

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

Corrosión de una superaleación de níquel en componentes de aguas subterráneas ^(*)

Por. Ing. Mauricio Rincón Ortíz

Directores

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

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

República Argentina

2011

A mis padres, María Victoria y Gustavo Adolfo

AGRADECIMIENTOS

Deseo agradecer de manera especial y sincera al Dr. Ricardo M. Carranza por aceptarme para realizar esta tesis doctoral bajo su dirección. Su apoyo y confianza en mi trabajo ha sido un aporte invaluable, no solamente en el desarrollo de la tesis, sino también en mi formación como investigador. Le agradezco también el haberme facilitado siempre los medios suficientes para llevar a cabo todas las actividades propuestas durante el desarrollo de esta tesis.

Quiero expresar también mi más sincero agradecimiento a mi co-director de tesis el Dr. Martín A. Rodríguez por su importante aporte y participación activa en el desarrollo de esta tesis. Debo destacar por encima de todo, su disponibilidad y paciencia a las diferentes inquietudes surgidas durante el desarrollo de este trabajo.

A Mabel Giordano quiero agradecerle por toda su colaboración, generosidad, paciencia y disponibilidad no solo durante la realización de esta tesis sino en el ámbito personal, a ella mil gracias por todo.

Debo agradecer de manera especial a Adriana Dominguez por su colaboración y valiosos aportes realizados durante las innumerables secciones de SEM que llevamos a cabo. Agradezco al Dr. Raúl B. Rebak, quien facilitó gran parte del material utilizado en los ensayos de esta tesis.

Agradezco al Instituto de Tecnología "Profesor Jorge A. Sabato" por darme la oportunidad de formarme. A la Comisión Nacional de Energía Atómica, a la Agencia Nacional de Promoción Científica y Tecnológica y al Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas (CONICET) por la financiación y becas otorgadas para la realización de este trabajo.

Gracias también a mis compañeros y amigos que me apoyaron y me permitieron entrar en su vida durante más de cuatro años de convivir dentro y fuera del salón de clase.

Finalmente, el agradecimiento más profundo y sentido va para mi familia. Sin su apoyo y colaboración habría sido imposible llevar a cabo este proyecto.

RESUMEN

La Aleación 22 es una de las candidatas para la fabricación de la barrera resistente a la corrosión de contenedores de residuos nucleares de nivel alto, gracias a sus excelentes propiedades frente a la corrosión. Dado que los contenedores prestarán un servicio en ambientes naturales caracterizados por la presencia de soluciones acuosas multiiónicas, se estima que este material podría sufrir tres tipos diferentes de deterioro: corrosión general, corrosión localizada y corrosión bajo tensión. El ion cloruro es la única especie capaz de promover la corrosión en rendijas, bajo ciertas condiciones tales como altas temperaturas y en presencia de rendijas estrechas. Otras especies presentes en las aguas subterráneas han demostrado ser mitigantes o inhibidoras de la corrosión en rendijas. El objetivo general de esta tesis fue evaluar la eficacia de diferentes especies que se encuentran potencialmente en las aguas subterráneas como posibles inhibidores de la corrosión en rendijas de la aleación 22.

En el presente trabajo se aplicaron técnicas electroquímicas para evaluar el comportamiento frente a la corrosión general y localizada de la aleación 22 en soluciones de cloruro puras y en soluciones de cloruro con adiciones de especies inhibidoras a 90°C. Se determinaron los potenciales de repasivación y las relaciones críticas molares (R_{CRIT}) para la inhibición de la corrosión en rendijas, así como las velocidades de corrosión generalizada.

Las especies inhibidoras consideradas en la presente tesis se clasificaron en tres grupos de acuerdo con sus valores de R_{CRIT} : (A) inhibidores eficaces, como el oxhidrilo y el nitrato ($R_{CRIT} \leq 0,2$); (B) inhibidores moderadamente eficaces, tales como, sulfato, carbonato, cromato y molibdato ($2 > R_{CRIT} > 0,3$) y (C) inhibidores débiles, tales como el bicarbonato y tungstato ($R_{CRIT} \geq 2$). La efectividad de los inhibidores depende de la cantidad de mecanismos que puedan actuar al mismo tiempo.

Se determinaron potenciales críticos confiables para la estabilización y repasivación de la corrosión en rendijas de la aleación 22. Los potenciales de repasivación obtenidos por la técnica PD-GS-PD fueron los más conservadores y reproducibles. Se observó inhibición de la corrosión en rendijas de la aleación 22 en soluciones que contienen cloruro para $pH \geq 12,5$. La posibilidad de que ocurra corrosión en rendijas en la aleación 22 depende primordialmente de que se presenten un conjunto de condiciones ambientales.

La estabilización del picado metaestable por la geometría de la rendija fue el mecanismo de iniciación de la corrosión en rendijas más consistente con las observaciones experimentales de la presente tesis. Los potenciales de corrosión (E_{CORR}) exhibieron una tendencia a aumentar con el transcurrir del tiempo, lo cual se asoció con un mejoramiento de la pasividad. Las velocidades de corrosión generalizada obtenida en los diferentes medios a 24 horas de inmersión estuvieron entre 0,04 $\mu m/año$ y 0,32 $\mu m/año$. Se detectó un claro pico anódico en presencia de algunas soluciones el cual es atribuido a un cambio de oxidación del molibdeno en la capa pasiva.

ABSTRACT

Alloy 22 is one of the candidates for the fabrication of the corrosion resistant barrier for high-level nuclear waste containers due to its exceptional corrosion resistance. These containers will be used in natural environments characterized by the presence of multi-ionic aqueous solutions. They may undergo three different types of deterioration: general corrosion, localized corrosion and stress corrosion cracking. The chloride ion is the only species capable of promoting crevice corrosion under certain conditions such as high temperature and narrow crevices. Other species present in groundwater have proven to be mitigating or inhibiting crevice corrosion. The overall objective of this thesis was to evaluate the effectiveness of different species that are potentially in groundwater as inhibitors of crevice corrosion of Alloy 22.

In this paper, electrochemical techniques were applied to evaluate the general and localized corrosion behavior of Alloy 22 in chloride solutions and in chloride solutions with additions of inhibitor species at 90 °C (194 °F). The repassivation potential and the critical molar relationship (R_{CRIT}) for crevice corrosion inhibition and the general corrosion rates were determined.

Inhibitory species considered in this thesis were classified into three groups according to their R_{CRIT} values: (A) effective inhibitors, such as hydroxyl and nitrate ($R_{CRIT} \leq 0,2$); (B) moderately effective inhibitors, such as sulfate, carbonate, chromate and molybdate ($2 > R_{CRIT} > 0,3$) and (C) weak inhibitors, such as bicarbonate and tungstate ($R_{CRIT} \geq 2$). Effectiveness of inhibitors is dependent on the number of mechanisms acting at the same time.

Protection and critical potentials, for stabilization and repassivation of crevice corrosion of Alloy 22, were established. Repassivation potentials obtained with the PD-GS-PD technique were the most conservative and reproducible. The crevice corrosion inhibition of Alloy 22 in solutions containing chloride for $pH \geq 12.5$ was found. The possibility of crevice corrosion in Alloy 22 depends primarily on the existence of a set of environmental conditions.

The initiation mechanism of crevice corrosion more consistent with the experimental observations of this thesis was the stabilization of metastable pitting, due to the crevice geometry. The corrosion potentials (E_{CORR}) showed a tendency to increasing over time, which was associated with passivity improvement. The general corrosion rates obtained in different environments at 24 hours of immersion were between 0.04 $\mu m/year$ and 0.32 $\mu m/year$. A clear anodic peak in the presence of some solutions, which is attributed to a change in the oxidation state of molybdenum within the film.

INDICE

<i>Capítulo I</i>	
INTRODUCCIÓN.....	1
<i>Capítulo II</i>	
OBJETIVOS.....	97
<i>Capítulo III</i>	
EXPERIMENTAL.....	99
<i>Capítulo IV</i>	
RESULTADOS.....	111
<i>Capítulo V</i>	
DISCUSIÓN.....	277
<i>Capítulo VI</i>	
CONCLUSIONES.....	329
<i>Capítulo VII</i>	
PRODUCCIÓN CIENTÍFICA.....	331
<i>Capítulo VII</i>	
APÉNDICE.....	333

GLOSARIO

AGP: Almacenamiento Geológico Profundo

ASTM: American Society for Testing and Materials

B: Constante de Stern-Geary

CCT: Critical Crevice Temperature / Temperatura Crítica de Corrosión en Rendijas

CNEA: Comisión Nacional de Energía Atómica

CPE: Constant Phase Element / Elemento de Fase Constante

CPT: Critical Pitting Temperature / Temperatura Crítica de Picado

DOE: United States Department of Energy

E: Potencial

E_B: Potencial de ruptura de la pasividad

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

E_{CO}: Potencial de repasivación de cross over

E_{CORR}: Potencial de corrosión ó de circuito abierto

E_{CRIT}: Potencial crítico para la corrosión localizada

E_I: Potencial de inhibición

E_{INH}: Sobrepotencial debido a la presencia de inhibidores

EIS: Espectroscopía de Impedancia Electroquímica

E_P: Potencial de picado

E_{PICO}: Potencial máximo de pico anódico

E_{PP}: Potencial de pasividad o de Flade

E_R: Potencial de repasivación

E_{R, PIC}: Potencial de repasivación de la corrosión por picado

E_{R, CREV}: Potencial de repasivación de la corrosión rendijas

E_{R1}: Potencial de repasivación obtenido cuando la densidad de corriente en el barrido inverso de potenciales disminuye por debajo de $1 \mu\text{A}/\text{cm}^2$

E_{R5}: Potencial de repasivación obtenido cuando la densidad de corriente en el barrido inverso de potenciales disminuye por debajo de $5 \mu\text{A}/\text{cm}^2$

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

E_R^{THE}: Potencial de repasivación obtenido por el método de Tsujikawa-Hisamatsu

E_{PROT}^{PS}: Potencial de protección para el inicio de la corrosión en rendijas

E_{CO}^{PD-GS-PD}: Potencial de repasivación obtenido por el método PD-GS-PD

E_{PROT}^{PD-GS-PS}: Potencial de protección obtenido para la propagación de la corrosión en rendijas

E_{CO}^{PD-PS-PD}: Potencial de repasivación obtenido por el método PD-PS-PD

E_{PROT}^{PS}: Potencial de protección para el inicio o estabilización de la corrosión en rendijas

E_{CO}^{CPP}: Potencial de repasivación obtenido por el método CPP

E_U: Potencial único de picado

FAP: Factor Atómico Porcentual

FCC: cúbica centrada en las caras
G: Apertura de rendija (gap)
I: Corriente
i: Densidad de corriente
 I_{PICO} Densidad de corriente máxima de pico anódico
 i_{REND} Densidad de corriente de corrosión en la rendija
J-13: Agua de pozo de Yucca Mountain
K: Constante de Boltzmann
LRO: Long Range Ordering
MA: Recocido en Fábrica (Mill Annealed)
MCA: Multiple Crevice Assembly
MEB: Microscopio Electrónico de Barrido
NG: Grado Nuclear
 N_V Concentración de vacancias electrónicas promedio
 n_V : Concentración de vacancias electrónicas del elemento
PCA: Prism Crevice Assembly
PD-GS-PD: Potenciodinámico-Galvanostático-Potenciodinámico
PD-PS-PD: Potenciodinámico-Potenciostático-Potenciodinámico
PDM Modelo de Defectos Puntuales
PE: Peso Equivalente
PHACOMP Phase computation algorithm
PNGRR Programa Nacional de Gestión de Residuos Radiactivos
PPC: Curva de Polarización Potenciodinámica cíclica
PREN: Pitting Resistance Equivalent Number
PTFE: Politetrafluoroetileno
R: Resistencia
R: Relación crítica entre las concentraciones molares de inhibidores y cloruros
 R_{CRIT} : Relación crítica entre las concentraciones molares de inhibidores y cloruros
 R_P : Resistencia de Polarización
RR Residuos Radiactivos
 R_{SOL} : Resistencia de la solución.
SAW: Agua Concentrada Acidificada
T: Temperatura.
TCP : Fases topológicamente compactas
 T_{CRIT} : Temperatura crítica.
THE Método de Tsujikawa-Hisamatsu.
 t_{INC} : Tiempo de incubación para el inicio de la corrosión en rendijas
TTT: Temperatura-Tiempo-Transformación
 v_{CORR} Velocidad de corrosión general ó generalizada
 V_{ECS} : Potencial en Volts respecto del Electrodo de Calomel Saturado
 V_{ENH} : Potencial en Volts respecto del Electrodo Normal de Hidrógeno
 V_{SSC} : Potencial en Volts respecto del Electrodo de sulfato
X: Camino de difusión
YMP: Yucca Mountain Project
Z: Impedancia
 Z' : Parte real de la impedancia
 Z'' : Parte imaginaria de la impedancia
 β_A : Pendiente de Tafel anódica
 $\Delta\phi$: Caída de potencial óhmica

η : Sobrepotencial necesario para mantener las condiciones críticas en la región localizada

ρ : Densidad de la aleación

Capítulo I

INTRODUCCIÓN

1	Residuos radiactivos	2
1.1	Clasificación de los residuos radiactivos	2
1.2	La gestión del combustible irradiado	3
1.3	Marco legislativo y regulatorio	6
2	Almacenamiento Geológico profundo para residuos de nivel alto	7
2.1	Contenedores de residuos de nivel alto	10
3	Aguas Subterráneas	11
3.1	Procedencia de las aguas subterráneas	11
3.2	Propiedades de las aguas subterráneas	12
4	Repositorio geológico de Yucca Mountain	17
4.1	Barreras en el repositorio geológico de Yucca Mountain	18
4.2	Composición de las aguas subterráneas en Yucca Mountain	20
4.3	Modelo sobre el comportamiento frente a la degradación de los contenedores en el proyecto Yucca Mountain.....	21
5	El níquel y sus aleaciones.....	22
5.1	Fases en las aleaciones base níquel	24
5.2	Aleantes en las aleaciones base níquel	26
5.3	Aleaciones Ni-Cr-Mo	28
5.4	Transformaciones de fase en el sistema Ni-Cr-Mo	30
5.5	Aleación 22	33
6	Fenómenos de corrosión	34
6.1	Clasificación de los procesos de corrosión	36
6.2	Naturaleza electroquímica de la corrosión.	37
6.3	Corrosión Uniforme	38
6.4	Corrosión localizada.....	50
7	Inhibidores	72
7.1	Inhibidores inorgánicos	73
7.2	Inhibidores orgánicos	74
7.3	Mecanismos de inhibición de inhibidores inorgánicos.....	76
7.4	Eficiencia de los inhibidores en corrosión localizada.....	77
7.5	Inhibidores inorgánicos para la corrosión localizada de aleaciones inoxidables	78
7.6	Inhibidores para la corrosión en rendijas de la aleación 22.....	81
8	Referencias.....	84

1 Residuos radiactivos

Los residuos radiactivos son materiales que por su concentración de actividad y/o actividad total, no pueden ser dispersados en el ambiente y que por lo tanto requieren tratamiento, acondicionamiento y disposición final. [1]

Los residuos radiactivos se pueden generar en Argentina por diferentes procesos:

- En investigación
- Aplicaciones médicas
- Usos industriales
- Ciclo del combustible nuclear:
 - ✓ Explotación del mineral de uranio
 - ✓ Fabricación del concentrado
 - ✓ Enriquecimiento de uranio
 - ✓ Fabricación del elemento combustible
 - ✓ Operación y mantenimiento de las centrales nucleares
 - ✓ Reprocesamiento de combustibles gastados

El elemento combustible gastado (ECG), también llamado irradiado o quemado, una vez retirado del reactor, constituye por consiguiente, una mezcla compleja de isótopos estables y radiactivos. Su radiactividad y por lo tanto su emisión de calor irán disminuyendo con el tiempo, mientras su complejidad química permanecerá prácticamente constante.

1.1 Clasificación de los residuos radiactivos

La clasificación de residuos radiactivos, está relacionada con el sistema tecnológico de disposición final propuesto para cada una de las categorías resultantes. [2]

En el Plan Estratégico de Argentina, se han previsto tres tipos de sistemas tecnológicos de disposición final:

- Sistema Superficial con Mejoras de Ingeniería, para residuos radiactivos que requieran períodos de aislamiento de aproximadamente cincuenta (50) años.
- Repositorio Monolítico Cercano a la Superficie, para residuos radiactivos que requieran períodos de aislamiento de hasta trescientos (300) años.
- Repositorio Geológico Profundo, para residuos radiactivos que requieran períodos de aislamiento superiores a los trescientos (300) años.

De acuerdo a este criterio y con el único propósito de categorizar los residuos radiactivos mencionados, estos se definen como:

Residuos radiactivos clase B: Aquellos materiales tratados y acondicionados, conteniendo emisores β/γ con períodos de semidesintegración de hasta 30 años y cuya concentración de actividad resultante es inferior a 37 GBq/t y concentraciones menores que 370 MBq/t de α emisores.

Residuos Radiactivos clase M: Aquellos materiales tratados y acondicionados conteniendo emisores β/γ con períodos de semidesintegración de hasta 30 años y cuya concentración de actividad resultante es superior a 37 GBq/t e inferior a 3,7 TBq/t y concentraciones menores que 370 MBq/t de α emisores.

Residuos Radiactivos clase A: Aquellos materiales conteniendo emisores β/γ con períodos de semidesintegración superiores a 30 años y/o cuya actividad sobrepasa los 3,7 TBq/t y/o cuya concentración de α emisores supera 370 MBq/t. Estos residuos presentan unas propiedades estructurales, de estabilidad frente a la corrosión y de emisión de calor y radiación derivados tanto de sus características iniciales como de los procesos a los que se ha sometido durante su irradiación (quemado) en el reactor nuclear.[3]

En la Figura 1 se presenta un resumen de clasificación general de los residuos radiactivos en Argentina.



Figura 1. Clasificación general de los residuos radiactivos.

1.2 La gestión del combustible irradiado

Se define como el conjunto de actividades para aislar los residuos radiactivos de la biosfera el tiempo necesario para que la radiactividad haya decaído a un nivel tal que su eventual reingreso a la misma no implique riesgos para el hombre y su ambiente. Toda gestión debe cumplir los principios de protección radiológica y los principios fundamentales de la gestión de residuos radiactivos. [2] La gestión del combustible irradiado procedente de las centrales nucleares puede realizarse de varias formas, recibiendo cada una de ellas el nombre de “ciclo”. [3]

Ciclo abierto

Se puede considerar el combustible irradiado como un residuo radiactivo al que no se le tiene previsto un uso posterior (combustible gastado). Para este combustible se prevén instalaciones de almacenamiento temporal hasta su gestión final en un almacén geológico profundo (repositorio).

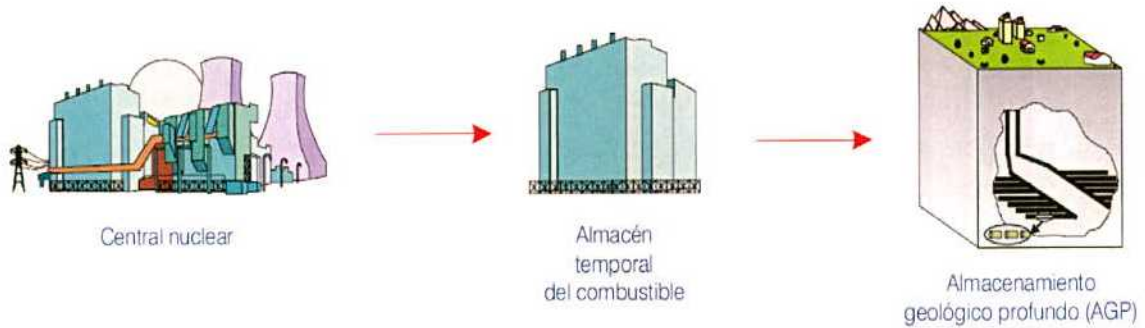


Figura 2. Ciclo abierto de la gestión de combustible irradiado procedente de las centrales nucleares. [3]

Ciclo cerrado

Ciclo cerrado convencional: El combustible irradiado no se considera como un residuo radiactivo y persigue la reutilización de parte de su contenido radiactivo. Esa reutilización a través del denominado “reproceso” persigue el separar del combustible irradiado aquellos radionucleidos con potencia físil (fundamentalmente el uranio y el plutonio) y emplearlos para generar energía en los reactores nucleares actuales o en otros de nueva generación.

Ciclo cerrado avanzado: el ciclo avanzado presenta tres diferencias substanciales frente al ciclo cerrado convencional:

- El reproceso debe ser un denominado “reproceso avanzado” que separe no solamente el uranio (U) y el plutonio (Pu), sino el resto de actínidos y productos de vida larga.
- Los combustibles que habrían de fabricarse con estos radionucleidos serán específicos para cada uno de ellos y no se quemarían en reactores nucleares. El quemado requiere reactores rápidos o sistemas subcríticos (transmutadores o ADS).
- El desarrollo tanto del reproceso avanzado a nivel industrial, como del sistema de quemado (transmutadores) está en fase de investigación, con lo que la viabilidad técnica y económica no está todavía demostrada.

En la Figura 3 se describe el proceso de ciclo cerrado convencional y avanzado.

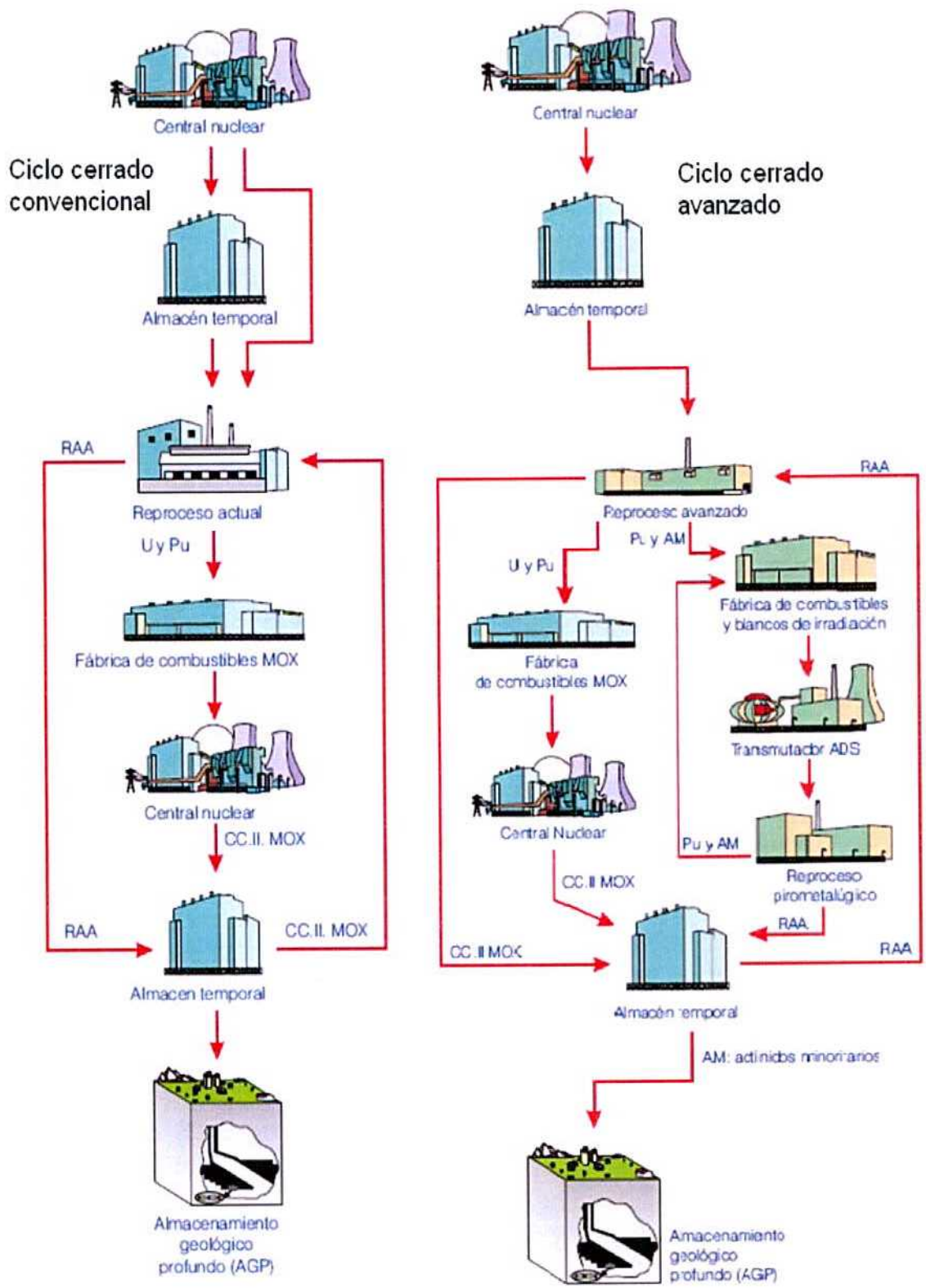


Figura 3. Ciclos cerrados de la gestión de combustible irradiado procedente de las centrales nucleares.[3]

Argentina aún no ha definido la estrategia a seguir en relación a la parte final del ciclo de combustible (reprocesamiento o no). Esta decisión depende de consideraciones económicas y estratégicas. Los Combustibles gastados permanecerán en almacenamiento interino hasta la toma de decisión. De acuerdo a lo propuesto en el Plan Estratégico, esta definición debería tomarse

antes del año 2030. Estados Unidos, Canadá, Suecia, Finlandia y España, entre otros países han decidido no reprocesar los combustibles gastados. En cambio Francia, Japón, Gran Bretaña, Corea del Sur e India han optado por el reprocesamiento de combustibles gastados. [4] Cualquiera sea la decisión, será necesario contar con un repositorio geológico profundo para la disposición final de los combustibles gastados o de los residuos de nivel alto del reprocesamiento. [5]

1.3 Marco legislativo y regulatorio

La gestión de residuos radiactivos de todo tipo generados en la República Argentina, así como la de los combustibles gastados de los reactores de potencia e investigación y de las fuentes de irradiación en desuso siempre estuvo y sigue estando a cargo de la Comisión Nacional de Energía Atómica (CNEA) bajo diferentes formas de estructuras organizativas. A partir de 1994 las actividades regulatorias y de fiscalización del cumplimiento de las normas de seguridad radiológica y nuclear, salvaguardias y protección física, fueron separadas de las CNEA creándose un órgano regulador independiente actualmente denominado Autoridad Regulatoria Nuclear (ARN). [6]

En octubre de 1998 se crea la ley nacional N° 25.018 "Régimen de Gestión de Residuos Radiactivos", la cual establece que el Estado Nacional, a través de CNEA deberá asumir la responsabilidad de la gestión de residuos radiactivos y de los Combustibles Nucleares Gastados (CG). Los generadores de Residuos Radiactivos (RR) y CG deberán proveer los recursos necesarios para gestionarlos en tiempo y forma. El generador será responsable del acondicionamiento y almacenamiento seguro de los RR y CG generados por la instalación que él opera. Esta responsabilidad será ejercida por el generador hasta que los RR y CG sean transferidos a la CNEA. [1]

En su artículo 10, la ley N° 25.018 crea el Programa Nacional de Gestión de Residuos Radiactivos (PNGRR). Entre las obligaciones y responsabilidades del PNGRR se destacan: [7]

- Diseño de la estrategia de gestión de los RR.
- Propuesta de líneas de Investigación y Desarrollo (I+D) referentes a tecnologías y métodos de gestión de RR.
- Estudio de la posibilidad de establecer repositorios o instalaciones para la gestión de RR generados.
- Promoción de estudios sobre seguridad y preservación del medio ambiente.
- Proyección, construcción y operación de los sistemas, equipos, instalaciones y repositorios para la gestión de RR.
- Propuesta de criterios de aceptación y condiciones de transferencia de RR.
- Gestión los residuos provenientes de la actividad estatal o privada.
- Implementación y operación de un sistema de información y registro.
- Información permanente a la comunidad sobre los aspectos científicos y tecnológicos de la gestión de los RR.

- Estudios técnicos y económicos financieros necesarios para establecer la política económica adecuada.

En Febrero del 2003, en cumplimiento de la ley N° 25.018 se creó en el ámbito de la CNEA el Programa Nacional de Gestión de Residuos Radiactivos (PNGRR) para llevar adelante todas las funciones y responsabilidades citadas en la ley, de modo que se garantice la gestión segura de los residuos radiactivos cumpliendo con las normas establecidas por la autoridad Regulatoria Nuclear. [6]

El emplazamiento y la construcción de los repositorios para residuos de nivel alto están fuertemente condicionados por factores económicos, políticos y sociales. [5] La ley N° 25.018, en su artículo 12, establece que al proponerse la necesidad de emplazamiento de instalaciones para la disposición final de residuos radiactivos de nivel alto, medio o bajo, las localizaciones deberán ser aprobadas previamente por medio de una ley provincial. Para ello deberán realizarse los correspondientes estudios de factibilidad ambiental. [5]

En la Tabla 1 se presentan los eventos principales consignados en el Plan Estratégico referentes a la gestión de residuos radiactivos. [5]

2010	Definición del sitio del emplazamiento de los repositorios de baja y media actividad.
2020	Construcción y puesta en marcha del repositorio de nivel bajo.
2023	Construcción y puesta en marcha del repositorio de nivel medio.
2025	Definición del sitio del emplazamiento del repositorio de nivel alto.
2030 – 2045	Construcción y operación del laboratorio subterráneo para caracterización del medio geológico
2040 – 2050	Diseño y licenciamiento del repositorio geológico.
2050 – 2060	Construcción y puesta en marcha del repositorio geológico

Tabla 1.Eventos principales en la gestión de residuos radiactivos. El cronograma es una estimación que se revisa periódicamente.

2 Almacenamiento Geológico profundo para residuos de nivel alto

El almacenamiento geológico profundo es la solución que está internacionalmente aceptada como la más segura y viable para la gestión final de los residuos radiactivos de nivel alto. Se fundamenta en la capacidad de aislamiento y confinamiento de las formaciones geológicas, siempre que éstas reúnan ciertas características de estabilidad, potencia (espesor), ausencia de vías preferentes de migración y capacidad de retención.[3] Además del almacenamiento geológico profundo existen otras opciones consideradas, las cuales fueron desechadas para la gestión final de residuos radiactivos, las cuales consisten en colocar los residuos en fosas oceánicas próximas a zonas de subducción de la corteza marina y la colocación de los residuos en los

casquetes polares donde éstos fueran hundiéndose progresivamente por efecto de la disolución del hielo por el calor generado por los residuos.

Los repositorios geológicos se basan en el principio multibarrera, que consiste en interponer una serie de barreras, naturales e ingenieriles entre los residuos y la biosfera. [4,8] Estas barreras deben asegurar que el tiempo de tránsito hasta la biosfera de cualquier radionucleido potencialmente liberado sea lo suficientemente prolongado para que, al alcanzarla, su actividad haya decaído hasta un valor que no modifique los rangos del fondo radiactivo natural ni supere los valores aceptados de dosis de exposición para personas.[4,8,9] Cada una de las barreras va a imponer unas condiciones de aislamiento y retardo específicas, siendo su conjunto un sistema redundante cuyo resultado final será la ausencia de impacto no deseable al hombre y al medio ambiente.

Las barreras consideradas son de dos tipos: naturales y artificiales (ingenieriles).

Barreras naturales

Éstas no han sido construidas por el hombre pero sí seleccionadas y caracterizadas de forma que reúnan los requisitos funcionales necesarios para que, en conjunción con las barreras de ingeniería artificiales, confieran al sistema la seguridad adecuada. Los requisitos funcionales como barrera son: [3]

- Proteger al conjunto de barreras de ingeniería, asegurando unas condiciones de estabilidad físicoquímica, hidráulica, mecánica y geoquímica.
- Asegurar un flujo de agua bajo, lento y estable en el repositorio.
- Retardar al máximo o inmovilizar la migración de radionucleidos entre el repositorio y la biosfera.
- Permitir la viabilidad constructiva y operativa del repositorio.
- Asegurar el repositorio frente a la intrusión humana.

Para cumplir estos requisitos funcionales las formaciones geológicas alojantes del repositorio deben tener potencia, profundidad y extensión suficientes para aislar al repositorio de procesos naturales o actividades humanas no deseadas: estabilidad tectónica, estabilidad estructural, homogeneidad litológica, baja permeabilidad y gradiente hidráulico.

El abanico de litologías que cumplen estos requisitos es muy amplio, si bien las más extendidas son: granitos, arcillas y sales, lo que no excluye otras formaciones que en zonas particulares pudieran reunir las condiciones citadas (tobas volcánicas, esquistos, etc.).

Barreras ingenieriles

Se diseñan, construyen y colocan considerando el diseño del repositorio por el que se haya optado y tienen en consideración las características y la conexión con el sistema de barreras naturales.[3] Deben cumplir una serie de

funciones: aislar a los residuos del agua (humedad) procedente de la formación geológica, aportar protección mecánica frente a posibles eventos sísmicos y disruptivos, y retardar la salida de los radionucleidos almacenados. [9,10] La principal barrera ingenieril es el contenedor dentro del cual se alojan los residuos. Para la construcción del contenedor se seleccionan materiales metálicos que deben cumplir con los requisitos de resistencia a la corrosión, resistencia mecánica, buena disipación del calor y estabilidad frente al calor y la radiación. [9,10] Las barreras ingenieriles también incluyen a la propia forma química de los residuos acondicionados, y los materiales de relleno y sellado.

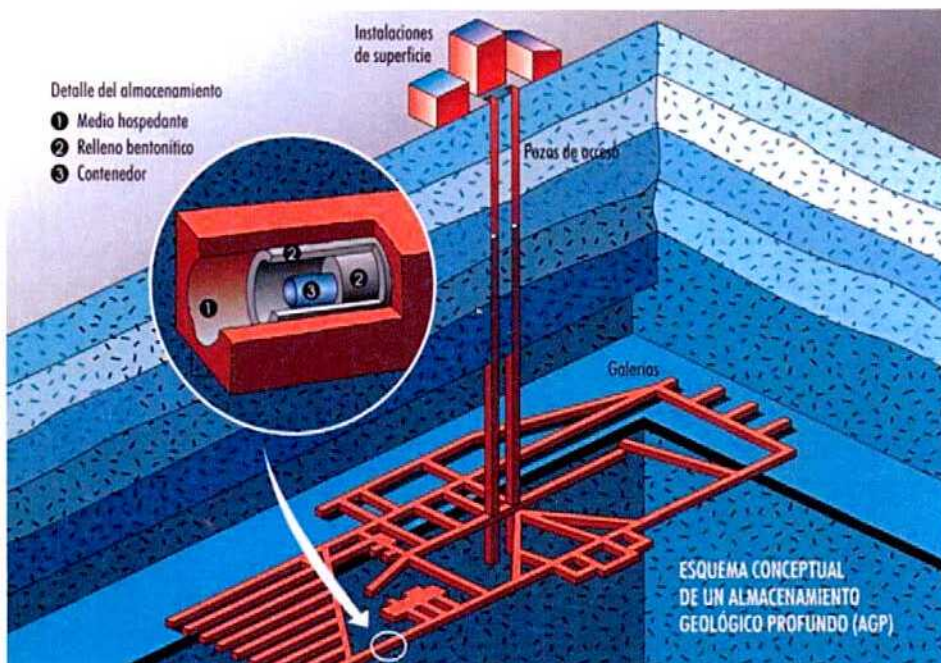


Figura 4. Esquema de un almacenamiento Geológico Profundo. [11]

Existe una clasificación, en cuanto a la concepción del modelo del repositorio, considerando las características electroquímicas del medio ambiente al que estarán sometidos los contenedores [10]:

- Repositorios en medios oxidantes: Este tipo de repositorio permite el ingreso de oxígeno al emplazamiento. Se ubican por encima de las napas de agua. El sistema de túneles que albergará a los contenedores no se rellenará. Este medio se denomina oxidante debido a la presencia de oxígeno (O_2). La presión de operación será similar a la atmosférica. A este grupo sólo pertenece el repositorio de Yucca Mountain, Nevada, Estados Unidos. [4,8,9,12]
- Repositorios en medios reductores: se minimiza el ingreso de oxígeno al emplazamiento. Se ubican debajo de las napas de agua. El sistema de túneles que albergará a los contenedores se rellenará con arcillas, arenas y/o rocas. Los materiales de relleno minimizan el acceso de agua, estabilizan y homogeneizan la composición del medio, soportan las tensiones mecánicas de la barrera geológica, retardan el transporte de radionucleidos potencialmente liberados y disipan el calor generado

por los residuos. La presión de operación será mucho mayor a la atmosférica. En ausencia de oxígeno, el único oxidante presente sería el protón (H^+) del agua. Estos medios se denominan reductores. En este grupo se encuentran prácticamente todos los países europeos, asiáticos y Canadá. [4,9]

2.1 Contenedores de residuos de nivel alto

Los contenedores sirven principalmente para albergar los residuos de nivel alto y permitir la operación del repositorio. Deben ser resistentes a la corrosión para retardar la llegada de agua a los residuos, durables para proteger mecánicamente a los residuos y de materiales que disipen bien el calor y que sean estables frente a la radiación y el calor. Pueden contener materiales de relleno que actúen como barrera físicoquímica adicional inmovilizando o reteniendo radionucleidos liberados. [10] Además de la protección contra la radiación las paredes del contenedor tendrán que tener suficiente resistencia mecánica para soportar las sobrecargas a las que estarán sometidas por el relleno de arcilla que se hincha en contacto con el agua subterránea. La composición del medioambiente, aguas subterráneas/arcilla depende de cada sitio elegido, pero puede decirse que en general son medios de baja agresividad a escalas de tiempo de una vida humana con respecto a la corrosión. El material de construcción de la pared externa de los contenedores de los residuos nucleares debe poseer una elevada resistencia a la corrosión en el medio en el que preste el servicio. [13]

Los materiales metálicos candidatos para la fabricación de estos contenedores se pueden clasificar de acuerdo a su comportamiento frente a la corrosión como [1013,]:

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

El modelo original de repositorio argentino era de medio reductor y constaba de un contenedor metálico de tres capas rodeado de bentonita. La capa externa era de acero al carbono, la capa intermedia de plomo, y la capa interna de acero inoxidable. La capa de plomo funcionaría como blindaje frente a la radiación, y las capas de acero al carbono y acero inoxidable brindarían resistencia mecánica y frente a la corrosión. Los inconvenientes de la utilización del plomo, por los cuales fue descartado, son su falta de resistencia mecánica y su capacidad de fluir a muy bajas temperaturas. [9,14]

3 Aguas Subterráneas

Las aguas subterráneas son las que se encuentran bajo la superficie del terreno o dentro de los poros o fracturas de las rocas, también dentro de las masas de regolito; en zonas húmedas a metros de profundidad, en desiertos a cientos de metros. [15]

3.1 Procedencia de las aguas subterráneas

Las aguas subterráneas proceden de la precipitación y la condensación, excepto otras como las aguas conatas o fósiles (sedimentarias) y las juveniles (magmáticas). Se pueden clasificar como: [15]

- Aguas de precipitación: se originan principalmente en la superficie de los mares que poseen 365 millones de km³ de agua y el 73% de la superficie de la tierra.
- Aguas de condensación: Para muchos hidrólogos la condensación del vapor de agua en el interior del suelo desempeña una función poco importante en la formación de las aguas subterráneas, incluso consideran que los rocíos internos no deben intervenir en los caudales. Pero esta participación, la de las aguas de condensación internas y externas presentan características diferentes e importantes según se trate de un terreno abundantemente permeable (calizas fisuradas, por ejemplo) o de un terreno de escasa permeabilidad (arenas) o compuesto de capas porosas impregnadas de arcilla coloidal cuya naturaleza permite la fijación de agua, incluso cuando el aire superficial no alcanza un 100% de humedad. También las nieblas en las regiones húmedas y los rocíos en las zonas secas y cálidas donde las noches son frías, desempeñan un papel importante en la alimentación en agua de los terrenos superficiales.

También existen otros orígenes de las aguas subterráneas diferentes de los dos principales e indiscutibles procesos de formación de estas entre los cuales podemos mencionar:

- Las aguas juveniles: se forman en la profundidad sin antes haber estado en la superficie, estas representan el residuo de la consolidación de los magmas eruptivos próximos a la superficie, cuya exhalación sería una solución hidratada caliente, conteniendo gases a alta presión que contribuirán al rápido ascenso de las aguas.
- Aguas de los pozos Nordenskjöld: son aguas de destilación procedentes de las fisuras superficiales de rocas compactas (granitos) o bien de las profundidades, de donde las fisuras superficiales de los pozos Nordenskjöld, alimentadas con agua dulce actúan como condensadores de vapor procedentes ya sea de zonas superiores o bien de zonas inferiores.

- Aguas fósiles: se encuentran actualmente en los pozos del Sahara, en regiones donde prácticamente no llueve. Se habrían infiltrado y conservado desde largo tiempo dentro de los sedimentos.

3.2 Propiedades de las aguas subterráneas

Las aguas subterráneas presentan una serie de propiedades las cuales podemos mencionar: [15]

- Temperatura: las aguas subterráneas gozan por lo general, de una constancia de temperatura que las aguas de circulación superficial no pueden poseer nunca, sometidas como están a evaporaciones, intercambios térmicos con el aire exterior y el terreno de superficie, radiación solar, etc. Las aguas de capas (porosidad primaria) tienen temperaturas que varían mucho con la extensión y penetración de la capa en el suelo. En promedio por cada dos grados de latitud que nos alejemos del Ecuador la temperatura disminuye 1°C y por cada 150 m, en altitud, la variación de temperatura es de 1°C .
- Radiactividad: Otra característica importante es la radiactividad de las aguas subterráneas, fenómeno no exclusivo de las aguas termales. Se agrega que no son tampoco las aguas de origen más profundo las que poseen siempre mayor radiactividad.
- Conductividad eléctrica: Es variada según los intercambios químicos y aportes de agua exterior, e informa sobre su riqueza en minerales disueltos.
- Turbidez y transparencia: Estas propiedades de las aguas de circulación varían en muchas ocasiones con su caudal. Las aguas de capas, contrariamente permanecen transparentes casi siempre por la filtración del sistema. El color por lo general es muy débil, salvo cuando están cargadas con sales de hierro, el sabor de unas aguas dependen de las sales y de los gases en suspensión o solución.
- Composición: la composición química de las aguas subterráneas puede aportar una información muy valiosa sobre el comportamiento hidrogeológico regional, principalmente acerca del flujo subterráneo. [16] Desde el punto de vista químico cada fuente tiene una composición que depende de la composición de las zonas subterráneas atravesadas. [15] A pesar de la gran variedad de los elementos presentes en el agua subterránea y de sus concentraciones, éstos han sido clasificados, completando la clasificación de *Freeza Cherry (1979)*, por su frecuencia de aparición y valor de concentración decrecientes, en:

Constituyentes mayoritarios y fundamentales:

Aniones: HCO_3^- , Cl^- , SO_4^{2-} , NO_3^-

Cationes: Ca^{2+} , Mg^{2+} , Na^+ , K^+ , NH_4^+

Otros: CO_2 , O_2 , SiO_2

Constituyentes minoritarios o secundarios:

Aniones: F^- , S^{2-} , SH^- , Br^- , I^- , NO_2^- , PO_4^{3-} , BO_3^- , OH^-

Cationes: Mn^{2+} , Fe^{2+} , Li^+ , Sr^{2+} , Zn^{2+}

Constituyentes traza:

Al^{3+} , Ti^{4+} , Co^{2+} , Cu^{2+} , Pb^{2+} , Ni^{2+} , Cr^{3+} , etc.

La etapa de infiltración a través del suelo es muy importante para la composición química de un agua subterránea. Con frecuencia, gran parte de la composición geoquímica del agua subterránea se adquiere en los primeros metros de su recorrido, aunque después haya recorrido varios kilómetros en el subsuelo. Esto es debido principalmente a que el agua en el subsuelo es ácida por la reacción del CO_2 con el agua (los poros del suelo presentan una elevada concentración de este gas). [16]



Esta acidez hace que el agua sea muy agresiva con los silicatos y carbonatos. En reacciones de disolución de estos minerales intervienen los H^+ , y la acidez disminuye. Si el agua permanece en el suelo, siempre hay CO_2 presente y se recupera, mediante la reacción (1), la acidez que ha consumido en la alteración. Esto mantendrá su agresividad mientras permanezca en el suelo, pero si ya ha llegado a un acuífero, en el medio saturado normalmente no hay aportes de acidez, luego el agua se hace básica y pierde su capacidad de disolver carbonatos y alterar silicatos. El dióxido de carbono disuelto en agua y los diversos compuestos que forma en ella juegan un papel importantísimo en la química del agua.

Debe tenerse en cuenta, sin embargo, que en condiciones particulares un constituyente minoritario puede alcanzar rangos de concentración que permitan incluirlo dentro de los mayoritarios. La concentración de los iones mayoritarios en aguas subterráneas y la concentración de las otras especies disueltas son una función de la disponibilidad o calidad de los constituyentes del sistema y la solubilidad de los sólidos. [17]

3.2.1 Características principales de componentes mayoritarios de las aguas subterráneas

Dióxido de carbono (CO_2), Bicarbonatos (HCO_3^-) y Carbonatos (CO_3^{2-})

El dióxido de carbono disuelto en agua y los diversos compuestos que forma en ella juegan un papel importantísimo en la química del agua. El dióxido

de carbono se disuelve en el agua en función de su presión parcial (P_{CO_2}). Una parte permanece en disolución en forma de gas mientras otra reacciona con el agua para dar ácido carbónico (H_2CO_3) que se disocia parcialmente para dar iones carbonato y bicarbonato. La disolución de calizas y dolomitas potenciadas por el aporte de CO_2 y/o ácidos orgánicos o inorgánicos, es otra de las fuentes de carbonatos y bicarbonatos. En aguas con pH inferior a 8,3 la especie carbonatada dominante es el ión bicarbonato. En esta agua la concentración de HCO_3^- suele variar entre los 50 y 4000 mg/l. Concentraciones hasta de 1000 mg/l de HCO_3^- pueden encontrarse en aguas pobres en Ca^{2+} y Mg^{2+} o en las que se producen fenómenos de liberación de CO_2 en el acuífero.

Cloruros (Cl^-)

Si se exceptúan las evaporitas y rocas de origen marino, las rocas por lo común presentan escasa proporción de cloruros. Sin embargo, dada la elevada solubilidad de sus sales, éstas pasan rápidamente a la fase acuosa pudiendo alcanzar concentraciones muy altas. [18] El agua de lluvia puede ser una fuente importante de ión cloruro (Cl^-) especialmente en zonas próximas a la costa. La concentración de Cl^- en el agua de lluvia disminuye rápidamente tierra adentro. La concentración de Cl^- en aguas subterráneas es muy variable, desde menos de 10 mg/l a más de 2000 ó 3000 mg/l. En salmueras naturales, próximas a la saturación puede llegar a casi 200000 mg/l. El agua de mar contiene alrededor de 20000 mg/l de Cl^- .

Sulfatos ($SO_4^{=}$)

El ión sulfato procede del lavado de terrenos formados en ambiente marino, de la oxidación de sulfuros que se encuentran ampliamente distribuidos en rocas ígneas y sedimentarias, de la composición de sustancias orgánicas, etc. Sin embargo la disolución de yeso ($CaSO_4 \cdot 2H_2O$) y anhidrita ($CaSO_4$) y otros tipos de sulfatos dispersos en el terreno, representan cuantitativamente el aporte más significativo de este ión a las aguas subterráneas. La concentración normal de $SO_4^{=}$ puede variar entre 2 y 150 mg/l. En aguas salinas, asociado al Ca^{2+} , puede llegar a 5000 mg/l; asociado con Mg^{2+} y Na^+ en salmueras puede alcanzar hasta 200000 mg/l. [16,18]

Nitrato (NO_3^-)

Los compuestos nitrogenados presentes en las aguas naturales están íntimamente relacionados con el ciclo del nitrógeno (Figura 5). Los nitratos pueden estar presentes en las aguas subterráneas como resultado de la disolución de rocas que los contengan. El nitrógeno puede aparecer en forma de NH_3 , NH_4^+ y por oxidación, estas formas reducidas pueden transformarse en N_2 (gas) y finalmente en NO_3^- que es la forma más usual y estable en que el nitrógeno se presenta en las aguas subterráneas. El origen de los nitratos en las aguas subterráneas no siempre es claro. Son relativamente estables pero pueden ser fijados por el terreno o ser reducidos a N_2 ó NH_4^+ . El ciclo del

nitrógeno depende de la actividad de microorganismos específicos, controlados por la presencia o ausencia de oxígeno. [19] Su concentración en aguas subterráneas no contaminadas varía ampliamente aunque no suele sobrepasar 10 mg/l. [18]

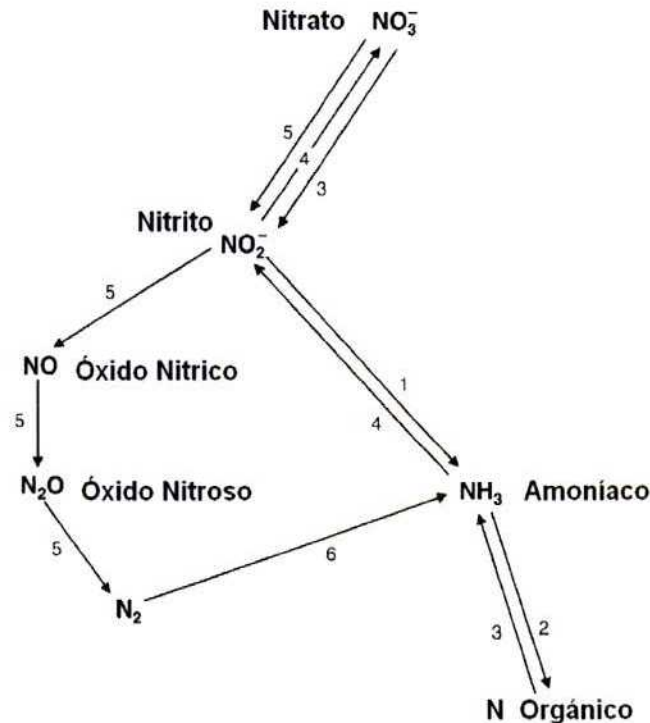


Figura 5. Ciclo del nitrógeno. 1= Reducción del nitrato, 2= Inmovilización de nitrógeno dentro de nitrógeno orgánico, 3= Amonificación, 4= Nitrificación, 5=desnitrificación, 6= fijación de nitrógeno. [19]

Ión calcio (Ca^{2+})

El calcio suele ser el catión principal en la mayoría de las aguas subterráneas debido a su amplia difusión en rocas ígneas, sedimentarias y metamórficas. En rocas ígneas aparece como constituyente esencial de los silicatos. En rocas sedimentarias aparece fundamentalmente en forma de carbonato (CaCO_3) o de sulfato $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. [18] La concentración de Ca^{2+} varía ampliamente en las aguas subterráneas. Concentraciones entre 10 y 250 mg/l son frecuentes en aguas dulces, mientras que en aguas de terrenos yesíferos pueden llegar a 600 mg/l, y en salmueras de CaCl_2 , hasta 50000 mg/l.

