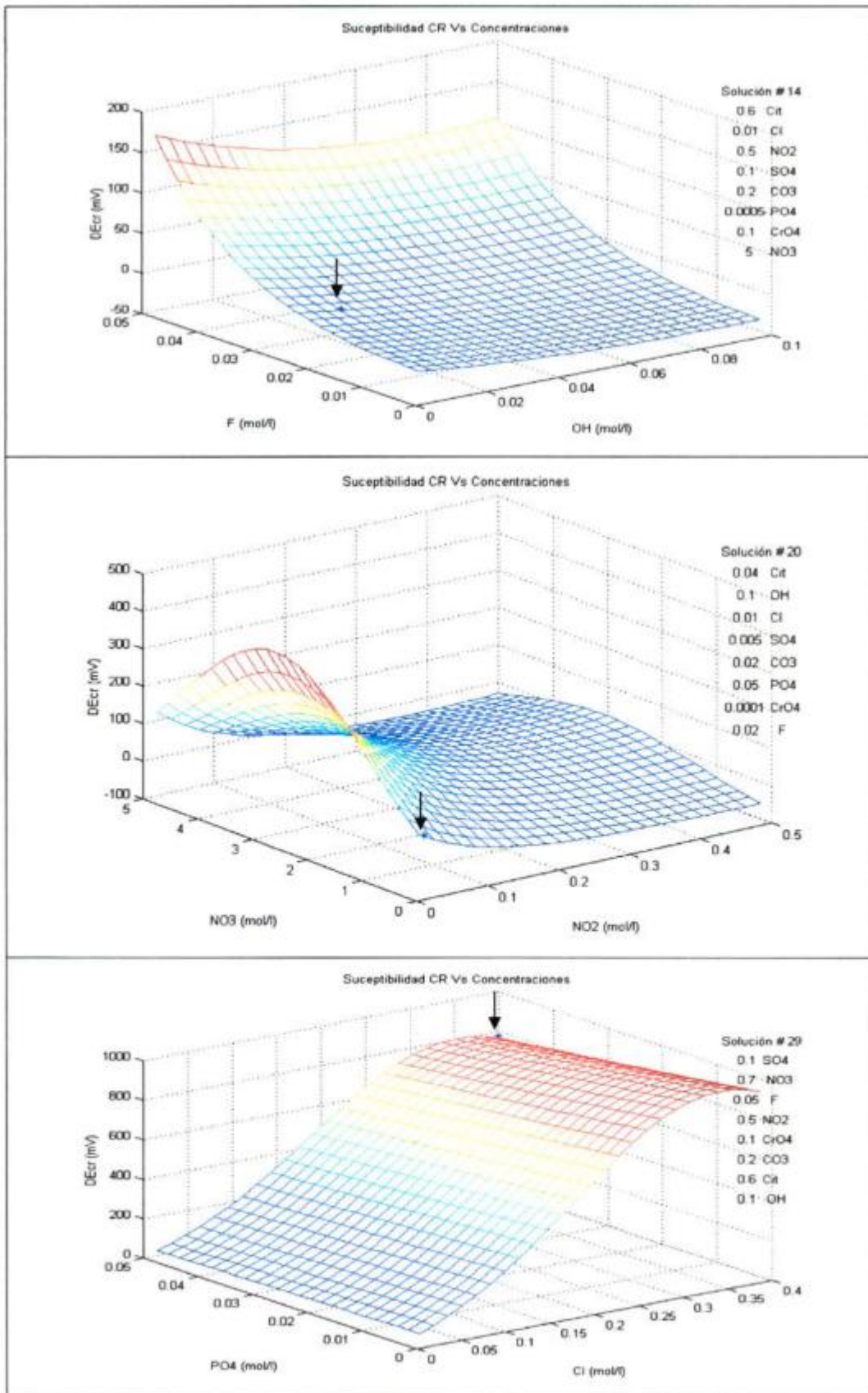


Figura III.20. Dependencia de la susceptibilidad a la corrosión por rendijas (ΔE_{cr}) en función de las concentraciones de los componentes primarios y de uno de los secundarios. La flecha señala el punto experimental medido (*) para la solución usada como referencia.