Ión magnesio (Mg^{2+})

El ión magnesio es menos abundante que el Ca^{++} en las aguas naturales, procede de la disolución de rocas carbonatadas (dolomitas y calizas magnesianas), evaporitas y de la alteración de silicatos ferromagnesianos, así como del agua marina. La solubilidad del MgCO_3 en las aguas subterráneas naturales es mayor que la del CaCO_3 . Los procesos de intercambio iónico influyen también en las concentraciones de Mg^{2+} en aguas subterráneas. En ellas el Mg^{2+} es retenido con preferencia al Ca^{2+} en suelos y rocas. En aguas

dulces naturales el contenido del ión Mg^{2+} no suele sobrepasar 40 mg/l. En terrenos calcáreos pueden rebasarse a veces 100 mg/l y en terrenos evaporíticos pueden alcanzarse valores de 1000 mg/l.

Ión sodio (Na^+)

El sodio es liberado por la meteorización de silicatos tipo albita ($NaAlSi_3O_8$) y la disolución de las rocas sedimentarias de origen marino y depósitos evaporíticos en los que se presenta fundamentalmente como NaCl. Una fuente importante de Na^+ la constituyen los aportes de agua marina en regiones costeras. Las sales de Na^+ son altamente solubles y tienden a permanecer en solución ya que no se producen entre ellas reacciones de precipitación como ocurre en el caso del Ca^{2+} . La concentración de Na^+ en aguas naturales es muy variable, pudiendo alcanzar hasta 120000 mg/l, en zonas evaporáticas; Sin embargo raramente sobrepasa 100 ó 150 mg/l, en aguas dulces normales. [20]

Sílice (H_4SiO_4 ó SiO_2)

El origen fundamental de la sílice en el agua subterránea debe buscarse en los procesos de hidrólisis de feldespatos y silicatos en general. El cuarzo o la sílice amorfa, por su baja solubilidad fuertemente dependiente de la temperatura, no se hallan en cantidades en aguas subterráneas. Aunque la sílice disuelta suele representarse como SiO_2 , en la mayoría de las aguas naturales aparece como H_4SiO_4 monomérico que no comienza a disociarse hasta valores de pH superiores a 9. Siendo su solubilidad independiente del pH hasta dicho valor. Por lo general la concentración de SiO_2 en aguas subterráneas sobrepasa 3-8 mg/l, pero en ocasiones puede aproximarse a 100 mg/l. El valor medio, sin embargo oscila entre 17 y 25 mg/l.

Teniendo en cuenta las características de algunos componentes de las aguas subterráneas y comprendiendo un poco los diferentes procesos químicos que se desarrollan en el suelo, como norma general, se observa que las aguas subterráneas con menor tiempo de permanencia en el subsuelo son generalmente bicarbonatadas. Después predomina el sulfato, y las aguas más salinas son cloruradas. Esta evolución se denomina *secuencia de Chevorateb*. [16] y se ilustra en la Figura 6.

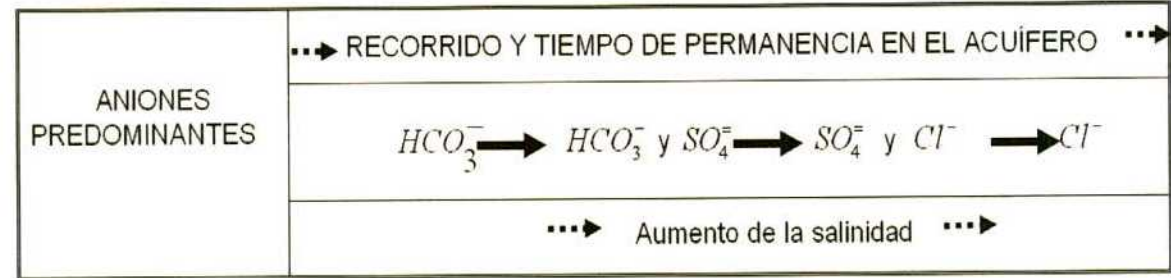


Figura 6. Evolución de las diferentes especies en el suelo según la secuencia de Chevorateb. [16]

Esta secuencia se debe a dos causas: solubilidad y abundancia en el subsuelo de distintas sales. El agua disuelve o altera los minerales que

encuentra (si tiene tiempo suficiente para ello) hasta que alcanza el tope marcado por la constante de equilibrio correspondiente. Ya no disolverá más ese mineral, continuará disolviendo otros minerales con una constante de equilibrio más elevada hasta que de nuevo se alcance el equilibrio. Y así sucesivamente.

La solubilidad de los carbonatos es mucho más baja que la de los sulfatos, que a su vez, son menos solubles que los cloruros. Por lo tanto primero se alcanza el tope para los bicarbonatos, después (raramente) para los sulfatos, y finalmente (casi nunca: la solubilidad es muy elevada) para los cloruros.

El segundo factor citado, la abundancia, se refiere a la diferente probabilidad que existe de que un agua encuentre minerales que le aporten bicarbonatos, sulfatos o cloruros. Si un agua estuviera en contacto simultáneamente desde su infiltración con minerales que le aportaran todos estos iones, no se produciría la secuencia de Chebotarev, sino que desde el primer momento, las aguas serían cloruradas, puesto que son las sales más solubles. [16]

4 Repositorio geológico de Yucca Mountain

Se ha realizado una recopilación de información con respecto al proyecto Yucca Mountain debido a que la aleación 22, estudiada en la presente tesis, era la candidata como barrera resistente a la corrosión en dicho proyecto. Durante muchos años el Departamento de Energía de EEUU (DOE por sus siglas en inglés) estudió el sitio en Yucca Mountain, Nevada, para determinar si era un lugar adecuado para construir un repositorio geológico para el combustible nuclear gastado y para los residuos clase A. [21] El YMP (proyecto Yucca Mountain) era uno de los proyectos de repositorio más avanzados a nivel mundial. [4,9,12] El propósito del proyecto de Yucca Mountain era cumplir con la política nuclear de la Ley de Residuos de 1982 y desarrollar un sitio nacional de almacenamiento de combustible nuclear gastado y de residuos radiactivos de nivel alto. Luego de haber estudiado el sitio por más de 20 años, el DOE decidió recomendar Yucca Mountain para el emplazamiento del repositorio de residuos nucleares de nivel alto. Aunque la propuesta fue muy cuestionada por los ambientalistas y los residentes cercanos a la zona, ésta fue aprobada en 2002 bajo la presidencia de George W. Bush. [22] En 2009, la administración de Obama señaló que el sitio ya no era una opción viable y propuso la suspensión de todos los fondos en el 2009, mientras que la administración elabora una nueva estrategia de gestión de residuos nucleares. [23]

De retomarse el proyecto, el repositorio sería utilizado para inmovilizar 70.000 toneladas de residuos radiactivos [9,24]. Los materiales radiactivos que van a ser almacenados allí provienen de reactores nucleares de potencia, producción de armas nucleares, reactores navales y actividades de investigación y desarrollo [9,24]. Hasta el año 2008, EE.UU. había gastado 9 mil millones dólares en el proyecto que ha hecho a Yucca Mountain una de las zonas geológicas mas estudiadas en el mundo. [25]

El sitio elegido para el repositorio se encuentra en el desierto de Nevada, en el condado de Nye (Nevada), entre las montañas áridas del desierto de Mojave, a 130 Km al noroeste de la zona metropolitana de Las Vegas. La formación consta de una cadena de montañas que se extiende a lo largo de 40 km. [9] Está formada por rocas volcánicas (principalmente de toba volcánica) expulsadas por un volcán hoy apagado. La toba volcánica resultante está compuesta principalmente de sílice polimórfica (SiO_2) y feldespatos (KAlSi_3O_8 , $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$), y consiste esencialmente en una roca volcánica conocida como *rhyolite*, cuya composición química es similar a la del granito. [9,26] El tipo de roca que contenga el repositorio debe ser lo suficientemente estable para soportar excavaciones y debe ser capaz de absorber el calor generado por el decaimiento de los residuos radiactivos. [9] Este calor podría afectar procesos térmicos, hidrológicos, químicos y mecánicos en las instalaciones del emplazamiento y en la formación rocosa que lo alberga. Cualquier solución acuosa en contacto con los contenedores calientes puede concentrarse por evaporación. Además, los depósitos de sustancias solubles y delicuescentes también pueden dar lugar a la formación de soluciones concentradas sobre la superficie de los contenedores. Para la construcción del repositorio se eligió el sitio con menor densidad de fallas o fracturas en la roca, dado que las mismas proveen un camino rápido para el transporte de agua. [9,24] El repositorio se instalará en la ladera de la montaña a 200-500 m por debajo de la superficie y a un promedio de 300 m por encima de las napas de agua [24]. El diseño actual del repositorio consiste en un sistema de 100 túneles paralelos de 1 km cada uno, conteniendo aproximadamente 100 contenedores por túnel, lo que totalizaría 10000 contenedores. [26]

4.1 Barreras en el repositorio geológico de Yucca Mountain

Las barreras naturales en el repositorio Yucca Mountain incluyen la superficie del suelo y su topología, la zona insaturada por encima y por debajo del repositorio, la toba volcánica y los depósitos bajo las napas de agua. [9,24] Las barreras de ingeniería incluyen el contenedor de residuos como su principal barrera, el cual es un recipiente de geometría cilíndrica que consta de una pared interna y una pared externa [9,26]. La pared interna provee la resistencia mecánica y el blindaje contra la radiación. Se ha seleccionado un material más económico para su construcción, el acero inoxidable austenítico 316 NG (grado nuclear). Referente al material candidato para la pared externa se ha seleccionado la aleación 22, una superaleación de níquel de la familia Ni-Cr-Mo la cual provee la resistencia a la corrosión [9,26,27]. El espesor planeado de la pared interna es de 5 cm y el de la pared externa de 2-2,5 cm. En la Figura 7 se presenta un esquema del contenedor de residuos.

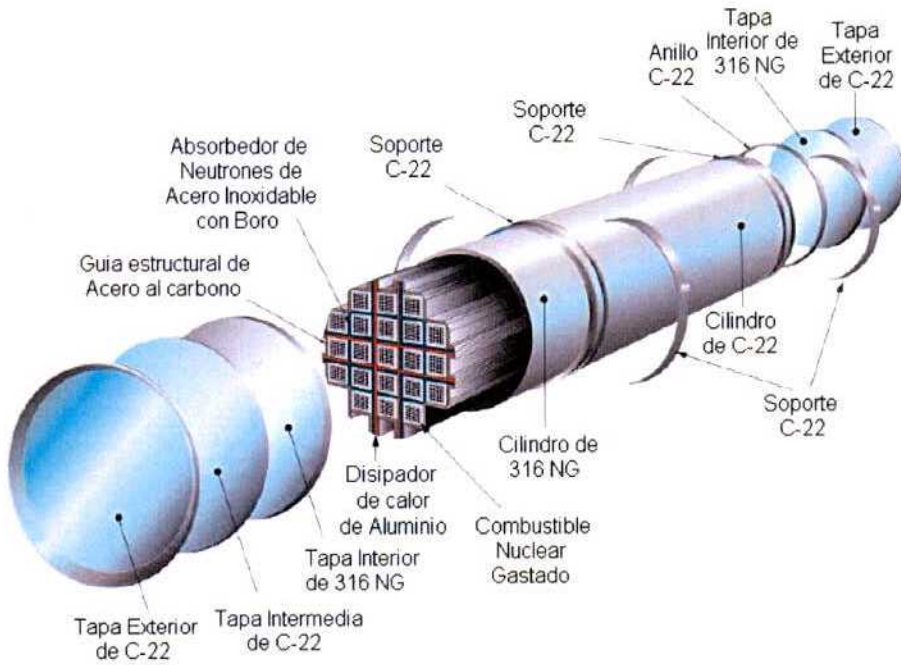


Figura 7. Esquema del contenedor de residuos de Yucca Mountain. [9,26]

Un proceso de suma importancia en la fabricación de los contenedores es la soldadura, la cual se realizará mediante soldadura con electrodo no consumible de tungsteno protegido con gas inerte (GTAW o TIG). La fabricación del contenedor de residuos incluye un tratamiento de solubilización total posterior a la unión soldada del cilindro con la tapa inferior. Para esto el contenedor será sometido a un tratamiento térmico en horno a 1150°C, seguido de un enfriamiento en agua. [9,26]

Luego de la fabricación de los contenedores y sus respectivos procesos post-soldadura se introducirán combustibles nucleares gastados debidamente acondicionados con materiales absorbentes de neutrones. Los contenedores se dispondrán dentro de los túneles sobre un soporte de acero al carbono apoyado sobre material de relleno granular. Una vez que los contenedores se hallen emplazados, se dispondrá en la colocación de escudos protectores de titanio grado 7 (G7), en forma de U invertida para protección contra el goteo. El objetivo es desviar, hacia el suelo la humedad que pueda gotear de las paredes de la galería, así como el vapor de agua condensado. El conjunto compuesto por los contenedores, los escudos y soportes constituyen las barreras ingenieriles del repositorio de Yucca Mountain. [9,26,27] En la Figura 8 se presenta un esquema del sistema de barreras ingenieriles emplazado en un túnel del repositorio.

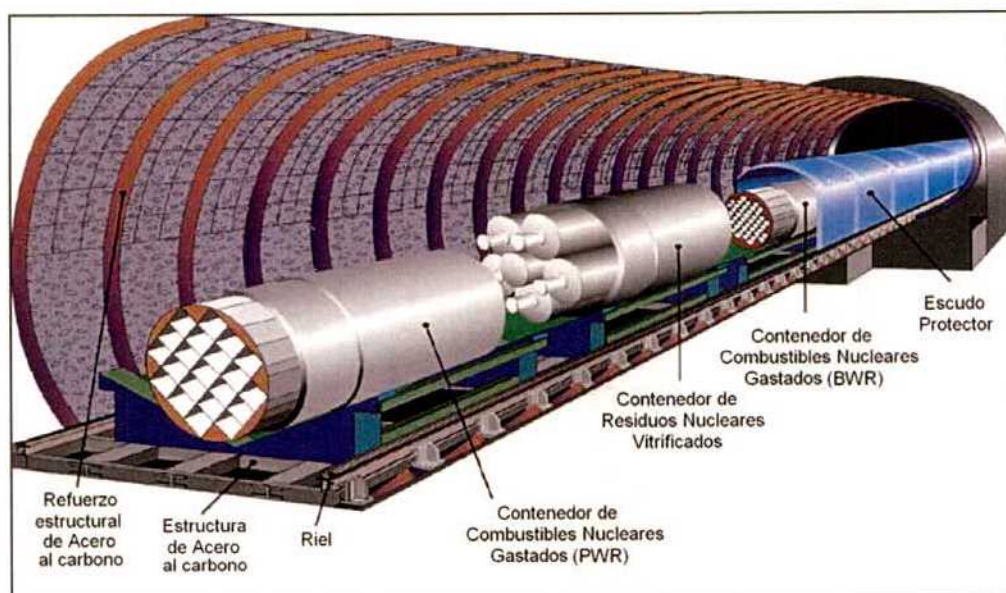


Figura 8. Esquema del sistema de barreras ingenieriles emplazado en un túnel del repositorio.

4.2 Composición de las aguas subterráneas en Yucca Mountain

La resistencia a la corrosión de los contenedores de residuos nucleares depende de la composición de las aguas que están en contacto con estos. [28] Aguas extraídas de Yucca Mountain muestran variabilidad en pH y concentración de elementos. Se han analizado diversas composiciones de aguas en diferentes zonas de Yucca Mountain, tanto en zonas saturadas como insaturadas. [29] Se han tomado muestras de aguas provenientes de pozos adyacentes al sitio del repositorio. Las mismas son soluciones multiiónicas que contienen diferentes concentraciones de los aniones cloruro, nitrato, sulfato, fluoruro y bicarbonato, y de los cationes sodio, potasio, calcio y magnesio. También se halló sílice disuelta. [9,26] Se han reportado aproximadamente 40 tipos diferentes de agua de la montaña. [29] La primera muestra analizada en Yucca Mountain fue la de una fuente de zona saturada, a la cual se la denominó J-13. Ésta es una de las aguas más simuladas experimentalmente debido a que presenta la composición más representativa de Yucca Mountain. [29,30]. La composición del agua de Yucca Mountain puede tomarse como representativa de otros sitios potenciales para el emplazamiento de repositorios, aunque en rigor la composición de las aguas subterráneas posee cierta variabilidad. La Tabla 2 presenta la composición del agua subterránea J-13 y de algunas otras aguas de zonas insaturadas. También se muestra la composición de diferentes tipos de soluciones simuladas experimentalmente en el laboratorio que se creen representativas de los medios potencialmente en contacto con los contenedores. [9]

Ion	Agua de pozo (J-13) pH 7,4	Agua de la zona insaturada pH 5,6	Agua concentrada simulada (SCW) pH 10,3	Agua concentrada acidificada (SAW) pH 2,8	Agua concentrada basificada (BSW) pH 12	Agua concentrada de la zona insaturada pH 6,3
K ⁺	5,04	0,01	3400	3400	81480	661
Na ⁺	45,8	9	40900	40900	231224	727
Mg ²⁺	2,01	12	<1	1000	-	470
Ca ²⁺	13	65	<1	1000	-	273
F ⁻	2,18	0	1400	0	1616	<251
Cl ⁻	7,14	77	6700	24250	169204	681
NO ₃ ⁻	8,78	12	6400	23000	177168	501
SO ₄ ²⁻	18,4	79	16700	38600	16907	25
HCO ₃ ⁻	128,9	66	700000	0	107171	<2,2
SiO _{2(aq)}	61,1	46	~40	~40	9038	52

Tabla 2. Composición de soluciones potencialmente el contacto con el contenedor de residuos de Yucca Mountain (mg/L). [9,26,27].

4.3 Modelo sobre el comportamiento frente a la degradación de los contenedores en el proyecto Yucca Mountain

El proyecto Yucca Mountain ha desarrollado un modelo para describir el comportamiento frente a la corrosión del contenedor de residuos y del escudo protector en un período de tiempo representativo de la operación del repositorio. Este modelo considera tanto factores metalúrgicos como ambientales que afectan la integridad de los contenedores de residuos. En la Figura 9 se esquematiza el modelo. Dentro de los factores que influyen la integridad del contenedor tenemos corrosión uniforme, corrosión localizada y corrosión bajo tensión, que a su vez están ligados a potenciales críticos de los cuales depende la vida útil del contenedor. Se asume que la corrosión localizada sólo puede tener lugar si el potencial de corrosión (E_{CORR}) del material es mayor que un cierto potencial crítico (E_{CRIT}) en las condiciones ambientales y de temperatura de operación. Si esta condición no se cumple el material sufrirá sólo corrosión general. La corrosión bajo tensión también es considerada en el modelo debido a que se pueden presentar concentradores de tensiones por soldaduras con defectos. [9,26]

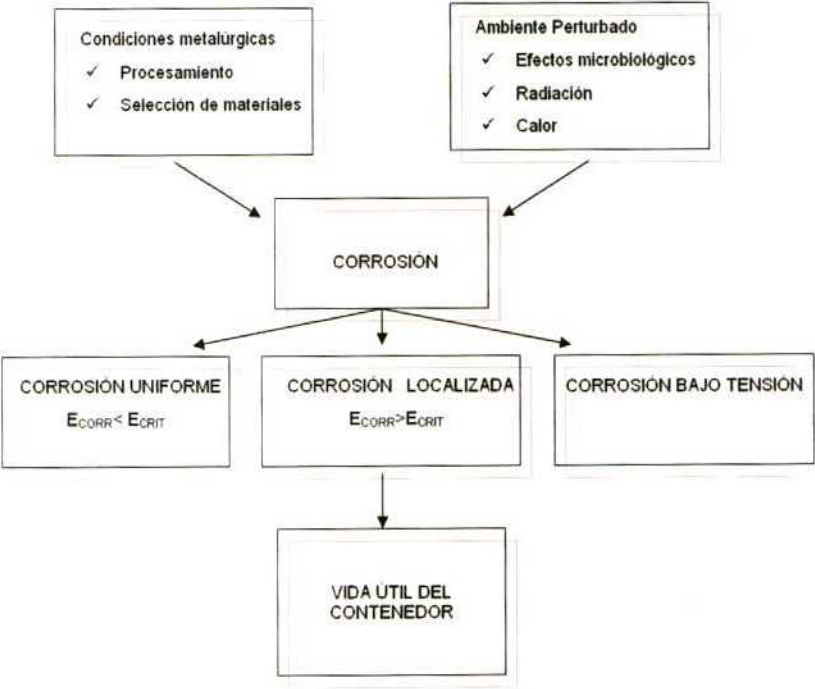


Figura 9: Esquema del modelo integral frente a la degradación por corrosión de los contenedores en el proyecto Yucca Mountain. [26]

5 El níquel y sus aleaciones

Las aleaciones en base níquel han sido utilizadas por el hombre desde hace más de cuatro décadas, y han asumido un papel esencial en el avance tecnológico mundial. El desarrollo de estas aleaciones cada día va en aumento y hoy se pueden encontrar cerca de 200 tipos diferentes de aleaciones en base níquel de forja y fundición disponibles en el mercado. [31]

El níquel y las aleaciones de níquel, por su gran resistencia a una gran variedad de ambientes corrosivos, son típicamente encontrados en varios procesos industriales. Desde el punto de vista electroquímico, el níquel es un metal más noble que el hierro. [9,32,33] En cuanto a la resistencia a la corrosión de los materiales, las aleaciones de níquel superan a los aceros inoxidables más avanzados, y son comparables con las aleaciones de circonio y de titanio. [9] Las aleaciones de base níquel son soluciones sólidas de níquel, como elemento mayoritario, y una gran cantidad de elementos aleantes. Estas aleaciones poseen muy buena ductilidad, maleabilidad y son fácilmente soldables. [32] Entre las mayores aplicaciones de estas superaleaciones, se hallan los componentes de aviones y turbinas de gas.

El severo régimen de calentamiento aerodinámico de vehículos espaciales ha sido superado por el uso de las mismas aleaciones en forma de lámina. Se usan en resistencias eléctricas, motores de reacción, alabes, turbo compresores de motores de aviación, aviones experimentales, reactores nucleares, submarinos, en plantas de vapor, equipo petroquímico y otras aplicaciones a alta temperatura. [31]

En muchas instancias las condiciones corrosivas son tan severas que los materiales tradicionalmente utilizados en la industria como el caso de los aceros inoxidables, pasan a un segundo plano con respecto a las aleaciones de níquel. [34] Las aleaciones de níquel se dividen en binarias, ternarias y otros sistemas con propiedades específicas y aplicaciones. En la tabla 3 se muestran los diferentes sistemas de aleaciones de níquel.

En lo que se refiere a la parte comercial las aleaciones de níquel se pueden clasificar en dos grupos. [9]

- Aleaciones para alta temperatura: diseñadas para resistir las altas temperaturas y soportar la corrosión seca o gaseosa. Deben mantener su resistencia mecánica a elevadas temperaturas.
- Aleaciones resistentes a la corrosión: diseñadas para prestar servicio en medios corrosivos acuosos a bajas temperaturas. El límite práctico en la industria entre alta y baja temperatura es del orden de 500°C.

SISTEMAS DE ALEACIÓN	ALEACIONES MÁS IMPORTANTES EN CADA UNO DE LOS SISTEMAS
Ni	Níquel comercialmente puro, aleaciones 200/201
Aleaciones Ni-Cu	Aleaciones 400, K-500
Aleaciones Ni-Mo	Aleaciones B,B-2,B-3,B-4,B-10
Aleaciones Ni-Si	Aleación D-205
Aleaciones Ni-Fe	Aleaciones Invar, Pernifer, Magnifer, Hymu 80
Aleaciones Ni-Cr-Fe	Aleaciones 600,601,800,800H,800HT,690,602 CA,45TM
Aleaciones Ni-Cr-Fe-Mo-Cu	Aleaciones 28,825,20,G,G-3,G-30,31,33,6Mo
Aleaciones Ni-Cr-Mo	Aleaciones 625,C-276,C-4,C-22,686,C-2000,59,Mat 21
Aleaciones de Alta Temperatura	Aleaciones 602CA,603GT,2100GT,45TM,230,625,X,626Si,HR160,718,617,214, Nimonic series, Udimet series

Tabla 3. Diferentes aleaciones de níquel según el tipo de sistema.

5.1 Fases en las aleaciones base níquel

Las principales fases dentro de las aleaciones de níquel son:

- Fase γ (gamma): la microestructura consiste en una matriz austenítica, la cual es una solución sólida endurecida por precipitados. La matriz austenita (γ) es una fase fcc que contiene elementos endurecedores y el efecto endurecedor es proporcional a la diferencia en el tamaño atómico entre la matriz (níquel) y el átomo de soluto.

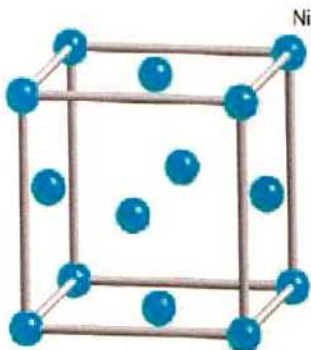


Figura 10. Estructura cristalina de γ (gamma) [35]

- Fase γ' (gamma prima): la fase γ' puede precipitar en la matriz de austenita en superaleaciones base níquel, por medio de un tratamiento térmico adecuado y lograr el endurecimiento por precipitación, la fase γ' precipita en matrices con alto contenido de níquel y su estructura fcc es del tipo A_3B . Donde "A" está compuesto por elementos, tales como Ni, Co y Fe y "B" de elementos electropositivos, tales como Al, Ti o Nb. En las superaleaciones de base níquel, típicamente la fase γ' es $Ni_3(Al,Ti)$.

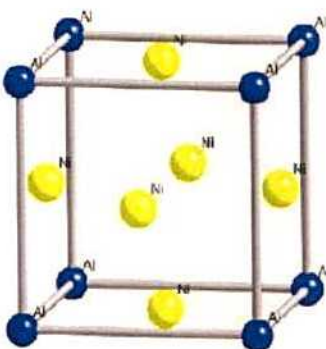


Figura 11. Estructura cristalina de γ' (gamma prima) [35]

- Precipitación de carburos: Una pequeña cantidad de precipitación de carburo $M_{23}C_6$ procede de la formación de la fase sigma (σ), pero debido a la lenta velocidad de disolución del carburo MC y al alto contenido de cromo en la fase gamma, hay insuficiente carbono para mantener la precipitación de $M_{23}C_6$ (carburos secundarios) en presencia de sigma. En la Figura 12 se aprecian carburos secundarios dentro de una matriz γ .

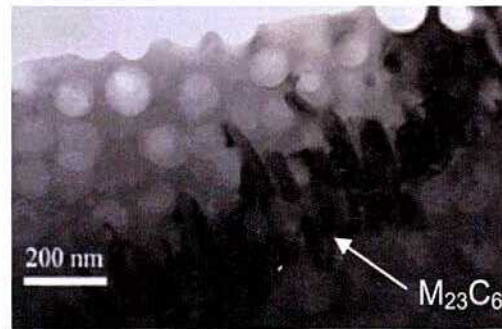


Figura 12. Imagen de microscopía electrónica de transmisión mostrando una pequeña fracción de γ' esferoidal en una matriz de γ . También se encuentran ilustradas partículas de carburo $M_{23}C_6$ en el límite de grano que va diagonalmente desde la parte inferior izquierda a derecha. [35]

- Fases TCP (fases topológicamente compactas): Estas fases son indeseables, generalmente frágiles y se pueden formar durante un tratamiento térmico o en servicio. La estructura de estas fases son átomos alineados en capas totalmente compactas separadas por distancias interatómicas relativamente grandes. Dentro de estas fases se encuentran la fase μ , σ y Laves, éstas generalmente se presentan en forma de agujas las cuales afectan negativamente las propiedades mecánicas (ductilidad, fluencia). Se ha reportado que la fase σ es la más perjudicial de todas. [36] En la Figura 13 se observa un corte transversal de una muestra de aleación base níquel donde se distingue la fase TCP en forma de agujas y otras zonas de reacción secundaria (SRZ).

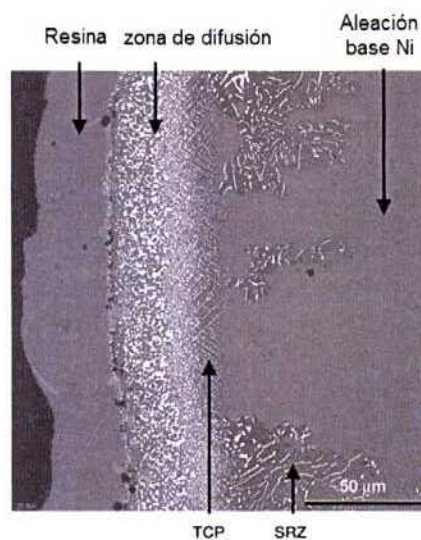


Figura 13. Micrografía de un corte transversal de una aleación base níquel donde se puede apreciar la fase TCP. [37]

El endurecimiento por precipitación es el método más importante para aumentar la resistencia mecánica de los metales no ferrosos por reacción en el estado sólido. Éste tiene lugar en una aleación por precipitación de una fase de transición finamente dispersa, a partir de una solución sólida sobresaturada. Cualquier metal puede endurecerse por precipitación, mediante la adición de un elemento de aleación correctamente elegido. El endurecimiento sería aún mayor, en el caso de las aleaciones ternarias o de un número de componentes más elevado. [31]

5.2 Aleantes en las aleaciones base níquel

Diferentes mecanismos de corrosión y de fractura pueden provocar el fallo de diferentes metales cuando éstos se encuentran bajo diversas condiciones de trabajo. Ciertas adiciones de aleantes se utilizan en las aleaciones base níquel para proporcionar resistencia y evitar algún tipo de daño o degradación en servicio. [33] La superioridad de las aleaciones de níquel frente a la corrosión se debe, en gran medida, a la capacidad de aceptar una capacidad importante de elementos aleantes en solución sólida. Cada elemento en la aleación cumple las funciones que se enumeran a continuación: [9,34]

Níquel (Ni): Proporciona la matriz por compatibilidad metalúrgica de varios elementos aleantes. Suministra estabilidad térmica y fabricabilidad. Mejora la resistencia a la corrosión en medios reductores y en medios alcalinos.

Cromo (Cr): Proporciona resistencia a la corrosión en medios oxidantes. Mejora la resistencia a la corrosión localizada.

Molibdeno (Mo): Proporciona resistencia a la corrosión en medios reductores. Mejora la resistencia a la corrosión localizada y a la corrosión bajo tensión en cloruros.

Tungsteno (W): Se comporta como el Mo, pero es menos efectivo. Es perjudicial para la estabilidad térmica en Aleaciones Ni-Cr-Mo a altas temperaturas. Proporciona ennoblecimiento del níquel en condiciones activas y endurecimiento por solución sólida debido a su mayor tamaño atómico.

Nitrógeno (N): Estabilizador austenítico. Siendo un económico sustituto del níquel. Mejora la resistencia a la corrosión localizada, la estabilidad térmica y las propiedades mecánicas.

Cobre (Cu): Mejora la resistencia en agua de mar y ácido sulfúrico, pero perjudica la estabilidad térmica en aleaciones Ni-Cr-Mo a altas temperaturas. Mejora la resistencia al H_2SO_4 y HF.

Titanio (Ti), Zirconio (Zr), Niobio (Nb), Tantalio (Ta): Estabilizadores de carbono. Mejoran la resistencia a la corrosión intergranular y al ataque preferencial en la zona afectada por el calor en procesos de soldadura.

Silicio (Si): Alto contenido de silicio (>4%) mejora la resistencia a la oxidación en ácidos minerales, ácido sulfúrico y ácido nítrico.

Hierro (Fe): Proporciona la matriz por compatibilidad metalúrgica de varios elementos aleantes. Se adiciona para reducir costos.

En la Figura 14 se resumen los efectos de varios aleantes principales y no principales dentro de las aleaciones de níquel.

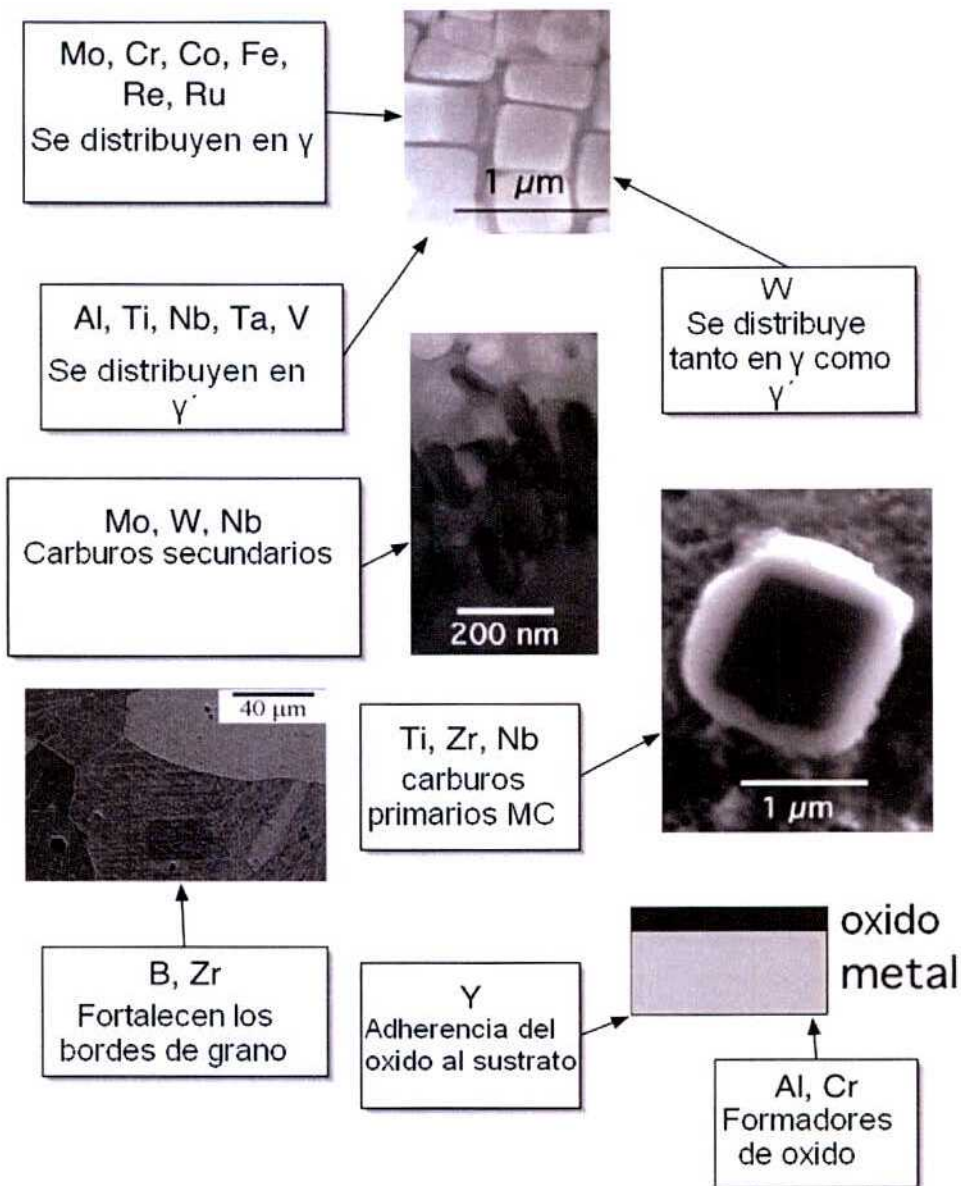


Figura 14. Efecto de los aleantes en superaleaciones base Ni. [35]

5.3 Aleaciones Ni-Cr-Mo

Debido al creciente desarrollo de la industria química y petroquímica a mediados del siglo XX, empezó a visualizarse un aumento de la demanda de materiales que puedan satisfacer requerimientos a mayores presiones, temperaturas y ambientes corrosivos. El estudio de las aleaciones del sistema Ni-Cr-Mo comenzó en la década del 30. Esta familia de aleaciones denominada "C" fue una innovación que surgió de optimizar el sistema Ni-Cr, que ofrece un notable desempeño en medios oxidantes, con el sistema Ni-Mo que presenta una resistencia superior en medios reductores. El resultado fue la creación de la familia de aleaciones Ni-Cr-Mo, con una excelente resistencia a la corrosión en una amplia variedad de medios severamente corrosivos. La aleación también exhibe excelente resistencia al picado, a la corrosión en rendijas y corrosión bajo tensión en soluciones a pH bajos con altas concentraciones de cloruro. [9,34,38].

Del sistema Ni-Cr-Mo, la aleación C conocida comercialmente como Hastelloy C fue la aleación predominante entre 1940 y 1960. Muchos desarrollos en cuanto a fundición de la aleación y prácticas de procesamiento se han realizado a la aleación C desde su creación. Sin embargo presentaba algunas desventajas. La precipitación de carburos en bordes de grano durante los procesos de soldadura producía la sensibilización de la aleación a la corrosión intergranular [34,38]. En esas condiciones, la aleación presentaba fallas en medios oxidantes, ácidos o en presencia de haluros. En 1960 sale al mercado una nueva aleación del sistema Ni-Cr-Mo la 625, conocida comercialmente como Inconel 625. La aleación 625 presentó cambios en la composición química con relación a aleación C, estos cambios incluyeron un incremento en el contenido de cromo, lo que permitió superar las limitaciones de ésta en medios severamente oxidantes, además se introdujo niobio como estabilizante frente al ataque intergranular. Sin embargo el contenido de molibdeno se redujo respecto al de la aleación Hastelloy C, por lo que este material no resultó tan versátil en condiciones reductoras. [9,34] Posteriormente la empresa BASF desarrolló la aleación C-276 para solucionar los inconvenientes producidos por los altos contenidos de carbono y silicio que se presentaban en la aleación C. Sus aplicaciones en la industria de procesos son muy extensas. A pesar de su excelente resistencia a la corrosión, la aleación C-276 no estuvo completamente libre de ataque en la zona afectada por el calor durante la soldadura debido a la precipitación de carburos y de segundas fases ricas en Mo y W. [9,34] Debido a los problemas de estabilidad térmica de la aleación C-276 se creó la aleación C-4 que se comercializó a principios de 1970. Si bien la aleación C-4 supera este inconveniente, su carencia de tungsteno la hace más susceptible a la corrosión localizada. Tanto la aleación C-276 como la C-4 poseen versatilidad en cuanto a la resistencia a la corrosión pero exhiben una limitada resistencia a ambientes ácidos oxidantes [38].

Los avances en la ciencia de la corrosión para lograr una mejor comprensión de las funciones específicas de cromo, molibdeno, y tungsteno en cuanto a la resistencia a la corrosión de las aleaciones de níquel han dado lugar a una nueva aleación conocida comercialmente como C-22 (también como aleación 22). [38] Esta aleación supera a las anteriores en propiedades frente a la corrosión y estabilidad térmica. Posteriormente a la aparición de la

aleación 22 en 1980, se han desarrollado otras aleaciones del sistema Ni-Cr-Mo entre las cuales están la C-2000, 59, 686 y MAT 21. Recientemente se han incorporado dos nuevas aleaciones dentro de la familia Ni-Cr-Mo, la aleación C-22HS una versión mejorada de la C-22 y la HYBRID-BC1, la cual presenta una gran resistencia en medios ácidos. [39,40] Las composiciones de todas las aleaciones Ni-Cr-Mo mencionadas se hallan en la Tabla 4.

ALEACIÓN	NÚMERO UNS	C	MO	W	FE	TI	V	MN	C	SI	OTROS
C	-	15	16	4	5	-	0,35*	1,0*	0,08*	1,0*	-
625	N06625	21	9	-	5	0,4*	-	0,05*	0,01*	0,08*	3,7 Nb+Ta
C-276	N10276	16	16	4	5	-	0,35*	1,0*	0,01*	0,08*	2,5 Co
C-4	N06455	16	16	-	3	0,7*	-	1,0*	0,01*	0,08*	2 Co
C-22	N06022	22	13	3	3	-	0,35*	0,05*	0,01*	0,08*	2,5 Co
C-2000	N06200	23	16	-	-	-	0,35*	0,05*	0,01*	0,08*	1,6 Cu
59	N06059	23	16	-	1	-	0,35*	0,05*	0,01*	0,08*	-
686	N06686	21	16	4	5	-	0,35*	0,05*	0,01*	0,08*	-
MAT 21	N06210	19	19	-	1	-	-	0,05*	0,01*	0,08*	1,8 Ta
C-22HS	-	21	17	1	2	-	-	-	0,01*	0,08*	-
HYBRID- BC1	-	15	22	-	2	-	-	0,25*	0,01*	0,08*	0,5 Al

Tabla 4: Composición química porcentual en peso de aleaciones del sistema Ni-Cr-Mo [9,32]. El porcentaje de níquel en cada caso es el necesario para completar el 100%. * Porcentaje Máximo permitido. [9,39,40,41].

Con la creación de la aleación 22 Se definió un parámetro nuevo conocido como factor atómico porcentual (FAP), el cual compara la resistencia a la corrosión de diferentes composiciones de aleaciones de la familia C. Este factor refleja los efectos contrapuestos del cromo con respecto al molibdeno y al tungsteno. Debido la adición de molibdeno y tungsteno mejora la resistencia a la corrosión uniforme e intergranular en medios ácidos reductores, pero ambos aleantes son inefectivos en medios ácidos oxidantes. [38,42] De allí se define el FAP en función de los porcentajes en peso de cada aleante (%Cr, %Mo y %W), de acuerdo a la Ecuación 2 [38,43]

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

En medios oxidantes, cuanto más alto es el contenido de cromo (mayor FAP) menor es la velocidad de corrosión. Por otro lado, en medios reductores, cuanto mayor son los contenidos de molibdeno y tungsteno (menor FAP) menor es la velocidad de corrosión. En la Figura 15 se puede ver que en el rango de 2,5 a 3,3 de FAP se encuentra el mejor balance para obtener bajas velocidades de corrosión en medios oxidantes y en medios reductores.

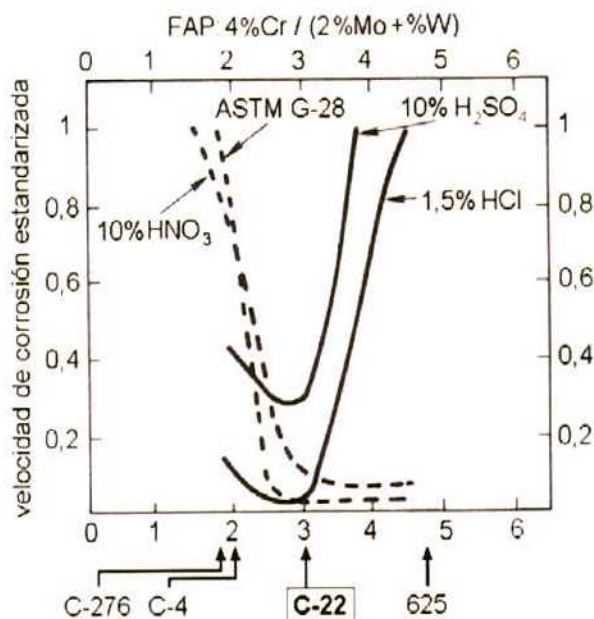


Figura 15. Velocidad de corrosión de aleaciones del sistema Ni-Cr-Mo en diferentes medios, en función del Factor Atómico Porcentual (FAP). [9,38]

5.4 Transformaciones de fase en el sistema Ni-Cr-Mo

Los sistemas Ni-Cr-Mo son examinados al detalle por su gran importancia en diversas aplicaciones industriales. [44] En ensayos de laboratorio se ha encontrado un muy buen comportamiento en cuanto a la resistencia a la corrosión en rendijas, picado y corrosión bajo tensión de este tipo de aleaciones comparado con otras. Cuando las aleaciones de la familia Ni-Cr-Mo se someten a tratamientos térmicos, ocurren diferentes transformaciones de fase, de acuerdo al rango de temperaturas considerado. [9] Las aleaciones Ni-Cr-Mo en general contienen una gran cantidad de elementos aleantes. Estos elementos son disueltos dentro del material líquido a alta temperatura y permanecen en solución sólida cuando el producto final se enfría. A temperatura ambiente, estas aleaciones conservan una microestructura de una sola fase FCC. Sin embargo, si las aleaciones de este sistema son expuestas a temperaturas superiores a 300°C por largos periodos de tiempo, pueden formarse segundas fases. [32]

En el rango de temperaturas de 300-650°C ocurre una transformación de ordenamiento de largo alcance (*LRO: Long Range Ordering*). Esta reacción es de tipo homogénea, sin una nucleación preferencial en bordes de grano o de maclas [9,44] Si las aleaciones Ni-Cr-Mo son sometidas en el rango de 600-1100°C se produce la precipitación de carburos e intermetálicos. [35] Este proceso es heterogéneo. Comienza en los bordes de grano y para mayores tiempos de exposición continúa en los bordes de maclas y dentro de los granos. [32] La cinética de precipitación de carburos es más rápida que la de intermetálicos. [9] La precipitación de carburos depende del contenido de C y Si de la aleación. La precipitación de carburos reduce la resistencia a la corrosión intergranular, en rendijas y bajo tensión. En cambio, la precipitación de intermetálicos sólo reduce la resistencia a la corrosión intergranular. [45] Para minimizar la precipitación de carburos se reduce la cantidad de C y Si en la

colada, o se recurre a la adición de Ti como estabilizante. [44] La temperatura que produce la mayor pérdida de resistencia frente a la corrosión en medios reductores es de 760°C. Esto se debe a la presencia de zonas empobrecidas en Mo en regiones adyacentes a carburos o intermetálicos. Los carburos que precipitan en el sistema Ni-Cr-Mo son del tipo M_6C ó $M_{12}C$. Éstos difieren de los carburos tipo $M_{23}C_6$, ricos en Cr, que precipitan en los aceros inoxidable austeníticos. Los carburos M_6C y $M_{12}C$ son ricos en Mo y aparecen en aleaciones Ni-Cr-Mo con contenidos de Mo mayores al 5% en peso. [9]

En las aleaciones Ni-Cr-Mo, se ha reportado la precipitación de diferentes intermetálicos denominados fases topológicamente compactas (TCP: *Topologically ó Tetrahedrally Closed Packed*). Dentro de este grupo se hallan las fases μ , σ , P y Laves. [9,46]

Para predecir la tendencia a la precipitación de fases TCP en aleaciones austeníticas se desarrolló el algoritmo "PHACOMP" (*phase computation*) [47]. La precipitación de fases TCP se puede evitar balanceando la composición química de la aleación, de modo tal de obtener una baja concentración de vacancias electrónicas promedio (N_v). Este parámetro se puede obtener a través de la Ecuación (3).

$$N_v = \sum_{i=1}^n a_i(n_v)_i \quad (3)$$

Donde a_i es la fracción atómica del elemento i ; n_v es la concentración de vacancias electrónicas del elemento i y n es la cantidad de elementos en la matriz.

En el sistema Ni-Cr-Mo se ha observado empíricamente que las aleaciones con $N_v > 2,4$ presentan precipitación de fase μ cuando son envejecidas en el rango de temperaturas 650-1090°C. Este concepto se utilizó en el diseño de la aleación C-4 [41]. Posteriormente se definió otro algoritmo denominado "Nuevo PHACOMP" [47]. Este nuevo criterio reemplaza el concepto de N_v por el de energía promedio de electrones d sobre el nivel de Fermi (M_d). El parámetro M_d se define en forma análoga a N_v (ecuación 3). Los valores críticos de M_d por encima de los cuales ocurre la precipitación de fases TCP son dependientes de la temperatura.

La fase μ es de tipo A_6B_7 , con una estructura cristalina hexagonal compacta. Posee la característica de tener fallas de apilamiento y maclas. Aparece en los sistemas binarios Fe-Mo y Fe-W. En el sistema Ni-Cr-Mo, es un compuesto ternario que no aparece en ninguno de los diagramas de equilibrio binario de los elementos. La fase P fue originalmente identificada en el sistema Ni-Cr-Mo, coexistiendo con la fase σ , y con las fases μ y δ en el sistema Fe-Ni-Mo. La fase P presenta una estructura ortorrómbica y no poseen fallas. La fase σ posee una estructura cristalina tetragonal, con un rango de composiciones muy amplio, de acuerdo a cada sistema de aleaciones en particular. En el sistema Ni-Cr-Mo, la fase σ posee una composición similar a la del resto de las fases TCP. [9,46] En la Figura 16 se puede observar el diagrama de fase terciario (Ni-Cr-Mo), obtenido a partir del Software CALPHAD (*Calculation of Phase Diagrams*) para las temperatura de 850°C.

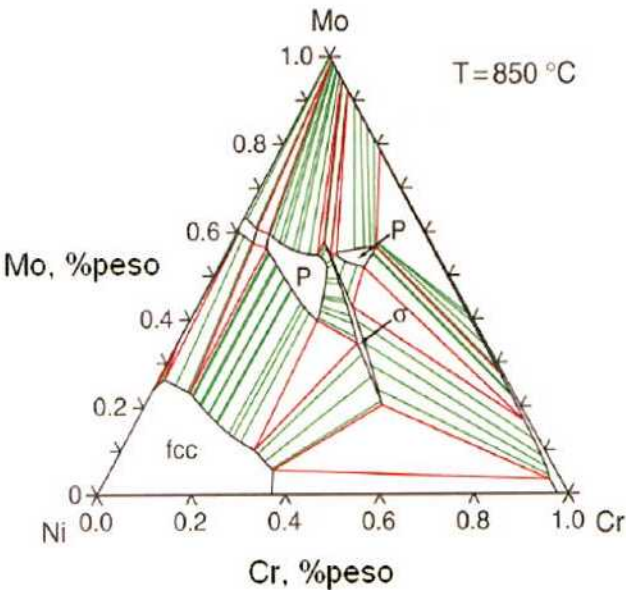


Fig 16. Diagrama de fase ternario (Ni-Cr-Mo), obtenido a partir del Software CALPHAD para la temperatura de 850°C. [48]

Cieslak y colaboradores [46] estudiaron la solidificación de aleaciones comerciales Ni-Cr-Mo en los procesos de soldadura TIG. Establecieron un ranking de soldabilidad de aleaciones: C-4 > C-22 > C-276. Todas ellas son más soldables que las aleaciones 625 y 718. A diferencia de la aleación C-4, las aleaciones C-22 y C-276 finalizan su solidificación con la formación de intermetálicos tipo TCP. La precipitación de estos intermetálicos está asociada con la susceptibilidad a la fisuración en caliente de las soldaduras. En la aleación C-4, sólo se observa la formación de fase austenítica y TiC. En la aleación C-276 precipitan las fases P y μ ; mientras que en la aleación C-22 precipitan las fases σ , P y μ . La segregación de estas fases se produce en las regiones interdendríticas. En la Tabla 5 se presenta la composición de las fases halladas en la aleación C-22.