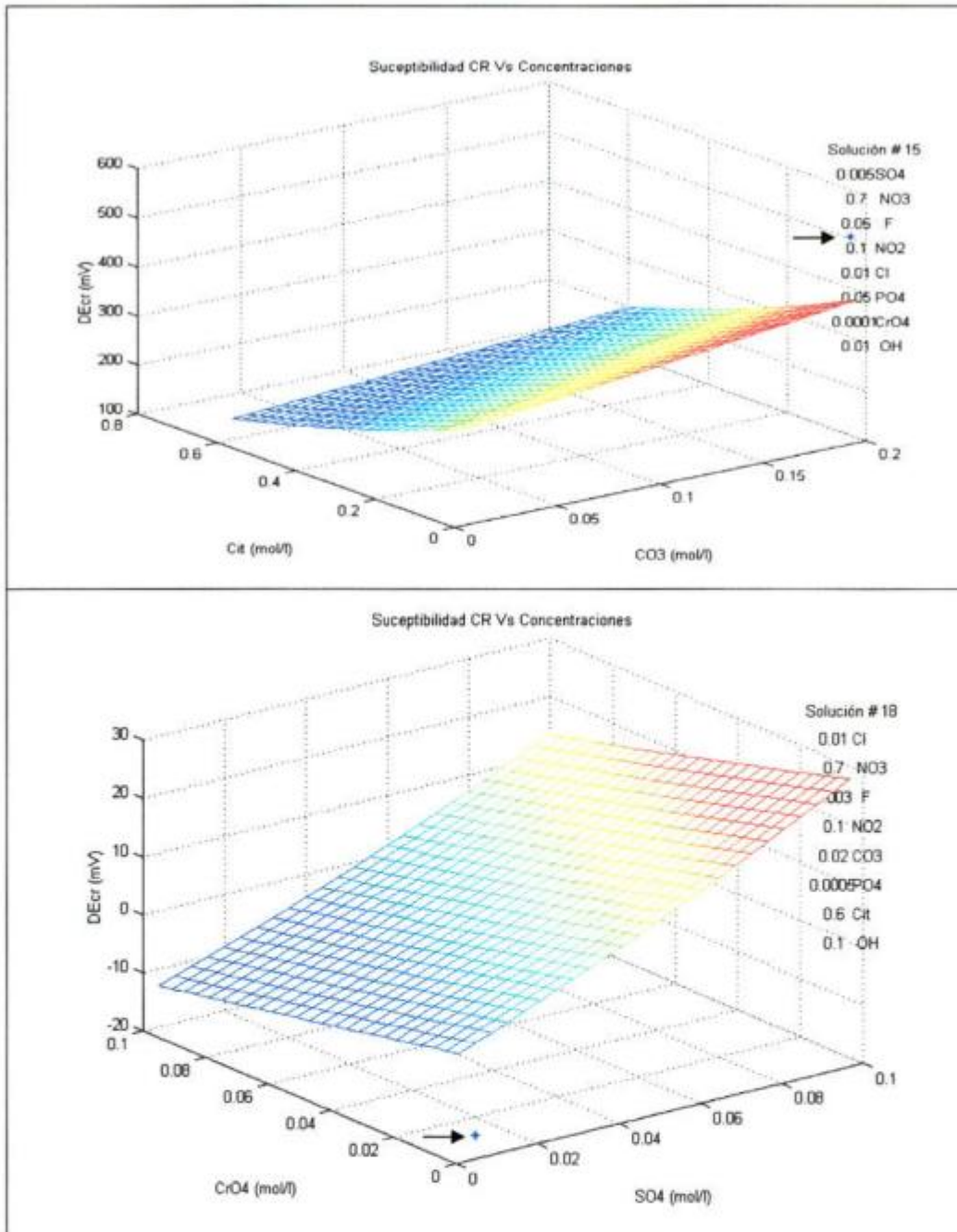


Figura III.21. Dependencia de la susceptibilidad a la corrosión por rendijas (ΔE_{cr}) en función de las concentraciones de algunos de los componentes secundarios. La flecha señala el punto experimental medido (*) para la solución usada como referencia.

En cuanto a las velocidades de corrosión generalizada ($v_{cor, s}$), se hizo el ajuste para los valores obtenidos por EIS, en los tres tiempos de inmersión (Tabla III-6). Al introducir el tiempo en el modelo, resultan un total de 52 coeficientes como se presentó en el Cap. II.2.

Como algunas de las PEQ sufrieron corrosión por picado a 1, 6 y 11 meses, los valores de la velocidad de corrosión determinados por EIS no corresponden a la velocidad de corrosión generalizada de las probetas en estas soluciones. En los casos en que la velocidad de corrosión determinada por EIS fue mayor que la determinada por el

límite de detección de limpieza por PM y la PEQ presentó picado en algunas zonas (Figura III.12 y Tabla III-6), permaneciendo el resto de la PEQ con su color metálico característico, se asumió para el ajuste, la velocidad de corrosión del límite de detección por PM, en el correspondiente tiempo de inmersión.

Se ajustó $\ln(v_{cor, s})$ en función de las concentraciones y del tiempo, con las conversiones en las concentraciones y en el tiempo presentadas en el Cap. II.1.1. El ajuste arrojó un coeficiente de correlación múltiple $R^2 = 0,7622$ y una desviación estándar $\sigma = 1,37$ para el ajuste de $\ln(v_{cor, s})$ en función de las concentraciones y del tiempo; los coeficientes obtenidos para el modelo se presentan en la ecuación III-3.

$$\begin{aligned} \ln(v_{cor, s}) = & -6,6627 - 0,30753 * X_1 + 0,106 * X_2 - 0,052776 * X_3 + 0,26263 * X_4 \\ & - 0,76714 * X_5 + 0,2862 * X_6 - 0,06633 * X_7 - 0,56971 * X_8 - 0,0029969 * X_9 - 0,23973 * X_{10} \\ & + 0,60472 * X_1^2 + 2,8289 * X_2^2 + 0,39378 * X_3^2 - 0,54633 * X_4^2 + 0,54395 * X_5^2 + 0,48282 * X_1 * X_2 \\ & + 0,043545 * X_1 * X_3 + 0,17593 * X_1 * X_4 + 0,5285 * X_1 * X_5 - 0,49283 * X_2 * X_3 - 0,17629 * X_2 * X_4 \\ & + 0,028118 * X_2 * X_5 - 0,27098 * X_3 * X_4 - 0,11673 * X_3 * X_5 + 0,47414 * X_4 * X_5 \\ & + 2,4121 * t + 0,017752 * t * X_1 - 0,036299 * t * X_2 + 0,10599 * t * X_3 + 0,022548 * t * X_4 \\ & + 0,26043 * t * X_5 + 0,04135 * t * X_6 + 0,045767 * t * X_7 + 0,1355 * t * X_8 - 0,473 * t * X_9 \\ & + 0,096705 * t * X_{10} - 0,72903 * t * X_1^2 - 1,0475 * t * X_2^2 + 0,37129 * t * X_3^2 - 1,2456 * t * X_4^2 \\ & - 0,55371 * t * X_5^2 - 0,11213 * t * X_1 * X_2 + 0,13179 * t * X_1 * X_3 - 0,11837 * t * X_1 * X_4 \\ & - 0,24437 * t * X_1 * X_5 - 0,079118 * t * X_2 * X_3 - 0,095134 * t * X_2 * X_4 + 0,062071 * t * X_2 * X_5 \\ & + 0,097094 * t * X_3 * X_4 - 0,19439 * t * X_3 * X_5 - 0,52412 * t * X_4 * X_5 \end{aligned}$$

III-3

Donde $v_{cor, s}$ es la velocidad de corrosión generalizada en $\mu\text{m/año}$ de las PEQ, las concentraciones son molares y el tiempo está dado en años.

La Figura III.22 muestra la dependencia de la velocidad de corrosión generalizada ($v_{cor, s}$) en función de la concentración de uno de los componentes primarios en algunas de las soluciones ensayadas y del tiempo, al dejar constantes las concentraciones del resto de los componentes en la solución mostrada, calculada según la ecuación III-3. En esta figura se puede apreciar cómo disminuye la velocidad de corrosión generalizada para las muestras sumergidas al transcurrir el tiempo. Se puede apreciar también que el ajuste no fue muy bueno. Debido a que las PEQ presentaron ataque localizado en los distintos tiempos de inmersión (al menos en 10 soluciones, Tabla III-6), los valores determinados por EIS para la velocidad de corrosión generalizada en estas soluciones, no correspondieron a los valores reales, y por esta razón no se logró obtener un buen ajuste en el modelo.

La Figura III.23 muestra los valores de la velocidad de corrosión si se mantienen constantes las concentraciones de 8 de los componentes y se varían sólo 2, a 11 meses de inmersión.

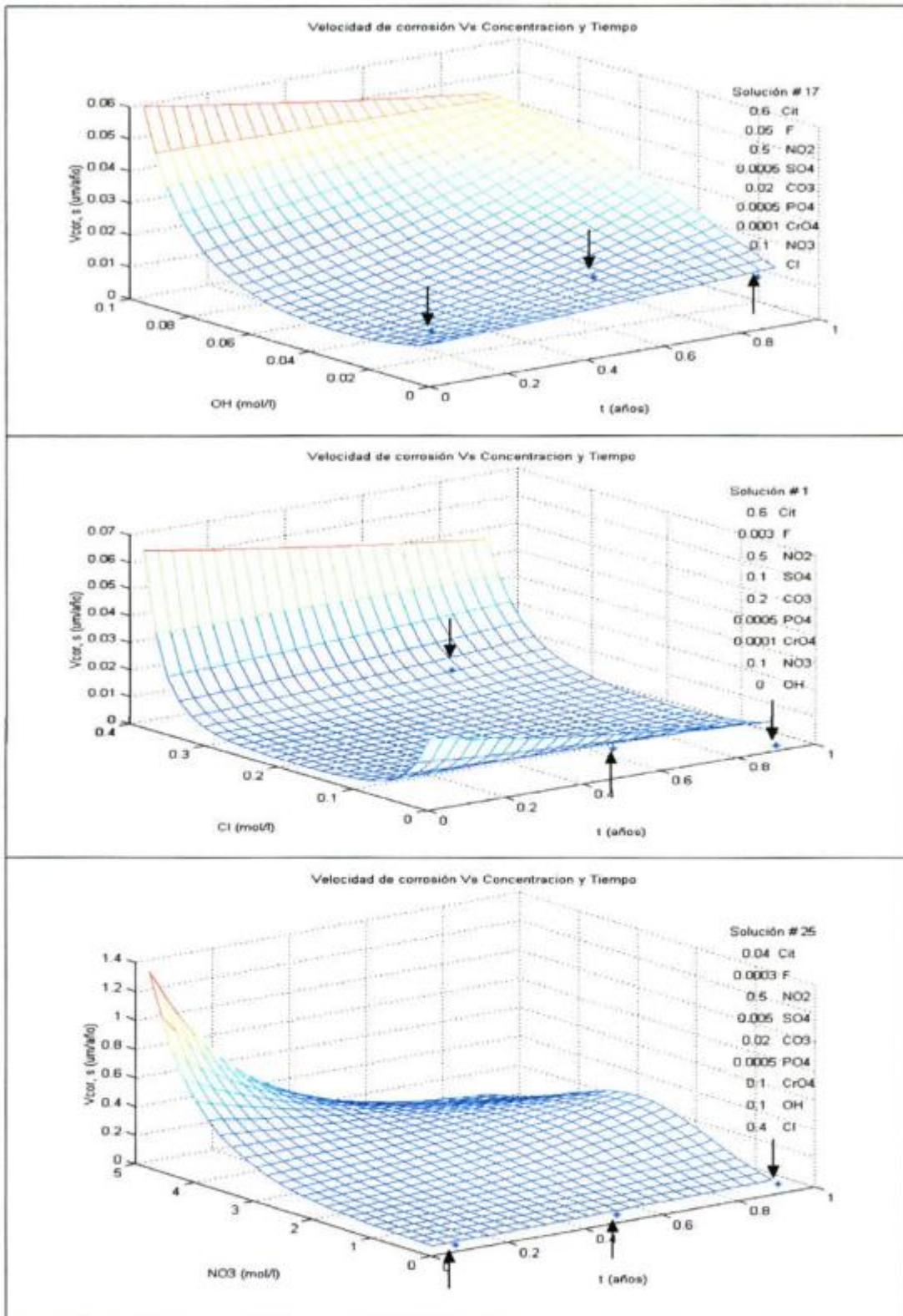


Figura III.22. Dependencia de la velocidad de corrosión generalizada de las PEQ ($v_{cor, s}$) en función del tiempo y de una de las concentraciones de los componentes primarios. La flecha señala el punto experimental medido (*) para la solución usada como referencia, a los distintos tiempos de inmersión.

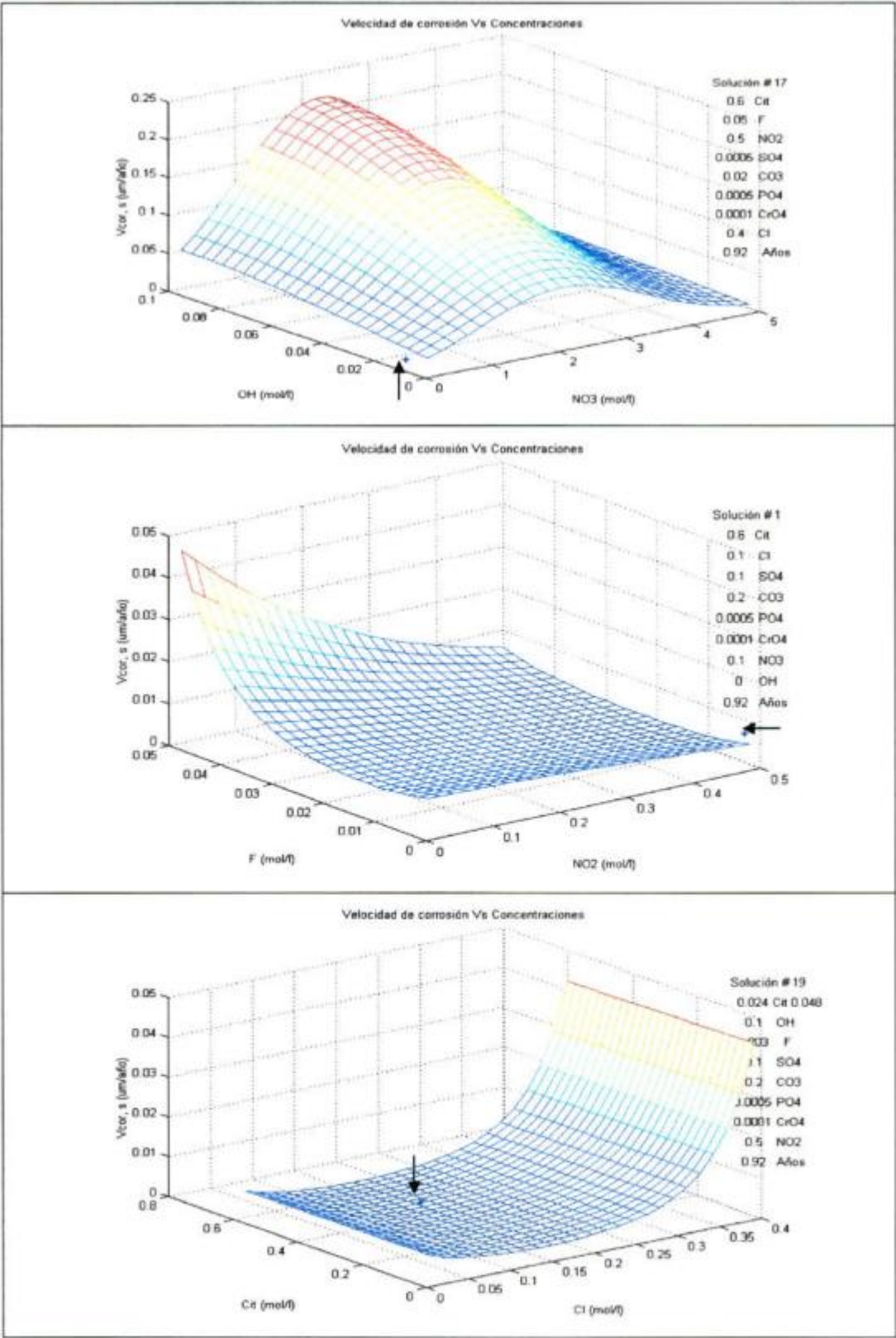


Figura III.23. Dependencia de la velocidad de corrosión generalizada de las PEQ ($v_{cor, s}$) en función de dos de las concentraciones de los componentes primarios. La flecha señala el punto experimental medido (*) para la solución usada como referencia, a 11 meses de inmersión.