FASE	Ni	Mo	Cr	W	Fe	Co
Nominal	56,96	13,43	21,22	3,29	3,17	0,84
Matriz (γ)	58,5	12,7	21,6	2,9	3,4	0,9
μ	33,1	38,7	19,3	6,3	2,1	0,6
P	32,6	37,4	21,7	5,3	2,2	0,9
σ	34,5	34,9	23,4	4,2	2,2	0,9

Tabla 5. Composición de las fases halladas en la aleación C-22 sometida a un proceso de soldadura TIG. [9,46]

5.5 Aleación 22

La aleación 22 (Ni-22Cr-13Mo-3W) es uno de los materiales propuestos para la fabricación de contenedores de residuos de nivel alto. El tiempo de vida de los contenedores es de 10.000 años y puede estar sometido a temperaturas superiores a 350°C. [49] Esto ocurrirá durante los primeros 1000 años del emplazamiento, debido al decaimiento radiactivo de los residuos. [9] Estas temperaturas, sostenidas a lo largo del tiempo, podrían ser suficientemente altas como para producir transformaciones de fase en la aleación [41]. Esta aleación fue seleccionada debido a su excelente resistencia a la corrosión localizada (corrosión por picado, corrosión en rendijas y corrosión bajo tensiones) en electrolitos acuosos que contienen cloruro. [50,51]

Desde su inserción en el mercado, ha estado sometida a una gran variedad de ensayos de laboratorio, lo que permitió visualizar su superioridad frente a la corrosión, sobrepasando a otras aleaciones de la familia C. [9,41]. Al estudiar su comportamiento frente a la corrosión generalizada, la aleación C-22 exhibió menor velocidad de corrosión que las aleaciones C-276, C-4 y 625, en una variedad de medios oxidantes, reductores como también en mezclas de ambos. [41]

Estudios previos han mostrado que las propiedades mecánicas y la resistencia a la corrosión de la aleación 22 no cambian cuando la aleación se envejecía a 427°C por períodos de hasta 40.000 h. [13] Cuando las aleaciones Ni-Cr-Mo (como la aleación 22) son envejecidas a temperaturas por encima de 600°C, la precipitación de segundas fases perjudiciales afectará la resistencia a la corrosión y las propiedades mecánicas de las aleaciones envejecidas [50,52].

Se encontró que a temperaturas cercanas a los 600°C y superiores se produce la formación de precipitados intermetálicos tales como fases μ y P que comienzan a formarse en los bordes de grano, mientras que el envejecido de la aleación 22 a temperaturas entre 427°C y 600°C produce la formación de un ordenamiento de largo alcance [50,53].

Esta reacción es de tipo homogénea, sin una nucleación preferencial en bordes de grano o de maclas. La red fcc original se transforma en una superred ortorrómbica del tipo A_2B ó Pt_2Mo (también llamada oP6 y C11b), con una composición aproximada $Ni_2(Cr,Mo)$ [44,41]. En la Figura 17 se muestra el diagrama temperatura-tiempo-transformación para la aleación 22.

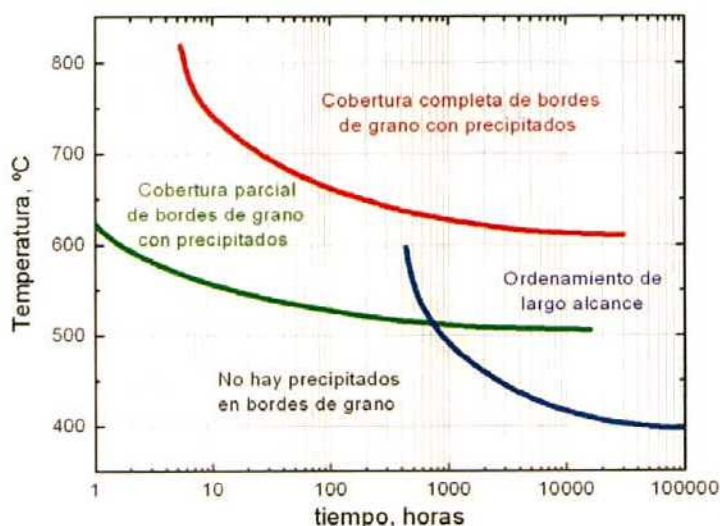


Figura17. Diagrama temperatura-tiempo-transformación (TTT) para la aleación 22.

Entre otras aplicaciones industriales de la aleación 22 se destacan su utilización para la fabricación de tubos, sellos, boquillas y ejes en la manufactura de productos químicos; la construcción de reactores, mezcladores y tuberías en los procesos de manufactura de herbicidas y fertilizantes; su aplicación en procesos de desulfuración de gases y en la industria del papel. [38,42]

6 Fenómenos de corrosión

La corrosión es un fenómeno espontáneo que se presenta prácticamente en todos los materiales procesados por el hombre. Si bien existen varias definiciones, es común describir la corrosión como una oxidación acelerada y continua que desgasta, deteriora y que incluso puede afectar la integridad física de los objetos o estructuras. [54] Las enciclopedias definen la palabra corrosión como el efecto de reacciones indeseables sobre estructuras y propiedades de metales y aleaciones. El estudio de la corrosión consiste en la investigación del deterioro por el medio en el que son usados. Sin recurrir a medios muy agresivos, sino considerando solamente la atmósfera, se encuentra que la mayoría de los metales en contacto con el medio ambiente forman un *sistema termodinámicamente inestable*. [55] La termodinámica indica que todos ellos, con excepción de los metales nobles, deben transformarse espontáneamente en óxidos. El estudio cinético de las reacciones es el aspecto más significativo de la corrosión. La termodinámica no brinda información sobre la cinética de las reacciones que ocurren en los procesos corrosivos. [9,55]

En la Figura 18 se muestra las energías de oxidación de varios materiales y elementos a 273°K (0°C) y bajo una atmósfera de oxígeno. En términos prácticos el orden de estabilidad expuesto en la tabla se mantiene para las condiciones presentes en la superficie del planeta. [56] De este modo si nos fijamos en los metales, el único elemento estable es el oro mientras que todos los demás tenderán a oxidarse. El cobre y la plata reaccionan con el aire, pero lo hacen de una manera moderada y lenta, y por eso su obtención en altos niveles de pureza es una tarea relativamente sencilla. Es esta

característica la que explica que estos hayan sido los primeros metales en ser descubiertos y trabajados. El hierro en cambio no estaba disponible en la naturaleza (a excepción de aquel caído del cielo en los meteoritos), y el hombre tuvo que extraerlo de los minerales, estos sí, abundantes y estables. Hornos especiales que garantizaban altas temperaturas permitieron la reducción de los óxidos de hierro. Sin embargo, la naturaleza ha demostrado desde hace tres mil años que la energía invertida en los procesos de obtención del hierro o el acero, se pierde rápidamente con la consecuencia de que los objetos fabricados retornan inexorablemente a sus minerales originales. La corrosión es un fenómeno ligado históricamente a materiales ferrosos, y es protegiéndolos o reemplazándolos, que el hombre ha logrado reducir su impacto económico. [54]

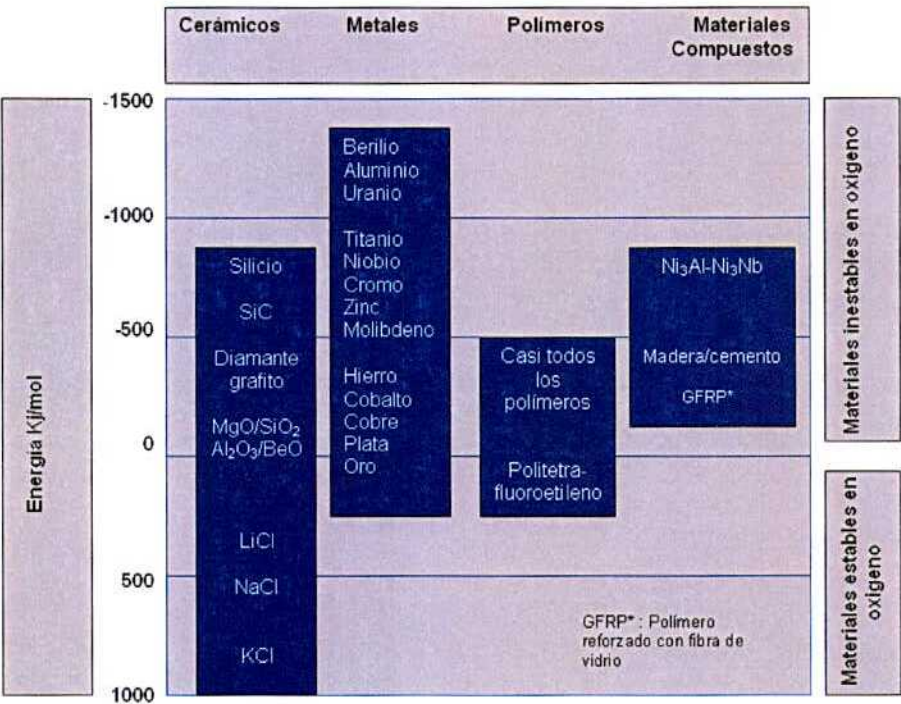


Figura 18. Energías de oxidación de diferentes metales y materiales compuestos a 273°K y bajo atmósfera de oxígeno. Energías más pequeñas indican mayor tendencia del material al reaccionar con el oxígeno. [56]

Desde el punto de vista técnico los problemas de corrosión se pueden enfrentar utilizando materiales de gran resistencia. El oro y el cobre lo son pero su costo y su baja tenacidad los hacen inadecuados para muchas aplicaciones industriales. La combinación del cobre con el estaño o con el zinc, aleaciones llamadas bronce y latón respectivamente, tienen mejor desempeño mecánico y mantienen una buena resistencia frente a la oxidación por lo que su diversificación ha sido mucho más importante. Pero es el aluminio el material más usado luego del acero. Es liviano y de elevada resistencia a la corrosión. El titanio por su parte es uno de los materiales más completos: es dos veces menos denso que el hierro y su resistencia mecánica y química son excelentes. Por último, el níquel y sus aleaciones, el cual se está ganando un espacio muy importante en la industria química, petroquímica, aeroespacial y nuclear por su gran resistencia a la corrosión uniforme y localizada. [34,54]

La industria de la corrosión, si por ello entendemos todos los recursos destinados a estudiarla y a prevenirla, mueve anualmente miles de millones de dólares. Este fenómeno tiene implicaciones industriales muy importantes. La degradación de los materiales provoca interrupciones en actividades fabriles, pérdida de productos, contaminación ambiental, reducción en la eficiencia de los procesos, mantenimiento y sobrediseños costosos. Se estima que los gastos atribuidos a los daños por corrosión representan entre el 3 y el 5 por ciento del producto interno bruto de los países industrializados. Solamente hablando de acero, de cada diez toneladas fabricadas por año se pierden dos y media por corrosión. [57] Por esta razón cada día se desarrollan nuevos recubrimientos, se mejoran los diseños de las estructuras, se crean nuevos materiales, se sintetizan nuevos inhibidores y se optimizan los sistemas de monitoreo.

6.1 Clasificación de los procesos de corrosión

Clasificación según el medio

Existen dos tipos principales de corrosión: la “electroquímica”, que generalmente implica la participación de un líquido corrosivo o electrolito y la existencia de transporte y transferencia de carga eléctrica y la “química” (oxidación a alta temperatura) que normalmente ocurre en ausencia de humedad, por lo que muchas veces es denominada corrosión seca y que no implica el transporte de carga eléctrica. La clasificación según el medio es de gran utilidad cuando se estudian los mecanismos de ataque. [55]

Clasificación según la forma

La corrosión electroquímica se suele clasificar de acuerdo a la forma en que se manifiesta, es decir a la apariencia del material corroído. La corrosión uniforme es la más común y la que genera mayores pérdidas de material. Sin embargo, al ser de tipo superficial es también la más fácil de controlar y por lo tanto la que menos accidentes provoca. Por otro lado la corrosión por picado y corrosión por rendijas son fenómenos localizados que se manifiestan por anomalías que crecen rápidamente hacia el interior del material y que puede generar daños catastróficos. Existen otros tipos de corrosión según la forma los cuales se esquematizan en la Figura 19.

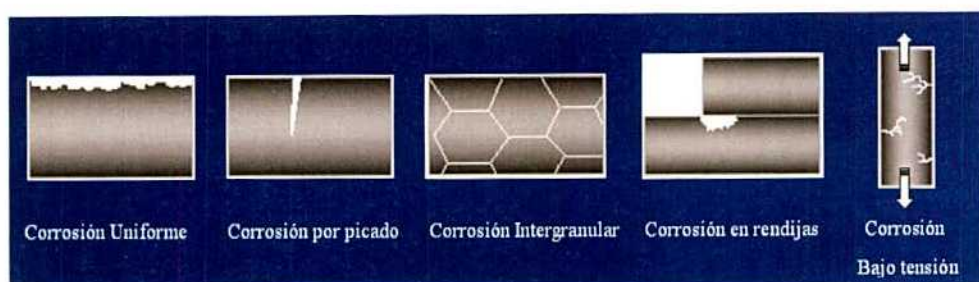


Figura 19. Algunos tipos de corrosión más comunes por influencia del medio, de la estructura y composición del metal. [41]

6.2 Naturaleza electroquímica de la corrosión.

La hipótesis de que la corrosión de los metales es un proceso electroquímico fue expresada por primera vez en 1819 en una publicación de un autor francés anónimo (que se cree es Thernard), y por De la Rive en 1830. [58] Faraday, entre 1834 y 1840, demostró la conexión entre reacciones químicas y la generación de corrientes eléctricas, y proveyó las bases cuantitativas para las observaciones de los investigadores que lo procedieron. Finalmente la demostración de que existe una relación cuantitativa entre las corrientes eléctricas circulantes y el ataque en metales por corrosión es debida a Evans y Hoar (1932), ya que estos autores demostraron que durante la corrosión de los metales se cumplían las leyes de Faraday [55]

La corrosión es un fenómeno electroquímico que cumple con las características fundamentales de una pila o batería. Para que se forme una celda electroquímica o celda de corrosión, se requiere la presencia de un material que cede electrones en contacto con otro que los acepte, y de un medio conductor de iones. El material que pierde electrones se conoce como el ánodo y es el que experimenta la reacción de oxidación, mientras que el material que acepta los electrones se reduce se le llama cátodo y el medio conductor eléctrico se llama electrolito. La oxidación, a pesar de la etimología de la palabra, no necesariamente involucra el oxígeno. [54]

El mecanismo de corrosión puede ilustrarse a través de un material metálico inmerso en una solución de HCl (ácido clorhídrico). En el caso del Zinc, (metal llamado activo) los átomos metálicos Zn ceden electrones convirtiéndose en cationes (Zn^{2+}) mientras que los iones H^+ aceptan estos electrones formando moléculas de H_2 (Figura 20). Las reacciones involucradas son la disolución del Zinc para formar ZnCl_2 y la producción del gas H_2 , las cuales se muestran en las ecuaciones (4,5,6). [54]

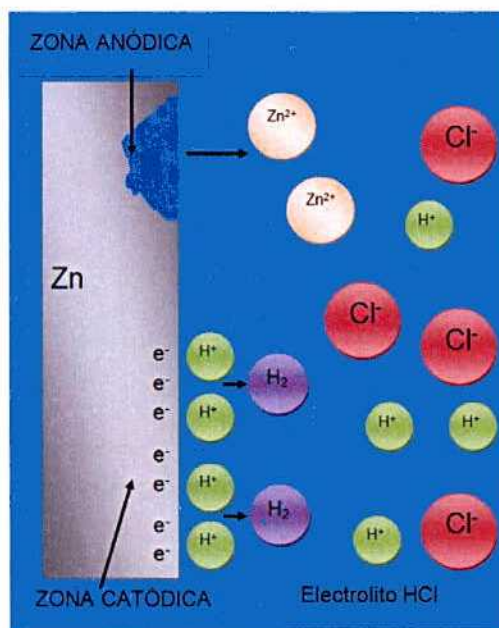
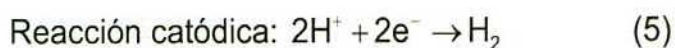
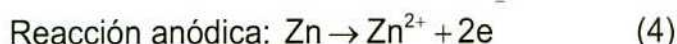


Figura 20. Esquema de la corrosión de un metal, Zn, que se oxida a Zn^{2+} mientras que sus electrones reaccionan con el H^+ del medio produciendo H_2 . [54]



En las secciones siguientes se desarrollará una revisión bibliográfica de aspectos relativos a la corrosión general y localizada de metales pasivos, en particular a la aleación 22 como barrera de ingeniería en repositorios geológicos. [9]

6.3 Corrosión Uniforme

Es la forma más benigna en la que se puede presentar la corrosión. El ataque se extiende en forma homogénea sobre toda la superficie metálica y la penetración media es igual en todos los puntos. Un ataque de este tipo permite calcular fácilmente la vida útil de los materiales corroídos. [55]

Existen varios métodos para calcular la velocidad de corrosión, dentro de éstos se encuentran métodos gravimétricos que suministran una velocidad de corrosión integrada en el tiempo y electroquímicos o rápidos que dan una velocidad instantánea.

Una forma de calcular el espesor de penetración (medido en nm) como la velocidad de corrosión (nm/año) multiplicado por el tiempo (en años) que el material está expuesto al medio corrosivo es mediante la ecuación 7.

$$x = v_{\text{CORR}} \cdot t \quad (7)$$

La gran ventaja de los métodos electroquímicos es su sensibilidad, debida a la gran cantidad de electricidad que se necesita para disolver un equivalente químico. [41,59]

6.3.1 Pasividad de metales y aleaciones

Los primeros investigadores, como Keir, Faraday y Schönbein se interesaron en el hecho de que el hierro, después de tratarlo con HNO_3 concentrado no sufría ningún daño, sin embargo al ponerlo en contacto con una solución mas diluida de HNO_3 este se atacaba. Schönbein propuso que el hierro alterado se llamara "pasivo" y este adjetivo llegó adaptarse generalmente. [60] Faraday propuso que la formación de una película fina de óxido sobre el metal era la causante de este fenómeno. Esta explicación, proporcionada en 1836, aún continúa vigente. [55] Se halló que la pasividad (la condición pasiva) se podía producir por un tratamiento anódico. La alteración del estado activo al pasivo se conoce como pasivación. [60] En la Figura 21 se presenta una curva de polarización anódica genérica de un metal que presenta una transición activo / pasiva.

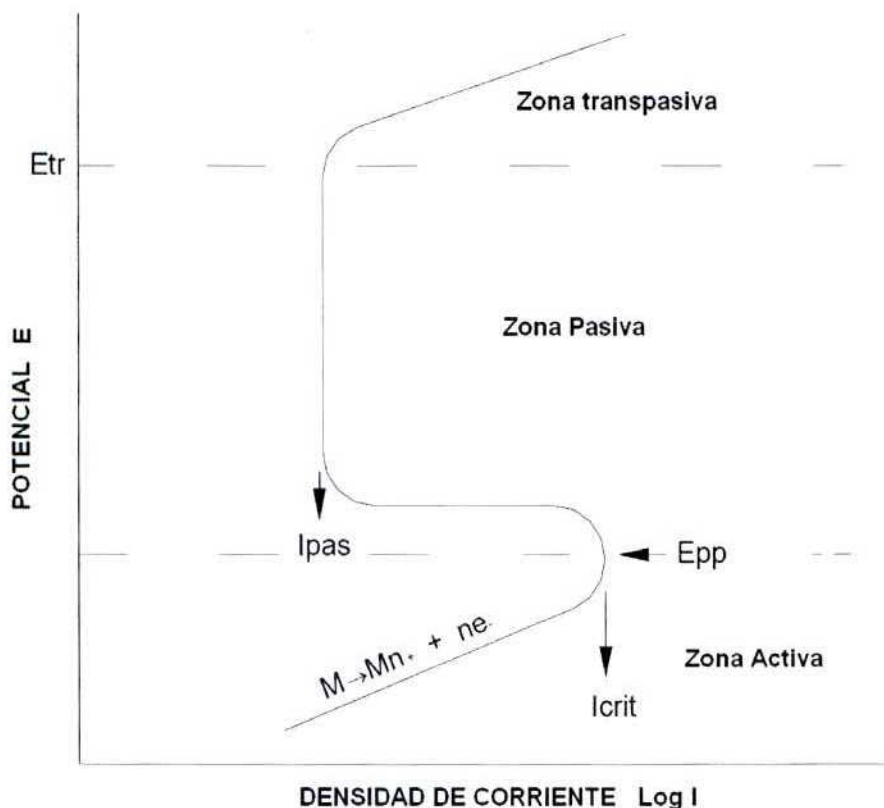


Figura 21. Curva de polarización de un metal en un medio en el que presenta una transición activo / pasiva.

La zona activa de la Figura 21 corresponde a la disolución activa del metal en el medio. En el estado activo existe un contacto directo del metal con el electrolito, aunque pudieran formarse productos de corrosión no adherentes. Usualmente se halla una relación de tipo Tafel, de acuerdo a la Ecuación 8. [9,61,62]

$$E = a + b \cdot \log(i) \quad (8)$$

Donde i es la densidad de corriente, E es el potencial, a y b son constantes. En esta misma zona se observa un pico denominado de transición activo / pasiva. A partir de un potencial, conocido como potencial de Flade o de pasivación (E_{pp}) la velocidad de corrosión disminuye varios órdenes de magnitud y el metal se pasiva. Franck y Vetter destacan que el potencial de Flade varía con el pH de las soluciones. [55] La zona pasiva de la Figura 21 corresponde al rango de potenciales de pasividad, en el cual se observa que la densidad de corriente es aproximadamente constante. La zona transpasividad de la Figura 21 presenta un aumento de la densidad de corriente a cierto potencial que se denomina potencial de transpasividad (E_{Tr}). De acuerdo a las características del sistema metal/electrolito estudiado, la pasividad se podrá mantener en un rango de potenciales más o menos amplio.

6.3.2 Aspectos termodinámicos de la pasividad

Las consideraciones antes mencionadas fueron basadas sobre una curva de polarización, la cual tiene un enfoque de la cinética de la disolución anódica, pasivación y transpasividad. Obviamente, las reacciones químicas asociadas sólo tendrán lugar si están contempladas por la termodinámica. En cuanto a la película pasiva, dos casos se pueden distinguir dependiendo de si la película de óxido en la superficie está o no en equilibrio con la solución acuosa dados un potencial y un pH.

En algunos casos, la existencia de la película pasiva está prevista por el equilibrio termodinámico y debido a esto puede ser fácilmente ilustrada por diagramas que muestran los dominios de estabilidad de diferentes especies como función del potencial y el pH. Estos diagramas se conocen como diagramas de Pourbaix, los cuales han sido calculados para varios metales. [63]

Muchos metales muestran la capacidad de pasivarse, y debido a esto son de mucha importancia para aleaciones de ingeniería. La capa pasiva en soluciones ácidas no es consecuencia del equilibrio termodinámico, sino debido al hecho de que la velocidad de disolución del óxido en la solución ácida es lenta.

En la Figura 22 se observa un diagrama de Pourbaix potencial-pH mostrando las zonas de inmunidad, corrosión y pasivación. La zona de inmunidad es aquella zona en la cual la especie termodinámica estable es el metal (Me) donde éste no sólo no se atacará, sino que si en el medio corrosivo hay iones del mismo metal (Me^{++}) éstos tenderán a depositarse. En la zona de corrosión, las especies estables son compuestos solubles tales como M^{n+} y MeO_2^{2-} (iones) y la termodinámica predice que el metal se corroerá (si la cinética del proceso es favorable). Finalmente está la zona de pasividad, donde la especie favorable es un sólido poco soluble (generalmente un óxido, óxido hidratado o hidróxido) que puede proteger al metal si forma sobre él una película adherente y no permeable que entorpece el proceso de corrosión.

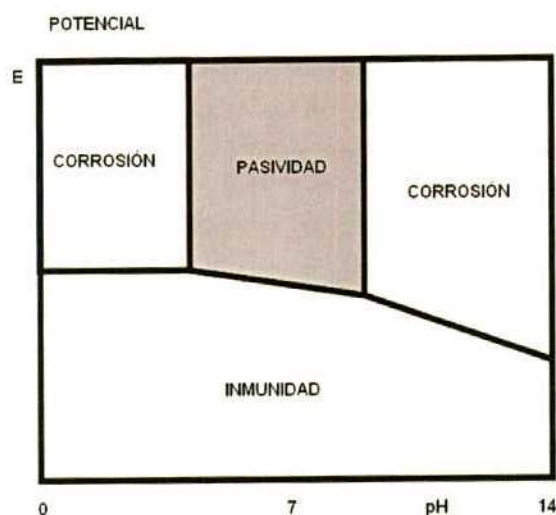


Figura 22. Diagrama de Pourbaix potencial-pH mostrando las diferentes regiones de inmunidad, pasividad y corrosión. [55]

6.3.3 Mecanismos de crecimiento de la película pasiva

El crecimiento de la película pasiva es el resultado de la reacción directa entre la superficie del metal y la solución acuosa. Otros procesos de la formación de la película son el proceso disolución – precipitación (disolución de los iones de un metal y la precipitación de un óxido o hidróxido) y el proceso de deposición anódica (oxidación anódica de los iones del metal en la solución y deposición sobre la superficie). [63]

En general, los modelos de crecimiento de óxido se obtienen a partir de una ecuación diferencial que considera que la tasa de crecimiento es proporcional al flujo de iones a través del óxido, de acuerdo a la Ecuación 9.

$$\frac{dx}{dt} = \Omega \cdot J \quad (9)$$

Donde x es el espesor del óxido, t es el tiempo, Ω es el volumen del óxido por ion móvil, y J es el flujo iones.

Los modelos clásicos de crecimiento de óxido son estrictamente aplicables cuando la primera capa de la película, que cubre la totalidad de la superficie, ya se ha formado. [9,61] *Cabrera y Mott* presentaron un mecanismo de crecimiento de óxidos delgados a bajas temperaturas que se basa en el concepto de efecto túnel de la mecánica cuántica. Cuando un óxido tridimensional se forma sobre la superficie del metal, los electrones que pasan por efecto túnel a través del mismo son capturados por el oxígeno adsorbido en la superficie. Se produce entonces la separación de cargas entre la superficie del óxido y el metal, que establece un campo eléctrico a través del óxido. Para el crecimiento de la película de óxido se requiere del ingreso y posterior movimiento de iones a través del mismo. El campo eléctrico establecido a través del óxido reduce la energía de activación para el movimiento de iones dentro del óxido, posibilitando que el mismo continúe creciendo. [9]. El crecimiento de la película pasiva implica el movimiento de iones O^{2-} hacia la interfase metal/película y de cationes metálicos M^{n+} hacia la interfase película/electrolito. El modelo generalmente aceptado para el crecimiento de películas pasivas por exposición gaseosa es análogo a la oxidación electroquímica anódica a potencial constante. [63] El modelo original de *Cabrera-Mott* y sus posteriores modificaciones se incluyen dentro de los denominados modelos de campo alto [9]. Esto se muestra en la Figura 23.

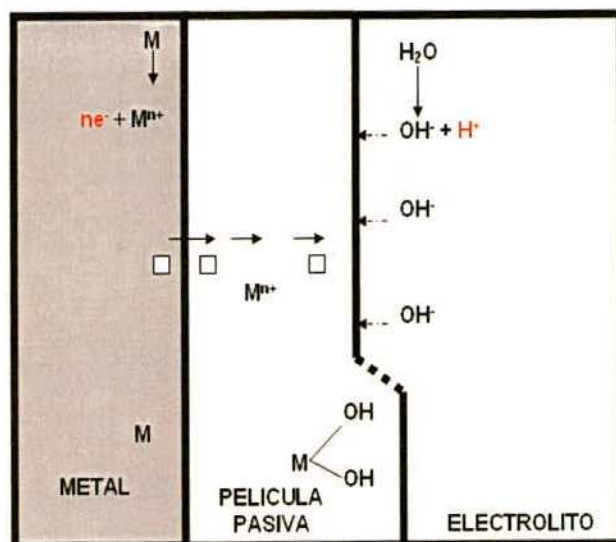


Figura 23. Modelo de crecimiento de películas pasivas bajo un campo eléctrico aplicado: adsorción de grupos oxhidrilo en la superficie de la película y la formación de cationes metálicos en la interfase película/metal, seguido por cationes saltando a través de las vacancias de la película hacia la interfase película/electrolito los cuales reaccionan con los grupos oxhidrilo adsorbidos. [63]

La velocidad de crecimiento del óxido se puede expresar de acuerdo a la ecuación 10 de *Cabrera-Mott*:

$$\frac{dx}{dt} = N\Omega u \cdot \exp\left(\frac{W - qaE}{kT}\right) \quad (10)$$

Donde x es el espesor del óxido, t es el tiempo, N es el número de potenciales iones móviles, Ω es el volumen del óxido por ion móvil, u es la frecuencia atómica de vibración, W es la barrera de energía para el movimiento de iones dentro del óxido, q es la carga iónica, a es la mitad de la distancia de salto de un ion, E es el campo eléctrico V/x , k es la constante de Boltzmann, y T es la temperatura absoluta. [63]

Bhardwaj y Maurice describen la formación de la película pasiva en una serie de etapas teniendo en cuenta los modelos clásicos: [9,61,63]

- Adsorción disociativa de H_2O o adsorción de OH^- sobre la superficie del metal.
- El crecimiento del óxido puede seguir diferentes rutas luego de esta primera etapa el crecimiento del óxido, dependiendo de la naturaleza del material, la estabilidad relativa de los óxidos e hidróxidos, el pH del electrolito, el potencial de pasivación y la temperatura.

Ruta 1

- Recombinación de los grupos OH^- adyacentes (deshidratación) o desprotonación por formación de islas o de una monocapa de OH^- .

- Cobertura total de la superficie con grupos OH^- y crecimiento lateral de islas de óxido hasta formar una monocapa completa de óxido cubierta por grupos OH^- .
- Crecimiento del óxido en forma perpendicular a la superficie. La superficie continúa hidroxilada (OH^-).

Ruta 2

- Crecimiento perpendicular a la superficie de una capa de hidróxido u oxihidróxido que cubre todo el metal.
- Deshidratación o desprotonación por formación de islas de óxido en la capa interna de la película pasiva.
- Crecimiento lateral de las islas de óxido y formación de una capa interna completa de óxido bajo la capa externa de hidróxido u oxihidróxido. El avance de esta reacción puede conducir a la deshidratación completa de la superficie con sólo una monocapa de hidróxido u oxihidróxido remanente.

Un modelo que merece especial atención aquí es el modelo de defectos puntuales PDM, dado que es el utilizado por el Departamento de Energía de los Estados Unidos (DOE) en el estudio teórico de la oxidación anódica de la aleación 22. [64,65] Este modelo describe los procesos involucrados en el crecimiento y disolución de óxidos pasivos en una estructura bicapa consistente en un óxido con defectos (capa barrera) adyacente al metal y una capa externa que se forma por reacción de los cationes metálicos con las especies en solución. En el PDM, cuando la película pasiva crece a un potencial constante, la caída de potencial en la interfaz metal/capa barrera disminuye. Esto reduce la fuerza impulsora de los procesos que conducen al engrosamiento de la película: la inyección de cationes desde el metal hacia la película pasiva y la generación de vacancias aniónicas. Durante el crecimiento de la película, las vacancias catiónicas (V_M^{x-}) se producen en la interfase película/electrolito y se consumen en la interfase metal/película, mientras que las vacancias aniónicas ($V_O^{\bullet\bullet}$) se producen en la interfase metal/película y se consumen en la interfase película/electrolito. En la Figura 24 se indican las diferentes reacciones interfaciales y la dirección del flujo de vacancias aniónicas y catiónicas.

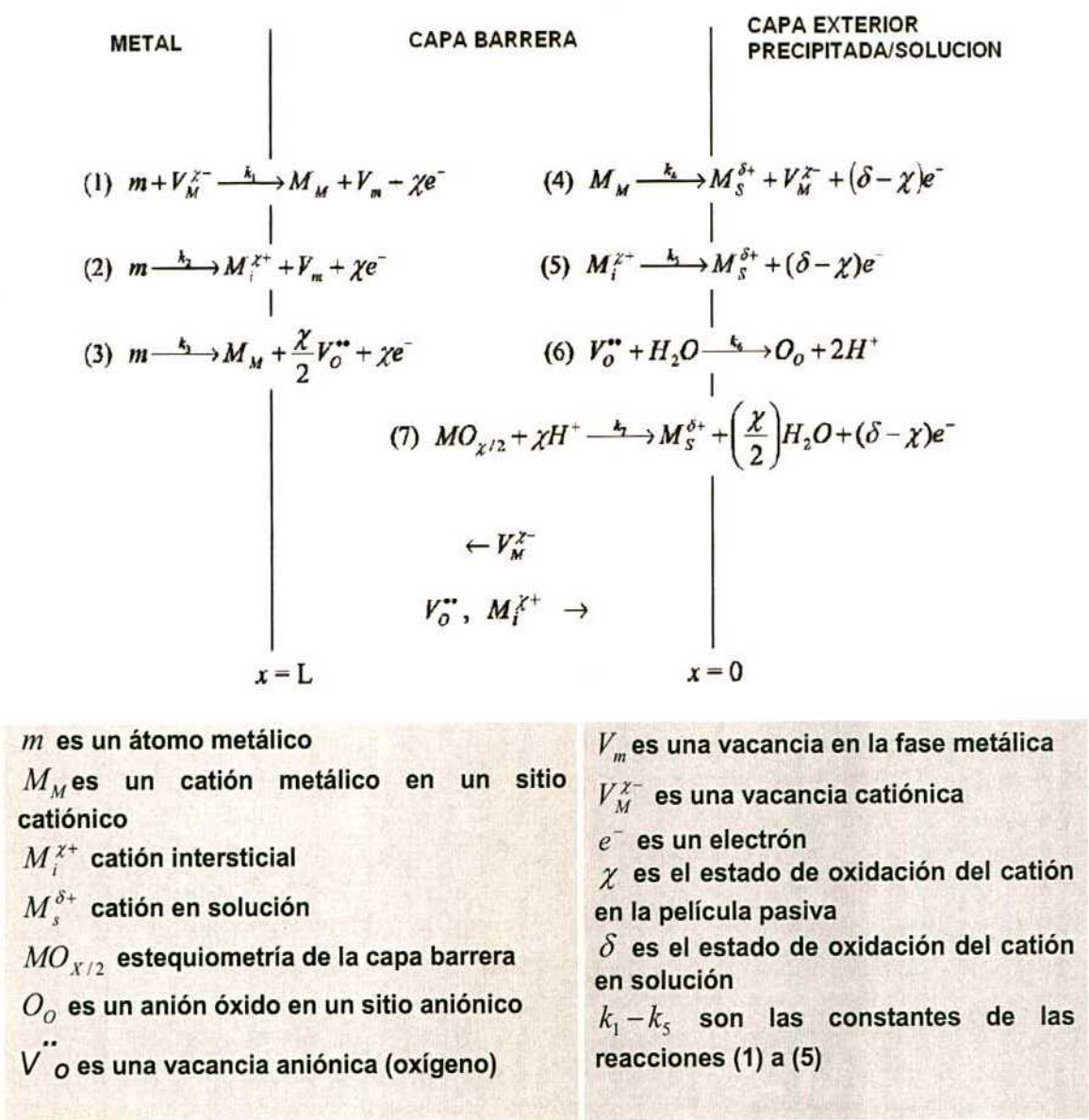


Figura 24 : Esquema de los procesos fisicoquímicos que ocurren en la película pasiva de acuerdo al modelo de defectos puntuales (PDM). [66]

Inicialmente este modelo (PDM) no consideraba la disolución química de la película pasiva, ni predecía estados estacionarios para el espesor de la película ni para la corriente de pasividad, por lo que el mismo fue modificado. [9]

La velocidad de crecimiento del óxido de acuerdo al PDM modificado se expresa en la ecuación 11. [9,65] Esta expresión se obtiene a partir de un balance entre la generación y la disolución de la película pasiva, es decir las dos reacciones no conservativas de la red.

$$\frac{dx}{dt} = a \cdot e^{-b \cdot x} - c \quad (11)$$

Donde a es una constante que depende del potencial aplicado, b es una constante proporcional a la magnitud del campo eléctrico y c es una constante igual a la velocidad de disolución en la interfase metal/película.

El PDM, ha sido utilizado para describir la pasividad de la aleación 22. En este caso particular, se considera que la capa barrera de la película pasiva está compuesta por Cr_2O_3 y que la conducción iónica a través de la película se produce por medio de intersticiales catiónicos, o por vacancias de oxígeno, o por medio de ambos portadores simultáneamente. [9]

Otro de los modelos que ayuda a explicar y predecir el crecimiento de la película es el Modelo de Conducción Mixta (MCM: *Mixed-Conduction Model*). Este modelo se basa en el acoplamiento de la distribución espacial de los defectos puntuales iónicos de la película pasiva y su conductividad electrónica; describe las relaciones que existen entre el transporte de masa y de carga, y la concentración de defectos iónicos puntuales en la película. Los defectos actúan como especies aceptoras o donoras, contribuyendo a la conductividad electrónica. Las propiedades eléctricas y electroquímicas de la película pasiva están determinadas por las tasas de generación y transporte de defectos puntuales iónicos. El modelo es válido para estado estacionario. [41]

6.3.4 Pasividad de aleaciones base níquel resistentes a la corrosión

En el níquel, la pasividad es posible en soluciones con una amplia gama de valores de pH. La idea generalmente aceptada es que la capa pasiva en el níquel se compone de los cationes Ni (II) con una capa interna de NiO y una capa externa de $\text{Ni}(\text{OH})_2$. Sin embargo, hay quienes proponen que la película pasiva del níquel está compuesta enteramente por un óxido apenas no estequiométrico de NiO con Ni^{+3} y vacancias catiónicas como defectos. El espesor de la capa pasiva en el níquel está en el rango 0,9-1,2 nm [63]. Estudios realizados mediante STM (*Scanning Tunnel Microscopy*) indicaron una estructura altamente cristalina de la película pasiva formada sobre níquel en H_2SO_4 0,05M. Se determinó la presencia de escalones, kinks y defectos puntuales tales como vacancias. [41,67]. Estudios realizados sobre el níquel indicaron que la corriente de pasividad está determinada por el carácter de los defectos presentes en el óxido en conjunto con la agresividad de la solución. [67]

La composición y microestructura de las aleaciones base níquel tienen importantes efectos sobre el espesor, las propiedades electrónicas y la cinética de formación de la capa pasiva. La composición de la película pasiva difiere considerablemente de la composición de la aleación. La concentración de Cr juega un papel muy importante en la pasivación de las aleaciones base níquel que contienen Cr. La razón de esto es el marcado enriquecimiento de Cr^{3+} en la película pasiva. En las aleaciones base níquel resistentes a la corrosión (*stainless alloys*) la película pasiva puede describirse como un modelo bicapa anteriormente visto para el níquel. La capa interna, rica en Cr_2O_3 , sería la responsable de la pasividad y tendría cierto grado de cristalinidad. El espesor de una monocapa de Cr_2O_3 es de 0,211 nm. [68] La concentración de Cr^{3+} en el interior de la película del óxido es mucho mayor que el contenido nominal de cromo en la aleación. [63] Se han reportado porcentajes en peso de cromo de entre 40 y 96% en películas pasivas. [9] El cromo provee una protección al níquel contra la disolución activa y pasiva. En función de la cantidad de cromo

de la aleación, esta protección puede ser parcial o total. [69] *Jabs y col.* [70] postularon un modelo de película pasiva para aleaciones Ni-Cr, con una capa interna de óxido formada por iones Cr^{3+} (mayoritario), Ni^{2+} y O^{2-} , y una capa externa de hidróxido, formada por Ni^{2+} , Cr^{3+} , Cr^{6+} , OH^- y H_2O . El envejecimiento de la película pasiva produce un enriquecimiento de Cr^{3+} en la capa barrera e incrementa la resistencia a la corrosión localizada (picado) en soluciones de cloruro. [71]

Junto con el cromo, el molibdeno es uno de los aleantes más importantes dentro de las aleaciones base níquel. De hecho las aleaciones que contienen molibdeno ofrecen mucho más resistencia a la corrosión localizada (picado, corrosión en rendijas) que aquellas sin molibdeno. A pesar de la enorme cantidad de investigaciones realizadas utilizando métodos de análisis de superficie combinados con medidas electroquímicas, el mecanismo exacto del efecto de molibdeno en las aleaciones resistentes a la corrosión no se entiende completamente, y todavía es un tema de debate. [63] Sin embargo, diferentes datos indican que la resistencia a la corrosión provocada por el molibdeno a la aleación es debido a fenómenos diferentes. El molibdeno reduce la velocidad de disolución en el estado activo. *Olefjord, De vito y Marcus*, [72,73] afirman que el molibdeno está presente en la película pasiva en dos estados químicos diferentes Mo^{4+} y Mo^{6+} . Mo^{6+} está localizado esencialmente en la parte exterior de la película pasiva mientras que Mo^{4+} se encuentra en la parte interior de la película pasiva. La presencia de estos dos estados químicos del molibdeno puede aumentar la estabilidad de la película pasiva en ambientes que son propensos a provocar picado en la aleación, aunque no hay pruebas claras de tal efecto. Se ha reportado que el molibdeno se halla enriquecido en la fase metálica debajo de la película pasiva, por eso se le atribuye un efecto estabilizante. [9,63] El molibdeno también contrarresta el efecto negativo del sulfuro, que debilita la película pasiva. [74,61]

Si bien el tungsteno es otro elemento aleante utilizado en algunas aleaciones base níquel, éste presenta algunas similitudes químicas con respecto al molibdeno. Por lo tanto se ha investigado su posible papel como elemento de aleación generador de una mayor resistencia a la corrosión en los aceros inoxidables. Sin embargo existen pocos datos acerca del efecto del tungsteno sobre la pasividad tanto de aceros inoxidables como de aleaciones base níquel. [63] Se han utilizado técnicas de análisis de superficie para estudiar la influencia de los diferentes aleantes sobre la pasividad de las aleaciones resistentes a la corrosión. [9]

Los efectos de los elementos aleantes de acuerdo a sus propiedades pueden ser clasificados como promotores de la pasividad o moderadores de la disolución anódica según *Marcus* [75]. La formación de la película pasiva implica la nucleación y crecimiento del óxido, que es favorecido por una fuerte adsorción de oxígeno asociada a una fuerte entalpía de adsorción $\Delta H_{\text{ADS}}(\text{O})$ y una baja fuerza de unión metal-metal ($E_{\text{M-M}}$), debido a que la nucleación de un óxido sobre la superficie de un metal requiere la ruptura de enlaces metal-metal. En cambio, los moderadores de la disolución anódica deben poseer una elevada $E_{\text{M-M}}$ para impedir la disolución en condiciones activas. Es conveniente que también posean un elevado $\Delta H_{\text{ADS}}(\text{O})$. El cromo es un típico promotor de la

pasividad, mientras que el molibdeno es un típico moderador de la disolución anódica. [63]

La utilización de la termodinámica se ha extendido, aunque con ciertas limitaciones, al campo de las aleaciones. La utilización de nuevos programas de computación ha ayudado al rápido y eficaz desarrollo de nuevos diagramas de estabilidad potencial-pH correspondientes a sistemas Ni-Cr y Ni-Cr-Mo. Al igual que en los diagramas tradicionales, se pueden apreciar los dominios de inmunidad, corrosión activa, pasividad y transpasividad. La especie predominante en la pasividad es el Cr_2O_3 , aunque también se hallan $\text{Ni}(\text{OH})_2$ y MoO_2 en el caso del sistema Ni-Cr-Mo. La extensión del dominio de pasividad varía de acuerdo a las condiciones ambientales. Se ha reportado que la fase NiMoO_4 también es termodinámicamente estable en ciertas condiciones. [9]

En la aleación C-4 (Ni-18,4Cr-9,9Mo), la película pasiva se forma a partir del óxido de cromo principalmente. El óxido de cromo está cubierto por óxidos de níquel, con muy poco molibdeno. La película pasiva está formada por 5-11 monocapas (monocapa: 0,2 nm). Al aumentar el potencial de pasivación o la temperatura, también aumenta el espesor de la película [41].

Bedrossian [76] estudió mediante XPS la composición de la película pasiva formada anódicamente sobre la aleación C-22 en soluciones multiiónicas concentradas, derivadas de la solución J-13. Informó que al aumentar el potencial de polarización se hallan mayores estados de oxidación para el Ni, Cr y Mo en la película. Los iones Ni^{2+} , Cr^{3+} y Mo^{4+} predominan a bajos potenciales de pasividad, mientras a mayores potenciales se detectó la formación de Mo^{6+} .

Lloyd y col. [77,78] analizaron sus resultados en el marco del PDM. Indicaron que, para la aleación C-22, el incremento del espesor de la película pasiva con el potencial y la falta de dependencia de la corriente de pasividad con la temperatura, son consistentes con una baja velocidad de disolución química del óxido comparado con la tasa de creación de vacancias de oxígeno, que conducen al crecimiento de la película pasiva.

Bojinov [79] analizó el comportamiento frente a la pasividad de las aleaciones Ni-Cr, más específicamente en las aleaciones no comerciales Ni-20Cr y Ni-15Cr, en $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$, pH 7. Los resultados obtenidos indicaron que la conductividad de la película pasiva formada en aleaciones Ni-Cr depende de la distribución espacial de los distintos estados de oxidación del Ni y del Cr presentes en la película.

6.3.5 Corrosión uniforme de la aleación 22

Varios laboratorios han realizado mediciones de la velocidad de corrosión uniforme de la aleación 22 a tiempos de inmersión que cubren el rango de unas pocas horas a 5 años, en los medios y temperaturas relevantes para las condiciones del contenedor [13,80]. Ensayos de inmersión en 2,5% HCl (u otras concentraciones) se utilizan para evaluar la resistencia a la corrosión uniforme en un medio ácido reductor [43,81]. La película pasiva que

cubre la superficie de la aleación 22 es la responsable de darle resistencia a la corrosión en soluciones acuosas [82].

Dunn y col. [83] estudiaron los mecanismos de la disolución a largo plazo de la aleación 22. Realizaron mediciones de velocidades de corrosión en diversas condiciones de temperatura, pH y concentración de cloruros antes de la transpasividad encontrando velocidades de corrosión de 5 $\mu\text{m/año}$. También observaron mediante las técnicas SEM y EDS los productos de corrosión. *Rebak y Crook* [9,43] estudiaron la corrosión general de la aleación 22, en un amplio rango de medios y condiciones ambientales. Enfatizaron que el balance de su composición le permite obtener velocidades de corrosión muy bajas tanto en medios ácidos como básicos, y oxidantes como reductores. *Hayes y col.* [84] Indicaron que el cromo es el elemento más importante en el comportamiento frente a la corrosión general, teniendo un papel muy importante en el mantenimiento de la pasividad. Estos investigadores además reportaron velocidades de corrosión inferiores a 3 $\mu\text{m/año}$ en soluciones de NaCl 1M a 90°C.

Mc Million y col. [85] determinaron por medio de la técnica de espectroscopia de impedancia electroquímica datos que sirvieron de parámetros para la elaboración de un modelo basado en el contexto del PDM para el estudio de la corrosión general de la aleación 22. Los datos fueron tomados a soluciones desaireadas 4M, ($M = \text{mol/l}$) en cloruro de sodio, pH 6 y temperaturas de 30°C y 60°C. *Priyantha y col.* [86] mediante el uso de relaciones de Kramers-Kronig (K-K) realizaron una validación de los datos de impedancia de la aleación 22 en medios de cloruro a concentraciones desde 0,1 a 6,2 m, $m = \text{mol Kg}^{-1} (\text{H}_2\text{O})$ y una temperatura de 90°C, los cuales arrojaron resultados de velocidades de corrosión muy bajos, del orden de 0,23 $\mu\text{m/año}$.

Macdonald y Engelhardt [87] desarrollaron un modelo determinístico para el cálculo de la velocidad de corrosión de la aleación 22. El modelo es "determinístico" porque las corrientes parciales son descritas en términos de la teoría aceptada de transferencia de cargas (Butler-Volmer), la ley de conservación de masas, la conservación de las cargas y la ley de Faraday. *Raja y col.* [9,88] reportaron un mejoramiento en la calidad de la pasividad de la aleación 22, luego de tratamientos superficiales mecánicos (*shot peening*) seguidos de tratamientos térmicos cortos a bajas temperaturas.

Pawel y col. [89] estudiaron mediante el método gravimétrico la aleación 22 en ambientes de cloruro de litio a pH 2, a una concentración de 2M, a temperatura de 95°C, obteniendo velocidades de corrosión de 3 $\mu\text{m/año}$.

King y col. [90] mediante la técnica de polarización lineal estudiaron el efecto de soluciones concentradas de cloruros y nitratos a 100°C obteniendo velocidades de corrosión menores a 0,050 $\mu\text{m/año}$.

Ashida y col. [91] mediante la técnica del electrodo caliente de temperatura oscilante (TOHET) que consiste en la aplicación de una onda triangular de temperatura, al mismo tiempo que se realizan ensayos electroquímicos tradicionales, mostraron que éste es un método válido para el

estudio de los efectos de la temperatura sobre las velocidades de corrosión de aleaciones pasivas. Se analizaron por la técnica TOHET probetas de aleación 22 en soluciones simuladas de aguas subterráneas, a temperaturas oscilantes no mayores a 10°C, donde se encontraron diferencias en las corrientes de pasividad.

Windisch y col. [9,92] analizaron el efecto de la implantación iónica de azufre (S) en concentraciones de hasta 2% atómico sobre la pasividad de la aleación 22 en solución de NaCl 1M. Hallaron evidencias de un enriquecimiento superficial de S durante la corrosión pasiva de la aleación 22. Sin embargo, no se encontró una influencia sobre la corriente de corrosión en experiencias de corto plazo. Se halló que la presencia de S produce un corrimiento reproducible del potencial de corrosión hacia valores menores.