Para el ajuste de la velocidad de corrosión en los cupones sometidos al vapor de las soluciones se utilizaron los valores obtenidos por pérdidas de masa (PM), haciendo las mismas conversiones en el tiempo y en las concentraciones, que las realizadas para los cupones inmersos. El resultado del ajuste arrojó un coeficiente de correlación múltiple $R^2 = 0,8269$ y una desviación estándar $\sigma = 0,4849$; los coeficientes del modelo que aparecen la ecuación III-4:

$$\begin{aligned} \ln(v_{cor, ns}) = & 1,222 - 0,13952 * X_1 + 0,28453 * X_2 + 0,018287 * X_3 + 0,1114 * X_4 - 0,12027 * X_5 \\ & + 0,16331 * X_6 - 0,298 * X_7 - 0,0077928 * X_8 - 0,060233 * X_9 - 0,11735 * X_{10} \\ & + 1,0984 * X_1^2 + 0,11165 * X_2^2 - 0,063209 * X_3^2 + 0,39911 * X_4^2 + 0,21064 * X_5^2 + 0,24304 * X_1 * X_2 \\ & + 0,23961 * X_1 * X_3 + 0,12567 * X_1 * X_4 - 0,15071 * X_1 * X_5 - 0,17936 * X_2 * X_3 - 0,11398 * X_2 * X_4 \\ & + 0,14652 * X_2 * X_5 - 0,099269 * X_3 * X_4 + 0,023927 * X_3 * X_5 + 0,0058887 * X_4 * X_5 \\ & + 2,7181 * t + 0,16034 * t * X_1 + 0,27478 * t * X_2 - 0,14294 * t * X_3 + 0,28528 * t * X_4 \\ & - 0,062049 * t * X_5 - 0,015413 * t * X_6 - 0,054477 * t * X_7 + 0,080575 * t * X_8 - 0,12005 * t * X_9 \\ & - 0,11058 * t * X_{10} - 1,5178 * t * X_1^2 - 0,70939 * t * X_2^2 + 0,015553 * t * X_3^2 - 0,60799 * t * X_4^2 \\ & + 0,068316 * t * X_5^2 - 0,11539 * t * X_1 * X_2 + 0,013907 * t * X_1 * X_3 - 0,097738 * t * X_1 * X_4 \\ & + 0,077911 * t * X_1 * X_5 + 0,096141 * t * X_2 * X_3 + 0,094206 * t * X_2 * X_4 + 0,0022893 * t * X_2 * X_5 \\ & - 0,0145 * t * X_3 * X_4 - 0,039701 * t * X_3 * X_5 - 0,18972 * t * X_4 * X_5 \end{aligned}$$

III-4

Donde $v_{cor, ns}$ es la velocidad de corrosión de los cupones no sumergidos en $\mu\text{m/año}$, las concentraciones son molares y el tiempo está dado en años.

Como se discutió anteriormente para los cupones sumergidos, esta velocidad de corrosión observada en las muestras no sumergidas se puede considerar como un especie de velocidad de ataque localizado, aunque sea una subestimación de la misma ya que el área considerada para su cálculo es mayor que el área realmente atacada. Sin embargo, esto nos da una idea de qué tanto se corroe la superficie expuesta al vapor de las soluciones en los TDP usados como depósitos de los residuos líquidos en este rango de concentraciones.

La figura Figura III.24 muestra la dependencia de la velocidad de corrosión, calculada según la ecuación III-4, de los cupones no sumergidos ($v_{cor, ns}$) en función del tiempo y de la concentración de uno de los componentes primarios utilizados en algunas de las soluciones ensayadas, manteniendo constante las concentraciones del resto de los componentes presentes en la solución usada como referencia. Se puede apreciar en esta figura, que la velocidad de corrosión de los cupones no sumergidos aumenta con el tiempo para todas las concentraciones de OH^- y en mayor cantidad para todas las concentraciones de NO_3^- , mientras que para todas las concentraciones de Cl^- la $v_{cor, ns}$ tiende a disminuir con el tiempo, para las soluciones de referencia. La Figura III.25 muestra los valores de la velocidad de corrosión de los cupones en vapor ($v_{cor, ns}$) si se mantienen constantes las concentraciones de 8 de los componentes y se varían sólo 2, a 11 meses de inmersión.

Al igual que lo observado para el potencial E_{20} y ΔE_{cr} , los componentes secundarios, no parecen afectar a las velocidades de corrosión generalizada de las PEQ ($v_{cor, s}$) ni de los cupones no sumergidos ($v_{cor, ns}$) (Figura III.26 y Figura III.27), en todos se aprecia una disminución de la velocidad de corrosión en el tiempo.