Gray y col. [9,93] realizaron varios estudios con respecto a la corrosión generalizada. El primero de ellos fue mediante las técnicas AFM y EBSD (*Electron Backscatter Diffraction*) las cuales las utilizaron para estudiar la competencia entre los procesos de disolución y pasivación en la aleación 22 en soluciones ácidas de cloruros. Establecieron que la película pasiva se disuelve totalmente en HCl 3M, mientras que permanece intacta en HCl 1M, a 90°C. La velocidad de disolución disminuye con la densidad atómica de los planos cristalinos $\{111\} < \{100\} < \{110\}$, en HCl 3M. En cambio, en HCl 1M, tanto los procesos de disolución anódica, como los de formación de óxido se ven favorecidos sobre los planos cristalinos menos densos. Por eso la anisotropía en la velocidad de corrosión, $\{111\} < \{110\} < \{100\}$, surge del balance de estos dos procesos. *Gray* [94] también utilizó la técnica de espectroscopia de impedancia electroquímica para caracterizar las propiedades de la película pasiva de la aleación 22 durante la inmersión a pH muy bajos en soluciones de cloruros y nitratos. Por último [94,95] utilizaron una técnica de adición de ácido, que permite evaluar rápidamente los efectos del pH, la concentración de aniones y la temperatura sobre la disolución metálica.

Wong y col. [96,97] Estudiaron el comportamiento de la velocidad de corrosión de la aleación 22 en soluciones multiiónicas concentradas durante 5 años por método gravimétrico, encontrando valores aproximados de 0,010 $\mu\text{m/año}$.

Ilevbare [98] mediante la adición de iones sulfatos en soluciones de cloruros a temperaturas desde 45 a 105°C estudió el comportamiento de estos iones frente a la corrosión de la aleación 22, de lo cual encontró una disminución significativa de la velocidad de corrosión para las soluciones que contenían sulfatos en relación a las de cloruro puras a temperaturas de 75°C y 90°C. *Carranza y col.* [99,100] estudiaron el efecto de algunos ácidos débiles en cuanto a la velocidad de corrosión de la aleación 22 encontrando valores desde 0,1 a 24 $\mu\text{m/año}$ en un tiempo de 24h. *Rodríguez y col.* [101,102] determinaron velocidades de corrosión de la aleación 22 en soluciones de cloruros con agregados de fluoruros a pH 6 y 9, y una temperatura de 90°C encontrando valores de 0,040 $\mu\text{m/año}$.

6.4 Corrosión localizada

Hasta este momento sólo se han considerado procesos de corrosión uniforme o generalizada. En todos los casos vistos, el metal se atacaba a una misma velocidad en toda su superficie. Sin embargo existen fenómenos de corrosión localizada que son de especial cuidado en los metales. La corrosión localizada es la forma más peligrosa bajo la cual puede presentarse la corrosión. Ésta es el resultado directo de la ruptura de la pasividad del material en pequeños sitios sobre su superficie. [55,103]. La corrosión localizada se produce sobre metales pasivos como resultado de un proceso de acidificación localizada en la interfase metal/solución. Este tipo de ataque sólo ocurre en presencia de ciertos aniones agresivos. Comúnmente son aniones de ácidos fuertes. [9]. La corrosión localizada aparece siempre como una heterogeneidad en el sistema. Debido a esta heterogeneidad, una zona del metal se ataca más rápidamente que otras. Los tipos de heterogeneidad y la forma de ataque que generan están resumidos en la tabla 7. [55]

HETEROGENEIDAD	TIPO DE HETEROGENEIDAD	TIPO DE ATAQUE
En el medio	Heterogeneidad Química	1) picado 2) Corrosión en rendijas
	Heterogeneidad Física	Cavitación
En el material	Heterogeneidad estática	1) Ataque intergranular 2) Disolución selectiva
	Heterogeneidad Dinámica	1) corrosión bajo tensión 2) Corrosión fatiga

Tabla 6 . Tipo de heterogeneidad y forma de ataque que genera. [55]

6.4.1 Picado

Una forma muy frecuente de ataque localizado, es la corrosión por picado. [104] El picado puede ser una forma destructiva de corrosión en estructuras ingenieriles y una de las causantes de la degradación de equipos. [105] El deterioro del material se ubica en puntos aislados de superficies metálicas pasivas, propagándose hacia el interior del metal en forma de canales cilíndricos, cónicos o de otra forma geométrica [104]. La velocidad de ataque en la picadura es de 10.000 a un millón de veces mayor que en el resto de la superficie. [55]

La presencia de un anión agresivo es una condición necesaria para iniciar el picado. El anión que aparece más frecuentemente como causante de picado es el cloruro, y su presencia abundante en la naturaleza, y muy particularmente en ambientes marinos, hace del cloruro un agente agresivo de gran importancia. Otros aniones que causan picado son los bromuros, ioduros, percloratos, sulfatos, nitratos, sulfocianuros, etc.; siendo el anión agresivo de comportamiento diverso ante diferentes metales. [104] En la tabla 8 muestra un listado de aniones que producen picado en diferentes metales.

METAL	ION AGRESIVO
Aluminio	Cl^- , Br^- , I^- , ClO_4^- , NO_3^- , SCN^- (Tiocianato)
Cadmio	Cl^- , Br^- , ClO_4^- , SO_4^{2-}
Hierro	Cl^- , Br^- , I^- , ClO_4^- , SO_4^{2-}
Magnesio	Cl^- , Br^-
Manganeso	Cl^- , Br^- , ClO_4^- , NO_3^- , SO_4^{2-} , CH_3COO^- (Acetato).
Níquel	Cl^- , Br^- , I^-
Aceros Inoxidables	Cl^- , Br^- , SCN^- (Tiocianato).
Tantalio	Cl^- , I^-
Estaño	Cl^- , ClO_4^- , SO_4^{2-} , NO_3^-
Titanio	Cl^- , Br^- , I^-
Cinc	Cl^- , Br^- , I^- , ClO_4^- , NO_3^- , SO_4^{2-} , ClO_3^- , BrO_3^- , HCOO^- (Formiato), CH_3COO^-
Circonio	Cl^- , Br^- , I^- , ClO_4^-

Tabla 7: Aniones que pueden producir picado [55].

Para la iniciación del picado es necesario que la concentración del anión agresivo sea superior a una cierta concentración límite, que para el hierro en presencia del ión cloruro es de 3×10^{-4} mol/L de iones Cl^- .

La forma más común y más relevante de picado desde el punto de vista práctico es la depasivación electroquímica. Esta forma de picado aparece como una acidificación localizada de la interfase metal-solución. Se desarrolla sobre metales pasivos y se caracteriza por tener asociado un potencial crítico, conocido como **potencial de picado**. El picado sólo se observa por encima de este potencial aunque una vez iniciado el ataque, el mismo puede continuar aún a potenciales menores. [9,55,104]

Se ha observado que prácticamente en todos los metales, el potencial de picado disminuye cuando se aumenta la concentración del ion agresivo. Mediante la ecuación 12 se relaciona el potencial de picado y la concentración:

$$E_p = A - B \cdot \log C_x \quad (12)$$

Donde A y B son constantes, E_p es el potencial de picado y C_x la concentración molar del ion agresivo. [55]

Otro potencial característico asociado al fenómeno del picado, fue descrito por Pourbaix y es conocido como **potencial de repasivación**. Pourbaix observó que las picaduras una vez que han comenzado a crecer (a potenciales iguales o superiores al potencial de picado) si luego se baja el potencial pueden seguir creciendo, aunque el potencial aplicado sea inferior al de picado. Sólo dejarán de crecer cuando el potencial es disminuido hasta llegar a un valor determinado de potencial que se denominó potencial de repasivación o potencial de protección. En ciertos sistemas se presenta otro potencial característico, por encima del cual se repasan las picaduras, denominado **potencial de inhibición**. [9,55]

En la Figura 25 se presenta una curva mediante la técnica de polarización dinámica, con inversión de barrido (PPC), la cual se describirá más adelante, de una aleación resistente a la corrosión en una solución agresiva. Generalmente, los potenciales de picado (E_P) y de repasivación del picado (E_{CO}), se obtienen de estas curvas. [9]

Wilde y Williams [9,106] asociaron la diferencia $E_P - E_{CO}$ con la susceptibilidad a la corrosión en rendijas. Cuanto mayor es $E_P - E_{CO}$, más susceptible es la aleación a sufrir corrosión en rendijas.

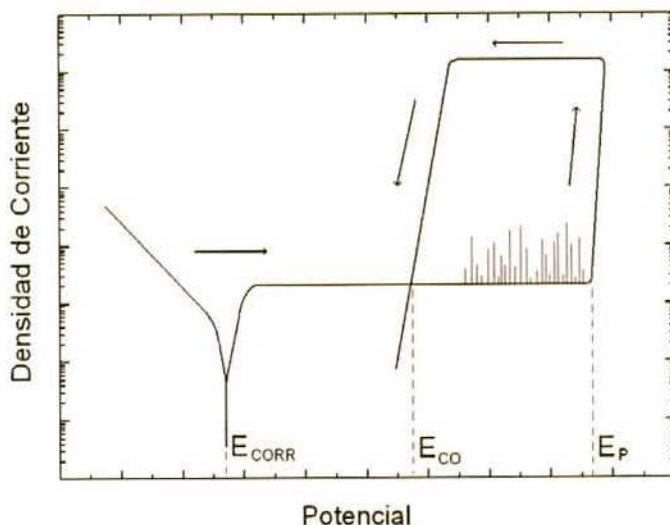


Figura 25. Curva de polarización genérica, con inversión de barrido, de una aleación resistente a la corrosión en una solución agresiva. Se indican los potenciales de corrosión (E_{CORR}), de picado (E_P), y de repasivación del picado (E_{CO}). [9]

Existen dos parámetros importantes a tener en cuenta con relación a la resistencia a la corrosión por picado:

- ✓ PREN (Pitting Resistance Equivalent Number) el cual es frecuentemente usado como una medida de la resistencia de la corrosión localizada de la aleación en función de la composición de la misma. El PREN se determina a través de la ecuación 13.

$$PREN = \%Cr + 3.3(\%Mo + 0.5\%W) \quad (13)$$

- ✓ CPT (Critical Pitting Temperature) el cual indica la temperatura a la cual se forman las primeras picaduras. El valor de CPT es independiente de parámetros ambientales. [107] El CPT se determina a través de la ecuación 14.

$$CPT(^{\circ}C) = 2.5\%Cr + 7.6\%Mo + 31.9\%N - 41.0 \quad (14)$$

Cuanto mayor sean los valores del PREN y CPT, mayor será la resistencia de la aleación a la corrosión localizada. [107]

La condición de la superficie de un material puede tener una influencia sobre el comportamiento frente a la corrosión por picado. En general superficies rugosas son más susceptibles a picaduras y exhiben un bajo potencial de picado. Además, una superficie rugosa presenta una mayor probabilidad a que sustancias agresivas puedan iniciar la disolución activa del material. [108]

6.4.1.1 Antecedentes Históricos sobre mecanismos de iniciación de picado

Hoar, Mears y Rothwell, suponen que los iones agresivos penetran en la película pasivante contaminándola. Estos óxidos contaminados tendrían una conductividad iónica mucho mayor que el film original originándose un ataque localizado. Según estos autores, no habría un potencial neto de picado, sino que el potencial aplicado sólo ayudaría a la entrada de los iones contaminantes. *Vetter* (1965), propuso un mecanismo según el cual dentro de la picadura habría una capa delgada y compacta (10 a 100 Å), de una sal metálica del anión agresivo. La corriente en el "pit" estaría dada por la velocidad de disolución de dicha capa salina, siendo el potencial de picado una condición termodinámica de estabilidad de dicha sal en presencia del óxido pasivante. *Uhlig* (1968) y *Kolotyrkin* (1963), suponen que la aparición del picado es debida a una adsorción competitiva de aniones agresivos y aniones pasivantes. En el potencial de picado los iones agresivos desplazarían de la superficie metálica a los iones pasivantes de oxígeno, destruyendo la pasividad. El obstáculo de esta teoría es que en la mayoría de los metales, la película pasiva la constituye un óxido y no una capa adsorbida, hecho comprobado experimentalmente, dificultando su comprensión. *Hoar* (1967), propone otra teoría diciendo que al aumentar el potencial los aniones agresivos se irían adsorbiendo sobre la superficie del óxido, desplazando las moléculas de agua. La adsorción traería como consecuencia la disminución de la tensión superficial, debido la repulsión mutua de los aniones, hasta llegar a un punto en que el óxido se desintegraría por un proceso mecánico de peptización. *Kaesche* (1969), propone que el potencial de picado sería el resultado de la competencia cinética entre la difusión de los iones pasivantes y aquellos que favorecen la disolución del metal. Cuando la velocidad de difusión de la especie pasivante no alcanza para mantener pasivado el metal se inicia el picado. [55]

6.4.1.2 Mecanismo de Acidificación Localizada

La primera explicación para la existencia del potencial de picado con un proceso de acidificación fue dada para el picado del cobre por *Van Muylder y col.* [109] Más tarde *Galvele* [110] desarrolló un modelo basado en el mecanismo de acidificación localizada (Figura 26) el cual considera una picadura cilíndrica unidireccional de paredes pasivas, en cuyo fondo se produce la disolución anódica del metal. (Ecuación 15).



La reacción descrita en la ecuación 15 se asume que ocurre en presencia de una sal de sodio de un anión no complejante y que el pH del electrolito puede tener cualquier valor. Se considera que la reacción de disolución es seguida por un equilibrio de hidrólisis que se alcanza rápidamente, tal como se muestra en la ecuación.



La hidrólisis del catión metálico disuelto (Ecuación 16), produce la acidificación localizada del medio. [9,104]. El modelo presentado inicialmente considera que el seno de la solución actúa como electrolito soporte, de modo tal que el único mecanismo de transporte relevante es la difusión. [111]

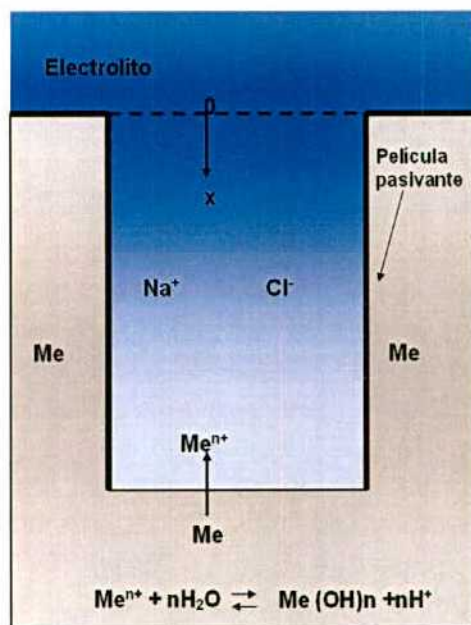


Figura 26. Modelo de picadura unidireccional usado por Galvele en sus cálculos. La disolución tiene lugar en el fondo de la misma. Los iones metálicos, así como sus productos de reacción con el agua se mueven por difusión en una solución de NaCl que actúa como electrolito soporte. La profundidad x se mide desde la boca y la disolución del metal en el fondo de la misma está dada por la densidad de corriente i . [55]

Aunque pueden ocurrir otras reacciones, ya sean complejantes o de mayor grado de hidrólisis, la ecuación 15 nos da el mínimo grado de acidificación esperado dentro de la picadura. [104] Desarrollando las ecuaciones de transporte de iones y asumiendo que los equilibrios químicos se alcanzan en forma rápida, se obtienen las concentraciones de las distintas especies dentro de la picadura. [9] Con todos los cálculos mencionados anteriormente, es posible obtener un diagrama de concentración iónica en que se grafican concentraciones iónicas en la ordenada y el producto de la profundidad de la picadura (x) y su densidad de corriente (i). Los resultados obtenidos indican que existe un valor crítico del parámetro $x \cdot i$ a partir del cual se produce la despasivación del metal en el fondo de la picadura. [111]

Hay un potencial por debajo del cual es imposible mantener la acidificación localizada en la interfaz metal-solución siendo éste el de corrosión del metal en la solución dentro de la picadura (E_c^*). Al determinar los

potenciales de picado se debe adicionar una polarización positiva (η) a efectos de mantener la acidificación localizada. Debido a que los valores de densidad de corriente dentro de la picadura son altos, aparece una contribución por caída óhmica, Φ , que es función de la concentración del ion agresivo. Además debe tenerse en cuenta la presencia de inhibidores en la solución, que se manifiesta con un incremento en el potencial (E_{inh}) que permite alcanzar mayores valores de x.i. De esta forma el potencial estará formado por los aportes que se presentan en la ecuación 17 :

$$E_p = E_{c^*} + \eta + \Phi + E_{inh} \quad (17)$$

6.4.2 Corrosión en rendijas

Es otra forma de ataque localizado que se da por la presencia de aberturas o espacios estrechos entre dos componentes metálicos o entre uno metálico y uno no metálico, y que contienen un líquido corrosivo. [55] El medio agresivo que se forma en la zona ocluida produce la ruptura de la pasividad y el inicio de la disolución activa. El modelo de acidificación localizada se puede aplicar a la corrosión en rendijas. La diferencia primordial entre la corrosión por picado y la corrosión en rendijas es la longitud del camino de difusión (x). El camino de difusión correspondiente a una rendija puede ser varios órdenes de magnitud mayor al asociado a una picadura. De este modo, las condiciones críticas ($x \cdot i$) para que se inicie el ataque en una rendija se alcanzarán con una densidad de corriente menor que para una picadura. La densidad de corriente en la picadura o rendija es función del potencial, por lo cual se explica la mayor susceptibilidad de los metales a sufrir corrosión en rendijas que picado. [9] En este proceso, se pueden distinguir dos etapas:

- Período de inducción o incubación: requerido para que se alcancen las condiciones críticas en la rendija. No se produce daño significativo.
- Período de propagación: Desarrollo sostenido del ataque localizado. Se produce el daño por corrosión. [112]

En la Figura 27 se observa esquemáticamente una celda operante de corrosión en rendijas. Se forma un ánodo sobre el metal que se encuentra dentro de la rendija en el cual se genera un ambiente químico crítico con un pH bajo y una alta concentración de cloruros. Fluye la corriente de corrosión del ánodo a lo largo de la rendija y llega al cátodo externo. Los procesos electroquímicos, químicos y de transferencia de masa controlan la iniciación, propagación y detención de la corrosión en rendijas. La fuerza de conducción para la celda de corrosión es la diferencia de potencial entre el cátodo externo (más positivo) y el ánodo en la rendija (más negativo). La propagación de la corrosión en rendijas puede ser representada como un par galvánico. El metal inicialmente pasivo dentro de la rendija sufre una transición a una participación activa. El metal fuera de la rendija permanece pasivo y es el distribuidor de la corriente catódica necesaria para apoyar la demanda en el ánodo. Los comportamientos electroquímicos de polarización del ánodo de corrosión y el cátodo pasivo son los principales determinantes de la velocidad de corrosión.

En los casos donde la demanda en el ánodo es mayor que la capacidad de corriente del cátodo, la propagación de la corrosión en rendijas está bajo control catódico. [113]

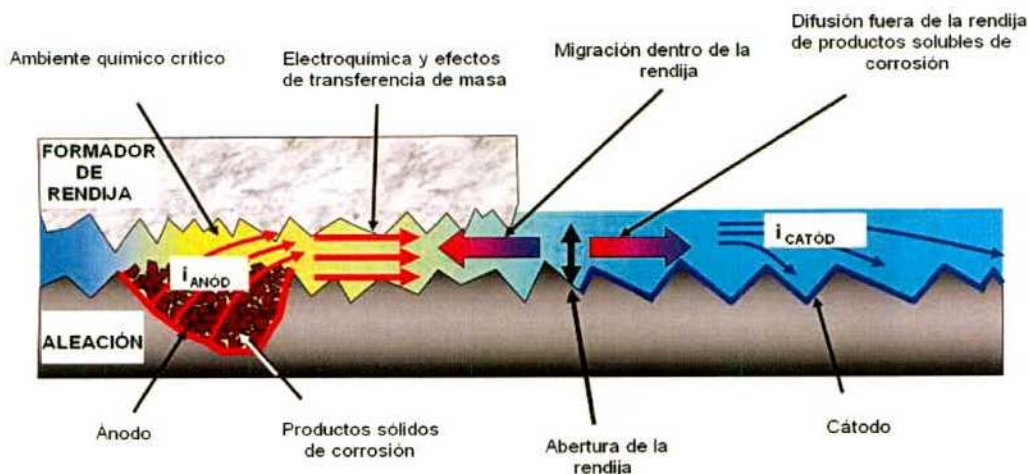


Figura 27. Esquema de los procesos durante la corrosión en rendijas. [113]

Las observaciones prácticas indican que las aleaciones más fácilmente pasivables (aceros inoxidable, aleaciones de titanio, aluminio, etc.) parecen ser también las más susceptibles a la corrosión en rendijas. Sin embargo también son atacadas aleaciones que no pertenecen a este grupo, tales como el acero al carbono cuando el medio es altamente oxidante o pasivante. [55]

6.4.2.1 Mecanismos de corrosión en rendijas

Los avances significativos en investigación sobre corrosión localizada en las últimas tres décadas han facilitado la comprensión de los procesos de iniciación de la corrosión en rendijas. [112] *Sharland* realizó una revisión de la literatura sobre los modelos teóricos que han sido desarrollados en cuanto a la corrosión localizada y estos hacen referencia primordialmente al picado y la corrosión en rendijas. En particular la iniciación y propagación son discutidas. La precisión o exactitud de los modelos y la validación de las varias aproximaciones, logros y puntos débiles de la situación actual de la elaboración de modelos de corrosión aún son discutidos. [114]

En la elaboración de mecanismos hay que tener en cuenta muchos factores que de una manera u otra intervienen en el proceso de corrosión en rendijas. En la Figura 28 se muestran esquemáticamente.

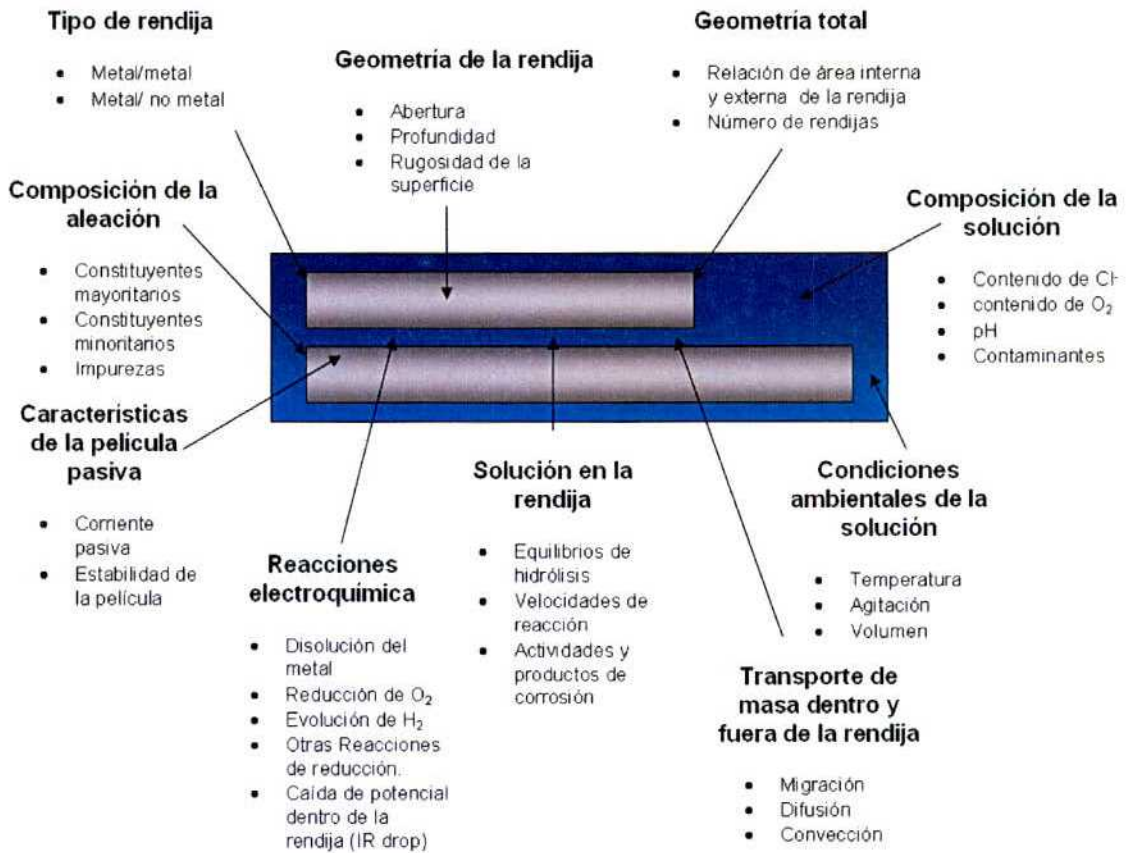


Figura 28. Factores importantes en los mecanismos de corrosión en rendijas. [114]

Los mecanismos de corrosión en rendijas han sido simulados en estado estacionario y transitorio. Los modelos a condiciones constantes de *Turnbull*, *Galvele*, *Sharland* describen concentraciones en estado estacionario de varios iones y compuestos, en una serie de ecuaciones simultáneas que se resuelven mediante métodos adecuados. Sin embargo en el momento también se han desarrollado varios modelos en condiciones transitorias. [114]

Actualmente existen tres mecanismos principales para la iniciación y propagación de la corrosión en rendijas en diferentes aleaciones: (1) Modelo de disolución pasiva (2) caída óhmica (*IR drop*) (3) Estabilización del picado metaestable. Existe otro mecanismo que se ha desarrollado aparte para la corrosión en rendijas y es cuando hay presencia de especies S (azufre). Varios investigadores postulan que la corrosión en rendijas puede ocurrir por la combinación de dos mecanismos; por ejemplo iniciación por estabilización del picado metaestable y crecimiento de la rendija por el mecanismo de caída óhmica. [112]

Modelo de disolución pasiva

El modelo de iniciación de corrosión en rendijas sobre metales pasivos fue introducido inicialmente por *France y Greene* [115] y *Crolet y Defranoux*. [116]

El proceso de corrosión en rendijas que ocurre en condiciones naturales puede caracterizarse de la siguiente manera, para resumir la opinión de varios autores. Inicialmente, cuando un metal con una rendija es puesto en una solución de cloruro (neutro) en contacto con el aire, las reacciones electroquímicas van a tener la misma velocidad tanto en la superficie como dentro de la rendija lo que provoca corrosión uniforme. La concentración de oxígeno disuelto en el electrolito de la rendija disminuye con el tiempo de exposición como resultado de la transferencia de masa, por lo cual el sistema comienza a funcionar como una celda de aireación diferencial. El metal dentro de la rendija actúa como un ánodo mientras que el metal de la superficie en contacto con la solución electroquímica actúa como cátodo. La disolución lenta del metal en la rendija lleva a la aglomeración local de M^{n+} . Los iones metálicos producidos dentro de la rendija son transportados lentamente por difusión y migración, mientras que la hidrólisis de estos iones lleva a que el pH decrezca en forma gradual dentro de la rendija. Para mantener la neutralidad de la cargas, los aniones (principalmente cloruros) migran dentro de la rendija lo que aumenta la acidez en el electrolito de la rendija. Cuando la acidez localizada alcanza un valor crítico, la capa pasiva se vuelve inestable y la ruptura de la pasividad lleva al inicio de la corrosión. En el interior de la superficie de la rendija, como consecuencia se activan algunos sitios vulnerables. [112] Este mecanismo fue modelado matemáticamente por *Oldfield y Sutton*. Estos autores desarrollaron un modelo para el estado de iniciación de la corrosión en rendijas. Para eso calcularon el tiempo necesario para reducir el pH a un valor crítico en la rendija. Los cálculos que debieron tener en cuenta fueron: el tiempo para agotar el oxígeno en la rendija, la distancia recorrida por la difusión de oxígeno durante este período de tiempo, la velocidad de producción de varios iones en la rendija, el tiempo requerido para la disminución del pH de la solución hasta un valor crítico que permita la ruptura de la película pasiva. Este método considera solamente soluciones de cloruro neutro, pero se puede aproximar a varias de situaciones. Otros investigadores han desarrollado modelos similares con la introducción de más parámetros para los cálculos que influirían en la corrosión en rendijas. [114,117]

Sharland también presentó un modelo matemático de la evolución de la química de la solución y el potencial electrostático dentro de una rendija pasiva en aleaciones ferrosas con contenidos de cromo. [112] *Watson y Postlethwaite* [117] realizaron hincapié en la importancia de la correcta determinación de la profundidad de la rendija y parámetros de aberturas. Ellos demostraron que la reducción en profundidad reduce la posibilidad que se genere corrosión en rendijas. *Watson* desarrollo un modelo matemático transitorio para el cálculo del tiempo de incubación de la corrosión en rendijas. En este modelo se utilizó un nuevo tratamiento de procesos de transporte el cual incluye tanto la migración iónica como la difusión. Los resultados en los transitorios de concentración demostraron que la razón principal para que el pH de la solución decrezca en la rendija es la producción de hidróxidos metálicos solubles particularmente $Cr(OH)^{2+}$. El modelo también fue capaz de predecir relativamente los tiempos de incubación en aleaciones 304 y 316L.

Sridhar y Dunn [118] encontraron que se detectan cambios en el pH y la concentración de Cl^- en la rendija sólo después que se activa la corrosión en

rendijas y esto se indica por un aumento en la corriente. *Lott y Alkire* [112,119] midieron cómo variaba la composición de la solución de la rendija en función del tiempo para aceros inoxidables tipo 304L en soluciones de NaCl 0,1M. Encontraron que durante el tiempo de inducción antes de la iniciación de la corrosión en rendijas, el pH de la solución dentro de la rendija es esencialmente el mismo que el de la solución original y que durante este período preferentemente se encuentra hierro disuelto.

Nash y Kelly observaron que durante la primera etapa de propagación, el pH dentro de la rendija de un acero inoxidable tipo 304L no fue lo suficientemente bajo como para causar la ruptura generalizada de la película pasiva.

Caída óhmica (IR drop)

Pickering y col [120] desarrollaron un modelo general para el ataque en rendijas en materiales que son espontáneamente activos, pero que exhiben una transición activo/pasiva. [112] Los autores afirman que la caída de potencial dentro de la rendija (*IR drop*) es capaz de forzar al potencial de la región pasiva hacia la región activa. De acuerdo con el mecanismo, para que la corrosión en rendijas ocurra el potencial debe ser mayor que el cambio entre el potencial de la superficie exterior a la rendija y el correspondiente a la transición activo / pasiva (denotado como $\Delta\phi^*$) como se muestra en la ecuación 18.

$$IR > E(S) - E_{ACT/PAS} \quad (18)$$

De donde I es la corriente iónica que fluye hacia fuera de la rendija, R es la resistencia de la solución de la rendija, $E(s)$ potencial de la superficie exterior y $E_{ACT/PAS}$ potencial de la transición activo / pasiva.

El papel de la caída de potencial IR en la iniciación de la corrosión en rendijas no se encuentra muy claro. Por tal motivo *Pickering* [120] clasifica la corrosión en rendijas en dos procesos:

- proceso en forma inmediata: Corresponde a sistemas que presentan una transición activo / pasiva. Éstos operan a potenciales relativamente altos (picaduras dentro de la abertura de la rendija).
- inducción o incubación: Corresponde a sistemas que requieren de la acidificación para lograr condiciones activas. El efecto de la acidificación localizada en las rendijas es el de incrementar la magnitud del pico de transición activo / pasiva. Además operan a potenciales bajos (rompimiento de la pasividad general) que son favorecidos por largas caídas de potencial IR . [121]

En el contexto del mecanismo de IR , condiciones agresivas en la solución promueven la corrosión en rendijas por un decrecimiento en el $\Delta\phi^*$ y

un incremento en el IR. [114] El cambio de potencial dentro de la rendija (IR) depende al mismo tiempo de la geometría de la rendija como de la conductividad de la solución. La mayor parte de la caída de IR ocurre dentro de la abertura de la rendija, pero la caída del IR en el volumen solución puede ser de gran importancia en soluciones diluidas ya que limita el área efectiva del cátodo. [121]

Estabilización del picado metaestable por la geometría de la rendija.

Este mecanismo ha sido propuesto por *Stockert and Böehni* [122] sujeto a que la corrosión en rendijas es iniciada por picaduras dentro de la rendija. Estos autores indicaron que si una picadura metaestable se forma dentro de una rendija, al romperse la película que las cubre, la barrera resistiva dada por la geometría de la rendija es suficiente para estabilizar la picadura. [9,122] Cuando se da la ruptura de la película de las picaduras, la solución de estas se mezclará con la solución de la rendija conduciendo a la acidificación de la solución dentro de la rendija. [112] El picado metaestable es un proceso que ocurre a potenciales menores al correspondiente a la propagación de picaduras estables [9]. Hay que señalar que este mecanismo sólo se aplicará para corrosión en rendijas de metales y aleaciones pasivables que sufren picaduras en soluciones de cloruros. *Shinohara y Chen* [123,124] presentaron evidencias visuales de la iniciación de la corrosión en rendijas por picado. Se ha referenciado que se forman micropicaduras antes de la ocurra la corrosión uniforme.

Kehler y col. [125] afirman que la corrosión en rendijas puede ser causada por la unión de sitios de picaduras metaestables. El papel de picaduras metaestables puede interpretarse como un desarrollo despasivante debido a valores críticos en el pH, la concentración de cloruros y la caída de potencial. *Laycock* [126] en uno de sus trabajos concluyó que la estabilización del picado metaestable es el mecanismo más adecuado para explicar la iniciación de la corrosión en rendijas en aceros inoxidables. *Burstein y col.* [127] establecieron un criterio cuantitativo para la transición de picaduras metaestables a estables.

Corrosión en rendijas en presencia de especies S

Muchos autores distinguen otro modelo para la corrosión en rendijas de metales que contienen inclusiones de sulfuro. [112] Este modelo se basa en la disolución de inclusiones de sulfuro dentro de la rendija. *Lott y Alkire* [128,129] afirman que la acumulación de tiosulfato formada por una disolución electroquímica de MnS y cloruro lleva a la activación de la superficie dentro de la rendija. Se supone que la iniciación de la corrosión ocurre cuando la concentración de iones de cloruro y tiosulfato excede la condición crítica para la ruptura de la capa pasiva. La hidrólisis de los cationes metálicos no se tuvo en cuenta en este mecanismo.

Brossia y Kelly [130] estudiaron la química de una solución en una rendija de un acero inoxidable 304 durante la iniciación y propagación de la corrosión y no encontraron tiosulfato. Estos mismos autores evaluaron la

iniciación de corrosión en rendijas en un acero inoxidable 304 con diferentes contenidos de sulfuro en soluciones de cloruro con y sin adición de especies NO_3^- y SO_4^{2-} , encontrando que la única especie de azufre observada disuelta fue el sulfuro. [112].

Azuma y col. [131] realizaron estudios sobre corrosión en rendija en aceros inoxidables dúplex en ambientes gaseosos. Observaron que la corrosión es acelerada por el incremento de la presión parcial de H_2S y la temperatura. *Uesugi y col.* [132] estudiaron la corrosión en rendijas de algunas aleaciones comerciales base níquel en soluciones acuosas de $\text{H}_2\text{S}-\text{Cl}^-$ a 85°C ; encontraron una presión parcial crítica de H_2S por encima de la cual el potencial de repasivación disminuía drásticamente a valores menos nobles

6.4.2.2 Evaluación de la resistencia de metales a la corrosión en rendijas

El objetivo general que debe cumplirse para la evaluación de la resistencia de un metal a la corrosión en rendijas es que el ensayo sea capaz de predecir el comportamiento del material en las condiciones de servicio y reducir al mínimo el riesgo de daños. La iniciación de la corrosión en rendijas se puede determinar por inspección visual o por medidas de potencial de corrosión. Una disminución de E_{CORR} , luego de un período inicial de incremento del mismo en función del tiempo, indica el comienzo de la corrosión en rendijas. La propagación puede ser estimada por medidas de profundidad y extensión del ataque durante un tiempo transcurrido desde el inicio. [114] La susceptibilidad a la corrosión en rendijas se puede evaluar mediante ensayos químicos y electroquímicos.

Ensayos químicos

Dentro de los ensayos químicos se encuentra el ensayo con FeCl_3 (10% $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ = 6% FeCl_3) el cual todavía tiene un uso muy amplio. Este es aplicado en dos formas diferentes:

- Se expone una probeta a una temperatura definida hasta que se observe corrosión en rendijas, o alternativamente limitar la exposición a un periodo definido.
- Por incremento escalonado de temperatura a una velocidad fija, por ejemplo $2,5^\circ\text{C}/\text{día}$ hasta que la corrosión en rendijas ocurra, por esta vía se puede determinar la temperatura crítica para la corrosión en rendijas (CCT).

Al ensayo con FeCl_3 se le han realizado varios aportes para su modificación entre ellos la adición de carbón activado a la solución para aumentar el proceso de reducción catódica y así promover la iniciación y propagación de la corrosión en rendijas. [114]

Los procedimientos para la exposición en FeCl_3 a temperatura constante se dan en la norma ASTM G48-97 (método B), así como para la determinación

de la temperatura crítica para la corrosión en rendijas (método D). [133] La norma ASTM G78-95, es una guía para pruebas de exposiciones de larga duración, en medios altamente corrosivos como por ejemplo el agua de mar. [134] La MTI-2 es una prueba que también describe un procedimiento para determinar la temperatura crítica para la corrosión en rendijas. [135]

Varios autores han discutido los ensayos de corrosión MTI para hierros y aleaciones resistentes a la corrosión base níquel. Otros oxidantes además del FeCl_3 han sido propuestos como útiles en relación con la investigación de la corrosión en rendijas, por ejemplo soluciones de $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$ y $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$ a una concentración de 0,1 M. [114]

Ensayos Electroquímicos

Varios métodos electroquímicos para la evaluación de la resistencia a la corrosión de aceros inoxidables han sido desarrollados y estandarizados en normas tales como ASTM, JIS, ISO entre otras. El potencial de picado es el más utilizado para evaluar la resistencia a la corrosión localizada. [136]

Inicialmente solo existía un ensayo electroquímico estandarizado ASTM F 746-87 que trata con la susceptibilidad al picado y a la corrosión en rendijas de materiales metálicos utilizados para implantes quirúrgicos. [137] Más tarde varios institutos de investigación y compañías desarrollaron nuevos procedimientos para realizar pruebas, por ejemplo el centro de corrosión SINTEF y Shell [114]

6.4.2.3 Concepto de potencial de repasivación para corrosión en rendijas

Se acepta que la iniciación y desarrollo de la corrosión en rendijas podrían ser evaluados comparando el potencial de corrosión E_{CORR} con un potencial crítico E_{CRIT} . De modo tal que si se cumple que $E_{\text{CORR}} < E_{\text{CRIT}}$, el material se hallará protegido de la corrosión localizada; mientras que si dicha condición no se cumple, existe la posibilidad de que el material sufra ataque localizado. El potencial de corrosión se puede determinar fácilmente por métodos convencionales, caso diferente ocurre con la determinación del potencial crítico para la corrosión localizada, especialmente para corrosión en rendijas. El potencial de picado es el más aceptado como un potencial característico para la generación de picaduras sobre una superficie.

Tanto de la academia como de la industria en todo el mundo se han estudiado los mecanismos de corrosión en rendijas desde comienzos de los años 80. Tsujikawa retomó el concepto de Pourbaix de potencial de “**repasivación**” o “**protección**”, el cual se refiere al potencial en el cual se detiene el crecimiento de la rendija; este parámetro proporciona una medida conservadora para la resistencia a la corrosión en rendijas. [121,136]

6.4.2.4 Ensayos electroquímicos para determinar el potencial de repasivación.

Como se mencionó anteriormente la determinación del potencial de repasivación es de suma importancia por ser el parámetro más conservador para medir la susceptibilidad a la corrosión en rendijas.

Los métodos electroquímicos que se emplean para determinar el potencial de repasivación para evaluar la resistencia de un material frente a este tipo de corrosión localizada se ilustran en la tabla 8.

MÉTODO	PARÁMETRO	NORMA ASTM
PPC	E_{CO} , E_{R1} , E_{R10}	ASTM G 61 [138]
THE	$E_{R,CREV}$	ASTM G 192 [139]
Potenciostático (PS)	$E_{R,CREV}$	Sin ASTM [140]
PD-GS-PD	E_{R1} , E_{CO}	Sin ASTM [141]
PD-PS-PD	E_{R2} , E_{CO}	Sin ASTM [142]

Tabla 8: Diferentes métodos para evaluar la susceptibilidad a la corrosión en rendijas. [143,144]

Toda exposición o prueba electroquímica para determinar la susceptibilidad a la corrosión en rendijas de un material requiere del uso de dispositivos formadores de rendijas. Se utilizan diferentes formadores de rendijas. [121] basados en la geometría descrita en la norma ASTM G-48[139]. Los materiales de fabricación de los formadores de rendija más utilizados son los cerámicos (cubiertos con cinta de PTFE) ó PTFE. [140]

Método de polarización potenciodinámica cíclica (PPC)

El PPC es el método electroquímico más utilizado para la determinación del potencial de repasivación. Esta técnica consiste en un barrido de potenciales en el cual una vez alcanzado un cierto valor de densidad de corriente, se invierte el sentido del mismo. [138] En la Figura 29 se muestra una curva de polarización PPC donde se indican los potenciales críticos para la corrosión en rendijas.

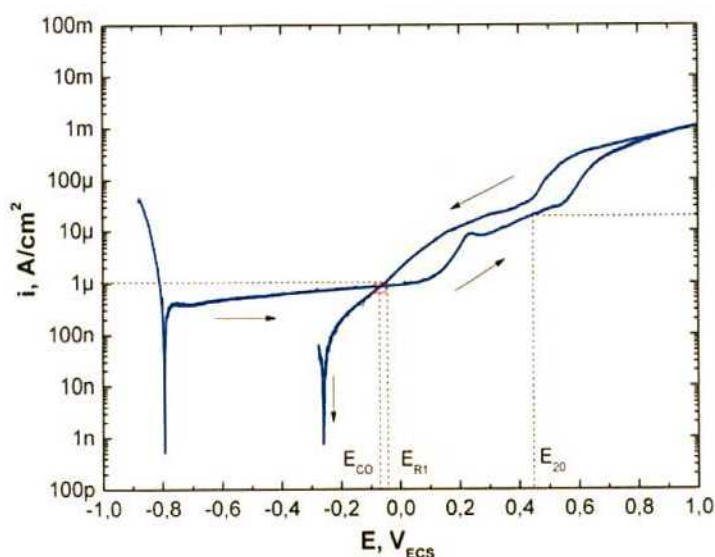


Figura. 29 Curva de polarización, con inversión de barrido, de una probeta de una aleación base níquel resistente a la corrosión con rendijas formadas artificialmente, en una solución agresiva. Se indican los potenciales de ruptura de la pasividad (E_{20}), y de repasivación de la corrosión en rendijas (E_{R1} y E_{CO}).

Existen dos formas de cuantificar el valor del potencial de repasivación a través del método PPC, una mediante el potencial de repasivación E_{CO} (*cross over*) el cual se define como el potencial al cual las curvas de barrido de potenciales de ida y vuelta se cruzan ó mediante el potencial de repasivación E_{R1} , el cual se define como el potencial al cual la densidad de corriente en el barrido inverso de potenciales disminuye por debajo de $1 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ (densidad de corriente correspondiente a la pasividad de la aleación). Del gráfico también se puede mencionar otro potencial crítico en corrosión en rendijas que es el potencial de ruptura de la pasividad (E_{20}), el cual se define como el potencial al cual la densidad de corriente en el barrido de ida de potenciales es de $20 \mu\text{A}/\text{cm}^2$. La duración de la prueba es de aproximadamente 7 horas. La mayor desventaja de este método es que a elevados potenciales se alcanzan corrientes muy altas las cuales son corrientes que corresponden a la transpasividad y no a corrosión en rendijas.

Método electroquímico de Tsujikawa-Hisamatsu

Este método ha sido normalizado recientemente por ASTM (ASTM G 192) [139]. Se creó como una alternativa de cálculo para el potencial de repasivación. Este método surge para evitar las polarizaciones transpasivas del método anterior (PPC).

El método THE consta de tres etapas las cuales se presentan esquemáticamente con una respectiva ampliación en la Figura 30:

1. Polarización potenciodinámica lenta hasta alcanzar un valor de corriente anódica preestablecido.
2. Polarización galvanostática al mismo valor de corriente alcanzada durante 2 horas.

3. Polarización potencioestática en escalones de 10 mV en el sentido catódico, durante 2 horas por cada escalón, hasta que la corriente registrada no se incremente en el tiempo.

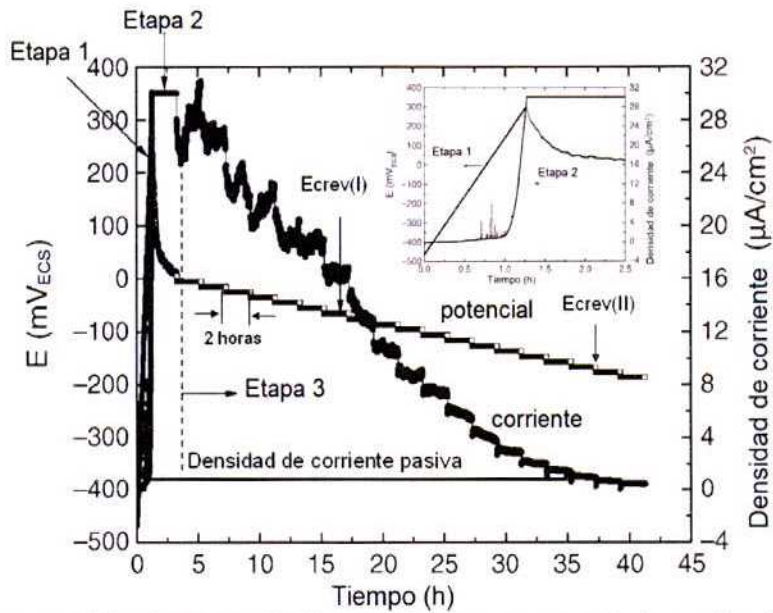


Figura 30. Esquema del método de Tsujikawa y Hisamatsu para la determinación del potencial de repasivación de la corrosión en rendijas. [141]

Según la figura el método THE define el potencial de repasivación como el mayor potencial $E_{crev(I)}$ al cual la densidad de corriente no se incrementa con el tiempo [141,144,145]. Sin embargo en ciertos casos, la densidad de corriente no se incrementa durante un periodo de tiempo a un potencial constante elevado. Pero se observa que la corriente aumenta en un periodo subsiguiente de potencial constante menor, indicando que continúa la corrosión localizada. Esto llevó a redefinir el potencial de repasivación como el mayor potencial $E_{crev(II)}$ al cual la densidad de corriente no aumenta con el tiempo, ni tampoco lo hace a menores potenciales. [41,141] La duración de la prueba es de aproximadamente 36 horas

Método potencioestático

Para determinar los potenciales críticos para la iniciación de la corrosión en rendijas, se parte de la muestra a analizar la cual se deja expuesta durante un determinado periodo de tiempo, bajo un control potencioestático y a la vez se va monitoreando la corriente anódica la cual es utilizada como un indicativo de la activación de la corrosión en rendijas. El aumento de la corriente en el tiempo (después de un periodo de incubación) indicaría el inicio o la estabilización de la corrosión en rendijas. [146] Las experiencias son realizadas a diferentes potenciales hasta llegar a un umbral, el cual corresponde al potencial donde se activa la corrosión en rendijas.

Para medidas del potencial de repasivación, la muestra se debe mantener al potencial donde comienza a activarse la corrosión en rendijas por un largo periodo de tiempo donde se monitorea si la corriente aumenta (propagación) o disminuye (repasivación). El tiempo de ensayo es de aproximadamente 24 horas por cada potencial evaluado.

Las técnicas potencioestáticas son preferidas en comparación a las técnicas potenciodinámicas pero tienen como desventaja que se necesitan muchas probetas y largos periodos de tiempo para la realización de una experiencia. [121] En la Figura 31 se muestra esquemáticamente la determinación del potencial de repasivación ($E_{R,CREV}$).

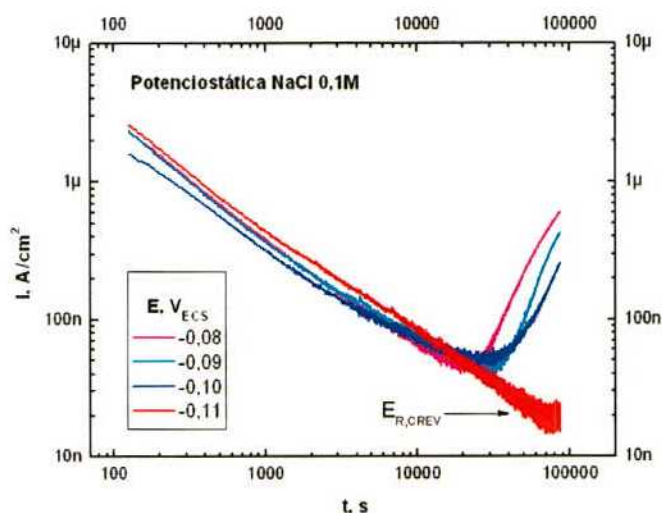


Figura 31. Determinación del potencial de repasivación de la corrosión en rendijas ($E_{R,CREV}$) mediante el método potencioestático de una probeta de una aleación base níquel resistente a la corrosión con rendijas formadas artificialmente, en soluciones de cloruros 0,1M.

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

En un estudio reciente, *Mishra y Frankel* [141] propusieron hacer una modificación al método THE que simplifica la prueba y reduce su duración; gracias a esto, se introdujo el método PD-GS-PD como nueva técnica. Este método consta de tres etapas:

1. Polarización potenciodinámica lenta hasta alcanzar un valor de corriente anódica preestablecido (ídem THE).
2. Polarización galvanostática al mismo valor de corriente alcanzada durante 2 horas (ídem THE).
3. Polarización potenciodinámica en barrido inverso hasta alcanzar una corriente negativa.

El potencial de repasivación ($E_{R,CREV}$) será el potencial al cual la curva potenciodinámica de barrido inverso alcance la zona de pasividad dada por la curva potenciodinámica en el primer paso de este método, es decir el cruce de las curvas potenciodinámicas. Cabe resaltar que este método, al igual que el THE no alcanza corrientes altas de transpasividad. La duración de la prueba es de aproximadamente 5 horas lo cual es una gran ventaja si se compara con el método THE. La Figura 32 muestra en detalle este método.