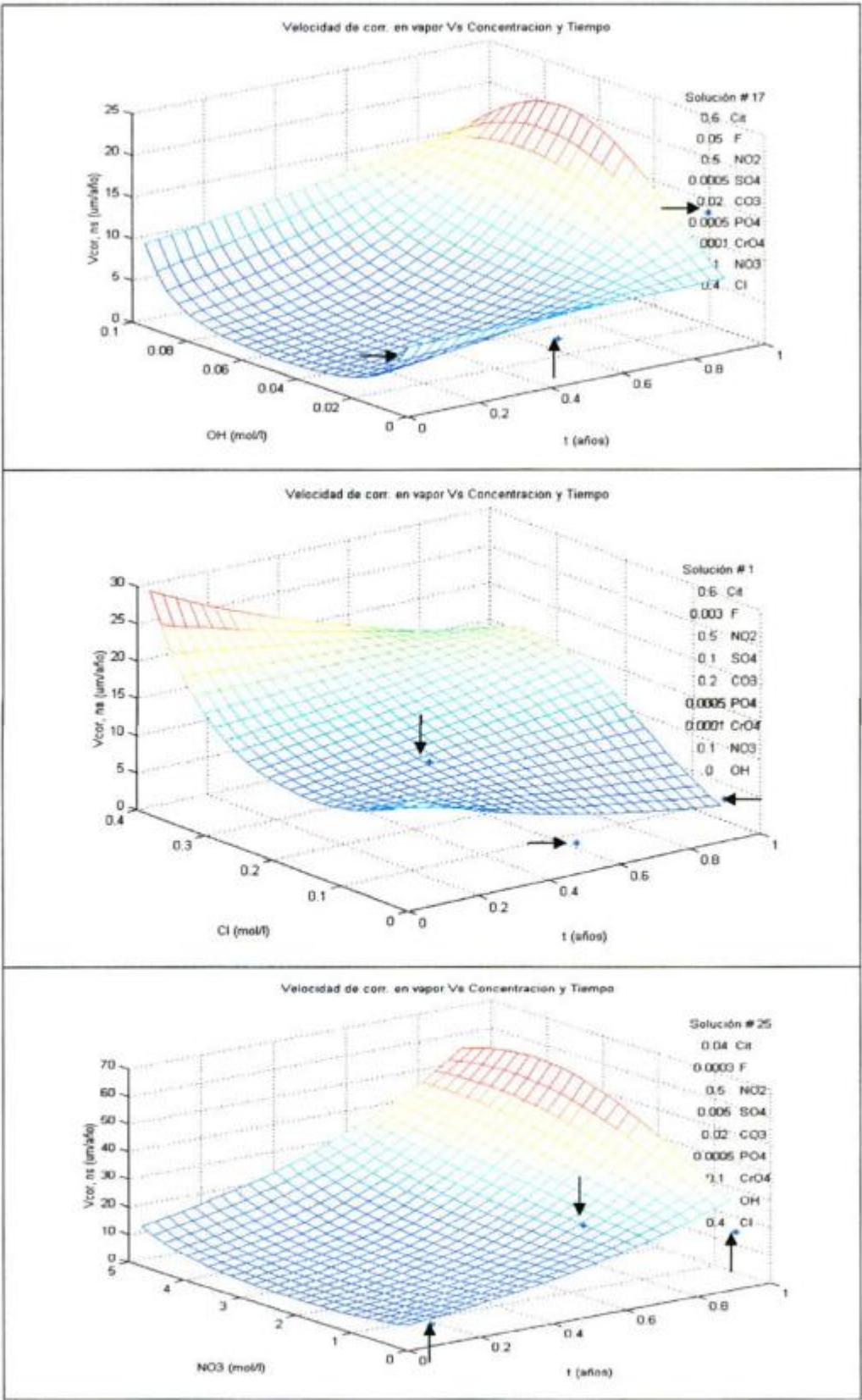


Figura III.24. Dependencia de la velocidad de corrosión de los cupones no sumergidos ($v_{cor, ns}$) en función del tiempo y de una de las concentraciones de los componentes primarios. La flecha señala el punto experimental medido (*) para la solución usada como referencia, a los distintos tiempos de exposición.

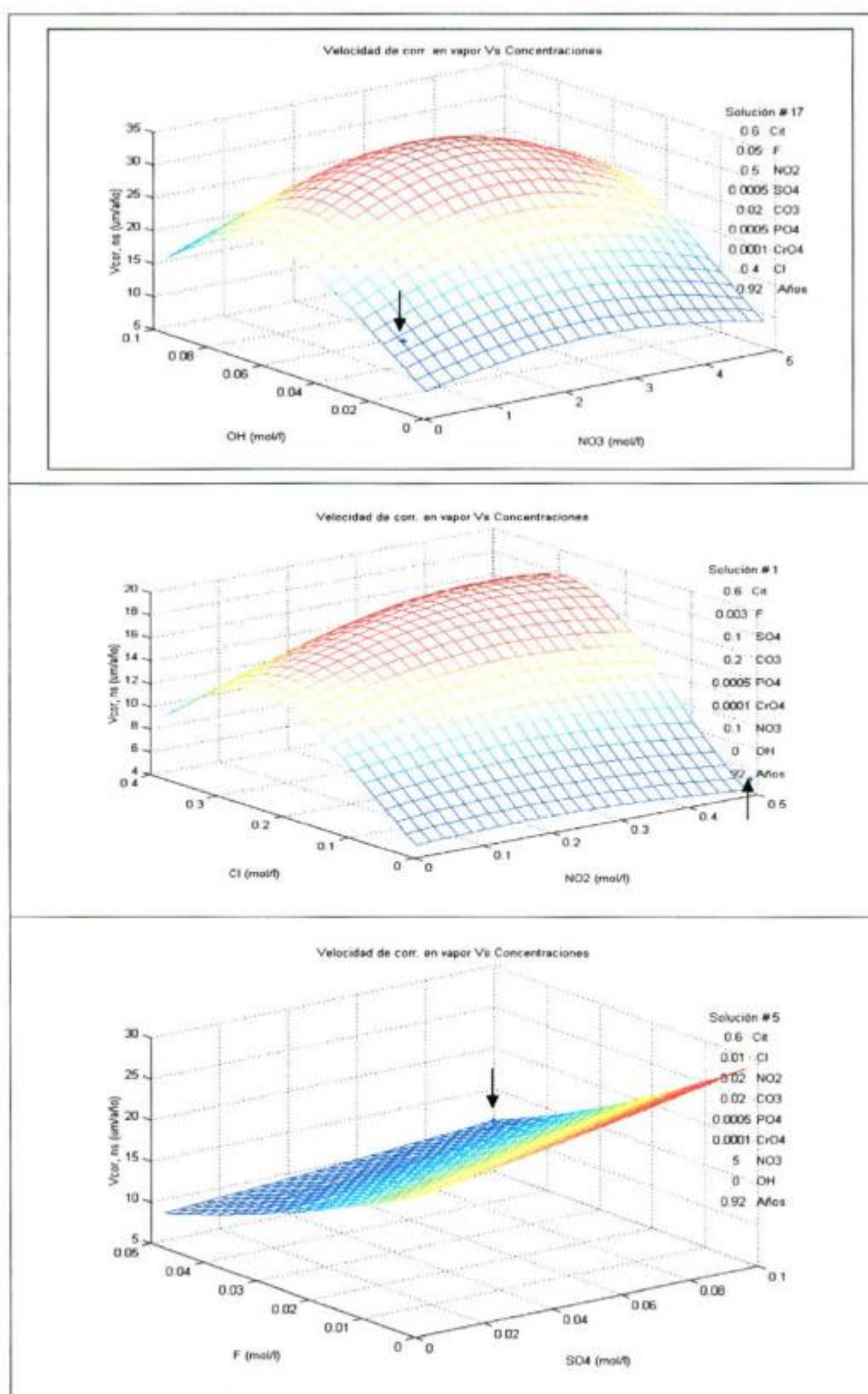


Figura III.25. Dependencia de la velocidad de corrosión de los cupones no sumergidos ($v_{cor, ns}$) con las concentraciones de los componentes primarios y de un secundario. La flecha señala el punto experimental medido (*) para la solución usada como referencia, a 11 meses de exposición.