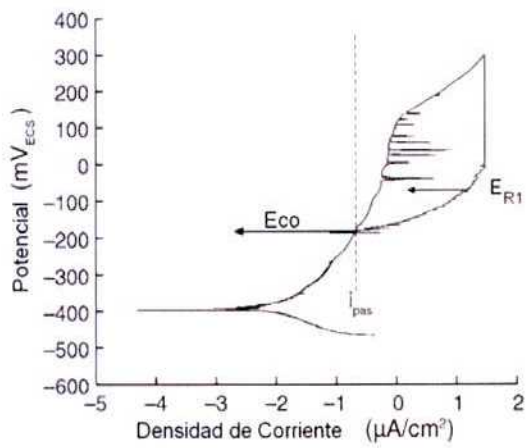


Figura 32. Gráfico representativo del método PD-GS-PD para la determinación del potencial de repasivación (E_{CO}) de la corrosión en rendijas. [141]

Método Potenciodinámico-Potenciostático-Potenciodinámico (PD-PS-PD)

Este método alternativo que incluye una etapa intermedia potenciostática fue propuesta por *Cragnolino y col.* [147] con el objetivo de evitar la polarización a potenciales de transpasividad. Este método consta también de tres etapas y se presenta en la Figura 33:

- 1. Polarización potenciodinámica lenta hasta alcanzar un potencial anódico preestablecido, al cual se propaga la corrosión en rendijas.
- 2. Polarización potenciostática al mismo potencial alcanzado durante un período determinado.
- 3. Polarización potenciodinámica lenta en el sentido catódico hasta alcanzar la repasivación.

El potencial de repasivación (E_{CO}) se determina igual que el método PD-GS-PD el cual se define como el potencial al cual la curva potenciodinámica de barrido inverso alcance la zona de pasividad dada por la curva potenciodinámica en el primer paso. Otro criterio usualmente utilizado en la determinación del potencial de repasivación es la disminución de la corriente, en forma permanente, por debajo de $2 \mu A/cm^2$ (E_{R2}). [9,147,148]

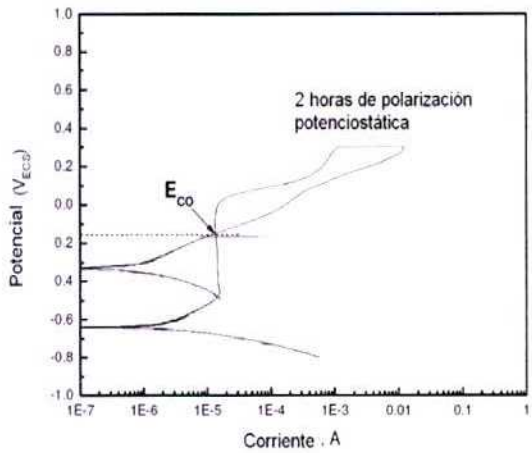


Figura 33. Gráfico representativo del método PD-PS-PD para la determinación del potencial de repasivación (E_{CO}) de la corrosión en rendijas. [143]

6.4.2.5 Corrosión en rendijas en aleaciones base níquel

Las teorías y modelos para aleaciones base níquel siguen las mismas líneas de los mecanismos descritos anteriormente los cuales se desarrollaron inicialmente para aceros inoxidable. *Mitrovic-Sapanovic y Brigman* [149] estudiaron la iniciación de la corrosión en rendijas sobre níquel. *Sridhar y Dunn* [118] estudiaron el efecto del potencial externo aplicado sobre cambios en el pH, la concentración de cloruros y el potencial dentro de la rendija de la aleación 825 en función del tiempo, usando microelectrodos. *Amano* [150] estudió la corrosión en rendijas para la aleación 625, basado en los potenciales de repasivación, mostrando las condiciones críticas en términos de la temperatura y la concentración de cloruros. *Watson y Postlethwaite* [151] propusieron un nuevo modelo para el estudio de la corrosión en rendijas, en aleaciones 625 que se encuentran en contacto con soluciones de cloruros, estos autores usaron una derivación alternativa a la ecuación de mecanismos de transporte para dicho estudio. La simulación de los resultados muestra que la aleación 625 puede permanecer pasiva o pasar a un estado activo, dependiendo del perfil de corrosión en rendijas. También afirman que una reducción suficiente de la abertura de la rendija, en cualquier punto de ésta, puede garantizar que la aleación se active y comience la corrosión en rendijas. *Taylor y Caramihas* [114,152] investigaron la corrosión en rendijas en la aleación 600 a altas temperaturas en sistemas acuosos a 288°C. Encontraron que la exposición de la aleación a soluciones con contenidos de sulfato y cloruro hace que el pH baje. *Lillard y Scully* modelaron los factores que contribuyen a la iniciación y propagación de ataques en rendijas sobre aleaciones 625 en aguas simuladas de mar. *Sridhar y Cragnolino* [153] discutieron la aplicabilidad del potencial de repasivación para la predicción a largo plazo de la corrosión localizada de la aleación 825 y el acero inoxidable 316L, llegando a la conclusión que es un parámetro confiable.

Mulford y Tromans investigaron la susceptibilidad a la corrosión en rendijas de aleaciones base níquel en soluciones de cloruros y tiosulfato realizando medidas con curvas de polarización a diferentes temperaturas. Se encontró que la aleación 625 es muy resistente a la corrosión en rendijas para temperaturas entre 20 y 80°C, mientras la aleación 600 es más susceptible; la combinación de tiosulfato con cloruro conduce a una disminución marcada de la resistencia a la corrosión. *Hibner* comparó las temperaturas críticas para la corrosión en rendijas de varias aleaciones de níquel por medio del ensayo MTI con soluciones de FeCl_3 al 6%, obteniendo la siguiente clasificación: 904L<317LM< 625<C-276. [114]

Roy y col. [114] realizaron experiencias mediante curvas de polarización potenciodinámicas cíclicas (PPC) en cinco tipos de aleaciones para evaluar la susceptibilidad a la corrosión en rendijas en ambientes acuosos. Los efectos de la concentración del ion cloruro, pH, temperatura y velocidad de barrido de potenciales fueron estudiados. Los resultados indican que las aleaciones 825, G-3 y G-30 sufren picado y corrosión en rendijas en todos los ambientes estudiados. La aleación C-4 mostró ataque localizado en soluciones de cloruro a 90°C, pero la aleación 22 se mostró inmune a la corrosión localizada en todas las condiciones experimentales estudiadas.

Rebak y col. [154] investigaron la resistencia a la corrosión localizada de aleaciones base níquel candidatas para almacenar residuos nucleares de alta actividad. Ensayos de inmersión y electroquímicos muestran que la aleación 22 presenta una mayor resistencia al ataque localizado en comparación con la aleación C-4. Se determinó si tiempos de exposición largos a temperaturas inferiores a 500°C serían perjudiciales en cuanto a la resistencia de la corrosión localizada. Las pruebas se realizaron envejeciendo 40000 horas a una temperatura 427°C los dos tipos de materiales. No se encontró precipitación de una segunda fase que promueva el aumento de la susceptibilidad a la corrosión. Por otra parte, los ensayos de inmersión y electroquímicos después de un largo envejecido no mostraron cambios en cuanto a la susceptibilidad a la corrosión localizada del material base y en las soldaduras del mismo.

Gruss y col. [155] determinaron los potenciales de repasivación en función de la concentración de cloruros y la temperatura usando la técnica CPP. Estos autores reportaron que para concentraciones intermedias de cloruro, por ejemplo 0,028-0,4M, el potencial de repasivación de la aleación 625 es mayor que para la aleación 825 y es dependiente de la concentración de cloruros. Sin embargo, a concentraciones más altas es débilmente dependiente de la concentración de cloruros. Los potenciales de repasivación para la aleación 22 bajo todas las condiciones de ensayo son considerablemente más altos que los de la aleación 625 y 825. Este efecto lo atribuyen al mayor contenido de Mo y W.

6.4.2.6 Corrosión en rendijas de la aleación 22

La corrosión en rendijas de la aleación 22 ha sido ampliamente estudiada en los últimos años. Varios trabajos se han realizado para evaluar la susceptibilidad a la corrosión en rendijas de la aleación 22. Sobre la base de estos trabajos *Rebak* [156] clasificó los posibles factores que afectan la susceptibilidad a la corrosión en rendijas de la aleación 22 en dos grupos:

- Factores Metalúrgicos: tratamientos térmicos, soldaduras y zonas afectadas por el calor.
- Factores Ambientales: temperatura, concentración de cloruros y otras especies potencialmente agresivas, concentración de inhibidores, actividad del protón (pH), agentes oxidantes (potencial aplicado), microorganismos presentes, volumen de electrolito, geometría de la rendija, material de los formadores de rendijas, etc.

Este mismo autor diferenció los tipos de corrosión en rendijas que ocurren en la aleación 22 en soluciones de cloruros a temperaturas elevadas. Afirmó que se pueden presentar ataques tipo cristalino denominados de tipo I, y ataques debidos a una serie de picaduras de pulido formadas como consecuencia de las altas densidades de corriente alcanzadas a potenciales de transpasividad, denominadas de tipo II. [9,156].

Evans y col. [157] evaluaron los potenciales de repasivación para la aleación 22 en soluciones de cloruro de 0,005-10 M, de cloruro a temperaturas de 30 -120°C por medio de los métodos PPC y THE, encontrando resultados muy similares en condiciones agresivas por ambos métodos, y en condiciones poco agresivas se encontró que el método THE es mucho más reproducible que el PPC. Estos mismos autores evaluaron la aleación 22 en sistemas $\text{CaCl}_2 + \text{Ca}(\text{NO}_3)_2$, en un intervalo de temperaturas de 45-130°C encontrando que ésta es inmune a concentraciones de 5 M de CaCl_2 hasta 60°C. Para una temperatura mayor a 75°C la susceptibilidad a la corrosión en rendijas aumenta con la temperatura. Con la adición de NO_3^- en relación $[\text{NO}_3^-]/[\text{Cl}^-] = 0,1$, el inicio de la corrosión en rendijas se produce sólo para temperaturas mayores a 105°C.

Jain y col. [148] estudiaron la aleación 22 a 95°C para una concentración de 4M de cloruros, de lo cual concluyeron que el potencial de repasivación está influenciado por el método de medición y que éste no es sensible a la velocidad de barrido. *He y col.* [158,159] evaluaron la aleación 22 a 95°C a una concentración 1-5 M de NaCl, encontrando que la aleación 22 tiene una gran tendencia a la repasivación. Además, que la velocidad de penetración por corrosión en rendijas disminuye en el tiempo.

Dunn y col. [147,160,161] envejecieron muestras de la aleación 22 a 870°C por periodos de 24 horas y luego las expusieron a soluciones de cloruro con concentraciones de 0,5-4 M de donde pudieron notar que sólo hubo corrosión en rendijas en un intervalo restringido de concentración de cloruros y temperaturas. Además encontraron que los oxianiones NO_3^- , SO_4^{2-} , CO_3^{2-} , HCO_3^- son inhibidores de la corrosión en rendijas para la aleación 22 y que NO_3^- y CO_3^{2-} son los más eficientes.

Ilevbare y col. [162] realizaron ensayos en soluciones de cloruro con adiciones de nitrato a temperaturas entre 60 y 100°C y hallaron que la temperatura y la relación molar $[\text{NO}_3^-]/[\text{Cl}^-]$ tienen un mayor efecto sobre el potencial de repasivación que la concentración de cloruro. Estos mismos autores evaluaron el ion sulfato en concentraciones de 0,04-0,4 M en soluciones de cloruro 4M a una temperatura de 105°C, observando que el SO_4^{2-} se comporta como un moderado inhibidor de la corrosión en rendijas y éste a su vez ayuda a reducir la magnitud del ataque. [98]

Meck y col. [163] realizaron ensayos con soluciones de NaCl, NaF y NaCl + NaF, a temperaturas de 50-90°C y concluyeron que la aleación 22 es susceptible a la corrosión en rendijas en NaCl y NaCl + NaF, pero es inmune en NaF. *Rodríguez* [13] afirma que las mezclas de iones cloruro y fluoruro fueron más agresivas frente a la corrosión localizada que las soluciones con iones cloruros solos, a causa del debilitamiento de la película pasiva provocado por el ion fluoruro y a la interferencia del ion cloruro en la auto-recuperación del mismo. *Rodríguez* [9] en estudios posteriores encontró que en el picado, la severidad de las condiciones geométricas aumenta con la propagación; mientras que en la corrosión en rendijas la severidad de las condiciones geométricas disminuye con la propagación.

Day y col. [164] trabajaron con soluciones de NaCl 0,01-1 M y ácido oxálico 0,01-1M y encontraron que la aleación 22 es inmune a la corrosión en rendijas en ácido oxálico. Sólo resultó susceptible a la corrosión en rendijas en soluciones de NaCl a 90°C.

Yilmaz y col. [165] observaron, en ensayos a potencial constante, que la corrosión en rendijas se detiene luego de un cierto tiempo de propagación, debido a la repasivación del área corroída. Distinguieron tres etapas en la curva corriente-tiempo a un potencial constante para soluciones de NaCl+KNO₃ a 100°C: 1) pasivación, 2) nucleación y crecimiento de la corrosión en rendijas y 3) repasivación.

Carranza y col. [99] realizaron mediciones en soluciones de cloruro con adiciones de ácidos orgánicos a 90°C, observando que los ácidos oxálico, cítrico y acético inhiben la corrosión en rendijas de la aleación 22 para relaciones molares muy elevadas. [ácido orgánico.]/[Cl⁻] > 2-10.

Con toda la descripción que se ha realizado hasta el momento sobre la susceptibilidad a la corrosión en rendijas de la aleación 22, se puede notar que hay diversos estudios que involucran oxianiones los cuales presentan propiedades inhibidoras o mitigantes frente a la corrosión en rendijas.

La mayoría de publicaciones que se encuentran relacionadas con la susceptibilidad de la corrosión en rendijas de la aleación 22 coinciden que tanto la temperatura como la concentración de cloruros son catalizadores del inicio de la corrosión en rendijas. Se ha reportado una relación del tipo indicado en la ecuación 19 para el potencial de repasivación en función de [Cl⁻], a distintas temperatura, donde A(T) y B(T) son funciones lineales de la temperatura. [166]

$$E_{co} = A(T) + B(T) \cdot \log[Cl^-] \quad (19)$$

Como se ha descrito en la sección previa, los procedimientos para evaluar la susceptibilidad de la corrosión en rendijas de la aleación 22 por medio del potencial de repasivación requieren el uso de probetas y de formadores de rendijas especiales. Comúnmente, se utilizan probetas con rendijas formadas artificialmente, denominadas PCA (*Prism Crevice Assembly*) ó MCA (*Multiple Crevice Assembly*) y formadores de rendijas cerámicos, a los cuales se aplica un torque aproximado de 7,9 N.m [140].

Shan y Payer [167] estudiaron el efecto de diferentes materiales de fabricación de formadores de rendijas. Concluyeron que el tipo de formador de rendija que genera las condiciones más severas es el fabricado de material cerámico, cubierto con cinta de PTFE. También se han utilizado formadores de rendijas poliméricos y metálicos pero estos han tenido menos efectividad.

6.4.2.7 Protección contra el picado y la corrosión en rendijas

La protección contra la corrosión en rendijas se debe tener en cuenta desde la fase primaria del diseño, la cual comprende la elección del material, el

diseño mecánico, medidas operacionales, inspección, mantenimiento etc. También se ha reportado que aumentando el pH del medio corrosivo, regulando el potencial y adicionando sustancias inhibidoras ayuda a la protección contra la corrosión en rendijas y picado. [114]

El control del potencial debe hacerse manteniendo el metal a un potencial inferior al potencial de picado. Esta es una especie de protección catódica que evita el picado del metal. En cuanto a la protección por inhibidores, se ha visto que el potencial de picado puede ser desplazado mediante la adición de ciertos iones a la solución. De este modo, manteniendo una relación de concentraciones adecuada entre el inhibidor y el ion agresivo es posible evitar el picado. Finalmente, otra forma de evitar el picado y la corrosión en rendijas consiste en una adecuada selección de aleaciones, recurriendo aquéllas que presentan gran resistencia al picado. Por ejemplo aceros inoxidables y aleaciones de níquel con alto contenido de cromo y molibdeno son muy resistentes a estos tipos de corrosión localizada [55]

7 Inhibidores

Los inhibidores son sustancias empleadas frecuentemente con el fin de disminuir las fallas por corrosión. Agregados en pequeñas cantidades en el medio corrosivo, disminuyen la agresividad del medio. [168] La inhibición es de dos clases: la sustancia puede impedir la corrosión en una pequeña área, y en tal caso, es una sustancia **inmunizadora**; y por otra parte, la sustancia puede disminuir la velocidad a la que se produce la corrosión y en este caso se la denomina **retardadora**. La misma sustancia puede ser inmunizadora y retardadora a la vez. [60]

Aceros inoxidables y aleaciones base níquel que contienen cromo son materiales resistentes a la corrosión, su protección se debe principalmente a la formación de una capa pasiva. [169] Esta película es rica en cromo y se forma espontáneamente cuando el material está en contacto con el aire o en un ambiente de servicio. La pasivación de la aleación resulta de la formación de una película de óxido continuo u oxi-óxido sobre la superficie de la aleación. Esta película delgada protege la aleación aislándola de ambientes corrosivos. [61]

La velocidad de corrosión generalizada de aleaciones inoxidables pasivas es muy baja por tanto este tipo de corrosión no es un problema para la mayoría de las aplicaciones prácticas. Sin embargo, la película pasiva puede romperse localmente bajo ciertas condiciones ambientales las cuales conducen a diferentes formas de ataque localizado, como puede ser, corrosión en rendijas y picado. [112]. Estas formas de corrosión ocurren en metales pasivos expuestos a soluciones neutras o alcalinas que contienen aniones agresivos, usualmente cloruro. [111] La corrosión en rendijas es de particular interés para los aceros inoxidables y aleaciones base níquel, debido a que es posible que se genere bajo condiciones menos agresivas que las requeridas para la corrosión por picado. [169]

El picado y la corrosión en rendijas son fenómenos de corrosión localizada esencialmente iguales desde el punto de vista electroquímico, sin embargo existen diferencias geométricas entre ellos. Estos fenómenos de corrosión localizada ocurren en dos pasos: iniciación y crecimiento. De acuerdo a estas dos etapas, en el picado, uno puede ver los diferentes tipos de inhibidores: [112]

- Especies capaces de inhibir la iniciación de picaduras (nucleación)
- Especies capaces de repasivar el material luego del rompimiento de la capa pasiva.
- Especies capaces de inhibir el crecimiento de las picaduras ya nucleadas.

Sería deseable contar con un inhibidor (o mezcla de diferentes especies) que pueda inhibir todos los casos antes mencionados, sin embargo es difícil de encontrarlo. El proceso que se produce durante la corrosión localizada, especialmente los que se dan en la nucleación de la picadura, son complejos y no se entienden muy bien, por tal razón es imposible anticipar la influencia de diferentes compuestos químicos sobre la cinética y mecánica de la nucleación y repasivación de las picaduras.

Los efectos de los inhibidores sobre el picado y la corrosión en rendijas son generalmente evaluados por medidas de potenciales críticos (E_{CRIT}) o temperaturas (T_{CRIT}) de las aleaciones. La ocurrencia de la corrosión localizada solo ocurre cerca E_{CRIT} y T_{CRIT} . Los potenciales críticos incluyen los relacionados con el rompimiento de la pasividad, como son el potencial de picado y el potencial de inicio de la corrosión en rendijas; también se incluyen los potenciales relacionados con la repasivación de la corrosión por picado y por rendijas ($E_{R,PIC}$ Y $E_{R,CREV}$, respectivamente).

La elección del inhibidor adecuado depende del sistema en particular. Debe tenerse en cuenta el pH, la calidad del agua, la concentración de iones agresivos, la velocidad de flujo, la concentración de microorganismos y el oxígeno disuelto. La inhibición puede ser el resultado de cambios en la doble capa eléctrica, cambios del potencial redox, el cambio de la densidad de corriente y el sobrepotencial de cualquiera de las reacciones catódicas y anódicas.

7.1 Inhibidores inorgánicos

Los inhibidores inorgánicos se pueden dividir en compuestos que pasivan a los metales en presencia o ausencia de oxígeno y en sustancias que forman depósitos de sal apenas soluble sobre la superficie del metal. [112]

Dentro de los inhibidores inorgánicos podemos encontrar una clasificación teniendo en cuenta el proceso por el cual actúan: [60,170,171]

- inhibidores anódicos: Retrasan la reacción anódica, estos forman un compuesto insoluble en el ánodo para pasivar el metal. Deben aplicarse en cantidades suficientes, de lo contrario cualquier interrupción de la

película resultará en la formación de una pequeña área anódica en la que la densidad de corriente, y consecuentemente la intensidad del ataque sería muy grande. Entre estos inhibidores se encuentran sustancias oxidantes (cromatos, nitratos, sales férricas) que producen pasividad, o formadores de películas de precipitados de productos de corrosión en el área anódica (álcalis, fosfatos, silicatos).

- **Inhibidores catódicos:** Actúan polarizando la reacción catódica mediante la restricción del acceso de oxígeno, o aumentando el sobrepotencial de hidrógeno de la superficie. Estos inhibidores forman una película protectora (a menudo visible) sobre la superficie y, si bien no son tan efectivos como los anódicos son más seguros. Entre estos inhibidores encontramos sales de magnesio, manganeso, zinc y níquel.
- **Inhibidores combinados:** Son mezclas de inhibidores anódicos/catódicos que proporcionan un efecto mejorado de inhibición.

En la Figura 34 se presenta un esquema de la forma en que actúan los inhibidores anódicos, catódicos o combinados.

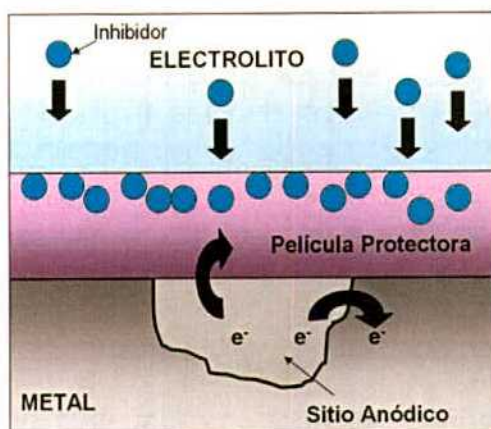


Figura 34. Esquema de la formación de una película protectora sobre el metal debido a la presencia de un inhibidor anódico, catódico o combinado.

Existen otras especies inorgánicas inhibidoras las cuales se combinan químicamente con el anión agresivo del ambiente, minimizando el ataque corrosivo. A este tipo de inhibidores se les conoce como neutralizantes. Dentro de este grupo se encuentran sustancias secuestrantes de oxígeno, el ion amonio y la soda caustica.

7.2 Inhibidores orgánicos

Los inhibidores orgánicos no se analizarán en este trabajo. Sin embargo, se hará una breve descripción de ellos. Muchos estudios se realizaron para correlacionar la composición y estructura de los compuestos orgánicos con su acción como inhibidores de la corrosión en soluciones ácidas. [60] Los inhibidores orgánicos consisten en moléculas carboxílicas las cuales poseen

dos secciones de diferentes propiedades. Un extremo de naturaleza polar que es atraído hacia zonas donde se crean pares galvánicos originarios de la corrosión y otro extremo de naturaleza no polar (Fig. 35). Los extremos polares solamente interaccionan con las áreas anódicas, en donde se quedan adheridos. En las zonas donde interaccionan, se crean capas monomoleculares, tendiendo como ventaja que el área de intercambio y los coeficientes de transferencia de calor apenas se ven afectados. Gracias a esta acción puntual, este tipo de inhibidores se les conoce como “moléculas selectivas”, ya que en los puntos donde no existe corrosión no interactúan (Fig.36). [171,172]

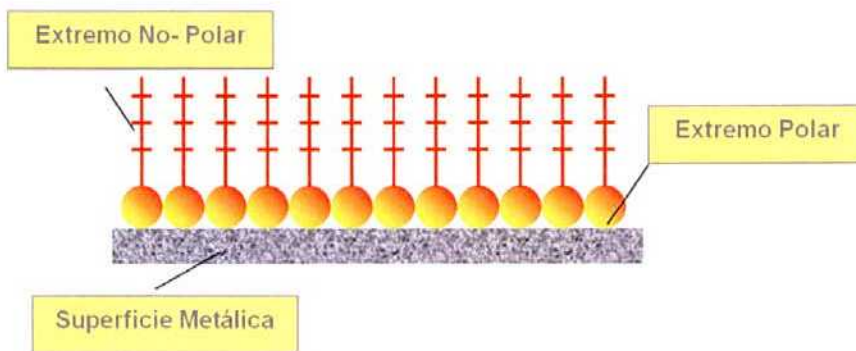


Figura 35. Esquema de moléculas de inhibidores orgánicos donde se aprecian las zonas polar y no polar.

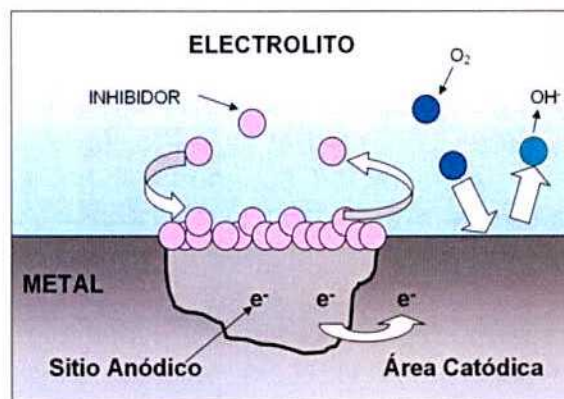


Figura 36. Esquema de la forma en que actúa un inhibidor orgánico.

Teniendo en cuenta resultados experimentales, se ha comprobado que la fuerza de unión entre el metal y los compuestos orgánicos depende de la naturaleza de los grupos funcionales y los sustituyentes como se describe a continuación: [112]

- La presencia de un grupo funcional con elementos del grupo V o VI de la tabla periódica con un solo par de electrones causa la formación de un fuerte enlace coordinado (adsorción fuerte). La adsorción sobre metales aumenta con el decrecimiento de la electronegatividad; en el siguiente orden $O < N < S < Se < P$.

- La presencia de un sustituyente nucleofílico incrementa la densidad electrónica al grupo funcional y por consiguiente aumenta la adsorción.
- La adición de un grupo electrofílico a la molécula, disminuye la densidad electrónica del grupo funcional, pero aumenta la adsorción. Este efecto está relacionado con el carácter polar característico de los grupos electrofílicos resultando un incremento en el momento bipolar de la molécula.
- El tamaño de los radicales hidrocarbonados determina las propiedades hidrofóbicas del inhibidor.

Existen varios tipos de inhibidores orgánicos que se utilizan en la actualidad, entre ellos se encuentran las monoaminas primarias, monoamidas polisustituidas, diaminas, amidas, poliaminas, imidazolina y compuestos de amonio cuaternario. [168]

7.3 Mecanismos de inhibición de inhibidores inorgánicos

Durante décadas se ha presentado una controversia entre los mecanismos que explican la inhibición. La primera explicación que surge en relación al fenómeno de inhibición estaba relacionado con la adsorción competitiva de inhibidores y iones cloruro en la superficie del metal. [173,174,175] La adsorción depende del tipo de metal, la composición de la solución, pH, potencial y temperatura. La concentración del inhibidor y más precisamente la relación de sustancias agresivas e inhibidoras juega un papel importantísimo en la protección contra la corrosión del metal. Como se mencionó anteriormente, la adsorción depende del potencial, pero con una energía diferente para aniones agresivos e inhibidores. Aniones agresivos e inhibidores pueden adsorberse en un intervalo determinado de potencial, pero no necesariamente en el mismo. [176] Sin embargo las especies antes de que ocurra la adsorción deberán llegar a la superficie por migración. Los aniones migran hacia la superficie de la aleación bajo la influencia de un campo eléctrico creado por el exceso de cationes metálicos dentro de la rendija. Los aniones con mayores cargas, serán preferentemente acumulados en la interfase metal/solución. El efecto del electrolito consiste en la migración competitiva y la respectiva adsorción del inhibidor sobre la superficie del metal, evitando el aumento de la concentración de cloruro a un valor crítico. Cualquiera de los inhibidores puede actuar de esta manera. [162,177]

La efectividad del inhibidor puede verse afectada por el tamaño y la fuerza de unión de las moléculas adsorbidas. Un inhibidor puede penetrar o pasar a través de una película de óxido siempre y cuando éste no sea mucho mayor que el ion Cl^- . Una vez que el inhibidor migra a través de la capa de óxido puede pasar dos cosas; el inhibidor puede reaccionar con las inclusiones para formar una capa delgada de compuestos complejos insolubles sobre la superficie de la inclusión ó reducir la presencia de iones Cl^- debido al mayor volumen del inhibidor en relación al Cl^- . [178]

La capacidad reguladora de pH de los aniones de las sales de ácidos débiles se basa en la constante de disociación del ácido correspondiente. Aniones con valores altos de pKa serán más efectivos para evitar el desarrollo de condiciones químicas agresivas. Oxianiones tales como cromato, molibdato y tungstato pueden inhibir la corrosión por picado por el cambio en el carácter selectivo de aniones de la película por parte del catión, evitando el ingreso de iones cloruro. [179] Especies inhibidoras son incorporadas a la película pasiva por tratamientos superficiales los cuales pueden formar una capa gruesa y más protectora. Estos tratamientos superficiales pueden a su vez minimizar la cinética de reducción de oxígeno sobre la película y actuar específicamente en los sitios de nucleación de las picaduras. [180]

En resumen los inhibidores inorgánicos de corrosión pueden actuar usando uno de los siguientes mecanismos:

- Adsorción como una película protectora molecular delgada sobre la superficie del metal.
- Formación de un grueso precipitado que recubre el metal.
- Cambios en las características del ambiente o removiendo elementos agresivos del ambiente.

7.4 Eficiencia de los inhibidores en corrosión localizada

Los primeros trabajos relacionados sobre eficiencia de los inhibidores revelan que existe una relación crítica de concentraciones entre el inhibidor y medio agresivo, por encima de la cual no se produce corrosión por picado. [173,174] La relación se muestra en la ecuación (20), donde C_A y C_I son las concentraciones de los aniones agresivos e inhibidores, respectivamente.

$$\log(C_A) = a + b \cdot \log(C_I) \quad (20)$$

El potencial de picado (E_p) ha sido reportado como una función de C_A y C_I de acuerdo a la Ecuación 21, donde c y d son constantes, siendo d negativo cuando $C=C_A$ y d positivo cuando $C=C_I$. [111,112,174]

$$E_p = c + d \cdot \log(C) \quad (21)$$

La corrosión por picado puede ser observada a potenciales cerca de E_p . Sin embargo, en ciertas condiciones, puede ser limitada a un rango definitivo de potenciales. Los primeros estudios sobre picado en aceros inoxidables en soluciones de cloruro con nitrato indicaron la existencia de otro potencial característico que se denominó potencial de inhibición (E_i). [174] E_i tiene poco uso práctico, debido a que en aquellas regiones donde se puede encontrar una elevada caída de potencial, como en una rendija, el potencial de inhibición no se alcanza y la corrosión localizada puede seguir. [181]

La presencia de ciertos aniones en una concentración suficiente causa el aumento de E_{CRIT} ó T_{CRIT} de aleaciones inoxidables en soluciones de cloruro. La eficiencia de los diferentes aniones como inhibidores de la corrosión por picado en aceros inoxidables ha sido clasificada por diferentes autores. *Leckie y Uhlig* [174] mostraron la eficiencia de los aniones en el siguiente orden $\text{OH}^- > \text{NO}_3^- > \text{SO}_4^{2-} > \text{ClO}_4^-$, del mismo modo *Rozenfeld y Danilov* [175] realizaron una clasificación para soluciones neutras llegando a la siguiente clasificación $\text{NO}_3^- > \text{ClO}_3^- > \text{ClO}_4^- > \text{CrO}_4^{2-} > \text{SO}_4^{2-}$. Sin embargo SO_4^{2-} es más eficiente que CrO_4^{2-} en soluciones ácidas o alcalinas.

Se ha reportado que especies orgánicas son activas sobre la superficie de aceros inoxidable 304 llevando a la inhibición de la corrosión por picado. Su eficiencia puede estar relacionada con la capacidad de formar una capa hemimicelar sobre la capa pasiva [182].

7.5 Inhibidores inorgánicos para la corrosión localizada de aleaciones inoxidables

El ion cloruro es la principal especie agresiva causante de la corrosión localizada de las aleaciones inoxidables. [112] Al igual que el cloruro los iones bromuro son perjudiciales. Sin embargo es menos agresivo comparado con los iones cloruro. [183] El ion fluoruro promueve corrosión generalizada sin embargo para corrosión localizada muestra un ligero efecto inhibitorio en soluciones con bajas concentraciones de cloruro. [184]

El ion oxhidrilo es la principal especie pasivante y precursora de la película pasiva. De hecho, la película pasiva es formada por la desprotonación de oxhidrilos. En consecuencia, OH^- es el más fuerte inhibidor de la corrosión localizada. [174,185] E_p aumenta con la concentración de OH^- en el rango alcalino de pH. El valor crítico x_i se incrementa con el pH, haciendo más difícil alcanzar las condiciones químicas críticas para el inicio de la corrosión por picado. [111] La corrosión por picado de un acero inoxidable de la serie 300 fue completamente inhibida para relaciones de concentraciones (OH^-/Cl^-) de 0,03 a 0,05. [185]

El ion nitrato fue una de las primeras especies que se probaron como posibles inhibidores de la corrosión por picado inducida por cloruros en aceros inoxidables. El nitrato es un inhibidor con un comportamiento un poco extraño, ya que si no se añade en la cantidad necesaria habrá peligro de picaduras y perforaciones. [60] El rango de los potenciales en el que las picaduras comienzan a formarse en aceros inoxidables en soluciones de cloruro es limitado por el nitrato. La extensión de una picadura depende de varios factores, tal como la relación de concentración $\text{NO}_3^-/\text{Cl}^-$, la composición de la aleación y la temperatura. El potencial de inhibición depende de la concentración del ion agresivo y a su vez de la especie inhibidora y éste es independiente del pH. Adiciones de NO_3^- generan un cambio de E_p (potencial de picado) a valores mucho más altos, causando la aparición de E_i (potencial de inhibición), Estas especies además reducen la densidad de corriente y el rango de potencial de corrosión por picado. [174, 175, 179]. *Keitelman y*

Galvele [181] indicaron que E_i es el potencial de Flade de la aleación en la solución de la picadura. *Yashiro y col.* [186] indicaron que el NO_3^- es un inhibidor efectivo en condiciones oxidantes (altos potenciales anódicos) debido a que la CPT de un acero inoxidable 304 aumenta con la aplicación de potencial en presencia de iones nitrato. A medida que se agrega NO_3^- a la solución la relación $\text{NO}_3^-/\text{Cl}^-$ aumenta y como consecuencia de esto el E_i disminuye y el E_p aumenta, lo que lleva a la reducción del rango de corrosión por picado. Debe tenerse en cuenta que el NO_3^- es capaz de actuar tanto a bajos como altos potenciales y además retrasa la nucleación y reduce las velocidades de propagación de las picaduras metaestables en aceros inoxidables. [177] Los efectos a bajos potenciales han sido atribuidos a diversos mecanismos. *Brossia y Kelly* [187] analizaron la composición de la solución de la rendija en aceros inoxidables 304 y 316, los resultados mostraron que se debe descartar la posibilidad de reducción del NO_3^- a NO_2^- o NH_4^+ , debido a que estas especies no fueron detectadas. La reducción de NO_3^- a N (elemento) no se puede descartar. Estos autores afirman que la modificación de la solución de la rendija no es suficiente para explicar el efecto del NO_3^- . Sin embargo informan sobre una solución más agresiva en la rendija con la presencia de NO_3^- . El efecto del electrolito soporte en la solución también debe tenerse en cuenta para explicar la inhibición del NO_3^- . [177] *Ilevbare y col.* [162] Apoyan la idea del efecto inhibidor del NO_3^- como una competencia entre los iones NO_3^- y Cl^- , y proponen como mecanismo de inhibición la adsorción de los iones NO_3^- en los sitios débiles. Un mecanismo basado en el aumento del pH por cualquier reacción de reducción del NO_3^- sería consistente con los resultados de corrosión en rendijas de la aleación 22. [179]

Los iones sulfato también han sido extensivamente estudiados como inhibidores de la corrosión localizada. Éstos pueden aumentar la susceptibilidad a la corrosión localizada cuando están presentes en pequeñas cantidades en soluciones de cloruros. [188] Los iones sulfatos no pueden ser reducidos cuando se encuentran en un ambiente a bajos pH. Usualmente ha sido postulado una adsorción competitiva entre el sulfato y el cloruro sobre la superficie en aceros inoxidables. [187,189] Teniendo en cuenta lo anterior, la concentración crítica necesaria para que se produzca el rompimiento de la capa pasiva es más difícil que se presente. La eficiencia en relación a la inhibición de los iones sulfato disminuye con la temperatura, lo cual es interpretado como un decrecimiento de la velocidad de adsorción. [189] *Yashiro y col.* [186] observaron que los iones HSO_4^- se adsorben más fuertemente que los iones SO_4^{2-} sobre aceros inoxidables, pero no se observa ningún efecto inhibitorio en soluciones ácidas en la que la especie HSO_4^- predomina. La nucleación y propagación de picaduras metaestables son inhibidas por la presencia de sulfatos. Los iones sulfatos reducen la solubilidad de los cationes metálicos producidos por disolución en la solución de la picadura. [190] Los iones sulfato son capaz de acumularse preferentemente en la interfase metal/solución por migración debido a su mayor carga con respecto a los iones cloruro. Este fenómeno puede causar la desactivación de las picaduras. La difusión de los iones sulfato fuera de las picaduras puede causar un proceso de oscilación de activación-desactivación. [111]

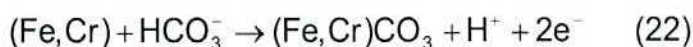
Los aniones cromato, molibdato y tungstato han sido estudiados como inhibidores de la corrosión y sus comportamientos son frecuentemente comparados con los elementos Cr, Mo, W presentes en las aleaciones de tipo inoxidable. Estos aniones pueden inhibir la corrosión por picado cambiando el anión selectivo de la capa pasiva a catión selectivo, evitando el ingreso de iones cloruro. [179] Se ha reportado la eficiencia de los inhibidores como $\text{CrO}_4^{2-} > \text{MoO}_4^{2-} > \text{WO}_4^{2-}$ [191]. Los iones cromato y molibdato afectan la nucleación de picaduras y picaduras metaestables en aceros inoxidables de la serie 304 y 316, reduciendo el número y tamaño de éstas. [178] Molibdeno fue detectado como Mo^{6+} en películas pasivas de aceros inoxidables y se cree que es estable como MoO_4^{2-} . [192] Estudios con XPS en un acero inoxidable 304 después de haber realizado una curva de polarización en una solución de cloruro y molibdato mostró que el Mo se incorporó a la película pasiva. Éste fue detectado a lo largo de la película como Mo^{4+} , Mo^{5+} y Mo^{6+} . [186]

Estudios de Sugimoto y col. [192] indican que el MoO_4^{2-} suprime tanto la iniciación como el crecimiento de picaduras en un acero inoxidable 20Cr-25Ni-xMo en soluciones de cloruro de sodio. Los iones molibdato son efectivos para reducir el crecimiento de picaduras activas por debajo de un tamaño crítico. Esto sugiere que los iones molibdato actúan en una de las primeras etapas del crecimiento de las picaduras, antes que se establezca la formación de condiciones químicas críticas. [193] La adición de MoO_4^{2-} en agua de mar retrasó la iniciación de la corrosión en rendijas y redujo las velocidades de propagación de la aleación 625. [193]. La inhibición de la corrosión en rendijas de los aceros inoxidables se debe a la precipitación de Mo^{4+} por reducción de Mo^{6+} . [179] Yashiro y col. [186] afirman que el MoO_4^{2-} es un inhibidor efectivo de la corrosión por picado en un acero inoxidable 304 en presencia de cloruros en un amplio rango de temperaturas (25°C-150°C). La efectividad de los iones molibdato incrementa con la temperatura. [179] Se cree que el MoO_4^{2-} preferentemente se adsorbe en la superficie de los aceros inoxidables impidiendo la adsorción de Cl^- en las etapas iniciales del picado. [192]

Aniones de ácidos débiles inorgánicos, como fosfatos, carbonatos, boratos, silicatos etc. son conocidos por sus efectos benéficos sobre la corrosión por picado. Dichos efectos se deben principalmente a la capacidad reguladora de pH que presentan los aniones que evitan o hacen más difícil el desarrollo de unas condiciones críticas para el inicio del picado. [111]

Yashiro y col. [186] encontraron en un acero inoxidable 304 en soluciones de cloruro que la adición de una mezcla de $\text{H}_2\text{PO}_4^- + \text{HPO}_4^{2-}$ en una relación molar 1/1 es un inhibidor efectivo de la corrosión por picado. Este inhibidor es más eficiente al aumentar la temperatura. Zuo y col. [177] afirmó que el PO_4^{3-} es el mejor inhibidor para retardar la nucleación y reducir la velocidad de propagación de las picaduras metaestables en un acero inoxidable 316L. Se espera que la hidrólisis de H_2PO_4^- , HPO_4^{2-} y PO_4^{3-} en solución de la picadura, prevenga la acidificación localizada y promueva la pasivación. Los fosfatos también pueden actuar formando sales insolubles con Cr^{3+} y Fe^{3+} previniendo la hidrólisis del catión. [186]

Se ha reportado la inhibición completa de la corrosión en rendijas en un acero inoxidable 254 al entrar en contacto con una solución NaCl 4% con una adición de HCO_3^- 0,5M. [194] El potencial de picado de un acero inoxidable 316L incrementa cuando se aumenta la concentración de HCO_3^- en soluciones de NaCl 0,5M.[194] La formación de una película de carbonato de cromo o de hierro causada por una adsorción de HCO_3^- se cree que conduce a la reparación instantánea de sitios débiles para la nucleación de picaduras.[195] Sin embargo se puede observar en la ecuación 22 que se promueve la acidificación de la picadura.



Bellanger y col. [196] encontraron que el potencial de repasivación de un acero inoxidable 316 y un dúplex de la serie 318.03 incrementa cuando la concentración de borato y silicato aumenta en soluciones de cloruro a pH 9. Según estos autores el borato es más efectivo que los silicatos y ambos siguen un mecanismo de inhibición el cual se basa en una competitividad de adsorción con los iones cloruro.

7.6 Inhibidores para la corrosión en rendijas de la aleación 22

Durante la última década se han realizado diferentes estudios en relación a la corrosión de la aleación 22 referentes a su uso como barrera resistente a la corrosión de contenedores de residuos nucleares. Muchos de estos estudios se han enfocado a la corrosión localizada especialmente a la corrosión en rendijas. Diferentes especies inhibidoras y agresivas se encuentran presentes en aguas subterráneas. Estas especies pueden entrar en contacto con los diferentes contenedores de residuos nucleares. Se han realizado estudios referentes a los efectos de diferentes aniones cuando estos entran en contacto con la aleación 22. Variables como la temperatura, el pH, la concentración han sido evaluadas. [156]

La relación de concentraciones ($R=\text{inhibidor/cloruro}$), ha sido el parámetro utilizado en la mayoría de estudios. En algunos casos, hay un valor de R_{CRIT} por encima del cual no se observa corrosión en rendijas. Este valor de R_{CRIT} está relacionado con la eficiencia de la especie inhibidora. [179]

La evaluación del efecto de diferentes especies inhibidoras de la corrosión en rendijas se realiza mediante el potencial de repasivación ($E_{\text{R,CREV}}$). *Dunn y col.* [161,197] investigaron el efecto inhibidor del nitrato sobre la corrosión en rendijas de la aleación 22 en soluciones de cloruro 0,5M. Estos autores encontraron que el agregado de nitrato inhibe el inicio de la corrosión en rendijas, además que promueve la repasivación de la corrosión localizada en los sitios localizados que se encuentran en etapa de propagación. *Evans y col.* [198] informaron un aumento significativo referente al potencial de repasivación ($E_{\text{R,CREV}}$) de la aleación 22 en soluciones de $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 + \text{CaCl}_2$ 5M, comparado con una solución de CaCl_2 5M pura, en un rango de temperaturas de 45 a 120°C. *Dunn y col.* [166,199] estudiaron el efecto del nitrato sobre la aleación 22 en dos estados metalúrgicos diferentes. Se

utilizaron probetas MA (*Mill Annealing*) y probetas envejecidas térmicamente a 870°C (por 5 minutos) en soluciones de MgCl_2 4M a 80°C y 110°C. Los autores reportaron un $R_{\text{CRIT}} = 0,1$ para 80°C y un $R_{\text{CRIT}} = 0,15$ para 110°C en probetas (MA) y en probetas envejecidas térmicamente un $R_{\text{CRIT}} = 0,1$ y 0,3 para temperaturas de 80 y 110°C respectivamente. $R_{\text{CRIT}} = 0,12$ han sido reportados para aleación 22 (MA) en soluciones de NaCl 4M a 95°C. [166] *Mishra y Frankel* [141] investigaron los efectos de los iones nitrato y sulfato en soluciones de NaCl 0,1M a 90°C. $R_{\text{CRIT}} = 0,2$ y $R = 0,8$ fueron encontrados para los iones nitrato y sulfato respectivamente.

Kehler y col. [125] Estudiaron la susceptibilidad a la corrosión localizada de la aleación 22 en soluciones de LiCl más una mezcla de iones nitrato y sulfato a temperaturas desde 60 a 90°C. Las aleaciones fueron evaluadas en soluciones de LiCl 5M + NaNO_3 0,24M + Na_2SO_4 0,26M para un $R = 0,1$ y LiCl 5M + NaNO_3 0,024M + Na_2SO_4 0,026M para un $R = 0,01$. Los autores observaron que el potencial de repasivación se incrementa significativamente cuando decrece la temperatura en ambas aleaciones.

Yilmaz y col. [165] realizaron ensayos a potencial constante por encima del potencial de repasivación de la aleación 22 en salmueras con nitratos a temperaturas de 100°C. Los autores, según sus observaciones, clasificaron el avance de la corrosión en rendijas en tres etapas: incubación, propagación y repasivación.

Rodríguez y col. [200] no encontraron corrosión en rendijas en probetas de aleación 22 luego de que estas estuvieran sumergidas durante 720 días en salmueras de CaCl_2 5m + $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ 5m a 100°C y 120°C. Igualmente ha sido reportado la ausencia de corrosión en rendijas luego de 20 meses de inmersión en una salmuera de CaCl_2 18m + $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ 9m ($R = 0,5$) a 155°C. Sin embargo, se observó corrosión por picado luego de la inmersión en CaCl_2 18m + $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ 0,9m ($R = 0,05$) a 155°C. *Ilevbare* [98] estudio el efecto de los iones sulfato sobre la corrosión en rendijas de la aleación 22 en soluciones de NaCl 4M en un rango de temperaturas de 45°C a 105°C. El Na_2SO_4 fue añadido hasta llegar a un $R = 0,01$ y 0,1. No se observó corrosión en rendijas a una temperatura de 45°C. El potencial de repasivación aumentó más de 0,6V para un $R = 0,1$ y más de 0,3V para un $R = 0,01$. A temperaturas de 75°C y superiores a esta no se detectó aumento alguno del potencial de repasivación. No se reportó la inhibición total de la corrosión para los valores de las relaciones probadas. *Mishra y Frankel* [141] Reportó $R_{\text{CRIT}} = 1,5$ y 0,8 para concentraciones de NaCl 1M y 0,1M respectivamente, a una temperatura de 90°C. *Dunn y col.* [166,199] reportó un incremento para un $R = 0,5$ en muestras de aleación 22 envejecidas térmicamente (5 minutos a 870°C) en soluciones de NaCl 0,5M a 95°C. Sin embargo, la inhibición completa de la corrosión en rendijas por parte de los iones sulfato no fue informada.

Los efectos de los iones carbonato y bicarbonato también han sido evaluados en soluciones de NaCl 0,5M a 95°C, usando probetas térmicamente envejecidas (5 minutos a 870°C). Se observó inhibición de la corrosión en rendijas para un $R_{\text{CRIT}} = 0,05$ para el ion carbonato, y un $R = 0,2$ para el ion bicarbonato. [166,199]

Carranza y col. [184] indican que los iones fluoruro son capaz de mitigar y evitar la corrosión en rendijas de la aleación 22 para valores de R_{CRIT} entre 5 y 10, en soluciones de NaCl 0,001, 0,1 y 1M a pH 6 y 90°C. *Miyagusuku y col.* [201] Estudiaron el efecto del ion fosfato sobre la corrosión en rendijas de la aleación 22 en soluciones neutras de NaCl 1M a 90°C. Los autores determinaron un $R_{CRIT}=0,3$ utilizando dos métodos de evaluación diferentes. Estos resultados indican que el ion fosfato posee una eficiencia a la inhibición muy similar a los iones nitrato. *Carranza y col.* [202] realizaron estudios con ácidos orgánicos como inhibidores de la corrosión en rendijas de la aleación 22 en soluciones de NaCl 0,01, 0,1, 1M. Los autores encontraron un $R_{CRIT}=2$ para el ácido cítrico y oxálico, mientras que un $R_{CRIT}=10$ para ácido acético.

El parámetro R al parecer es eficaz en la mayoría de los casos para la caracterización del efecto de los diferentes inhibidores en relación a la corrosión en rendijas de la aleación 22. Sin embargo, según *Little* [19] el parámetro R no puede ser usado para predecir la inhibición de la corrosión localizada en ambientes acuosos, y esto debido a la presencia de bacterias y hongos que alteran la concentración y el comportamiento químico de los aniones.

Se ha hecho referencia que los mecanismos de inhibición utilizados en aceros inoxidable pueden ser aplicados para la corrosión en rendijas de la aleación 22. Sin embargo, algunas diferencias pueden surgir debido a que la solución crítica en la rendija de la aleación 22 es mucho más agresiva que en el caso de un acero inoxidable. [179] De acuerdo a *Rebak* [203], los mecanismos por los cuales operan los diferentes inhibidores en la aleación 22 pueden agruparse en cuatro grupos:

1. Estabilización de la película pasiva de Cr_2O_3 , manteniendo las condiciones oxidantes en la rendija.
2. Reducción del inhibidor en la rendija consumiendo protones.
3. Disminución de la velocidad de corrosión general en la rendija.
4. Secuestro de H^+ libres en la rendija, debido a una constante de disociación menor del correspondiente ácido con respecto a la del HCl.