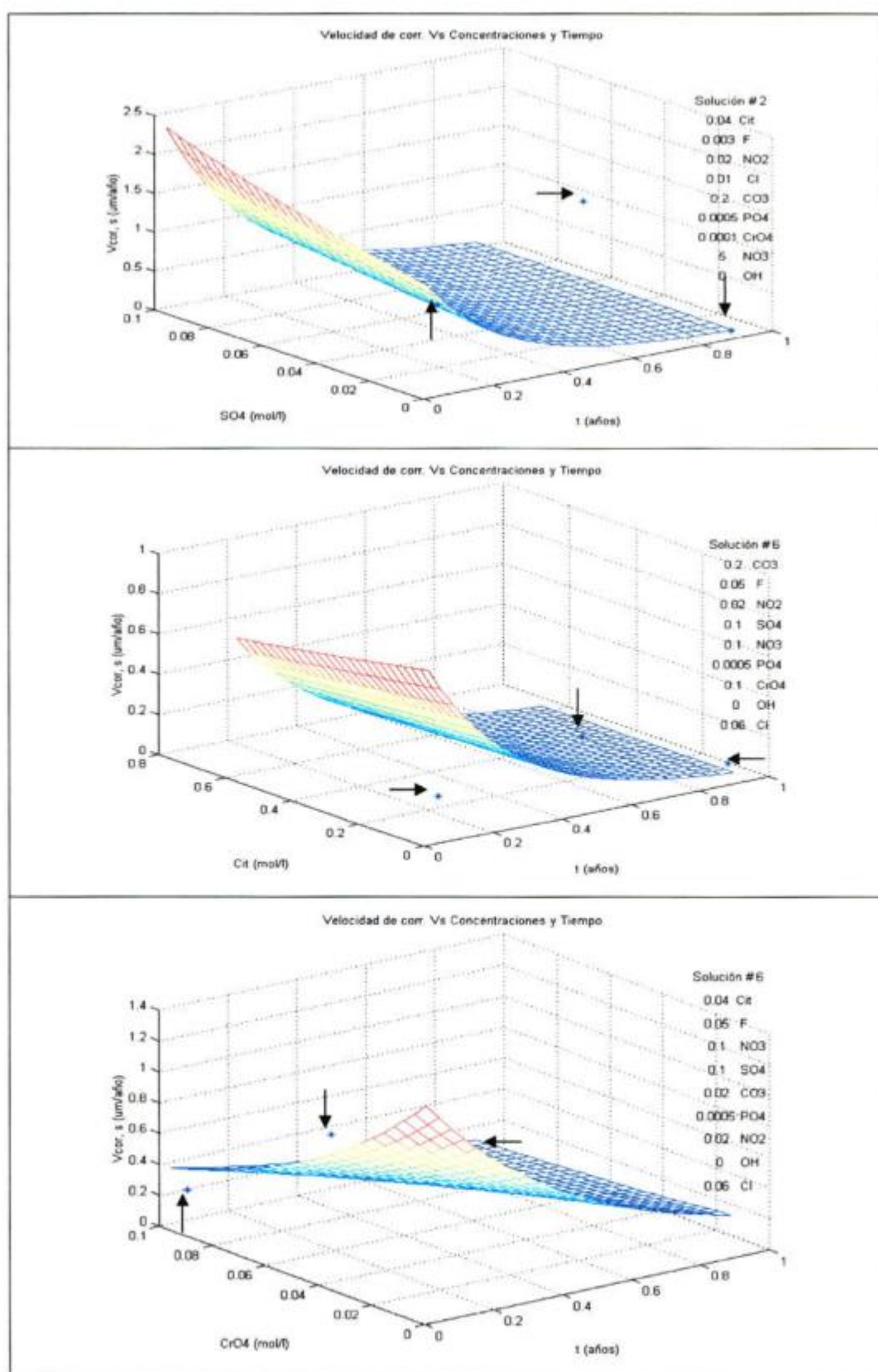


Figura III.26. Dependencia de la velocidad de corrosión generalizada de las PEQ ($v_{cor, s}$) en función del tiempo y de las concentraciones de algunos de los componentes secundarios. La flecha señala el punto experimental medido (*) para la solución usada como referencia, a cada tiempo de inmersión.

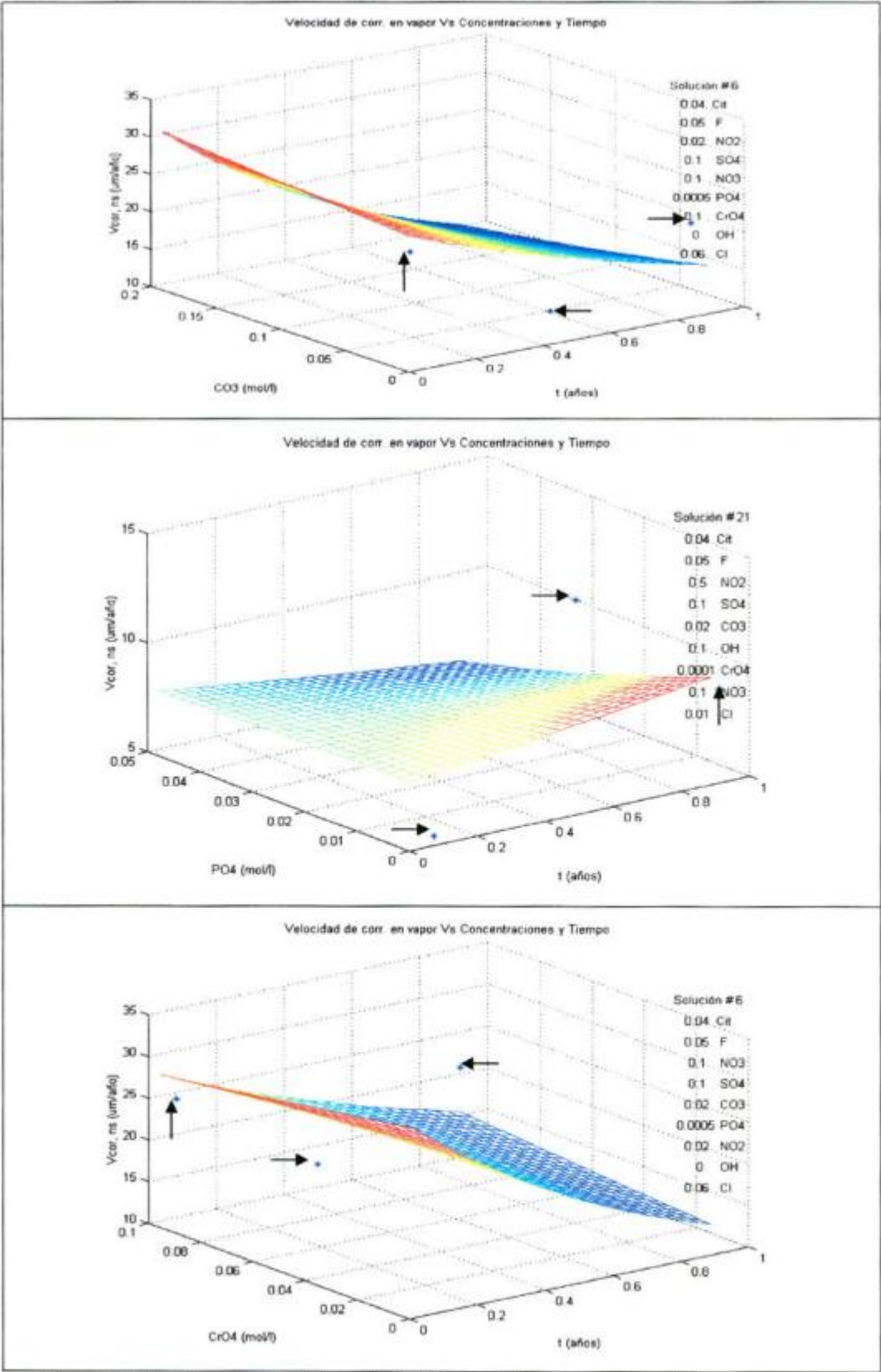


Figura III.27. Dependencia de la velocidad de corrosión generalizada de los cupones en vapor ($v_{cor, ns}$) en función del tiempo y de las concentraciones de algunos de los componentes secundarios. La flecha señala el punto experimental medido (*) para la solución usada como referencia, a los distintos tiempos de exposición.