Los inhibidores conocidos actúan por uno o más de estos mecanismos. El mecanismo (4) sería operativo para casi cualquier anión, debido a que el HCl posee una constante de disociación ($pK_A = -8$) muy elevada. [9,203]

8 Referencias

1. Tercer informe nacional sobre seguridad en la gestión del combustible gastado y sobre seguridad en la gestión de residuos radiactivos, Plan estratégico de gestión de residuos radiactivos. A. Goldschmidt coordinador del informe, Argentina 2008.
2. Marta H. De Pahissa, Gestión final del combustible gastado y residuos de alta actividad: Situación y tendencias en el mundo, Revista de la Comisión Nacional de Energía Atómica de Argentina, año VII- N° 27/28-Julio/ Diciembre, p.11-22, 2007.
3. Julio Astudillo Pastor, El almacenamiento geológico profundo de los residuos radiactivos de alta actividad Principios básicos y tecnología, Enresa, España, disponible en www.enresa.es, Diciembre 2001.
4. Geological Challenges in Radioactive Waste Isolation. Third Worldwide Review, Eds. P. A. Whitherspoon and G. S. Bodvarsson, EOLBNL, University of California, Berkeley, CA, USA, 2001.
5. Ricardo Andresik, Gestión de residuos radiactivos y combustibles gastados. Actividades desarrolladas por la Comisión Nacional de Energía Atómica, XXXII Reunión Anual Asociación Argentina de Tecnología Nuclear, Buenos Aires, 29 de Noviembre de 2005.
6. Elvira R. Maset, Gestión de los residuos radiactivos y combustibles gastados en la República Argentina, Revista de la Comisión Nacional de Energía Atómica, Año VI, N° 23/24 Julio / Diciembre de 2006.
7. Ley Nacional N° 25.018 de la República Argentina, Régimen de Gestión de Residuos Radiactivos, Honorable Congreso Nacional (Publicada en el Boletín Oficial el día 19 de Octubre de 1998).
8. Yucca Mountain Science and Engineering Report, U. S. Department of Energy, Office of Civilian Radioactive Waste Management, DOE/RW-0539, Las Vegas, NV, USA, May 2001.
9. Martín A. Rodríguez, Aleación C-22: una barrera resistente a la corrosión en contenedores de residuos nucleares de alta actividad. Tesis de Doctorado, Instituto Sabato, Universidad Nacional de San Martín, Argentina, 2008.
10. R. M. Carranza, Materiales metálicos para los contenedores de residuos nucleares de alta actividad, Informe Interno CNEA, 2003.
11. Álvaro R. Beceiro. Energía Nuclear y residuos Radiactivos, Primer curso de actualidad científica, ENRESA, la Coruña España, Nov. 21, 2005.
12. Yucca Mountain Project, Eds. G. S. Bodvarsson, C. K. Ho, and B. A. Robinson, Elsevier, 2003.
13. Martín A. Rodríguez, "Cinética de corrosión de la aleación Ni-22Cr-13Mo-3W como material estructural de contenedores de residuos radiactivos nucleares de alta actividad". Tesis de Maestría, Instituto Sabato, Universidad Nacional de San Martín, Argentina, 2004.
14. Estudio de factibilidad y anteproyecto de ingeniería, repositorio de residuos radiactivos de alta actividad, Primera parte, CNEA, Argentina, 1990.
15. Gonzalo Duque Escobar, Manual de geología para ingenieros, Capítulo 18. Universidad Nacional de Colombia. Sede Manizales. Colombia, 1999.
16. Javier Sánchez San Román, Evolución de las aguas subterráneas, Dpto. Geología. Universidad Salamanca España. Artículo extraído de la página

http://web.usal.es/~javisan/hidro/temas/Evolucion_geoquimica.pdf, fecha de ingreso: 18/04/2009.

17.W.J.Deutsh, Groundwater Geochemistry, Fundamentals and Applications to contamination, USA, 1997.

18.A. Diaz Santos, Geohidrología: Composición de las aguas subterráneas, México, se encuentra disponible en <http://www.monografias.com/trabajos/geohidro/geohidro.shtml>, 2006.

19.B.J. Little. A perspective on the use of anion ratios to predict corrosion in Yucca Mountain, Corrosion, Vol. 59 (8), p.701, 2003.

20.Kehew, A.E. Applied Chemical Hydrogeology. Prentice Hall, p.604. 2001.

21.Informe General para la Evaluación de la viabilidad de un repositorio en Yucca Mountain, EE.UU Mayo, 2000. Artículo extraído de la página <http://www.ym.gov>, fecha de ingreso: 20/10/2009.

22.Jamison Colburn. The Yucca Mountain Radioactive Waste Site Controversy: The Role A Recent Federal Appellate Decision In The Controversy May Play in the Presidential Election. Oct., 14, 2004.

Artículo extraído de la página http://writ.lp.findlaw.com/commentary/20041014_colburn.html, fecha de ingreso: 23/10/2009.

23.Hebert, H. Josef, Nuclear waste won't be going to Nevada's Yucca Mountain, Obama official says. Chicago Tribune. March 6, 2009, 4. Artículo extraído de la página <http://www.chicagotribune.com/topic/environmental-issues/waste/06009000.topic>, fecha de ingreso: 03/06/2009.

24.Yucca Mountain Science and Engineering Report, U. S. Department of Energy, Office of Civilian Radioactive Waste Management, DOE/RW-0539, Las Vegas, NV, May 2001.

25.Who pays for Yucca Mountain? Yucca Mountain Repository, U.S. Dept. of Energy. http://www.ocrwm.doe.gov/ym_repository/index.shtml#4, fecha de ingreso 16/05/2008.

26.G. M. Gordon, F.N Speller Award Lecture: Corrosion considerations related to permanent disposal of high-level radioactive waste, Corrosion, Vol. 58 N° 10, pp. 811-825, 2002.

27.F. Hua and G. M. Gordon, Corrosion Behavior of Alloy 22 and Ti Grade 7 in a Nuclear Waste Repository Environment, Corrosion, Vol. 60 N° 8, pp. 764-777,2004.

28. Kathryn L. Nagy. in Waste package materials performance peer review, A compilation of special topic reports, (Topic 7), compiled and edited by F. M. G. Wong and J. H. Prayer, May 31, 2002.

29.Special Report Prepared for the Waste Package Materials Performance Peer Review. The final report of the peer Review was submitted to U.S. Department of Energy and Bechtel SAIC Company, LLC on February 28, 2002.

30.Rosenberg N.D., Godowski G.E., and Knauss K.G., "Evaporative chemical evolution of natural waters at Yucca Mountain, Nevada", Applied Geochemistry, 2001.

31.Zamora R. Luis. La influencia del tratamiento térmico en las propiedades mecánicas de una superaleación Nimonic 80 A Modificada con Circonio. Instituto Nacional de Investigaciones nucleares. IBEROMET 2006, 8 de octubre, Cuba, 2006.

32.R. B. Rebak, Metallurgical effects on the corrosion behavior of nickel alloys, ASM Metals Handbook, Vol. 13A, Corrosion: Fundamental, Testing, and Protection, pp. 279-286, ASM International, Metals Park, OH, 2003.

33. CASTI Handbook of Stainless Steels & Nickel Alloys, Second Edition, technical editor Stephen Lamb, ASM International, 2002.
34. D.C. Agarwal. Nickel and Nickel Alloys, in handbook of advanced materials: Enabling new design, chapter 7, USA, 2004.
35. H.K.D.H Bhadeshia, Nickel Based Superalloys, University of Cambridge, 2005, Artículo extraído de la página <http://www.msm.cam.ac.uk/phase-trans/2003/nickel.html>, fecha de ingreso: 15/09/2009.
36. Randy Bowman, Superalloys: A primer and History. As a supplement to the Minerals, metals & Materials Society's a site dedicated to the 9th international symposium on superalloys, 2000. Artículo extraído de la página <http://www.tms.org/meetings/specialty/superalloys2000/superalloyshistory.html>, fecha de ingreso: 16/09/2009.
37. Rebecca A. MacKay, Ivan E. Locci, Anita Garg and Frank J. Rizert. Techniques Optimized for Reducing Instabilities in advanced Nickel-Base Superalloys for Turbine Blades. June 2002.
38. A. I. Asphahani, Advances in the development of Ni-Cr-Mo-W alloy systems with improved resistance to aqueous corrosion. The Arabian Journal of Science and Engineering, Vol. 14, N°2, pp. 317-335, 1989.
39. Haynes International, Hastelloy C-22HS® Alloy, brochure H-2122, 2005.
40. Haynes International, Hastelloy HYBRID-BC1 Alloy, brochure 3174, 2008.
41. N. Zadorozne. Resistencia a la corrosión de aleaciones Ni-Cr-Mo en diferentes condiciones metalúrgicas. Tesis de Maestría, Instituto Sabato, Universidad Nacional de San Martín, Argentina, 2009.
42. P. E. Manning, J. D. Smith, and J. L. Nickerson, New versatile alloys for the chemical process industry, Materials Performance, pp.67-73, June 1988.
43. R. B. Rebak and P. Crook, Influence of the environment on the general corrosion rate of alloy 22 (N06022), PVP2004-2793 Vol. 483, Transportation, storage, and disposal of radioactive materials, San Diego, CA, USA, July 25-29, 2004.
44. H. M. Tawancy, R. B. Herchenroeder and A. I. Asphahani, High-performance Ni-Cr-Mo-W alloys, Journal of Metals, pp.37-43, June 1983.
45. M. A. Streicher, Effect of composition and structure on crevice, intergranular, and stress corrosion of some wrought Ni-Cr-Mo alloys, Corrosion Vol. 32, N° 3, pp. 79-93, 1976.
46. M. J. Cieslak, T. J. Headley and A. D. Roming, Jr., The welding metallurgy of Hastelloy alloys C-4, C-22, and C-276, Metallurgical Transactions A, Vol. 17A, pp. 2035-2047, 1986.
47. M. J. Cieslak, G. A. Knorovsky, T. J. Headley and A. D. Roming, Jr., "The use of new PHACOMP in understanding the solidification microstructure of nickel base alloy weld metal", Metallurgical Transactions A, Vol. 17A, pp. 2107 – 2116, 1986.
48. P.E.A.Turchi, L. Kaufman, Zi-Kui Lui, Modeling of Ni-Cr-Mo based alloys: Part I – phase stability, Computer Coupling of Phase Diagrams and Thermochemistry, Vol.30, pp. 70 – 87, 2006.
49. R.B. Rebak, N.E. Koon and P.Crook. Effect of High Temperature Aging on the electrochemical behaviour of C-22 Alloy, in Electrochemical Approach to Selected Corrosion and Corrosion Control Studies, European Federation of Corrosion Publications, N°28, London, UK, IOM communications Ltd. pp. 245-255, 2000.

-
- 50.R.M. Carranza, R.B Rebak. Efecto del envejecido a alta temperatura sobre la resistencia a la corrosión de la aleación 22. Jornadas SAM-CONAMET-AAS 2001, Septiembre 2001.
- 51.D. S. Dunn, G. A. Cragnolino, N Sridhar, Paper QQ14.6 in Proceedings of the Symposium on Scientific Basis for Nuclear Waste Management XXII at the Fall Meeting of the Materials Research Society, Boston, Nov. 30- Dec. 4, Vol. 556, 1998.
- 52.T. S. E. Summers, T. Shen, R. B. Rebak in Proceedings of the International Conference on Ageing Studies and Lifetime Extension of Materials, Oxford, UK, July 12-14, 1999.
- 53.R. B. Rebak, T. S. E. Summers and R. M. Carranza in Symposium Scientific Basis for Nuclear Waste Management XXIII como parte del Fall 1999 meeting of the Materials Research Society, November 29 - December 3, Boston, Massachusetts, . Paper QQ14.4, 1999.
- 54.María Teresa Cortés, Pablo Ortiz. Corrosión. Apuntes Científicos Uniadinos N°4/Diciembre 2004.
- 55.J.R. Galvele y G.S. Duffó, "Degradación de Materiales –I. Corrosión", Primera Edición, Jorge Baudino Ediciones, Instituto Sabato, UNSAM-CNEA, Buenos Aires, 2006.
- 56.M.F. Ashby & D.R.H. Jones. Engineering Materials, Butterworth-Heinemann, Boston, 2000.
- 57.H. H. Uhlig. Uhlig's Corrosion Handbook, second edition, edited by R. Winston Revie, John Wiley & Sons, Inc. Londres, 2000.
- 58.Historical Theories on corrosion. <http://www.corrosionm-doctors.org/corrosi-history/theories.htm>, fecha de ingreso: 20/10/2009.
- 59.R. M. Carranza, "Técnicas electroquímicas para la determinación de la velocidad de corrosión", PMM/A - 157/94 IT/A-25/94 -. Publicación del Instituto Sabato UNSAM/CNEA para los cursos de Corrosión. Actualización 2010.
- 60.Ulick R.Evans. An Introduction to Metallic Corrosion. 3rd edition, Edward Arnold (Publisher) Ltd., London, Cambridge University, 1987.
- 61.P. Marcus and V. Maurice, Passivity of metals and alloys in Materials science and technology. A comprehensive treatment. Corrosion and environmental degradation, Vol.I pp. 132-169, Vol. Ed. M. Schuntze, Wiley, VCH, 2000.
- 62.K. J. Vetter, General Kinetics of passive layers on metals, Electrochimica Acta, Vol.16, pp.1923-1937, November 1971.
- 63.W.Cahn, P.Haasen, E.J.Kramer. Materials Science and Treatment, Corrosion and Environmental Degradation Vol.I, WILEY. 2000.
- 64.C. Y. Chao, L. F. Lin and D. D. Macdonald, A Point Defect Model for Anodic Passive Films. I. Film Growth Kinetics. Journal of the Electrochemical Society Vol. 128, N°6, pp. 1187-1194, 1981.
- 65.D. D. Macdonald, M. Al Rifaie and G. R. Engelhardt, New Rate Laws for the Growth and Reduction of Passive Films, Journal of the Electrochemical Society Vol. 148, N°9, pp. B343-B347, 2001.
- 66.Sejin Ahn, Dong Yung Kimm, and Hyuksang Kwon. Analysis Of Repassivation Kinetics of Ti Based on the point Defect Model. Journal of Electrochemical Society 153. 2006.
- 67.B. MacDougall and M. J. Graham, "Growth and stability of passive films in Corrosion mechanisms in theory and practice", Second edition, edited by Philippe Marcus, Marcel Dekker, pp. 189-216, 2000.

- 68.S. Boudin, J. -L. Vignes, G. Lorang, M. Da Cunha Belo, G. Blondiaux, S. M. Mikhailov, J. P. Jacobs and H. H. Brongersma, Analytical and electrochemical study of passive films formed on nickel-chromium alloys: influence of the chromium bulk concentration, *Surface and Interface Analysis*, Vol. 22, pp. 462-466, 1994.
- 69.L. Oblonsky and M. Ryan, "In situ x-ray absorption near-edge structure study of the active and transpassive dissolution of passive films on Ni and Ni-Cr alloys in 0,1 M H₂SO₄", *Journal of Electrochemical Society*, Vol. 148 N°10, pp. B405 – B411, 2001.
- 70.T. Jabs, P. Borthen and H. -H. Strehblow, X-ray photoelectron spectroscopic examinations of electrochemically formed passive layers on Ni-Cr alloys, *Journal of the Electrochemical Society* Vol. 144 N°4 pp. 1231-1243, 1997.
- 71.W. P. Yang, D. Costa, and P. Marcus, Resistance to Pitting and Chemical Composition of Passive Films of a Fe-17%Cr Alloy in Chloride-Containing Acid Solution, *Journal of the Electrochemical Society* Vol. 141, Issue 10, pp. 2669-2676, 1994.
- 72.Olefjord, I., Brox, B., Jevilstam, *Journal Electrochemical Society*, Vol.132, p.2854, 1985.
- 73.De vito and E., Marcus, P., *Surface Interface Analysis*, Vol.19, p. 403, 1992.
- 74.C. R. Clayton and I. Olefjord, Passivity of austenitic stainless steels in Corrosion mechanisms in theory and practice, Second edition, edited by Philippe Marcus, Marcel Dekker, pp. 217-241, 2000.
- 75.P. Marcus, On some fundamental factors in the effect of alloying elements on passivation of alloys, *Corrosion Science* Vol. 36, N°12, pp. 2155-2158, 1994.
- 76.P. J. Bedrossian, Potential-Dependence of the Aqueous Oxidation of Alloy 22 in Simulated Concentrated Well Water, US DOE, LLNL, UCRL-ID-142349, 2000. (Disponibile en <http://www.llnl.gov/tid/Library.html>).
- 77.A. C. Lloyd, D. W. Shoesmith, N. S. MacIntyre and J. J. Noël, Effects of temperature and potential on the passive corrosion properties of alloy C22 and C276, *Journal of the Electrochemical Society*, Vol. 150, Issue 4, pp. B120-B130, 2003.
- 78.A. C. Lloyd, J. J. Noël, N. S. MacIntyre and D. W. Shoesmith, Cr, Mo and W alloying additions in Ni and their effect on passivity, *Electrochimica Acta*, Vol. 49, pp. 3015-3027, 2004.
- 79.M. Bojinov, G. Fabricius, P. Kinnunen, T. Laitinen, K. Mäkelä, T. Saario and G. Sundholm, Electrochemical study of the passive behaviour of Ni-Cr alloys in a borate solution – a mixed-conduction model approach, *Journal of the Electroanalytical Chemistry*, 504, pp. 29-44, 2001.
- 80.R.B Rebak and J.C Estill, Review of corrosion modes for alloys 22 regarding lifetime Expectancy of Nuclear Waste containers- in fall Meeting of the Materials Research society, Boston (MA), Volumen 757 paper II4.12-6 December 2002.
- 81.B. Rebak and P. Crook, Nickel alloys for corrosive environments, Haynes International reprinted from February 2000 issue of *Advanced Materials and Processes*, Brochure H-2116, 2000.
- 82.T. M. Devine Jr. in Waste package materials performance peer review, A compilation of special topic reports, (Topic 9), compiled and edited by F. M. G. Wong and J. H. Prayer, May 31, 2002.
- 83.D.S Dunn, C.S Brossia, O.Pensado. Long-Term Dissolution Behavior of Alloy 22: Experiments and Modeling. Center for Nuclear Waste Regulatory Analyses. Southwest Research Institute. Paper 01125, Corrosion/ 2001.

- 84.J. R. Hayes, J. J. Gray, A. W. Szmodis and C. A. Orme, Influence of Chromium and Molybdenum on the Corrosion of Nickel-Based Alloys, *Corrosion* Vol. 62, N° 6, pp. 491-500, 2006.
- 85.L. Glen Mc Million, Adan Sun, Digby D. MacDonald and D.A Jones. General Corrosion of Alloy 22: Experimental Determination of Model Parameters From Electrochemical Impedance Spectroscopy Data, *Metallurgical and Materials Transactions*, Vol. 36A N° 5, pp.1129-1141, May 2005.
- 86.Namal Priyanta, Palitha Jayaweera, Digby D. Macdonald, Adan Sun. An electrochemical Impedance Study of alloy 22 in NaCl brine at elevated temperature: Corrosion behavior, *Journal of electroanalytical chemistry*, Vol. 572, N°2, pp. 409-419, 2004.
- 87.Digby D. Mac Donald and George Engelhardt. Prediction of Long-Term Corrosion Damage in High Level Nuclear Waste Disposal Systems. Disponible en: <http://www.virginia.edu/cese/doe/Prediction%20of%20Long%20Term%20Corrosion%20Damage.pdf>
- 88.K. S. Raja, S. A. Namjoshi and M. Mishra, Improved corrosion resistance of Ni-22Cr-13Mo-4W Alloy by surface nanocrystalization, *Materials Letters* Vol. 59, pp. 570-574, 2005.
- 89.S. J. Pawel, Corrosion of Nickel-Based Alloys in Acidified Lithium Chloride Solutions, *Corrosion* Vol. 49, N° 11, pp. 929-933, 1993.
- 90.K. J. King, J. C. Estill, G. A. Hust, M. L. Stuart and R. B. Rebak, Evolution of the corrosion potential and corrosion rate for alloy 22 in chloride plus nitrate brines, *NACE Corrosion 2005*, Paper N°05607, Houston, TX, 2005.
- 91.Y. Ashida. L. Glen Mac Million, M.L Taylor. The effect of temperature oscillation on the passive corrosion properties of alloy22, *Electrochemistry communications* 9, pp. 1102-1106, 2007.
- 92.C. F. Windisch Jr., D. R. Baer, R. H. Jones and M. H. Engelhard, Electrochemical effects of S accumulation on ion-implanted Alloy 22 in 1M NaCl solutions, *Corrosion Science* Vol. 49, pp. 2497-2511, 2007.
- 93.J. J. Gray, B. S. El Dasher and C. A. Orme, Competitive effects of metal dissolution and passivation modulated by surface structure: An AFM and EBSD study of the corrosion of Alloy 22, *Surface Science* 600, pp. 2488-2494, 2006.
- 94.J. J. Gray and C. A. Orme, Electrochemical impedance spectroscopy study of the passive films of Alloy 22 in low pH nitrate and chloride environments, *Electrochimica Acta* Vol. 52, pp. 2370-2375, 2007.
- 95.J. J. Gray, J. R. Hayes, G. E. Gdowski, B. E. Viani and C. A. Orme, Influence of Solution pH, Anion Concentration, and Temperature on the Corrosion Properties of Alloy 22, *Journal of the Electrochemical Society* Vol. 153, N° 3 pp. B61-B67, 2006.
- 96.L. L. Wong, D. V. Fix, J. C. Estill, R. D. McCright and R. B. Rebak, Characterization of the corrosion behavior of alloy 22 after five years immersion in multi-ionic solutions, *Scientific Basis for Nuclear Waste Management XXVI*, MRS, Warrendale, PA, Vol. 757, pp. 735-741, 2003.
- 97.L. L. Wong, T. Lian, D. V. Fix, M. Sutton and R. B. Rebak, Surface analysis of alloy 22 coupons exposed for five years to concentrated ground waters, *NACE Corrosion 2004*, Paper N°04701, Houston, TX, 2004.
- 98.G. O. Ilevbare, Effect of Sulfate on the Passive and Crevice Corrosion Properties of Alloy 22 in 4 M Sodium Chloride, *Corrosion* Vol. 62, N° 4, pp. 340-356, 2006.

- 99.**R. M. Carranza, C. M. Giordano, M. A. Rodríguez and R. B. Rebak, Corrosion behavior of Alloy 22 in chloride solutions containing organic acids, Paper N°06627, Corrosion/06, NACE Intl., Houston, TX, 2006.
- 100.**R. M. Carranza, M. A. Rodríguez, C. M. Giordano y R. B. Rebak, Effect of Weak Acid Additions on the General and Localized Corrosion Susceptibility of Alloy 22 in Chloride Solutions, 2007 MRS Fall Meeting, Symposium: Scientific Basis for Nuclear Waste Management XXXI, Materials Research Society, Sheffield, UK, 16-23 de Septiembre de 2007.
- 101.**M. A. Rodríguez, R. M. Carranza and R. B. Rebak, Effect of fluoride ions on the anodic behavior of mill annealed and thermally aged alloy 22, Paper N°04700, Corrosion/04, NACE Intl., Houston, TX, 2004.
- 102.**M. A. Rodríguez, R. M. Carranza, S. D. Day and R. B. Rebak, Crevice corrosion susceptibility of alloy 22 in fluoride and chloride containing environments, Paper N°05599, Corrosion/05, NACE Intl., Houston, TX, 2005.
- 103.**R. Kelly, J. Scully, D. Shoesmith and R. Buchheit, "Electrochemical techniques in corrosion science and engineering", Marcel Dekker, Inc. NY, 2003.
- 104.**Guillermo Matamala Rivas, Corrosión, Editorial Universidad de Concepción, Pág. 136. 1978.
- 105.**A. John Sedriks. Corrosion of Stainless Steels. Second Edition. A Wiley-Interscience publication. 1996.
- 106.**B. E. Wilde and E. Williams, The use of current/voltage curves for the study of localized corrosion and passivity breakdown of stainless steels in chloride media, *Electrochimica Acta*, Vol. 16 pp.1071-1085, 1971.
- 107.**F.A Ribeiro, H. Santos. Modificación de la composición química de un acero inoxidable dúplex 25Cr-6Ni-3Mo-3Cu para medir la resistencia a la corrosión por picado. *Revista ciencia y tecnología de los materiales*, Portugal Vol. 21, N°1/2, 2009.
- 108.**Gerald S. Frankel. Localized Corrosion Phenomenology and Controlling parameters. The Ohio State University. USA.
- 109.**J. Van Muylder, M.Pourbaix y P. Van Laer, caractéristiques électrochimiques de piqûres de corrosion du cuivre en présence d'eaux et de solutions aqueuses chlorurées, *Rapports Technique N° 127*, CEBELCOR, Brussels 1965.
- 110.**J. R. Galvele, Tafel's law in pitting corrosion and crevice corrosion susceptibility, *Corrosion Science* Vol. 47, pp. 3053-3067, 2005.
- 111.**J. R. Galvele, Transport processes and the mechanism of pitting of metals, *Journal of The Electrochemical Society*, Vol. 123, N° 4, pp. 464-474, 1976.
- 112.**Z.Szklarska-Smialowska, Pitting and Crevice Corrosion. NACE International. Houston 2005.
- 113.**Joe H Payer and Robert G. Kelly, Prospectives on localized corrosion in thin layers of particulate. *Material Research Society*. Vol. 985. 2007.
- 114.**F.P. Ijsseling, Survey of literature on crevice corrosion (1979-1998) Mechanisms, test methods and result, practical experience, protective measures and monitoring, *IOM communications*, 2000.
- 115.**W. D. France, Jr. and N. D. Greene, Jr., Passivation of crevices during anodic protection, *Corrosion* Vol. 24, N°8, pp. 247-251, 1968.

- 116.**J. L. Crolet et J. M. Defranoux, Calcul du temps d'incubation de la corrosion caverneuse des aciers inoxydables, *Corrosion Science* Vol. 13, pp. 575-585, 1973.
- 117.**M. Watson and J. Postlethwaite, Numerical simulation of crevice corrosion: the effect of the crevice gap profile, *Corrosion Science* Vol. 32, N°11, pp. 1253-1262, 1991.
- 118.**N. Sridhar and D. S. Dunn, Effect of Applied Potential on Changes in Solution Chemistry Inside Crevices on Type 304L Stainless Steel and Alloy 825, *Corrosion* Vol. 50, N°11, pp. 857-872, 1994.
- 119.**S.E. Lott, R.C. Alkire, The variation of solution composition during the initiation of crevice corrosion on stainless steel, *Corrosion Science*, Vol.28, N°5, pp.479-484,1988.
- 120.**H. W. Pickering and R. P. Frankenthal, On the Mechanism of Localized Corrosion of Iron and Stainless Steel. I. Electrochemical Studies, *Journal of the Electrochemical Society* Vol. 119, N°10, pp. 1297-1304, 1972.
- 121.**B. Baroux, Further insights on the pitting corrosion of stainless steels in *Corrosion mechanisms in theory and practice*, Second edition, edited by Philippe Marcus, Marcel Dekker, pp. 311-347, 2000.
- 122.**L. Stockert and H. Bönhi, Susceptibility to crevice corrosion and metastable pitting of stainless steels, *Materials Science Forum*, Vol. 44-45, pp. 313-328, 1989.
- 123.**T. Shinohara, N. Masuko, T. Tsujikawa, Moire method to measure penetration depth profiles on unevenly corroded metal surface, *Corrosion Science*, Vol. 35, N°1-4, pp.785-789,1993.
- 124.**P.C-S. Chen, T Hinohara, T. Tsujikawa, *Corrosion Engineering Science and Technology*. Vol. 45, p.459, 1996.
- 125.**B.A. Kehler, G.O Ilevbare, J.R Scully, Crevice corrosion stabilization and repassivation behavior of alloy 22 and alloy 625, *Corrosion* 57, pp.1042-1065, 2001.
- 126.**N. J. Laycock, J. Stewart and R. C. Newman, The initiation of crevice corrosion in stainless steels, *Corrosion Science* Vol. 39, N°10-11, pp. 1791-1809, 1997.
- 127.**G. T. Burstein and P. C. Pistorius, Surface Roughness and the Metastable Pitting of Stainless Steel in Chloride Solutions, *Corrosion* Vol. 51, N°5, pp. 380-385, 1995.
- 128.**S. E. Lott and R. C. Alkire, The role of inclusions on initiation of crevice corrosion of stainless steels. I. Experimental studies, *Journal of the Electrochemical Society* Vol. 136, N°4, pp. 973-979, 1989.
- 129.**R. C. Alkire and S. E. Lott, The role of inclusions on initiation of crevice corrosion of stainless steels. II. Theoretical studies, *Journal of the Electrochemical Society* Vol. 136, N°11, pp. 3256-3262, 1989.
- 130.**C.S Brossia, R.G.Kelly, *Electrochem. Proceedings*, eds P.M Natishan, RG.Kelly, G.S Frankel, R.C Newman, 95-15, p, 200, 1996.
- 131.**A.Azuma, H.Tsuge, T.Kudo, T. Moroischi, crevice corrosion of Duplex Stainless Steel in Simulated Sour Gas Environments, *Corrosion/87*, paper 306; *corrosion* 45, p 235,1989.
- 132.**Y.Uesugi, M.Kimura, T.Kurisu, Y. Nakasi, S. Tsujikawa, *Corrosion/85*, Paper N° 230, 1985.
- 133.**ASTM Standard G48-97, Standard test methods for pitting and crevice corrosion resistance of stainless steels and related alloys by use of ferric chloride solution, methods B and D [NTIS 2033960],1997.

- 134.**ASTM Standard G78-95, Standard guide for crevice corrosion testing of iron- base and nickel-base stainless alloys in seawater and other Chloride- containing aqueous environments, 1995.
- 135.**Materials Technology Institute of the Chemical Process Industries, Columbus, Oh,MTI Manual No. 3,1980(MTI-2 test Method-revised 1995, Laboratory testing of iron-and Nickel-based alloys for relative resistance to crevice corrosion in a 6% FeCl₃ solution.
- 136.**Toshio Shibata. Development in the Concept of Repassivation Potential as a Measure of Crevice Corrosion Susceptibility. Fukui, University of Technology. February 28, 2002.
- 137.**ASTM Standard F-746-87 (reapproved 1994), Standard test method for pitting and crevice corrosion of metallic surgical implant materials, 1994.
- 138.**Annual Book of ASTM Standard, Volume 03.02 Wear and Erosion; Metal Corrosion, West Conshohocken, PA: ASTM International, 2005.
- 139.**Annual Book of ASTM Standard, Volume 03.02 Wear and Erosion; Metal Corrosion, West Conshohocken, PA: ASTM International, 2008.
- 140.**K. J. Evans, A. Yilmaz, S. D. Day, L. L. Wong, J. C. Estill and R. B. Rebak, Using electrochemical methods to determine alloy 22's crevice corrosion repassivation potential, Journal of Metals, pp. 56-61, 2005.
- 141.**A. K. Mishra and G. S. Frankel, Crevice corrosion repassivation of alloy 22 in aggressive environments, Corrosion Vol. 64, N° 11, p. 869, 2008.
- 142.**D. S. Dunn, Y. -M. Pan, K. T. Chiang, G. A. Cragnolino and X. He, The localized corrosion resistance and mechanical properties of alloy 22 waste package outer containers, Journal of Metals, pp. 49-55, 2005.
- 143.**R. Carranza, "Comparison of Alloy 22 Crevice Corrosion Repassivation Potentials from Different Electrochemical Methods, Simposio Scientific Basis for Nuclear Waste Management XXXII, Congreso MRS 2008, Boston – MA – USA, diciembre 1-5, 2008. Proceedings edited by R.B. Rebak, N.C. Hyatt, D.A. Pickett Mater. Res. Soc. Symp. Proc. Volume 1124, paper number Q09-01, pp. 1-12,Warrendale, PA, 2009.
- 144.**S. Tsujikawa and W. Hisamatsu, Corrosion. Engineering, Vol.29, Japan. 1980.
- 145.**M. Akashi, G. Nakayama, T. Fukuda, "Initiation Criteria for Crevice Corrosion of Titanium Alloys Used for HLW Disposal Overpack," Corrosion /1998, paper n° 158, Houston, TX : NACE, 1998.
- 146.**R. M. Carranza, M. A. Rodríguez and R. B. Rebak. Environmental and geometrical conditions to sustain crevice corrosion in alloy 22. Paper N° 07581, Corrosion/07, NACE Intl., Houston, TX 2007.
- 147.**G. A. Cragnolino, D. S. Dunn, Y. -M. Pan and O. Pensado, Corrosion processes affecting the performance of alloy 22 as a high-level radioactive waste container material, in Scientific Basis for Nuclear Waste Management XXIV. K. P. Hart and G. R. Lumpkin, Eds. MRS Warrendale, PA. Symposium Proceedings, Vol. 663, 2001.
- 148.**V. Jain, D. S. Dunn, N. Sridhar and L. Yang, Effect of measurement method and solution chemistry on the evaluation of the localized corrosion of candidate high-level waste container materials, Paper N° 03690, Corrosion/03, NACE Intl, Houston, TX, 2003.
- 149.**V.Mitrovic-Scepanovic and R. J. Brigham, Crevice corrosion initiation on nickel. Journal of the electrochemical Society, Vol. 136, pp.887-889, 1989.

- 150.**T.Amano, Y. Kojima and S. Tsujikawa, proc. Conf.Scientific Basis for Nuclear waste Management XVIII. Part I, Kyoto, Japan, 1994, pp. 727-734. Publ. Materials Research Soc, Pittsburgh, Pa, 1994.
- 151.**M.K Watson and J. Postlethwaite, proa. 11th Int. Cong on Metallic Corrosion Florence, Italy, 1990; Vol. 5, P. 5.271; Pub. Assoc. Italiana Metallurgica, Milan, Italy.Tx : NACE, 1998).
- 152.**D.F Taylor and C.A Caramihas, Crevice corrosion in high-temperature aqueous systems potential/pH measurements in alloy 600 crevices at 288°C, Journal Electrochemical Society, Vol.129, pp.2458-2464,1982.
- 153.**N.Sridhar and G.Cragolino, Proc. 16th int. Symp. On the Scientific Basis for Nuclear Waste Management, Boston, Ma, USA, Vol. 294, p.649. Publ. Mater. Research Soc., Pittsburgh, Pa, USA 1993.
- 154.**R. B. Rebak and N. E. Koon, Localized corrosion resistance of high nickel alloys as candidate materials for nuclear waste repository. Effect of alloy and weldment aging at 427°C for up to 40000 h, Paper N° 153, Corrosion/98, NACE Intl, Houston, TX, 1998.
- 155.**K. A. Gruss, G. A. Cragolino, D. S. Dunn and N. Sridhar, Repassivation potential for localized corrosion of alloys 625 and C22 in simulated repository environments, Paper N° 149, Corrosion/98, NACE Intl., Houston, TX, 1998.
- 156.**R. B. Rebak, Factors affecting the crevice corrosion susceptibility of Alloy 22, Paper N°05610, Corrosion/05, NACE Intl., Houston, TX, 2005.
- 157.**K. J. Evans and R. B. Rebak, Measuring the Repassivation Potential of Alloy 22 Using the Potentiodynamic-Galvanostatic-Potentiostatic Method, Journal of ASTM International, Vol. 4, No. 9, Paper ID JAI101230, 2007.
- 158.**X. He, D. S. Dunn and A. A. Csontos, Corrosion of similar and dissimilar metal crevices in the engineered barrier system of a potential nuclear waste repository, Electrochimica Acta Vol. 52 pp. 7556-7569, 2007.
- 159.**X. He and D. S. Dunn, Crevice corrosion penetration rates of alloy 22 in chloride-containing waters, Corrosion Vol. 63, N° 2, pp. 145-158, 2007.
- 160.**D. S. Dunn, G. A. Cragolino and N. Sridhar, Passive dissolution and localized corrosion of alloy 22 high-level waste container weldments, SBNWM XXIII, MRS, Warrendale, PA, Symposium Proceedings, Vol. 608, pp. 89-94, 2000.
- 161.**D. S. Dunn and C. S. Brossia, Assessment of passive and localized corrosion processes for alloy 22 as a high-level nuclear waste container material, Paper N° 02548, Corrosion/2002, NACE Intl., Houston, TX, 2002.
- 162.**G. O. Ilevbare, K. J. King, S. R. Gordon, H. A. Elayat, G. E. Gdowski and T. S. E. Gdowski, Effect of Nitrate on the Repassivation Potential of Alloy 22 in Chloride-Containing Environments, Journal of The Electrochemical Society, Vol. 152, N°12, pp. B547-B554, 2005.
- 163.**N. S. Meck, P. Crook, S. D. Day and R. B. Rebak, Localized corrosion susceptibility of nickel alloys in halide containing environments, Paper N° 03682, Corrosion/03, NACE Intl, Houston, TX, 2003.
- 164.**S. D. Day, M. T. Whalen, K. J. King, G. A. Hust, L. L. Wong, J. C. Estill and R. B. Rebak, Corrosion behavior of alloy 22 in oxalic acid and sodium chloride solutions, Corrosion Vol. 30, N° 9, pp. 804-814, 2004.
- 165.**A. Yilmaz, P. Pasupathi and R. B. Rebak, Stifling of crevice corrosion in alloy 22 during constant potential tests, Paper PVP2005-71174, ASME Pressure Vessels and Piping Conference, 17-21 July 2005, Denver, CO, 2005.

- 166.**D. S. Dunn, Y. -M. Pan, K. T. Chiang, G. A. Cragolino and X. He, The localized corrosion resistance and mechanical properties of alloy 22 waste package outer containers, *Journal of Metals*, pp. 49-55, 2005.
- 167.**X. Shan and J. H. Payer, Comparison of ceramic and polymer crevice formers on the crevice corrosion behavior of Ni-Cr-Mo alloy C-22, Paper N° 07582, *Corrosion/07*, NACE Intl, Houston, TX, 2007.
- 168.** D.A. López, S.R de Sánchez y S.N. Simison, Eficiencia de inhibidores de corrosión por CO₂ en función de la microestructura del acero, *Jornadas SAM/CONAMET/SIMPOSIO MATERIA*, 2003.
- 169.**R.B. Rebak in *corrosion and environmental degradation*, Vol.II, Weinheim, Germany, Wiley-VCH, 2000.
- 170.**Estrategia de control de corrosión interior en ductos de gas, disponible en: http://gasnatural.osinerg.gob.pe/contenidos/uploads/GFGN/4_Estrategia_Corrosion.pdf, fecha de ingreso: 20/09/2011.
- 171.** J. De Kimpe, Inhibidores orgánicos en los glicoles, Chevron Texaco Research and development: disponible en la página http://www.gas-servei.com/docs/INHIBIDORES_ORGANICOS_EN_LOS_GLICOLES.pdf, fecha de ingreso: 21/09/2011.
- 172.**J. De Kimpe, Nueva tecnología de inhibidores de corrosión en circuitos de agua glicolada, Chevron Texaco Research and development, disponible en la página: <http://www.gas-servei.com/docs/Corrosion%20protection%20spanish.pdf>, fecha de ingreso: 21/09/2011.
- 173.**S. Matsuda, H.H. Uhlig, Effect of pH, sulfates, and Chlorides on behavior of sodium chromate and nitrite as passivators for steel, *Journal of The Electrochemical Society* 111, p. 156, 1964.
- 174.**H. P. Leckie, H. H. Uhlig, Environmental factors affecting the critical potential for pitting in 18-8 stainless steel, *Journal of The Electrochemical Society* 113: p. 1261, 1966.
- 175.**I. L. Rozenfeld, J. S. Danilov, *Corrosion Science* 7: p. 129, 1967.
- 176.**R. Bailey, J.E Castle, XPS study of adsorption of ethoxilanes on iron, *Journal Materials Science* 12, pp. 2049-2055, 1977.
- 177.**Y. Zuo, H.Wang, J. Zhao, J. Xiong, The effects of some anions on metastable pitting of 316L stainless steel. *Corrosion Science*, 44: p. 13-24, 2002.
- 178.**G. O. Ilevbare and G. T Burstein, The inhibition of pitting corrosion of stainless steels by chromate and molybdate ions, *Corrosion Science* Vol. 45, pp. 1545-1569, 2003.
- 179.**M.A. Rodríguez, Inhibition of localized corrosion in chromium containing stainless alloys, *corrosion reviews*, 2011.
- 180.**C.B. Breslin, C.Chen and F. Mansfeld, The electrochemical behaviour of stainless steels following surface modification in cerium-containing solutions, *Corrosion Science*, Vol 39, N° 6, p.1061-1073, 1997.
- 181.**A.D Keitelman, J.R. Galvele, Pitting and pitting inhibition in sodium sulphate solutions *Corrosion Science* 22, p. 739-751, 1982.
- 182.**D.W DeBerry, A. Vielbeck, Inhibition of pitting corrosion of AISI 304L stainless steel by surface active compounds, *Corrosion* 44, p. 299-305 1998.

- 183.**R.B Rebak, N.E Koon, J.P.Crook. In: M. Seo, B. Mac Dougall, H. Takahashi, R.G Kelly, editors. Passivity and localized Corrosion, Vol.PV 99-27, Pennington, NJ: The Electrochemical Society, p. 473-482, 1999.
- 184.**R. M. Carranza, M. A. Rodríguez and R. B. Rebak, Effect of fluoride ions on crevice corrosion and passive behavior of alloy 22 in hot chloride solutions. Corrosion, Vol. 63, No. 5, p. 480, 2007.
- 185.**Wang, S, R.C Newman, Crevice corrosion of type 316L stainless steel in alkaline chloride solution. Corrosion 60, N° 5, p. 448-454, May 2004.
- 186.**H.Yashiro, A .Oyama, K .Tanno, Effects of temperature and potential on the inhibitive action of oxacid salts for pitting in high-temperature chloride solutions. Corrosion Vol.53 pag. 290-297, 1997.
- 187.**C. S. Brossia and R. G. Kelly, Influence of Alloy Sulfur Content and Bulk Electrolyte Composition on Crevice Corrosion Initiation of Austenitic Stainless Steel, Corrosion Vol. 54, N°2, pp. 145-154, 1998.
- 188.**G.A. Cragnolino, N. Sridhar, Localized corrosion of a candidate container material for high-level nuclear waste disposal, Corrosion 47 (6) p. 464-472, 1991.
- 189.**M. Ürgen, A.F. Çakir, The effect of molybdate ions on the temperature depent pitting potential of austenitic stainless steels in neutral chloride solutions, 32(8), p.835-852, 1991.
- 190.**P.C. Pistorius, G.T. Burstein, Growth of corrosion pits on stainless steel in chloride solution containing dilute sulphate, Corrosion Science 33 (12) p. 1885-1897, 1992.
- 191.**J. Gluszek, G.B Freeman, J. Baron, and J.Kubicki, Effect of composition modification of passive films formed in ferric stainless steel on resistance to pitting, Corrosion 41,pag 527-532, 1985.
- 192.**K. Sugimoto and Y. Sawada, The role of alloyed molybdenum in austenitic stainless steels in the inhibition of pitting in neutral halide solutions, Corrosion Vol. 32, N°9, pp. 347-352, 1976.
- 193.**R. S. Lillard, M. P. Jurinski and J. R. Scully, Crevice corrosion of alloy 625 in chlorinated ASTM artificial ocean water, Corrosion Vol. 50, N°4, pp. 251-265, 1994.
- 194.**E.A. Abd El Meguid, A.A. Abd El Latif, Electrochemical and SEM study on Type 254 SMO stainless steel in chloride solutions, Corrosion Science 46 (10), p.2431-2444, 2004.
- 195.**J.J. Park, S.I. Pyun , W.J. Lee, H.P Kim, Effect of bicarbonate ion additives on pitting corrosion of type 316L stainless steel in aqueous 0.5M sodium chloride solution, Corrosion 55: p. 380,1999.
- 196.**G. Bellanger, Inhibition of localized corrosion for stainless steels in low-level radioactive water containing chloride, Corrosion Science 48, p.1379-1403, 2006.
- 197.**D.S Dunn, Y.M. Pan, L. Yang, and G.A. Cragnolino. Localized corrosion susceptibility of Alloy 22 in chloride solutions: Part 2 - Effect of fabrication processes. Corrosion. 62(1):3-12. 2006.
- 198.**K.J. Evans, S.D. Day, G.O. Ilevbare, M.T. Whalen, K.J. King, G.A .Hust, L.L Wong, J.C. Estill, R.B Rebak. PVP, ASME, New York, NY, Vol. 457, p. 55-63, 2003.
- 199.**D.S. Dunn, L. Yang, C. Wu, and G.A. Cragnolino, "Effect of Inhibiting Oxyanions on the Localized Corrosion Susceptibility of Waste Package Container Materials." Scientific Basis for Nuclear Waste Management XXVIII, J.M. Hanchar, S. Stroes-Gascoyne, and L. Browning eds, Warrendale, PA: Materials Research Society Symposium Proceedings, Vol. 824, pp. 33-38, 2004.

200.M.A. Rodríguez, R.M. Carranza, M.L. Stuart and R.B. Rebak, ASME Pressure Vessel and Piping Division Conference, Vol.7, p.395-404, San Antonio, TX, 22-27 July, 2007.

201.M. Miyagusuku, R. M. Carranza, and R. B. Rebak, Paper 10238, The Effect of phosphate ions on corrosion behavior of alloy 22. Corrosion/2010, NACE Intl. Houston, TX, 2010.

202.R. M. Carranza, C. Mabel Giordano, Martín A. Rodríguez and Raul B. Rebak, Effect of organic acid additions on the general and localized corrosion susceptibility of alloy 22 in chloride solutions. Paper 08578, Corrosion/2008, NACE Intl. Houston, TX, 2008.

203.R. B. Rebak, Mechanisms of inhibition of crevice corrosion in alloy 22, MRS Fall Meeting, Symposium: Scientific Basis for Nuclear Waste Management XXX, Materials Research Society, Boston, MA, USA, 27 de Noviembre al 1 de Diciembre de 2006.

Capítulo II

OBJETIVOS

OBJETIVO GENERAL

Estudiar sistemáticamente el comportamiento frente a la corrosión general y localizada (corrosión en rendijas) de la aleación 22 (Ni-22%Cr-13%Mo-3%W-3%Fe) en soluciones conteniendo mezclas de cloruros, como principal ion agresivo, y otros iones potencialmente presentes en aguas subterráneas y de los cuales se sospecha un posible efecto inhibitor de la corrosión localizada. Se busca obtener información del efecto que, sobre la corrosión de la aleación 22, tiene la composición de las aguas subterráneas que podrían estar presentes en un repositorio geológico profundo en donde se planea almacenar contenedores metálicos de residuos nucleares de nivel alto.

OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Determinar el efecto inhibitor y/o agresivo para la corrosión general y localizada de los iones nitrato, sulfato, silicato, hidróxilo, carbonato/bicarbonato, cromato, molibdato y tungstato.
- Definir los potenciales críticos confiables para evitar la corrosión en rendijas de la aleación 22 en soluciones de cloruro puro, aplicando técnicas electroquímicas.
- Analizar los datos experimentales obtenidos en base a los mecanismos y modelos que se encuentran en la literatura.

Capítulo III

PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

1	Material	100
1.1	Probetas prismáticas	100
1.2	Probetas PCA	100
2	Equipamiento utilizado	102
2.1	Dispositivos de medición	102
2.2	Celda Electroquímica	102
3	Soluciones.....	103
4	Técnicas aplicadas	104
4.1	Seguimiento del potencial de corrosión en el tiempo.....	104
4.2	Curvas de polarización	104
4.3	Determinación del potencial de repasivación.....	105
4.4	Ensayos a potencial constante	106
4.5	Espectroscopía de impedancia electroquímica.....	106
5	Referencias	110

1 Material

Se utilizaron probetas de aleación 22 de composición química en peso: 59,566% Ni, 20,38% Cr, 13,82% Mo, 2,64% W, 2,85% Fe, 0,17% V, 0,16% Mn, 0,008% P, 0,0002% S, 0,05% Si y 0,005% C; las cuales poseen un tratamiento térmico de solubilizado en fábrica (*Mill Annealing*). Las mismas fueron preparadas superficialmente con papel abrasivo de grano de carburo de silicio, finalizando en número 600. La operación del pulido de las muestras se realizó media hora antes a la iniciación de la experiencia electroquímica.

1.1 Probetas prismáticas

Este tipo de probetas son ideales para el estudio de la corrosión en estado activo y pasivo. Las mismas poseen la forma geométrica de un paralelepípedo de dimensiones aproximadas 12 mm x 12 mm x 15 mm y un área expuesta a la solución de aproximadamente 10 cm². [1] Las probetas se roscan a una varilla metálica que se utiliza como contacto eléctrico, la cual se introduce en un portaprobeta de vidrio y es aislada de la solución con una junta de PTFE (Politetrafluoroetileno). Estas probetas son una variación de las que se encuentran descritas en la norma ASTM G5-94. [2] La rendija determinada por la junta de PTFE no es lo suficientemente severa como para inducir la corrosión localizada de la aleación de base níquel en forma reproducible, aun en condiciones moderadamente agresivas, por tal motivo este tipo de probetas no son adecuadas para el estudio de la corrosión en rendijas. [1,3]

1.2 Probetas PCA

Las probetas PCA (*Prism Crevice Assembly*) son paralelepípedos especialmente diseñados para el estudio de la corrosión en rendijas [1,4], con unas dimensiones aproximadas 19 mm x 19 mm x 9,5 mm y un área expuesta a la solución de aproximadamente 14 cm². Las mismas poseen un orificio central circular de 7 mm de diámetro. Dos formadores de rendijas de material cerámico cubierto con cinta de PTFE (Politetrafluoroetileno) se ajustan contra las caras de la probeta con un torque de 5 N.m, mediante un tornillo de titanio introducido a través del orificio central. Los formadores de rendija utilizados se basan en la geometría descrita en la norma ASTM G78 [2]. El tornillo se envuelve con cinta de PTFE para evitar el contacto eléctrico con la probeta. Cada probeta se rosca a una varilla metálica que se utiliza como contacto eléctrico y se introduce en un portaprobetas. Esta varilla se aísla de la solución mediante una junta de PTFE que determina otra rendija sobre la probeta en la parte superior (similar a la rendija de la probeta prismática). Se aplica un torque adecuado sobre la tuerca para evitar el pasaje de solución hacia la zona del contacto eléctrico con la varilla roscada.

En la Figura 1 se presentan los tipos de probetas, los dispositivos armados y las partes de los mismos.

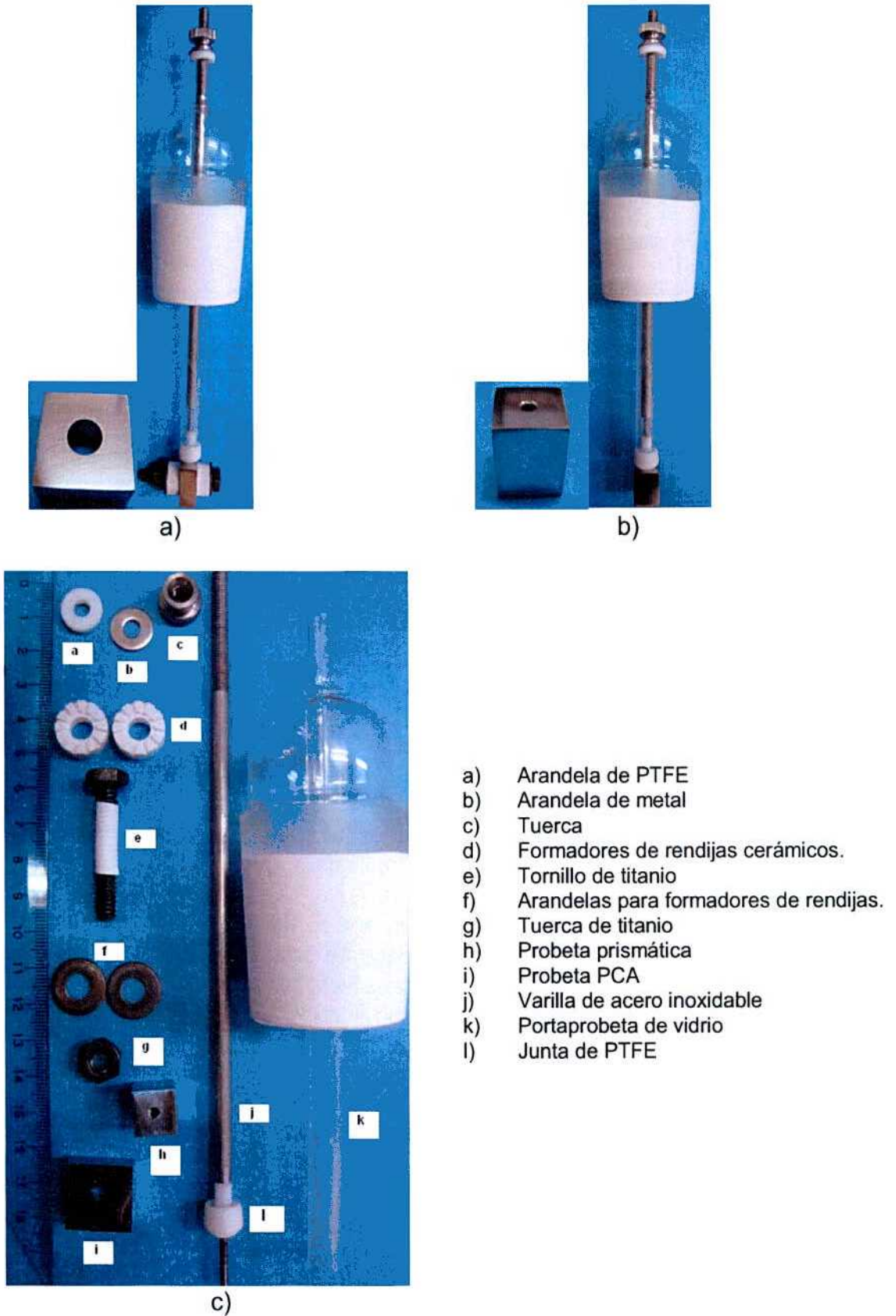


Figura 1 Fotografías de los diferentes tipos de probetas y dispositivos. a) Probeta PCA con su respectivo dispositivo. b) Probeta prismática con su respectivo dispositivo. c) Componentes de los dispositivos.

2 Equipamiento utilizado

2.1 Dispositivos de medición

Los ensayos electroquímicos se realizaron utilizando un potencióstato Solartron SI 1287 *Electrochemical Interface*. Los ensayos de espectroscopía de impedancia electroquímica (EIS) se realizaron utilizando el potencióstato Solartron SI 1287 en conjunto con el generador de onda / analizador de respuesta en frecuencias Solartron SI 1260 *Impedance / Gain-phase analyzer*. Se utilizó el software Corrware® 2.9c para comandar el SI 1287, y el software Zplot® 2.9c para comandar el SI 1260. Además se utilizaron los software Zview® 2.9c y Corrview® 2.9c en el análisis de los resultados.

2.2 Celda Electroquímica

Se utilizó una celda electroquímica de tres electrodos, hecha de vidrio Pyrex® con tapa de PTFE. El electrodo de referencia (ECS, electrodo de calomel saturado, $V = 0,244 V_{ENH}$) fue mantenido a temperatura ambiente mediante una camisa con circulación de agua corriente y conectado a la celda a través de un capilar de Luggin. El contraelectrodo consistió en una lámina de platino. El electrodo de trabajo fue una probeta de aleación 22. La celda fue sumergida en un baño termostático de agua. El control de temperatura se realizó utilizando termostatos Julabo® MV4 y MG4. Estos equipos mantienen constante la temperatura del baño termostático en el cual se sumerge la celda electroquímica. La solución dentro de la celda se mantuvo a una temperatura constante de $90 \pm 1^\circ\text{C}$ durante cada ensayo. Se dispuso de un condensador refrigerado por agua corriente para evitar la evaporación y consecuentemente el cambio de composición de la solución durante el ensayo.

Se realizaron ensayos en condiciones de aireación natural y en condiciones desaireadas. En el primer caso se permitió el libre ingreso de aire a la celda electroquímica. En el segundo caso, se introdujo un burbujeador a través del cual se burbujeó la solución con nitrógeno de alta pureza durante 60 minutos previos al ensayo y a lo largo de todo el mismo. Para el estudio de la corrosión general y en rendijas se utilizó una celda electroquímica de 1000 cm^3 de volumen, en la cual se introdujo 500 cm^3 de solución. Debido a que algunas soluciones utilizadas poseen pH básicos (silicatos) y éstas degradan al vidrio, los ensayos en estos medios se llevaron a cabo en una celda electroquímica especial con cuerpo y tapa de PTFE. En la Figura 2 se presenta el sistema experimental utilizado, agregando una imagen del esquema interno de la celda electroquímica cuando se utiliza una probeta PCA.

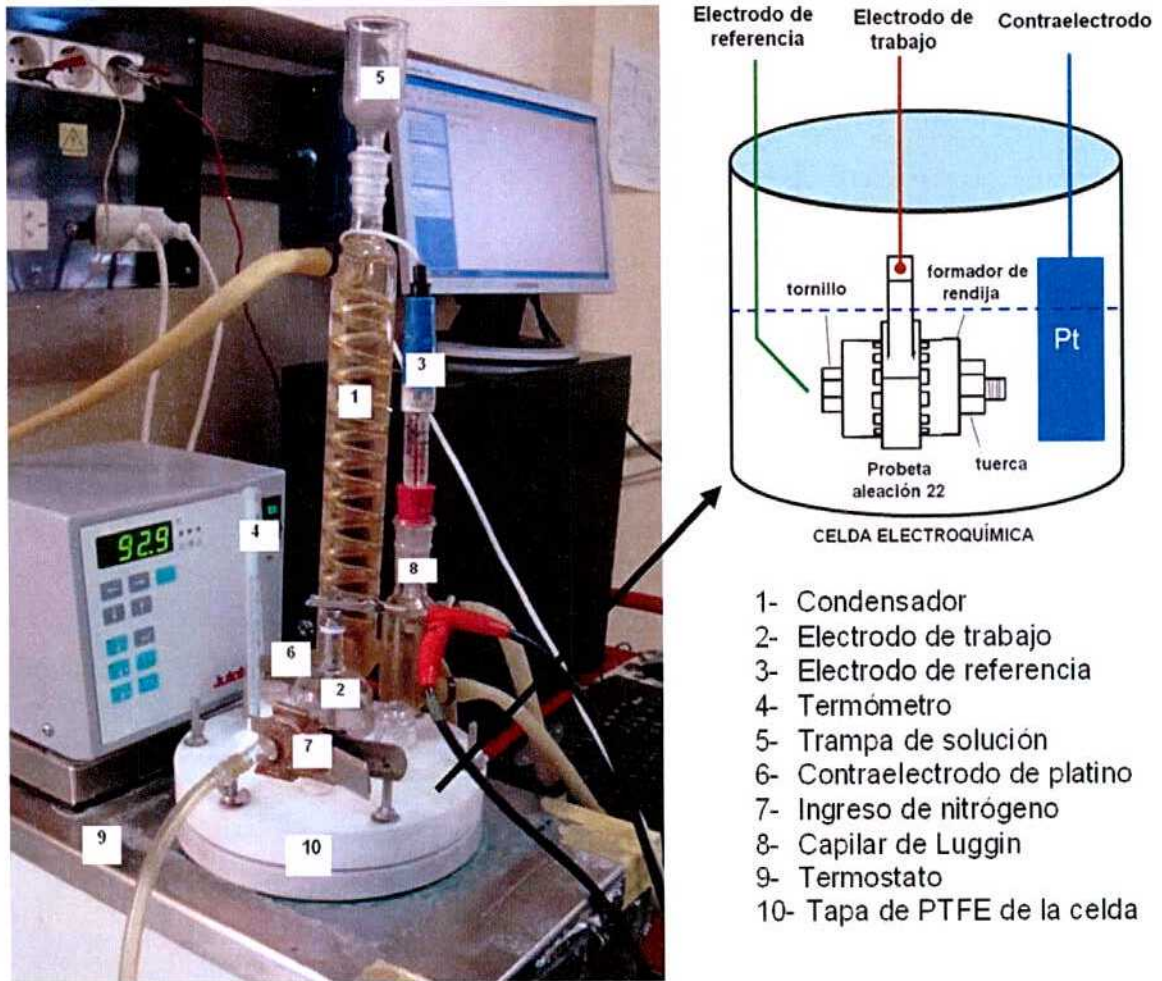


Figura 2. Celda electroquímica sumergida en el termostato.

3 Soluciones

Las soluciones utilizadas consistieron en:

- Soluciones puras de cloruros (NaCl , CaCl_2) a diferentes concentraciones.
- Soluciones de cloruros con adiciones de diferentes aniones en diversas concentraciones y pH. $\text{Cl}^- + \text{SiO}_3^-$, $\text{Cl}^- + \text{OH}^-$, $\text{Cl}^- + \text{NO}_3^-$, $\text{NaCl} + \text{SO}_4^-$, $\text{NaCl} + \text{CrO}_4^-$, $\text{Cl}^- + \text{H}_2\text{CO}_3$, $\text{Cl}^- + \text{HCO}_3^-$, $\text{NaCl} + \text{CO}_3^-$, $\text{Cl}^- + \text{MoO}_4^-$, $\text{Cl}^- + \text{WO}_4^-$). En los casos donde se tuvo que ajustar el pH, esto se realizó mediante pequeñas adiciones de NaOH ó HCl .

Se utilizó una temperatura de 90°C con el fin de exponer a la aleación a los ambientes más severos posibles. Esta temperatura es cercana a la temperatura de ebullición del agua a presión atmosférica, que es la máxima

temperatura a la cual se mantiene la humedad necesaria para que se produzcan los procesos de corrosión. Se utilizaron soluciones de cloruro puras por encima de las concentraciones generalmente halladas en las aguas subterráneas, de los lugares donde se pueden colocar los contenedores con los residuos radiactivos de nivel alto. [5] Estas condiciones son ampliamente usadas en la investigación de la resistencia a la corrosión de las aleaciones Ni-Cr-Mo, lo que permitirá obtener una comparación con trabajos publicados en la literatura científica.

Se trabajó con algunas soluciones que contenían aniones que difícilmente se encuentran en las aguas subterráneas, como los cromatos, molibdatos y tungstatos. Esto se realizó para estudiar el efecto inhibitor con un fin netamente mecanístico, pues corresponden a aniones formados con cationes metálicos presentes en la Aleación base y pueden dar información sobre los mecanismos de inhibición.

4 Técnicas aplicadas

Diversas técnicas electroquímicas son utilizadas para la evaluación de la corrosión uniforme y localizada. Para el estudio de la corrosión uniforme se realizó un seguimiento del potencial de corrosión en el tiempo, curvas de polarización potenciodinámica y espectroscopia de impedancia electroquímica. Para el estudio de la corrosión localizada, se evaluó la susceptibilidad a la corrosión en rendijas a partir de la determinación del potencial de repasivación. Los ensayos realizados se complementaron con la observación de las probetas en el microscopio electrónico de barrido (MEB).

4.1 Seguimiento del potencial de corrosión en el tiempo

Esta técnica consiste en el registro del potencial de corrosión (E_{CORR}) para evaluar su comportamiento en el tiempo, en diferentes condiciones experimentales por períodos de hasta 24 horas. En algunos casos, durante este período, se realizaron mediciones de EIS a diferentes tiempos de inmersión. En este ensayo se utilizaron las probetas prismáticas, igual que para todas las técnicas utilizadas para evaluar la corrosión generalizada.

4.2 Curvas de polarización

A partir de estas curvas se obtuvo información sobre el comportamiento activo, pasivo y transpasivo de la aleación 22.

La aplicación de este método conlleva los siguientes pasos:

1. Registro de E_{CORR} por 15 minutos.
2. Aplicación de una densidad de corriente catódica constante de $50 \mu A/cm^2$ por 5 minutos. Este pretratamiento tiene como objetivo lograr una limpieza catódica de la superficie.

3. Aplicación de una rampa de potencial en el sentido anódico, a partir del potencial final del paso previo con una velocidad de barrido de 0,167 mV/s.
4. Finalización del barrido cuando se alcanzan valores de densidad de corriente anódica de 10 mA/cm².

4.3 Determinación del potencial de repasivación

Como se detalló en la introducción existen varias técnicas tanto estandarizadas como no estandarizadas para la determinación del potencial de repasivación. A continuación se describe el procedimiento experimental que se ejecutó en las diferentes técnicas para la determinación del potencial de repasivación utilizando probetas PCA.

4.3.1 Curva de polarización potenciodinámica cíclica (PPC)

El procedimiento utilizado se basa en la norma ASTM G 61 y consta de una serie de etapas. [2]

1. Registro del potencial de corrosión (E_{CORR}) por 15 minutos.
2. Aplicación de un tratamiento galvanostático catódico de 50 $\mu A/cm^2$ por 5 minutos.
3. Aplicación de una rampa de potencial en el sentido anódico, a partir del potencial final alcanzado en la Etapa 2, con una velocidad de barrido de 0,167 mV/s.
4. Inversión del sentido del barrido al alcanzar una densidad de corriente anódica preestablecida (10 mA/cm²). Se fija un potencial máximo (usualmente 0,85 V_{ECS}) al cual se invierte el sentido del barrido sino se alcanza la densidad de corriente preestablecida.
5. Finalización del barrido de potenciales al alcanzar una densidad de corriente catódica mayor a 1 $\mu A/cm^2$.

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

Este método desarrollado por Mishra y Frankel [6] posee los siguientes pasos:

1. Registro de E_{CORR} por 15 minutos.
2. Aplicación de densidad de corriente catódica constante de 50 $\mu A/cm^2$ por 5 minutos.
3. Aplicación de una rampa de potencial en el sentido anódico, a partir del potencial final del paso previo con una velocidad de barrido de 0,167 mV/s y hasta un valor de corriente igual a 30 μA (aprox. 2 $\mu A/cm^2$).
4. Aplicación de esta misma corriente (30 μA) durante 2 horas (modo galvanostático).

5. Finalización del barrido de potenciales al alcanzar una densidad de corriente catódica mayor a $1 \mu\text{A}/\text{cm}^2$.

4.3.3 Método Potenciodinámico-Potenciostático-Potenciodinámico (PD-PS-PD)

1. Registro de E_{CORR} por 15 minutos.
2. Aplicación de densidad de corriente catódica constante de $50 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ por 5 minutos.
3. Aplicación de una rampa de potencial en el sentido anódico, a partir del potencial final del paso previo con una velocidad de barrido de $0,167 \text{ mV/s}$ y hasta un valor de potencial de 300 mV .
4. Aplicación de este mismo potencial (300 mV) durante 2 horas (modo potenciostático).
5. Finalización del barrido de potenciales al alcanzar una densidad de corriente catódica mayor a $1 \mu\text{A}/\text{cm}^2$.

4.4 Ensayos a potencial constante

Esta técnica consiste en la aplicación de un potencial constante y el registro de la corriente que circula por la probeta en el tiempo. Se realizaron ensayos a potenciales cercanos al potencial de repasivación en soluciones de cloruros con diferente concentración. El aumento de la corriente en el tiempo (después de un periodo de incubación) indicaría el inicio o la estabilización de la corrosión en rendijas [7]; por el contrario, una continua disminución de corriente en el tiempo indicaría la ausencia de corrosión en rendijas.

4.5 Espectroscopia de impedancia electroquímica

A partir de este método se puede calcular la velocidad de corrosión generalizada de un material en un determinado medio. Es útil distinguir los fenómenos de relajación propios del sistema en estudio que presentan diferentes constantes de tiempo. La aplicación de la técnica de espectroscopia de impedancia electroquímica (EIS, por sus siglas en inglés) a los procesos de corrosión de metales posibilita obtener información cinética sobre los mismos, estudiar sus mecanismos y evaluar la velocidad a la que ocurren.

Esta técnica se basa la aplicación de una perturbación eléctrica controlada (potencial o corriente) a un sistema electroquímico en estado estacionario, estudiando la señal de salida (corriente o potencial). La magnitud de la perturbación debe ser pequeña para que el sistema se mantenga dentro del rango de comportamiento lineal. La señal eléctrica aplicada como perturbación es comúnmente una onda sinusoidal de potencial (E). De este modo, se obtiene como señal de salida una onda sinusoidal de corriente (I). La amplitud de la onda de corriente y su defasaje con respecto a la onda de potencial son funciones de la frecuencia (f) de la perturbación. La función de transferencia, se denomina impedancia (Z), y es el cociente complejo entre las señales de salida (I) y entrada (E). Esto se representa en la Ecuación 1. La

impedancia es la transformada de Fourier del transitorio-respuesta de un impulso unidad. [8,9]

$$Z(j\omega) = \frac{E(j\omega)}{I(j\omega)} \quad (1)$$

$Z(j\omega)$ es la impedancia, $E(j\omega)$ es el potencial, e $I(j\omega)$ es la corriente. Todos ellos son números complejos. La unidad imaginaria es $j = \sqrt{-1}$, y ω es la frecuencia angular ($\omega = 2\pi f$).

La aplicación de perturbaciones en un rango amplio de frecuencias permite obtener un espectro de la impedancia en función de la frecuencia. Los datos obtenidos en los ensayos de espectroscopía de impedancia electroquímica, son reportados por los equipos comerciales en una de las dos formas:

- a) Componente real de la impedancia (Z') y la componente imaginaria de la impedancia (Z'').
- b) Módulo de impedancia $|Z|$ y ángulo de fase (Φ).

Estos dos modos de representar los números complejos (la impedancia) son la base de dos maneras de representarlos gráficamente, denominados gráficos de Nyquist y de Bode. El uso de uno u otro diagrama depende de las características del espectro en particular. En el desarrollo de esta tesis sólo se mostraran los diagramas de Bode ya que por las características del sistema bajo estudio, este tipo de diagrama permite una mejor visualización de las constantes de tiempo involucradas.

En el caso de los estudios de corrosión que utilizan la técnica EIS, los espectros de impedancia obtenidos suelen ser analizados mediante circuitos eléctricos, compuestos por componentes tales como resistencias (R), capacitancias (C), inductancias (L), etc. [10] Combinados de tal manera que reproduzcan los espectros de impedancia medidos. Estos circuitos eléctricos son denominados "circuitos eléctricos equivalentes"

El número de circuitos equivalentes que pueden representar el comportamiento de una interfase metal/solución puede ser elevado dependiendo de la complejidad del diagrama. No obstante existe una condición esencial para la selección de un circuito equivalente: tanto los componentes del circuito como el circuito eléctrico en sí mismo, deben tener una explicación física.

El circuito equivalente más sencillo que describe la impedancia de la interfase metal-solución es el circuito $R_0 \Sigma(R/C)$. El mismo se representa en la tabla 1, junto con su correspondiente función de transferencia. En muchas ocasiones, el circuito $R_0 \Sigma(R/C)$ no permite un buen ajuste a los datos experimentales de EIS. El reemplazo de la capacidad pura (C) por otro elemento de circuito, denominado elemento de fase constante (CPE: *Constant Phase Element*), supera este inconveniente (tabla 1). El CPE tiene en cuenta la

variación de la capacidad con la frecuencia. Esta distribución de valores de capacidad en frecuencia se ha atribuido a heterogeneidades superficiales tales como rugosidad, variación de la constante dieléctrica, porosidad, etc. [8] La función de transferencia del CPE se presenta en la Ecuación 2. Las constantes T y n se denominan factor preexponencial y exponente, respectivamente. El valor $n = 1$ corresponde al comportamiento de una capacidad pura. En ese caso se cumple $T = C$. [8]

$$Z_{CPE} = \frac{1}{T(j\omega)^n} \quad (2)$$

La variación de la capacidad con la frecuencia implica necesariamente una variación de la resistencia para que el elemento del circuito cumpla con la transformación de Kramers-Kronig [10-11]. Esta transformación indica si se satisfacen los requisitos de causalidad, linealidad y estabilidad de la teoría de los sistemas lineales. El CPE cumple con este requisito.

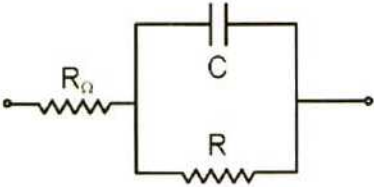
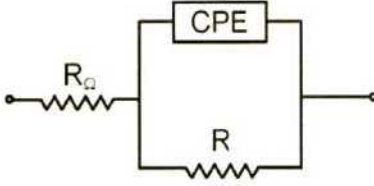
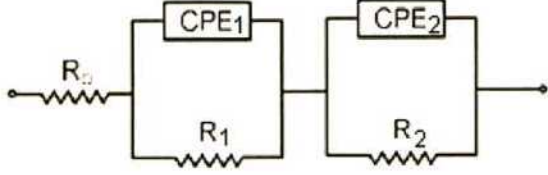
CIRCUITO EQUIVALENTE	FUNCIÓN DE TRANSFERENCIA
	$Z = R_{\Omega} + \frac{R}{1 + j\omega RC}$
	$Z = R_{\Omega} + \frac{R}{1 + TR(j\omega)^n}$
	$Z = R_{\Omega} + \frac{R_1}{1 + R_1 T_1(j\omega)^{n_1}} + \frac{R_2}{1 + R_2 T_2(j\omega)^{n_2}}$

Tabla 1. Circuitos equivalentes y las funciones de transferencias correspondientes utilizadas en la técnica de EIS.

Es conocido que diferentes circuitos equivalentes pueden dar a un buen ajuste de un conjunto de resultados experimentales. [8] Igualmente *Olivera y col.* [12] remarcan los criterios fundamentales para la selección de un circuito equivalente que represente el comportamiento experimental del sistema:

- Ajuste del circuito propuesto con los resultados experimentales, de acuerdo a un valor determinado del error (en este trabajo, $\chi^2 < 1 \cdot 10^{-2}$).
- Valores de los parámetros circuitales, consistentes en las diferentes condiciones experimentales evaluadas, factibles de relacionar con la estructura o comportamiento electrónico del sistema, y errores relativos en su determinación.

4.5.1 Velocidad de corrosión

Mediante ensayos electroquímicos se puede estimar la velocidad de corrosión general (V_{CORR}) de un material metálico, utilizando las ecuaciones 3 y 4.

$$i_{\text{CORR}} = \frac{B}{R_p} = \frac{\beta_A \cdot \beta_C}{2,303(\beta_A + \beta_C) R_p} \quad (3)$$

$$V_{\text{CORR}} = \frac{k i_{\text{CORR}} \text{PE}}{\rho} \quad (4)$$

En donde B es la constante de Stern-Geary, la cual se calcula mediante las pendientes de Tafel anódica (β_A) y catódica (β_C) y R_p es la resistencia de polarización (en la Tabla 1, R_p corresponde a R y ésta se asocia con la resistencia de la constante de tiempo de bajas frecuencias). i_{CORR} es la densidad de corriente de corrosión, k es la constante faradaica, PE es el peso equivalente y ρ es la densidad de la aleación. La densidad de la aleación 22 es $\rho = 8,69 \text{ g/cm}^3$. El peso equivalente, suponiendo disolución estequiométrica de los aleantes mayoritarios como Ni^{2+} , Cr^{3+} , Mo^{6+} , Fe^{3+} y W^{6+} , es $\text{PE} = 23,28$. El factor de conversión faradaico es $k = 3,27 \times 10^6 \mu\text{m g} \cdot \text{A}^{-1} \text{cm}^{-1} \text{año}^{-1}$. [2]

En el presente trabajo se realizaron mediciones de EIS al potencial de corrosión en diferentes condiciones experimentales. Se aplicó una onda de potencial sinusoidal de 10 mV de amplitud, realizándose un barrido en frecuencias desde 10 kHz hasta 1 mHz. Se midió la impedancia tomando cinco frecuencias por cada década equiespaciadas logarítmicamente. Se utilizaron valores de 0,12 V/década para las pendientes de Tafel anódica y catódica, lo que conduce a un valor de $B = 0,026 \text{ V}$. Estos son valores medios, recomendados en la bibliografía, que no implican ninguna suposición sobre el mecanismo del proceso corrosivo. [1,13]

5 Referencias

1. Martín A. Rodríguez, Aleación C-22: una barrera resistente a la corrosión en contenedores de residuos nucleares de alta actividad. Tesis de Doctorado, Instituto de Tecnología "Prof. Jorge A. Sabato", Universidad Nacional de General San Martín, Argentina, 2008.
2. ASTM G5-94(2004), "Standard Reference Test Method for Making Potentiostatic and Potentiodynamic Anodic Polarization Measurements" in Annual Book of ASTM Standards, vol. 03.02 (West Conshohocken, PA: ASTM Intl., pp. 53-64, 2004.
3. Martín A. Rodríguez, Cinética de corrosión de la Aleación Ni-22Cr-13Mo-3W como material estructural de contenedores de residuos nucleares de alta actividad, Tesis de Maestría, Instituto de Tecnología "Prof. Jorge A. Sabato", Universidad Nacional de General San Martín, Argentina, 2004.
4. R. B. Rebak, Factors affecting the crevice corrosion susceptibility of Alloy 22, Paper N°05610, Corrosion/05, NACE Intl., Houston, TX, 2005.
5. R.B. Rebak and John C. Estill, "Review corrosion modes for alloy 22 regarding lifetime expectancy of nuclear waste containers", In Scientific Basis for nuclear waste Management XXVI, Vol. 757, Materials Research Society, Warrendale, PA, P. 713-721-2003
6. A.K. Mishra and G.S. Frankel, "Crevice corrosion repassivation of alloy 22 in aggressive environments", Corrosion, Vol. 64, pp. 836-844, 2008.
7. R. M. Carranza, M. A. Rodríguez and R. B. Rebak, Environmental and geometrical conditions to sustain crevice corrosion in alloy 22 Paper N° 07581, Corrosion/07, NACE Intl., Houston, TX, 2007.
8. Impedance Spectroscopy: Theory, Experiment, and Applications, edited by E Barsoukov and J. Ross Macdonald, John Wiley & Sons Inc. 2nd ed., 2005.
9. Electrochemical techniques in corrosion science and engineering, R. G. Kelly, J. I. U. R. Scully, D. Shoesmith and R. G. Buchheit and Marcel Dekker Inc. New York, 2003.
10. R. M. Carranza, Técnicas electroquímicas para la determinación de la velocidad de corrosión, 2009.
11. S. Roy Morrison, Electrochemistry at Semiconductor and Oxidized Metal Electrodes, Plenum Press, Second edition, 1984.
12. Olivera N.T.C., Biaggio S.R., Piazza S., Sunseri C., Di Cuarto F., Photo-Electrochemical and impedance investigation of passive layers grown anodically on titanium alloys, Electrochimica Acta 49 (2004) 45-63-4576.
13. F. Mansfeld, in Advances in Corrosion Science and Technology Vol. VI, M. G. Fontana and R. W. Staehle, eds., Plenum Press, New York, pp. 163-262 (1976).

Capítulo IV

RESULTADOS

1	Efecto de diferentes aniones sobre la corrosión de la Aleación 22.	112
1.1	Efecto de los iones oxhidrilo y silicato	112
1.1.1	Susceptibilidad a la corrosión en rendijas	112
1.1.2	Corrosión generalizada	124
1.2	Potenciales críticos en soluciones de cloruro	131
1.2.1	Experiencias a potencial constante	132
1.2.2	Experiencias mediante la técnica PD-GS-PS	147
1.2.3	Experiencias mediante la técnica PD-GS-PD	151
1.3	Efecto del ion nitrato	158
1.3.1	Susceptibilidad a la corrosión en rendijas	158
1.3.2	Corrosión generalizada	168
1.4	Efecto del ion sulfato	173
1.4.1	Susceptibilidad a la corrosión en rendijas	173
1.4.2	Corrosión generalizada	181
1.5	Efectos del ácido carbónico, bicarbonato y carbonato.	186
1.5.1	Efecto del ácido carbónico (H_2CO_3)	188
1.5.2	Especie bicarbonato (HCO_3^-)	200
1.5.3	Efecto del carbonato (CO_3^{2-})	215
1.6	Efecto del ion cromato	232
1.6.1	Susceptibilidad a la corrosión en rendijas	233
1.6.2	Corrosión generalizada	243
1.7	Efecto del ion molibdato	247
1.7.1	Susceptibilidad a la corrosión en rendijas	247
1.7.2	Corrosión generalizada	258
1.8	Efecto del ion tungstato	262
1.8.1	Susceptibilidad a la corrosión en rendijas	262
1.8.2	Corrosión generalizada	271
2	Referencias.	276

1 Efecto de diferentes aniones sobre la corrosión de la Aleación 22.

A continuación se presentan los resultados obtenidos del comportamiento frente a la corrosión generalizada y localizada (corrosión en rendijas) de la aleación 22 en diferentes condiciones ambientales. En los estudios de corrosión generalizada se utilizaron probetas prismáticas y en los estudios de corrosión localizada probetas tipo PCA. Los estudios realizados incluyen la determinación del potencial de repasivación de la corrosión en rendijas mediante diferentes métodos: PPC, método PD-GS-PD, método PD-GS-PS, y experiencias a potencial constante. Además se realizó un registro del potencial de corrosión en el tiempo y mediciones de EIS con el correspondiente cálculo de la velocidad de corrosión generalizada. Los estudios se realizaron por duplicado.

1.1 Efecto de los iones oxhidrilo y silicato

Se realizó un estudio de la susceptibilidad a la corrosión en rendijas de la aleación 22, en soluciones acuosas de NaCl puras con concentraciones 1M, 0,1M, 0,01M a pH básicos entre 11-12,5 y en soluciones acuosas de NaCl con diferentes concentraciones de $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, a 90°C. Se obtuvieron los parámetros críticos para el estudio de la corrosión localizada mediante el método de curvas PPC. Además se realizó un estudio de la velocidad de corrosión generalizada de la aleación 22 en función del tiempo y pH, expuestos a los medios antes descritos con las mismas condiciones ambientales.

1.1.1 Susceptibilidad a la corrosión en rendijas

En las Figuras 1, 2 y 3 se presentan curvas PPC de probetas PCA en soluciones de NaCl 0,01M, 0,1M, 1M, de pH 11, 12 y 12,5 a 90°C. E_{CORR} mostró una tendencia decreciente cuando se aumentó el pH de la solución. Todas las curvas presentaron una amplia región de pasividad con unas densidades de corriente de aproximadamente $1 \mu\text{A}/\text{cm}^2$. Los barridos de vuelta de potenciales fueron similares en todos casos, exceptuando los de pH 12,5. En este pH no se observó histéresis de corriente entre el barrido de ida y el de vuelta. En los ensayos a pH inferiores se observó histéresis de corriente entre el barrido de ida y el de vuelta. Dicha histéresis estuvo asociada a la corrosión en rendijas como se mostrará más adelante en esta sección.

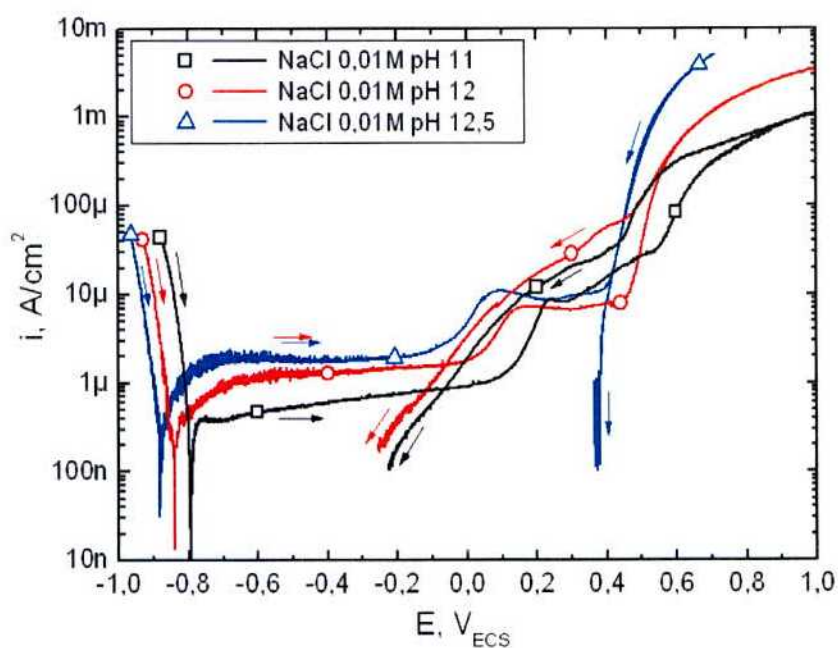


Figura 1. Curvas PPC de la aleación 22 en soluciones acuosas desaireadas de NaCl 0,01M puro a pH 11-12,5.

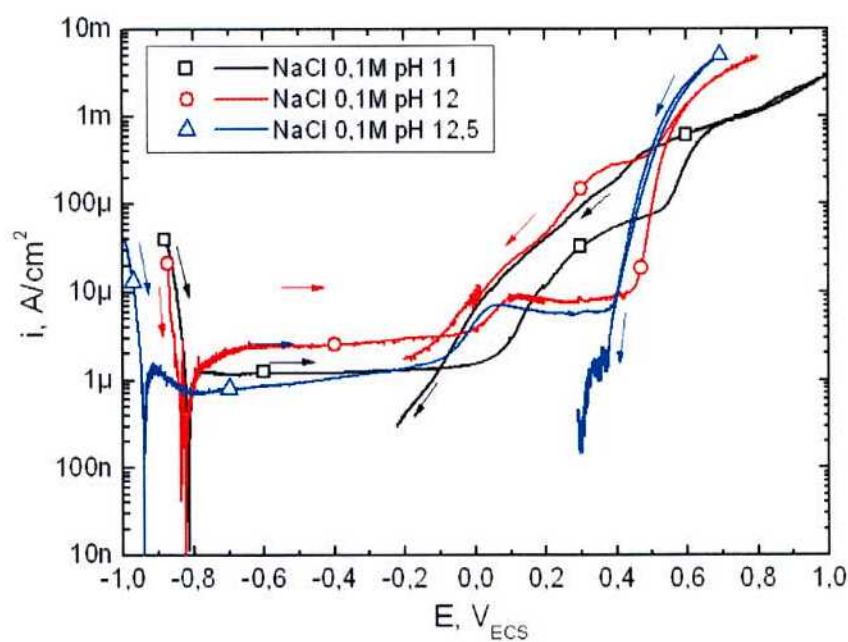


Figura 2 . Curvas PPC de la aleación 22 en soluciones acuosas desaireadas de NaCl 0,1M puro a pH 11-12,5.

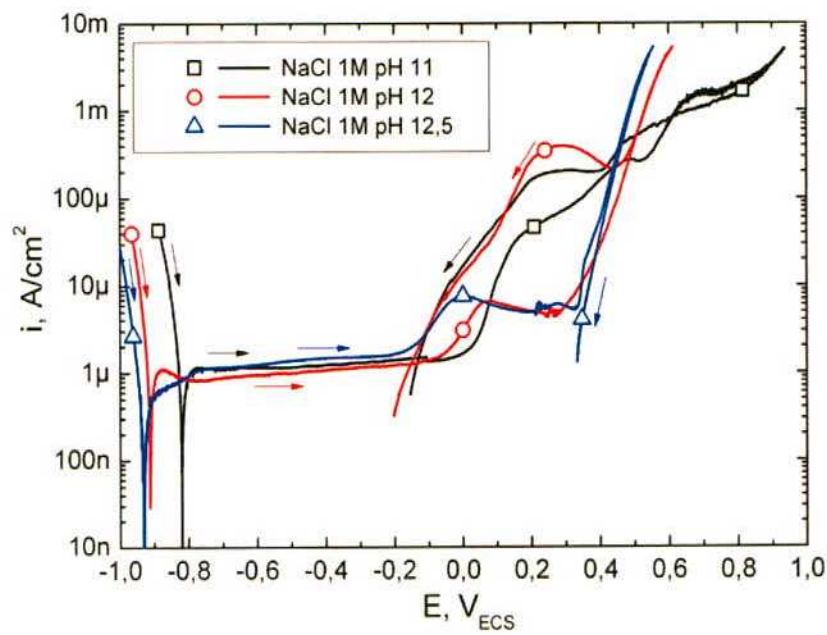


Figura 3. Curvas PPC de la aleación 22 en soluciones acuosas desaireadas de NaCl 1M puro a pH 11-12,5.

En las Figuras 4 y 5 se representan los potenciales de repasivación E_{R5} correspondientes a los potenciales a los cuales la densidad de corriente en el barrido de vuelta de potenciales disminuye por debajo de $5 \mu A/cm^2$. Estos potenciales se obtuvieron de las curvas PPC de las Figuras 1, 2 y 3. Todas las concentraciones de cloruro presentaron similares dependencias de E_{R5} con el pH: poca variación entre 11 y 12 y un aumento significativo a pH de 12,5 independientemente de la concentración de cloruro utilizada. E_{R5} disminuyó al aumentar la $[Cl^-]$ para pH 11 y 12, pero no varió significativamente a pH 12,5 (Fig. 5).

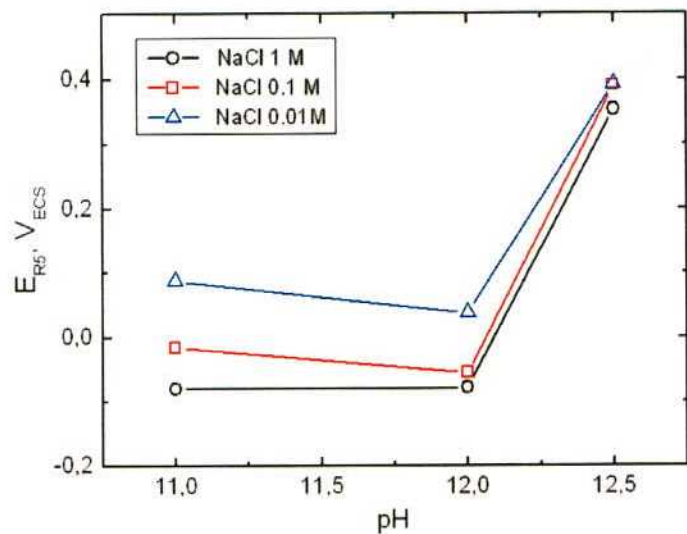


Figura 4. Potenciales de repasivación (E_{R5}) en función del pH para soluciones de NaCl puras.

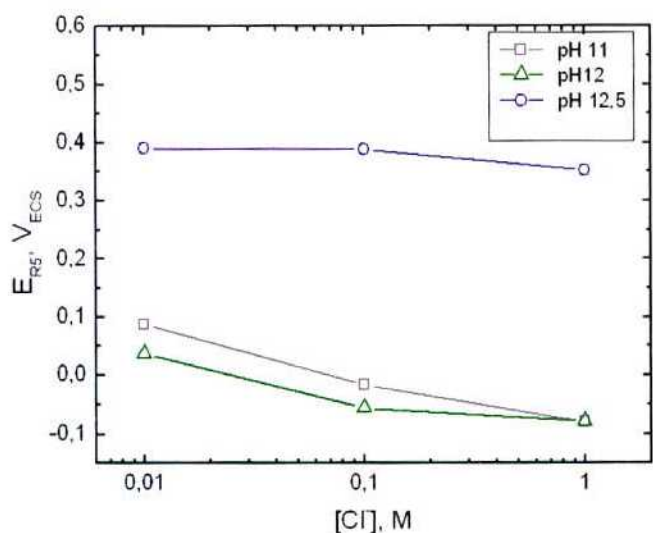


Figura 5. Potenciales de repasivación (E_{R5}) en función de la concentración de cloruros $[Cl^-]$, obtenido mediante PPC de probetas PCA en soluciones de cloruros, a pH 11,12 y 12,5 a 90°C.

La Figura 6 muestra otro potencial crítico en corrosión localizada, el potencial de ruptura de la pasividad (E_{20}). Se puede apreciar un comportamiento muy similar para las soluciones de cloruro a diferentes concentraciones a pH 12 y 12,5, mientras que a pH 11 se ve una fuerte dependencia de E_{20} con la concentración de cloruros. Para pH 11, a medida que aumenta la concentración de NaCl el potencial de ruptura (E_{20}) disminuye apreciablemente. Como se verá con el análisis de la superficie de las probetas con MEB, sólo para pH 12,5 el E_{20} representa el inicio de la transpasividad ya que a pH inferiores hay ataque localizado y el aumento de la corriente pudo deberse al inicio de este ataque.

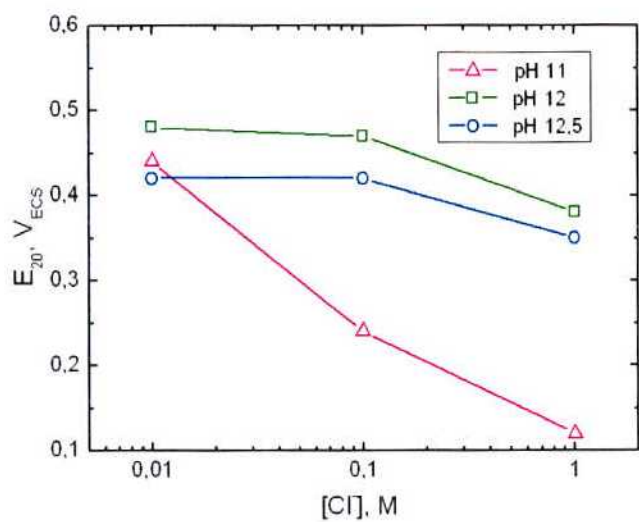


Figura 6. Potencial de ruptura de la pasividad (E_{20}) en función de la concentración de cloruros $[Cl^-]$, obtenido en PPC de probetas PCA en soluciones de cloruros, a pH 11,12 y 12,5 a 90°C.

En las Figura 7 se presentan imágenes de probetas PCA luego de ser sometidas a PPC en diferentes soluciones de cloruros, a 90°C. Para todas las concentraciones de NaCl utilizadas en el intervalo de pH de 11 a 12 se

presentó ataque por corrosión localizada debajo de los formadores de rendijas, desde los bordes exteriores hacia la zona ocluida (Fig. 7a, 7b, 7d, 7e, 7g, 7h). Para pH 12,5 no se observó ataque para ninguna de las concentraciones de NaCl (Fig 7c, 7f, 7i).

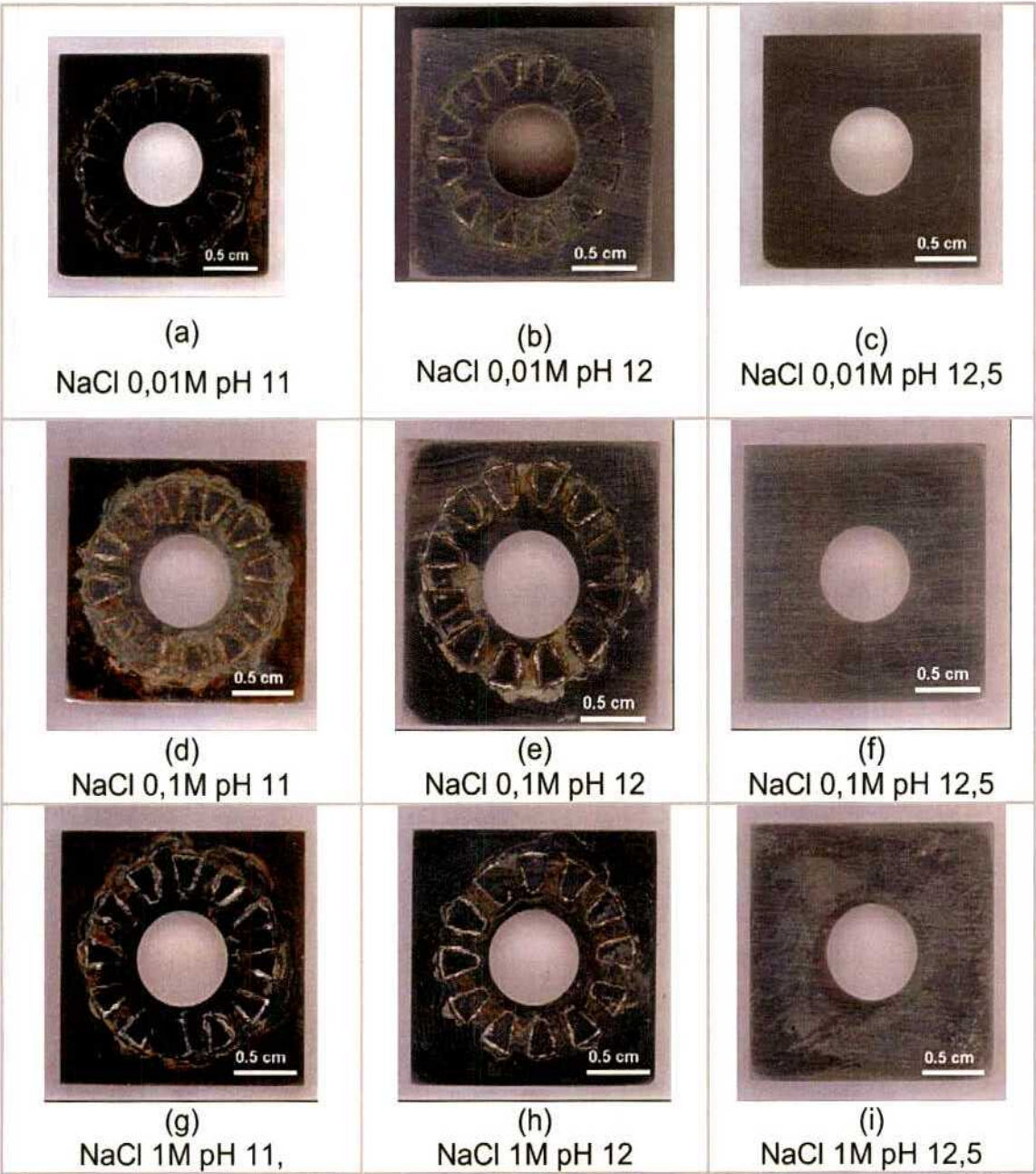
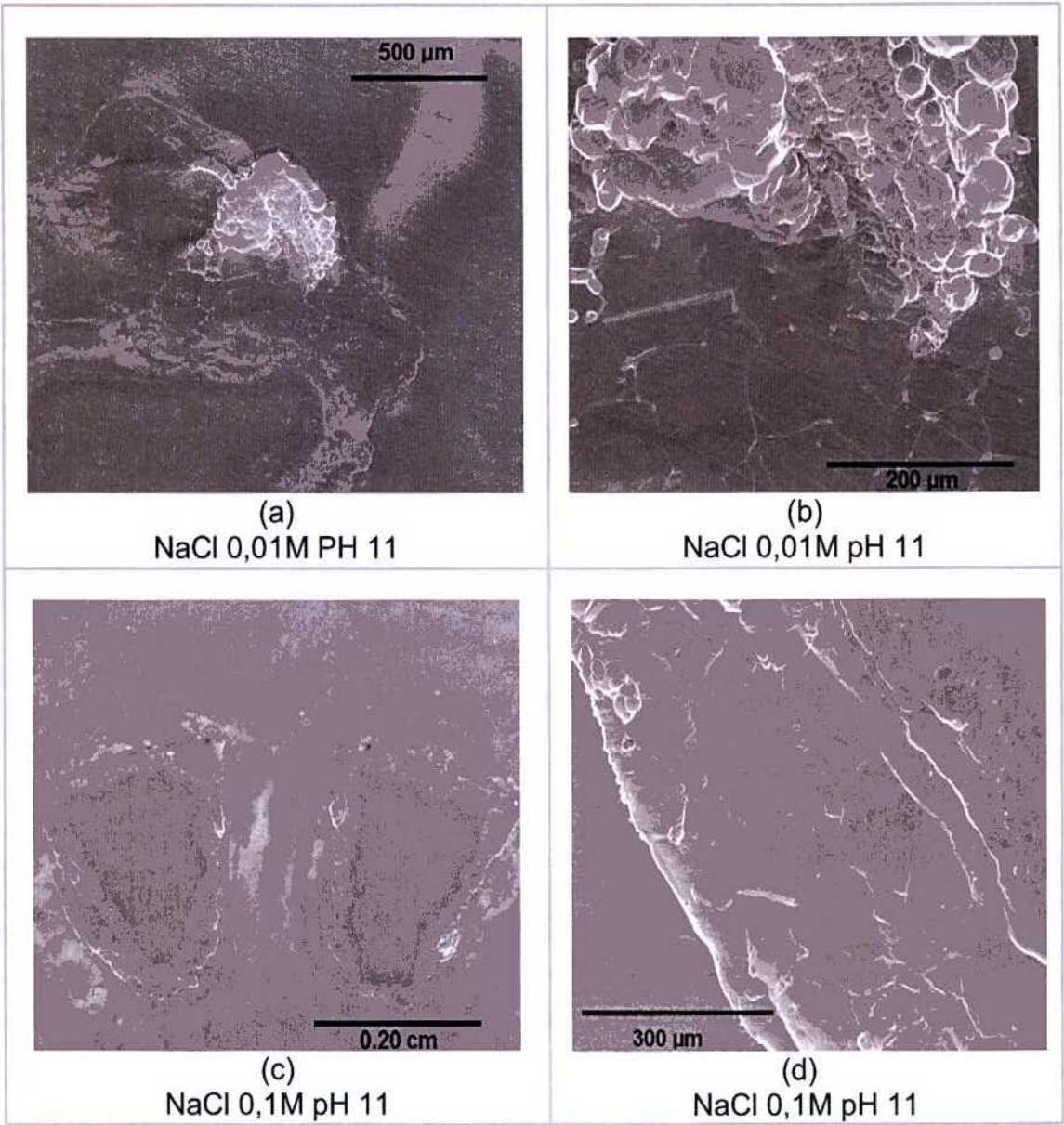
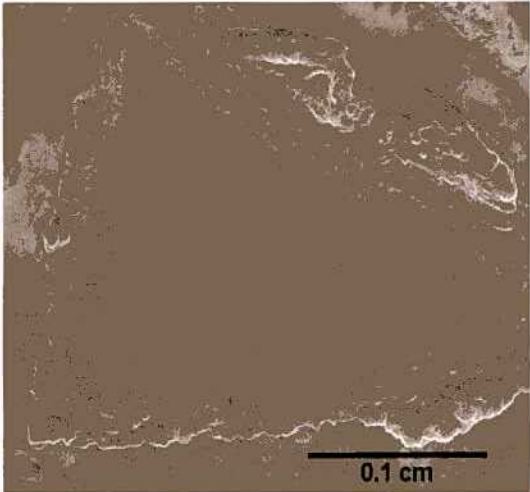


Figura 7. Aspecto superficial de las probetas PCA luego de ser sometidas a un ensayo PPC en soluciones de cloruro desaireadas a 90°C.