III.10.1 Concentraciones límite

La localización de los puntos máximos y mínimos de los modelos obtenidos dependen de las concentraciones de los componentes primarios (términos cuadráticos del modelo), mientras que los componentes secundarios no afectan la localización de tales puntos (términos lineales del modelo). El valor que toma el indicador de la corrosión del modelo para estos puntos máximos y mínimos sí dependen de todos los componentes y de todas sus combinaciones posibles.

Para determinar los puntos máximos de los modelos obtenidos, se utilizó el programa Mathematica versión 5.0 según la técnica *steepest ascent*, y para ello se deben fijar las concentraciones de algunos de los componentes primarios (los que presentan concavidad hacia abajo) y de todos los componentes secundarios.

Para el modelo E_{20} , por ejemplo, uno de los puntos máximos se tiene cuando se fijan las concentraciones de todos los componentes secundarios en el valor máximo y de todos los iones agresivos primarios también en sus valores máximos. El punto máximo de E_{20} para estas concentraciones está en $X_1 = 0,30$ y $X_5 = 1,50$. Haciendo las conversiones inversas de las ecuaciones II-7 estas concentraciones son $x_1 = 0,06$ y $x_5 = 0,59$ para el OH^- y NO_2^- respectivamente. Es de notar que el máximo se encuentra fuera del rango experimental (para el NO_2^-) y que para una solución que tenga esta combinación de concentraciones el valor del potencial es $E_{20} = 305 \text{ mV}$ para este máximo y por tanto el acero sufriría picado en una solución que contuviese esta combinación de concentraciones.

Otra de las combinaciones posibles es fijar las concentraciones de todos los iones primarios agresivos y de todos los secundarios en sus valores mínimos, obteniéndose un punto máximo en $X_1 = 0,69$ y $X_5 = 0,01$; es decir, $x_1 = 0,08$ y $x_5 = 0,24$; que sí están dentro del rango experimental. Para una solución que tuviese estas concentraciones de iones el potencial sería $E_{20} = 1277 \text{ mV}$ y el acero no sufriría corrosión por picado.

En cuanto a la localización de los puntos mínimos de los distintos modelos se utilizó la técnica *steepest descent* y la misma depende, al igual que para los máximos, de la combinación de los componentes primarios (términos cuadráticos del modelo). Los componentes secundarios, al igual que para los puntos máximos, sólo afectan en el valor que tendrá el mínimo.

Para E_{20} , por ejemplo, si se fijan las concentraciones de todos los componentes secundarios en su valor máximo y de todos los iones inhibidores primarios (que presentan concavidad hacia arriba) también en su valor máximo, el punto mínimo de E_{20} para estas concentraciones está en $X_2 = 3,20$; $X_3 = 0,22$ y $X_4 = 0,24$. Haciendo las conversiones inversas de las ecuaciones II-7 estas concentraciones son $x_2 = 0,82$; $x_3 = 0,03$ y $x_4 = 3,04$; para el Cl^- (fuera del rango experimental), F^- y de NO_3^- respectivamente. El valor que tiene el potencial es $E_{20} = 2,09 \text{ mV}$ y el acero se picaría en una solución que tuviese esta combinación de concentraciones.

De igual forma se procedió para la susceptibilidad a la corrosión por rendijas (ΔE_{cr}). Si se fijan las concentraciones de todos los componentes secundarios en sus valores máximos, de todos los primarios inhibidores y del F^- (que presentan concavidad hacia abajo) en su valor máximo también, se tiene un máximo en $X_2 = 0,67$ y $X_4 = 0,09$; es decir, $x_2 = 0,32$ y $x_4 = 2,67$; para el Cl^- y el NO_3^- respectivamente, valores que están dentro del rango experimental. Para una solución que tuviese estas concentraciones la susceptibilidad a la corrosión por rendijas tendría un valor máximo de $\Delta E_{cr} = 1671 \text{ mV}$ y el acero sería muy susceptible a sufrir corrosión por rendijas.

Un mínimo de ΔE_{cr} se tiene, por ejemplo, al fijar las concentraciones de los componentes secundarios en sus valores mínimos, de los primarios inhibidores y del F^- (que presentan concavidad hacia arriba) en su valor mínimo también, se tiene un mínimo en $X_1 = 1,10$; $X_3 = -0,82$ y $X_5 = 0,87$; es decir, $x_1 = 0,10$; $x_3 = 0,004$ y $x_5 = 0,45$; para el OH^- , F^- y NO_2^- respectivamente, valores que están dentro del rango experimental. Para una solución que tuviese esta combinación de concentraciones $\Delta E_{cr} = -59 \text{ mV}$ el acero no sería susceptible a sufrir corrosión por rendijas

Para el modelo de velocidad de corrosión generalizada de las PEQ determinadas por EIS, si bien existen puntos o valores máximos de $v_{cor, s}$ (como muestra la Figura III.22 y la Figura III.23), estos valores son muy pequeños, unos pocos $\mu\text{m/año}$, no llegando a superar los $25 \mu\text{m/año}$ detectados en la solución # 24 al primer mes. Si se asume este valor como el valor límite de corrosión generalizada alcanzado en las muestras sumergidas (aunque este valor bajo drásticamente para los 6 y 11 meses de inmersión), si se toma como la peor de las combinaciones posibles, el acero reducirá su espesor solamente $1,2 \text{ mm}$ en 50 años para los que están diseñados los tanques. Considerando el gran espesor de los tanques ($20\text{-}30 \text{ mm}$), se ve que la corrosión generalizada no es un problema grave para los tanques de acero A537 clase 1, en este tipo de residuos, dentro de las composiciones, pH y temperatura aquí estudiados.

Al igual que para el modelo de la velocidad de corrosión de las PEQ, para los cupones expuestos al vapor $v_{cor, ns}$ presenta puntos máximos (Figura III.24 y Figura III.25) con valores que no llegan a superar los $60 \mu\text{m/año}$. Si se asume este valor como la velocidad de corrosión máxima del acero expuesto al vapor en los tanques de residuos, en el rango de concentraciones y de pH aquí estudiados, se tendría una reducción de espesor de $3,0 \text{ mm}$ en 50 años a una temperatura de 40°C . Sin embargo, a pesar de que este valor es muy pequeño, en comparación con la máxima velocidad de penetración del ataque localizado determinada por microscopía óptica en los cupones expuestos al vapor (solución # 28 a los 11 meses, Tabla III-3), es un indicativo de la peligrosidad de presentar fallo por corrosión por picado en las regiones de los tanques que están expuestos al vapor de los residuos.

Referencias Bibliográficas

1. ASTM Standard, Volume 3.02; **Wear and Erosion; Metal Corrosion.G-1 Standard Practice for Preparing, Cleaning, and Evaluating Corrosion Test Specimens**. Philadelphia, P.A. 1990
2. C. Andrade, P. Merino, X. R. Nóvoa, M. C. Pérez, L. Soler, **Mater. Sci Forum** 192-194, 891 (1995).
3. C. Andrade, M. Keddah, X. R. Nóvoa, M. C. Pérez, C. M. Rangel, H. Takenuti, **Electrochemical behaviour of steel rebars in concrete: influence of environmental factors and cement chemistry**, Proc. 7th Int. Symp. on Electrochemical Methods in Corrosion Research, EMCR2000, Budapest, Hungary, (2000).
4. C. Andrade, V. Castelo, C. Alonso and J. A. González, "The determination of the corrosion rate of steel embedded in concrete by the polarization resistance and AC impedance methods", in Corrosion Effect of Stray Currents and the

- Techniques for Evaluating Corrosion of Rebars in Concrete, ASTM STP906, (V. Chaker ed.), ASTM, Philadelphia, p.2013-2023, (1986).
5. Raistrick, I.D.; Macdonald J.R. and Franceschetti D.R. **Impedance Spectroscopy, Emphasizing Solid Materials and Systems**. J.R. Macdonald ed. John Wiley & Sons, pp. 27. N.Y.1987.
 6. Danielson, M. J. and Bunnell, L. R., **Sludge Washing Materials Study: The Materials Performance Behavior of Carbon Steel in a Dilute Waste Environment**, Corrosion/95 NACE International Houston USA, 1995, Paper 426.
 7. Pourbaix, M. **Atlas of Electrochemical Equilibria in Aqueous Solution**. Nace Internacional Cebelca. Texas, 1974.
 8. Vetter, K. J.; **Electrochemical Kinetics. Theoretical aspects**, Academic Press, New York, 1967.
 9. Strehblow, H-H. **Mechanisms of Pitting Corrosion, Corrosion Mechanisms in Theory and Practice**. Second Edition. Marcel Dekker, INC. NY, 2002.

Capítulo IV Conclusiones

Si bien los ensayos de la presente investigación finalizarán a los dos años de inmersión, luego de las tres primeras extracciones a 1, 6 y 11 meses y con los resultados de los ensayos a corto plazo se está en condiciones de presentar las siguientes conclusiones:

- El Modelo de Respuesta Superficial pudo ser aplicado satisfactoriamente al estudio estadístico de la corrosión (potencial de picado, susceptibilidad a la corrosión en rendijas y velocidad de corrosión generalizada) en soluciones de muchos componentes.
- Los modelos obtenidos para el potencial de picado, la susceptibilidad a sufrir corrosión en rendijas, la velocidad de corrosión generalizada de las probetas sumergidas y de los cupones no sumergidos, en términos de las concentraciones de los componentes químicos presentes en los residuos simulados y del tiempo, pueden ser utilizados para determinar la peligrosidad de sufrir ataque localizado de corrosión por picado y por rendijas, y estimar la velocidad de corrosión generalizada del acero A537 clase 1 en contacto con los residuos y expuestos al vapor, si se conocen las concentraciones de los componentes presentes en los residuos líquidos, siempre y cuando los mismos estén dentro del rango de concentraciones, de pH y a la temperatura aquí estudiada.
- Los modelos también permiten determinar cuánto hay que agregar de componentes inhibidores a una determinada solución de residuos radiactivos para disminuir los riesgos de producir corrosión localizada, si se conocen las composiciones químicas de los residuos y las mismas están dentro del rango de composiciones y a la temperatura estudiada en este trabajo.
- Las velocidades de corrosión generalizada calculadas en forma sobrestimada mediante los ensayos de PM indicaron que esta velocidad no es un problema para el acero A537 Clase 1, tanto para los cupones sumergidos como para los no sumergidos.
- La velocidad de corrosión generalizada del acero A537 clase 1 sumergido en estas soluciones pudo ser exitosamente determinada por EIS, en ensayos no destructivos de corta duración, cuando la probeta electroquímica no sufrió corrosión por picado de intensidad significativa. Por comparación con las velocidades de corrosión determinadas por pérdidas de masa, se determinó, en todas las soluciones, que la resistencia correspondiente a la constante de tiempo de baja frecuencia (R_p) es la que debe ser utilizada para calcular correctamente las velocidades de corrosión generalizada. Los valores obtenidos en todos los casos fueron pequeños ($0,001 - 25 \mu\text{m/año}$), indicando que la corrosión generalizada no sería un problema para este acero en estos medios y a la temperatura ensayada.
- Los ensayos potenciodinámicos según norma ASTM G-5 pueden ser utilizados para determinar el potencial de picado y la susceptibilidad a la corrosión en rendijas del acero A537 clase 1 en estos sistemas, ya que sus resultados fueron concordantes con las observaciones de los ensayos de inmersión a largo plazo.
- El acero A537 clase 1, utilizado en los tanques de almacenamiento para residuos nucleares líquidos de alta actividad, es muy susceptible al ataque localizado de corrosión por picado y corrosión por rendijas en las soluciones básicas multiónicas a la temperatura ensayada y en el rango de concentraciones aquí estudiadas. En dos

tercios de las soluciones ensayadas se detectó corrosión picado y susceptibilidad a corrosión por rendijas en los ensayos de polarización potenciodinámica.

- Las máximas velocidades de penetración del ataque por corrosión en rendijas, determinadas por microscopía óptica en los cupones sumergidos en los residuos estuvieron en el orden de $0,6 - 1,1 \text{ mm/año}$, indicando que el ataque por corrosión en rendijas puede ser un problema serio para los tanques de acero A537 clase 1 que contengan residuos en los rangos de concentraciones y de pH aquí estudiados, a 40°C . Hay que destacar aquí que debajo de los sedimentos de los tanques de Hanford no se ha reportado ataque significativo por corrosión por rendijas hasta la fecha, lo que indica que no todas las rendijas tienen la misma peligrosidad.
- Las máximas velocidades de penetración del ataque por corrosión por picado en los cupones sumergidos, determinadas por microscopía óptica, a 11 meses de inmersión estuvieron en el orden de $0,07 - 0,33 \text{ mm/año}$. Indicando que el ataque localizado por picado representa un riesgo importante para la integridad estructural de los tanques.
- Las máximas velocidades de penetración del ataque por corrosión por picado en la fase vapor, determinadas por microscopía óptica, a 11 meses de exposición, están en el orden de $0,2 - 0,4 \text{ mm/año}$. Para determinar la peligrosidad del picado en la fase vapor, se recomienda evaluar la similitud entre la fase vapor de los ensayos de inmersión a largo plazo y la que se tiene en los tanques, realizando ensayos en los cuales se simule las condiciones de ventilación que se tienen en los tanques de almacenamiento, y poder analizar su influencia en el picado del acero sometido al vapor.
- El acero A537 clase 1 no presentó, luego de 11 meses en estos medios y a la temperatura ensayada, indicios de fisuración por corrosión bajo tensión.