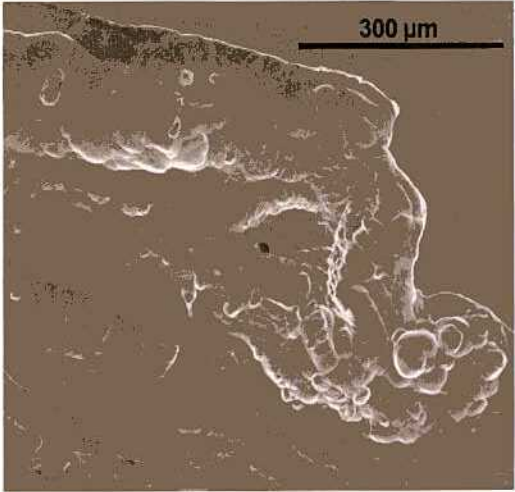
En las Figuras 8a-r se presentan imágenes de microscopio electrónico de barrido (MEB) de probetas PCA luego de ser sometidas a PPC en diferentes soluciones de NaCl, a 90°C a pH 11-12,5. En las Figuras 8a, 8c, 8e, 8g, 8i se muestra la superficie atacada debajo de, por lo menos, un diente completo del formador de rendijas en cada uno de los medios estudiados. En las Figuras 8b, 8d, 8f, 8h, 8j, 8l se aprecian las zonas en las cuales se atacaron en forma diferencial los distintos planos cristalinos de modo tal que se reveló la estructura de granos del metal, junto con maclas y picaduras. Este tipo de ataque se denomina cristalino [1]. En las Figuras 8a, 8b se encontró un ataque

de tipo cristalino limpio de productos de corrosión (*shiny crytalline*) [2]. Los distintos planos cristalinos se disolvieron a distinta velocidad dependiendo de la orientación de cada plano. En la solución con una concentración de NaCl 0,1M y pH = 12,5, se observó un pequeño ataque en un solo diente de la probeta como se aprecia en las Figuras 8o, 8p. Las probetas que estuvieron expuestas a soluciones de NaCl 0,01M y 1M a pH 12,5 no presentaron ningún ataque localizado. En las imágenes MEB correspondientes se pueden distinguir las superficies debajo de los dientes de los formadores de rendijas debido a que allí no se formó la película de óxidos de la transpasividad al no estar en contacto con la solución. (Fig. 8m, 8n, 8q, 8r).

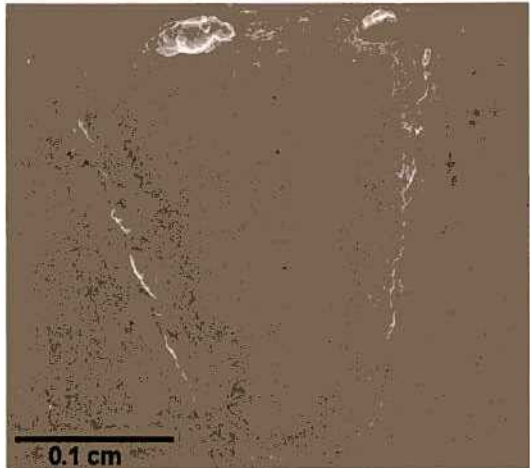




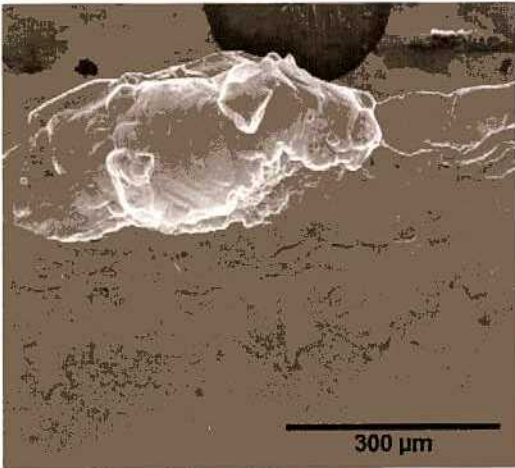
(e)
NaCl 1M pH 11



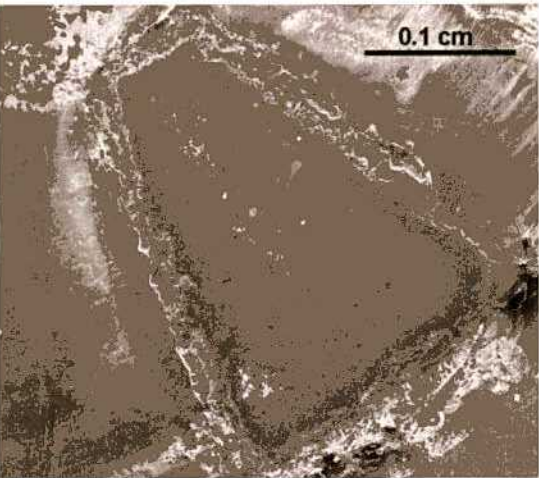
(f)
NaCl 1M pH 11



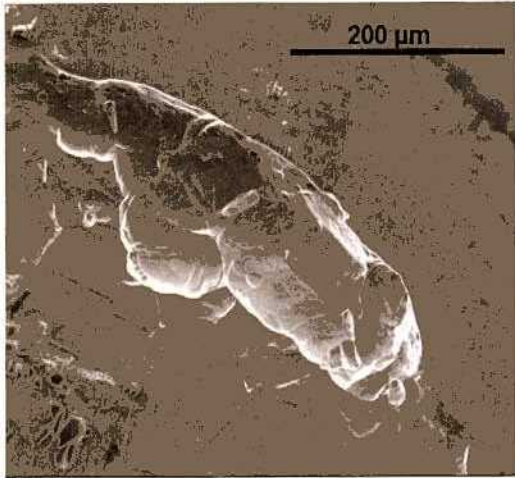
(g)
NaCl 0,01M pH 12



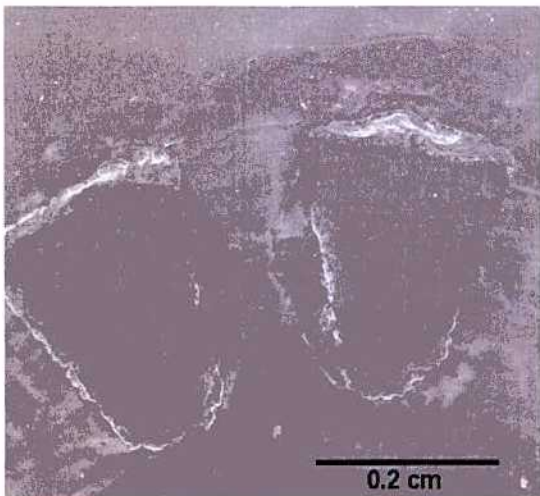
(h)
NaCl 0,01M pH 12



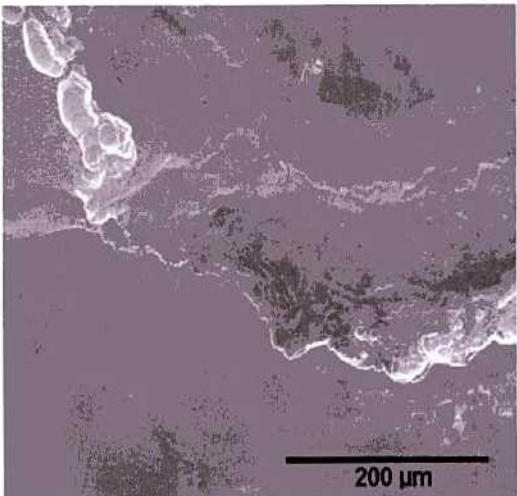
(i)
NaCl 0,1M pH 12



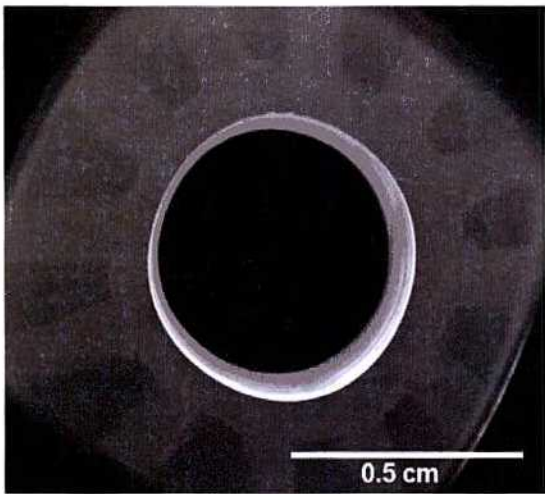
(j)
NaCl 0,1M pH 12



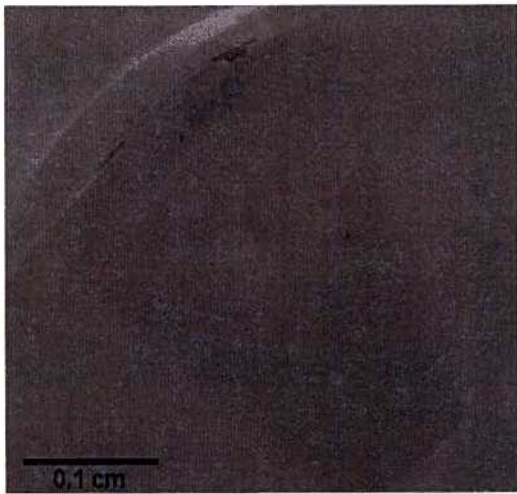
(k)
NaCl 1M pH 12



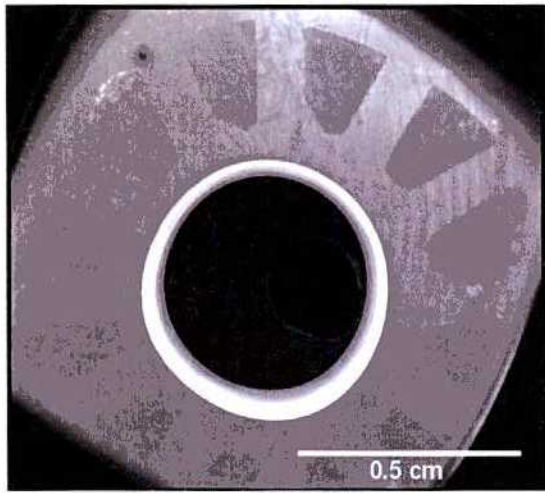
(l)
NaCl 1M pH 12



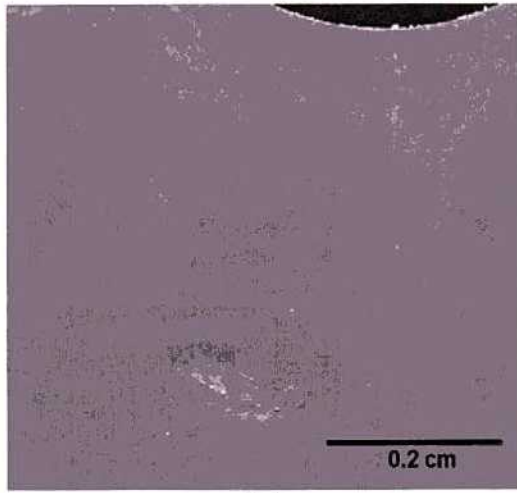
(m)
NaCl 0,01M pH 12,5



(n)
NaCl 0,01M pH 12,5



(o)
NaCl 0,1M pH 12,5



(p)
NaCl 0,1M pH 12,5

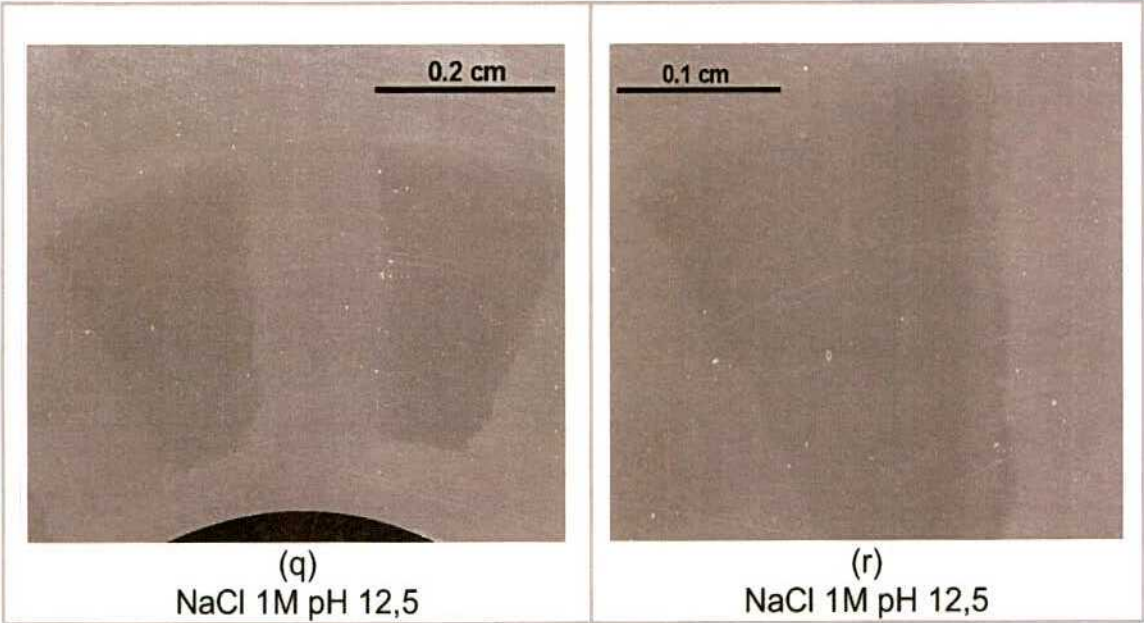


Figura 8. Imágenes MEB de probetas PCA luego de ensayos PPC en soluciones de cloruro desaireadas

En la Figura 9 se presentan las curvas PPC de probetas PCA en soluciones de NaCl 0,1M con adiciones de diferentes concentraciones de $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ a 90°C. Los pH informados son los pH naturales de estas soluciones. E_{CORR} mostró una tendencia decreciente cuando se aumentó el pH de la solución. Las curvas presentaron una amplia región de pasividad similar a las obtenidas en soluciones de NaCl 0,1M a pH similares. Al aumentar la relación $[\text{SiO}_3^-]/[\text{Cl}^-]$ aumentó el pH de las soluciones. Los barridos de vuelta de potenciales fueron similares para las soluciones con pH 11,6 y 12,1, los cuales presentaron una histéresis. En los ensayos con una mayor relación $[\text{SiO}_3^-]/[\text{Cl}^-]$ y un valor de $\text{pH} \geq 12,5$ no se observó histéresis significativa.

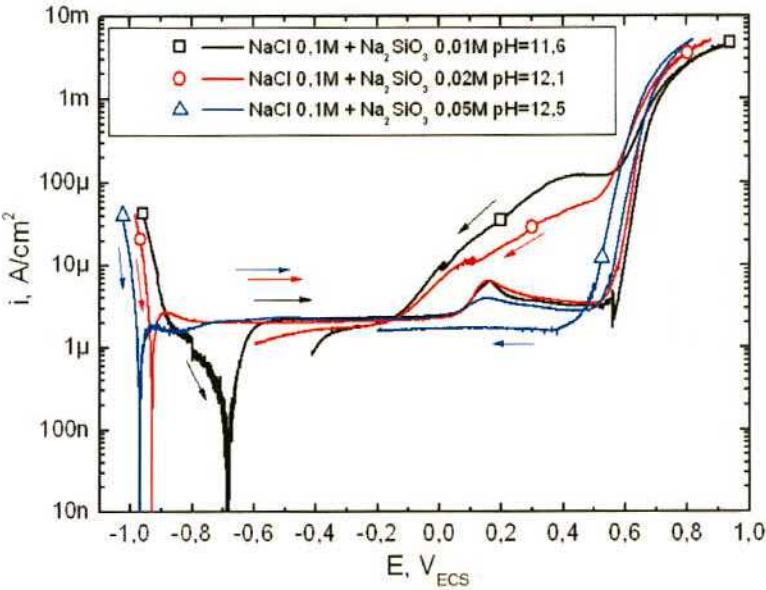


Figura 9. Curvas de polarización potenciodinámica (PPC) de la aleación 22 en soluciones acuosas desaireadas de NaCl 0,1M con adiciones de Na_2SiO_3 a diferentes concentraciones a 90°C.

En la Figura 10 se observa que los potenciales de repasivación E_{R5} obtenidos en las soluciones de cloruros con adición de silicatos fueron similares a los de las soluciones de NaCl 0,1M puras.

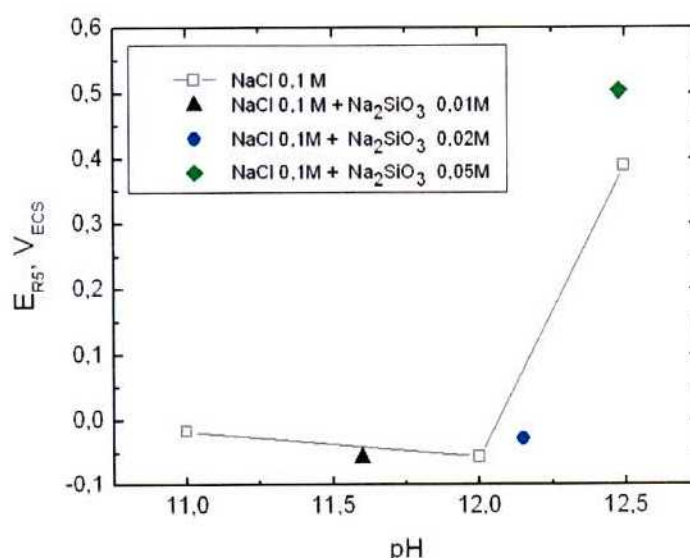


Figura 10. Comparación de los potenciales de repasivación (E_{R5}) en función del pH para soluciones de NaCl 0,1M puras y de NaCl 0,1M con adiciones de Na₂SiO₃ a diferentes concentraciones a 90°C.

La Figura 11 ilustra el potencial de ruptura (E_{20}) en función del pH en soluciones puras de cloruro de sodio 0,1M y soluciones de cloruro de sodio 0,1M con diferentes concentraciones de silicato de sodio. Se nota que los potenciales de ruptura (E_{20}) para las soluciones que contienen silicato están por encima de los potenciales de ruptura de las soluciones de cloruro puras y estos son independientes del pH.

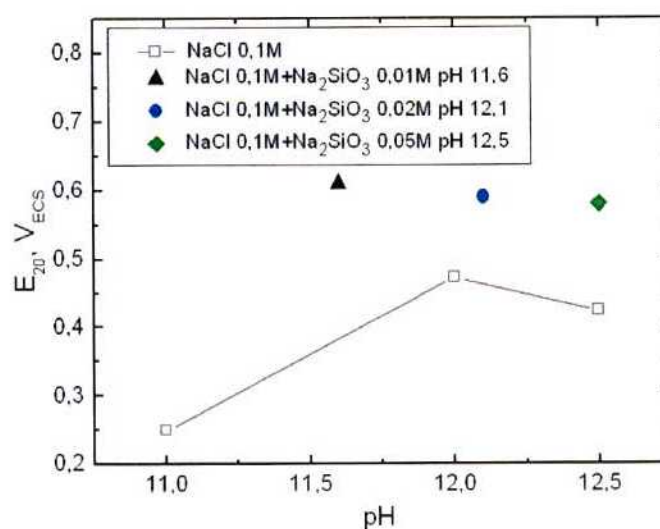


Figura 11. Potencial de ruptura de la pasividad (E_{20}) en función del pH obtenido en PPC de probetas PCA en soluciones de cloruros 0,1M y soluciones de cloruros con adiciones de Na₂SiO₃ a diferentes concentraciones a 90°C.

En las Figura 12 se presentan imágenes de las probetas luego de las PPC en soluciones de cloruros y silicatos, a 90°C. En las Figuras 12a y 12b hubo un predominio de un ataque localizado por debajo de los formadores de rendijas, desde los bordes exteriores hacia la zona ocluida. Sin embargo, en algunos dientes, como se aprecia en la Figura 12a, el ataque localizado se produjo en las zonas adyacentes a los formadores de rendijas, desde los bordes exteriores hacia la zona no ocluida. En la Figura 12c no se presentó ataque localizado.

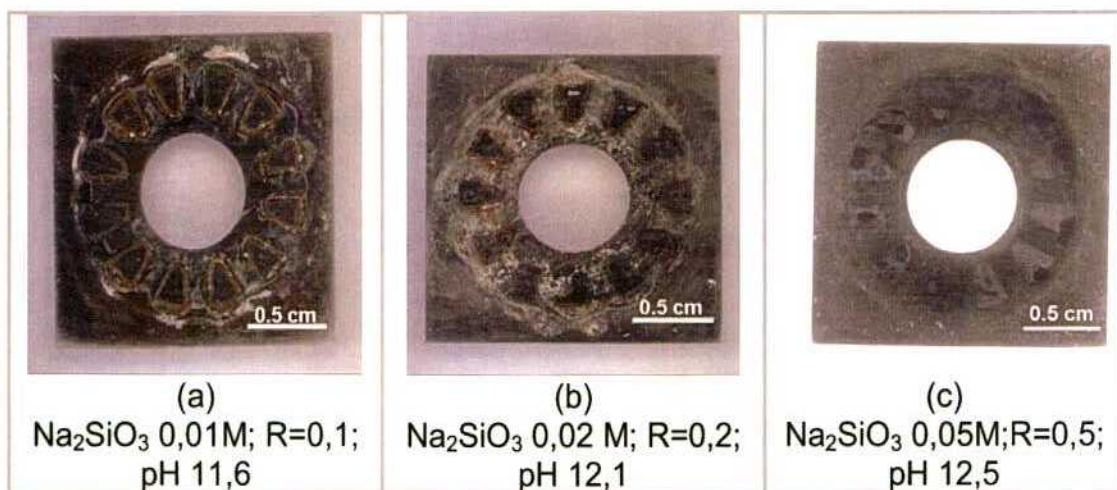


Figura 12. Aspecto superficial de las probetas PCA luego de ser sometidas a un ensayo PPC en soluciones de NaCl 0,1M con a diferentes concentraciones de silicato desaireadas a 90°C.

En la Figura 13 se presentan imágenes de microscopio electrónico de barrido (MEB) de probetas PCA luego de ser sometidas a PPC en diferentes soluciones de cloruros y silicatos, a 90°C. Se puede apreciar el ataque localizado debajo y en las zonas adyacentes de los formadores de rendijas (Fig. 13a,13c). En las regiones adyacentes a las zonas atacadas se observaron productos de corrosión. La morfología de ataque varió poco comparándola con los ensayos realizados en soluciones puras de cloruros a pH 11,12 y 12,5. En las Figuras 13e y 13f no se observó ningún tipo de ataque localizado. En todas las imágenes se observaron precipitados en la región no ocluida, pudiéndose apreciar una mayor cantidad de estos en la Figura 13e, donde la concentración de silicato fue mayor.

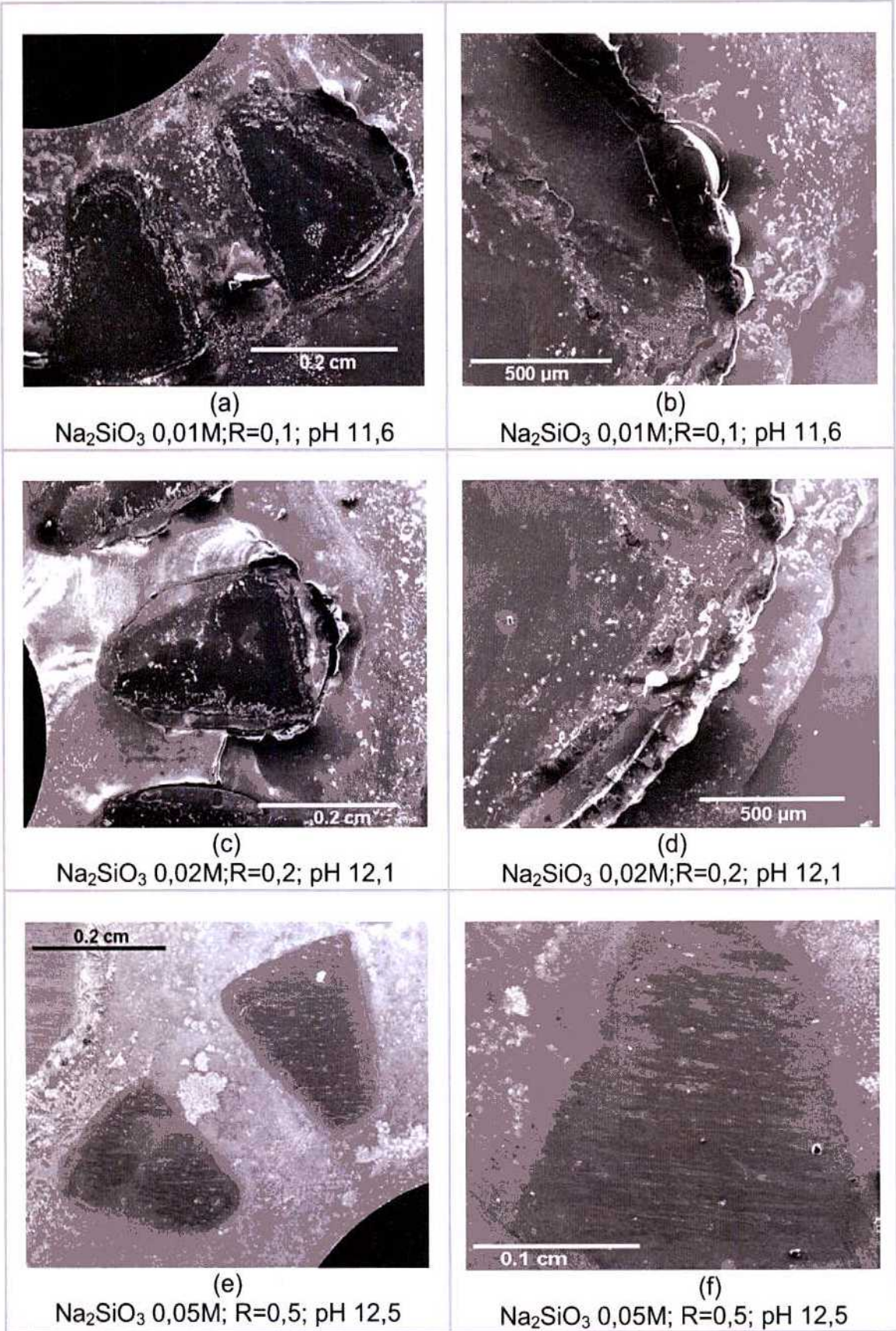


Figura 13. Imágenes MEB de probetas PCA luego de ensayos PPC en soluciones de NaCl 0,1M con diferentes concentraciones de silicato desaireadas a 90°C.

1.1.2 Corrosión generalizada

1.1.2.1 Seguimiento del potencial de corrosión

Se registró la variación del potencial de corrosión (E_{CORR}) en el tiempo de probetas prismáticas de aleación 22. El tiempo de seguimiento fue de 24 horas y los medios utilizados fueron soluciones acuosas aireadas naturalmente de NaCl 0,1M a pH 11, 12, 12,5 y NaCl con diferentes concentraciones de Na_2SiO_3 , a 90°C. Mientras se realizaba el seguimiento del potencial de corrosión se realizaron medidas de EIS, a la primera hora y a la hora 24 de sumergida la probeta en el medio, a partir de las cuales se obtuvo el valor de la resistencia de polarización utilizado para el cálculo de la velocidad de corrosión generalizada. Estas medidas se describen en la sección 1.1.2.2.

La Figura 14 representa la variación del potencial de corrosión en el tiempo de la aleación 22 para soluciones de NaCl 0,1M a pH 11, 12 y 12,5. En la gráfica se muestran los periodos de tiempo en los cuales se realizaron las mediciones de EIS. En todos los casos E_{CORR} aumentó rápidamente en las primeras horas de inmersión. Este incremento fue marcadamente más paulatino a tiempos posteriores. Se destaca la diferencia significativa en los valores de E_{CORR} para la solución de NaCl 0,1M a pH 11, donde el potencial de corrosión a la primera hora tomó valores de 200 mV por encima de los otros medios estudiados. Este mismo comportamiento se puede apreciar a las 24 horas pero con una diferencia aún mayor con valores por encima de los 300 mV. Los valores de E_{CORR} en las soluciones de NaCl 0,1M a pH 12, 12,5 y 13 fueron similares tanto a 1 hora como a 24 horas.

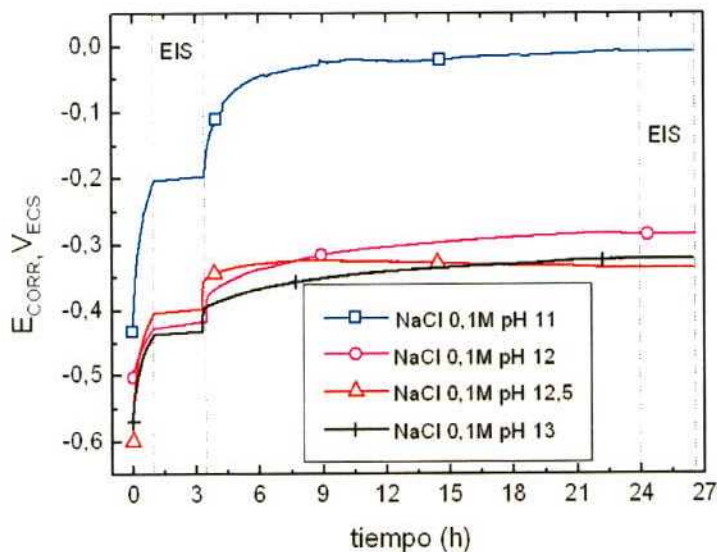


Figura 14. Variación de E_{CORR} en el tiempo para la aleación 22 en soluciones de NaCl 0,1M a diferentes pH a 90°C, medio aireado.

La Figura 15 representa la variación de E_{CORR} en el tiempo para la aleación 22 para soluciones de NaCl 0,1M con diferentes concentraciones de Na_2SiO_3 . En la gráfica se muestra los periodos de tiempo en los cuales se realizaron las mediciones de EIS. En todos los casos E_{CORR} aumentó

rápidamente en las primeras horas de inmersión. Este incremento fue marcadamente más paulatino a tiempos posteriores. Se visualiza una mayor variación de E_{CORR} durante la primera hora, para la solución con menor concentración de silicato y correspondiente al menor pH. Se observa una diferencia muy marcada en el potencial de corrosión a 24 horas para la solución con un pH 10,8 con respecto a las otras soluciones con diferencias que alcanzan los 500 mV. Las soluciones con pH 12,5 y 12,8 presentan los valores de potencial de corrosión más bajos tanto a 1 como a 24 horas. La solución a pH 11,6 fue la que presentó una mayor variación del potencial de corrosión luego de la primera hora.

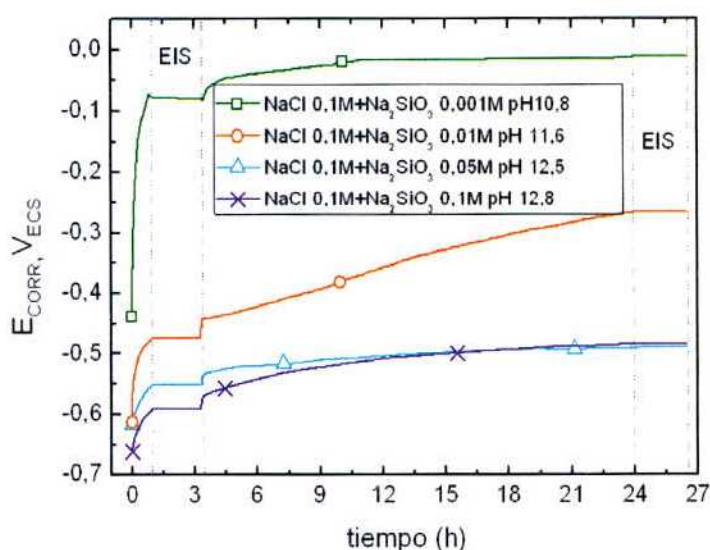


Figura 15. Variación de E_{CORR} en el tiempo para la aleación 22 en soluciones de 0,1M NaCl con diferentes concentraciones de Na_2SiO_3 , a 90°C, aireado.

La Figura 16 presenta como resumen una comparación de la variación del E_{CORR} en el tiempo de todos los medios estudiados. En la gráfica se muestran los periodos de tiempo en los cuales se realizaron las mediciones de EIS. Las soluciones que presentaron una mayor variación del potencial de corrosión en la primera hora son las soluciones con un menor pH, en este caso son las soluciones con pH 10,8 y 11. Las soluciones de NaCl con adiciones de Na_2SiO_3 con pH 12,5 y 12,8 fueron las que presentaron los potenciales de corrosión más bajos y sus valores a 1 y 24 horas no sufrieron mucha variación. Las soluciones de cloruros puros con un pH de 12, 12,5, 13 y la solución de cloruro con silicato a pH 11,6 estuvieron en intervalos muy similares de potenciales de corrosión en tiempos iguales.

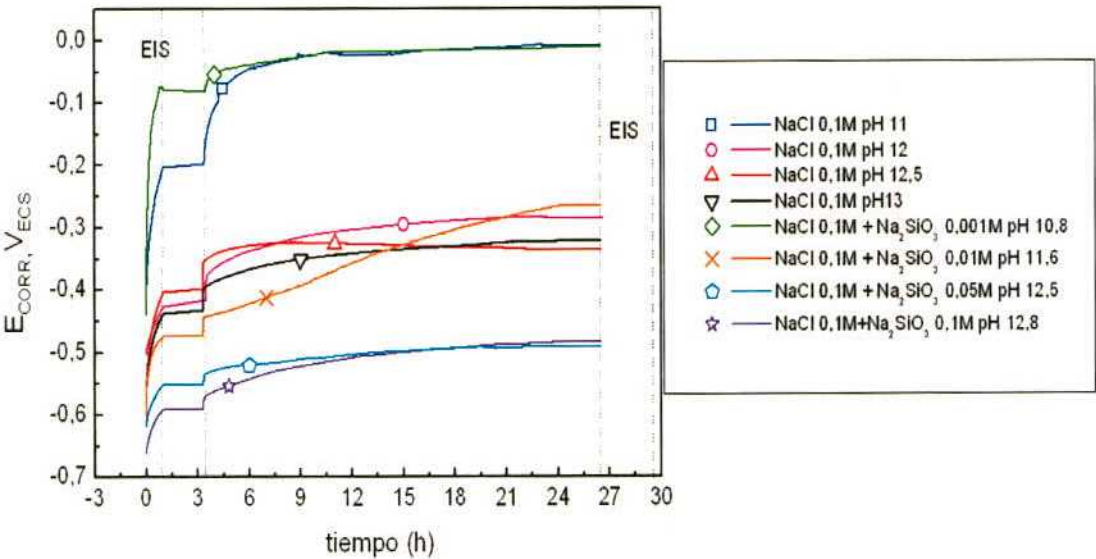
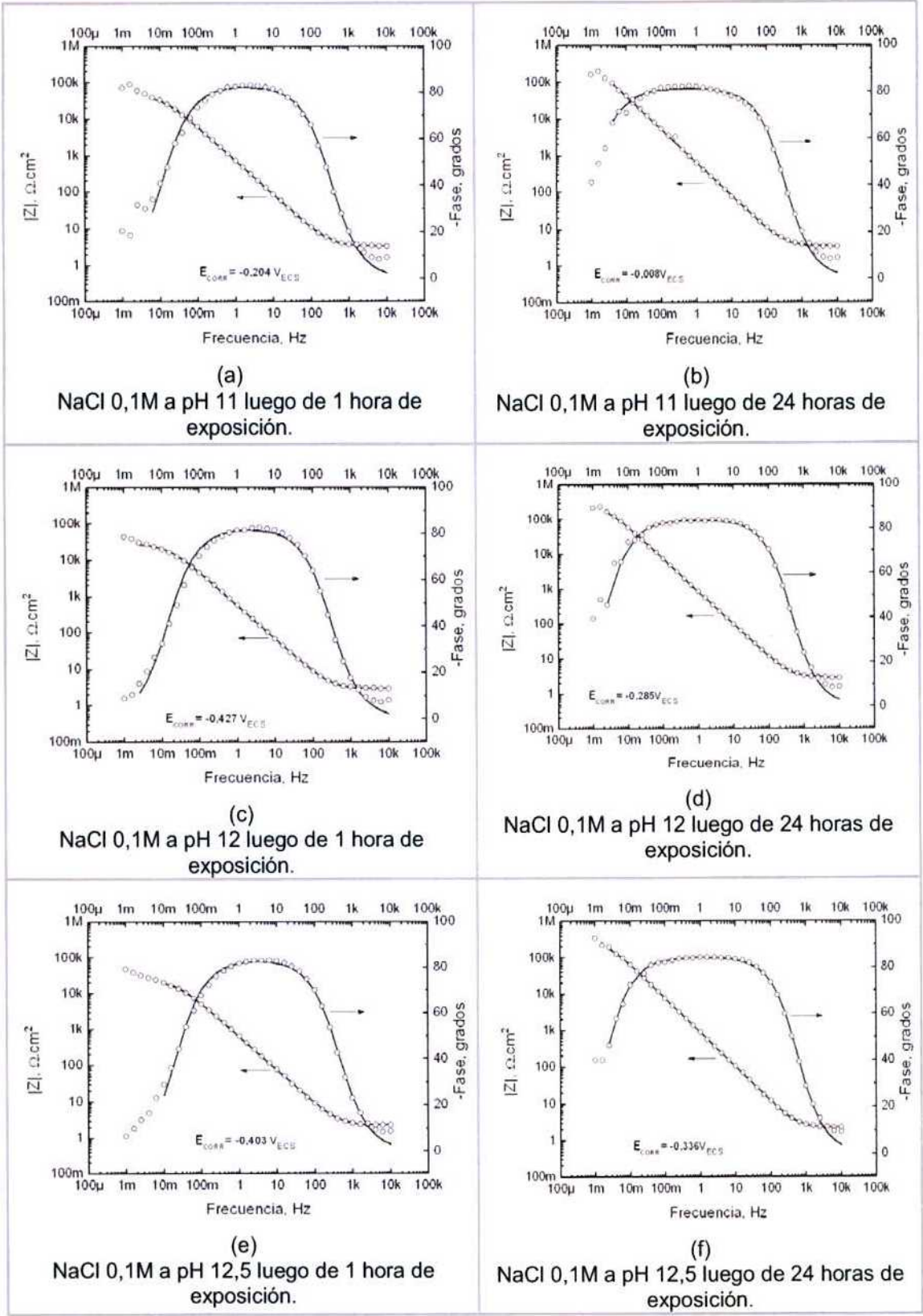


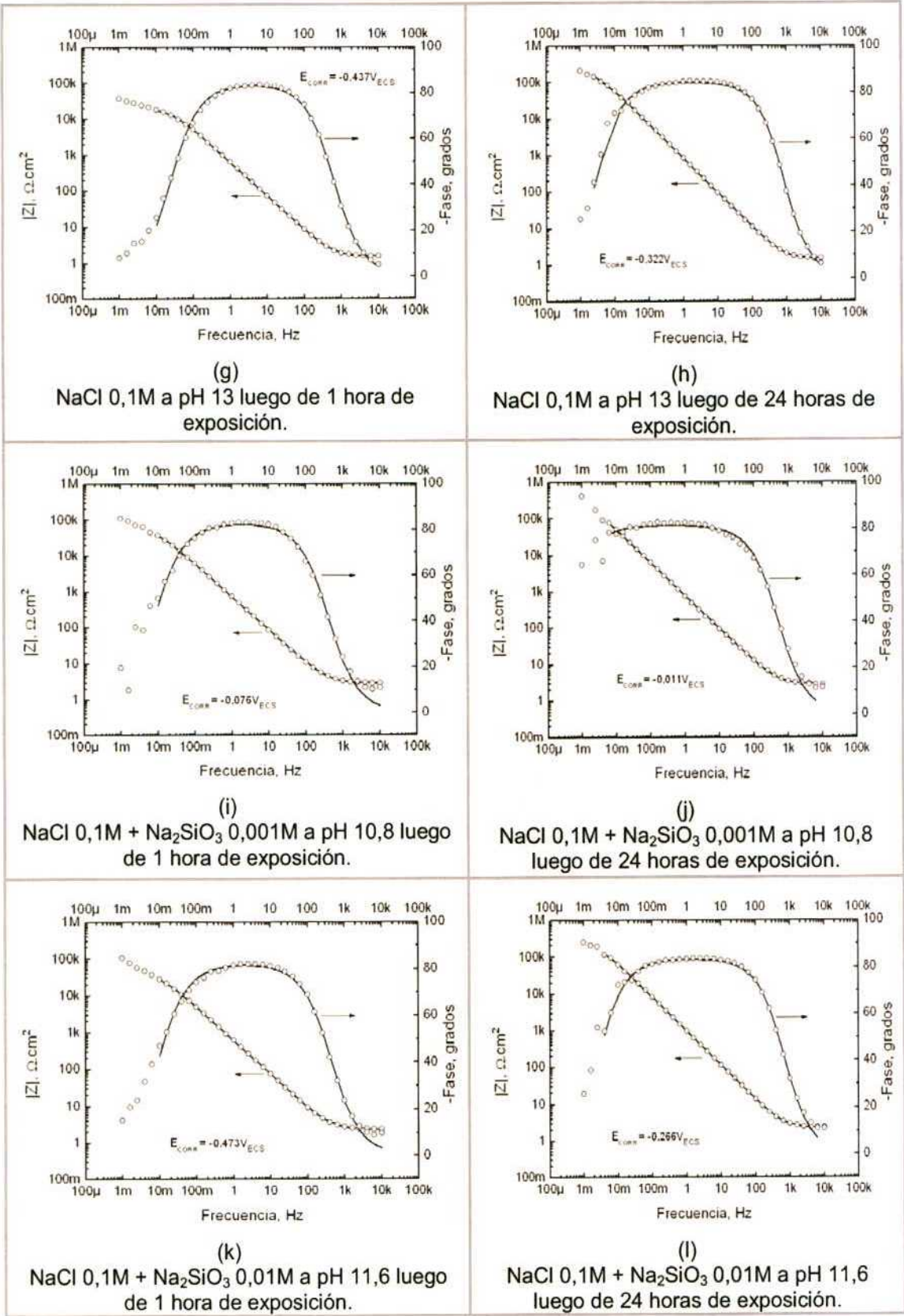
Figura 16. Comparación de la variación de E_{CORR} en el tiempo para la aleación 22 en soluciones de 0,1M NaCl puras y de NaCl con diferentes concentraciones de Na_2SiO_3 , a 90°C, aireado.

1.1.2.2 Velocidad de corrosión

Las medidas de impedancia electroquímica se realizaron mientras se registraba la variación del potencial de corrosión con el tiempo, las mismas se tomaron a 1 y 24 horas de sumergida la probeta en el medio. A partir de las medidas de EIS se obtuvieron valores de la resistencia de polarización (R_p). Para ello se realizaron ajustes de circuitos equivalentes sencillos a los datos de EIS mediante el software Zview® 2.9c de Scribner Associates, Inc.

En las Figuras 17 se muestran los diagramas de Bode para los ensayos EIS (símbolos: datos experimentales; líneas: ajustes) para la aleación estudiada en soluciones de NaCl 0,1M a pH 11,12 y 12,5 y soluciones NaCl 0,1M con diferentes concentraciones de Na_2SiO_3 , a 90°C. Se utilizaron circuitos eléctricos equivalentes con una constante de tiempo (Tabla 1 cap.III procedimiento experimental). Al finalizar las medidas en cada uno de los ensayos, las probetas presentaron una apariencia similar a la observada al inicio de la experiencia. En todos los casos se observó un buen ajuste de los circuitos equivalentes propuestos a los resultados experimentales. La bondad del ajuste determinada por el valor de chi-cuadrado resultó en todos los casos del orden de 10^{-3} . El valor de χ^2 es el cuadrado de la desviación estandar entre los datos originales y los calculados por el modelo. [3]





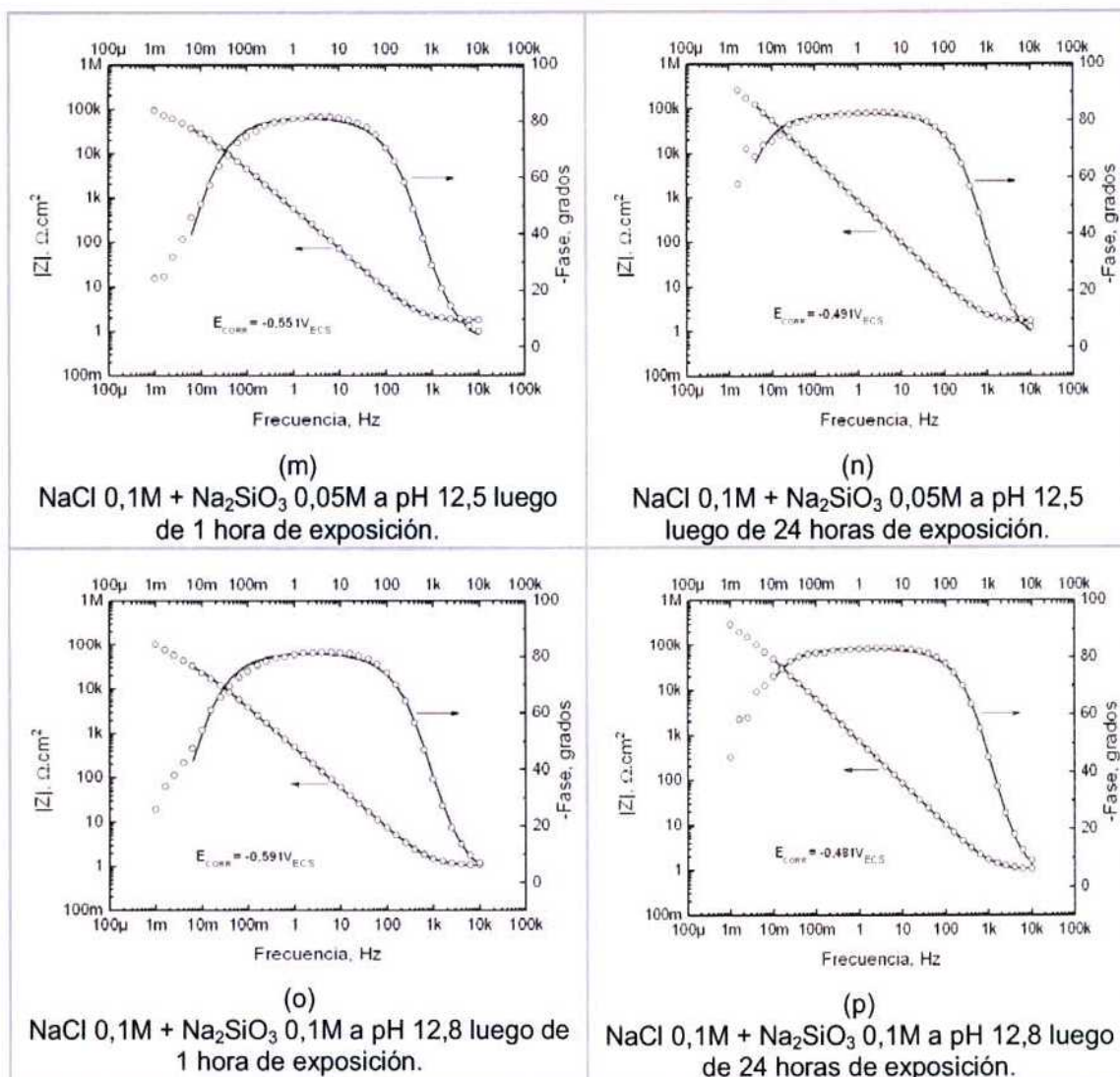


Figura 17. Diagramas de Bode correspondientes a mediciones de EIS sobre una probeta prismática de aleación 22 en soluciones aireadas naturalmente a 90°C.

Se obtuvieron velocidades de corrosión, en soluciones aireadas naturalmente, calculadas con el parámetro R_p , obtenido por medio del ajuste de circuitos equivalentes a los datos de EIS. Teniendo en cuenta las mediciones realizadas después de 1 hora de inmersión, hubo una disminución de la velocidad de corrosión en las soluciones que contienen silicato en comparación con soluciones de cloruro puro. Sin embargo, después de 24 horas de inmersión la velocidad de corrosión fue aproximadamente de $0,1 \mu\text{m} / \text{año}$ e independiente del pH de la solución y la concentración de silicato como se aprecia en la Figura 18. De igual manera en la Figura 19 se presenta la velocidad de corrosión luego de 1 hora y 24 horas de inmersión, en todas las soluciones analizadas en función del pH de la solución. No se observó una variación significativa de la velocidad de corrosión con el pH. Se observó una menor velocidad de corrosión para tiempos de 24 horas en comparación a las de 1 hora en todos los medios estudiados.

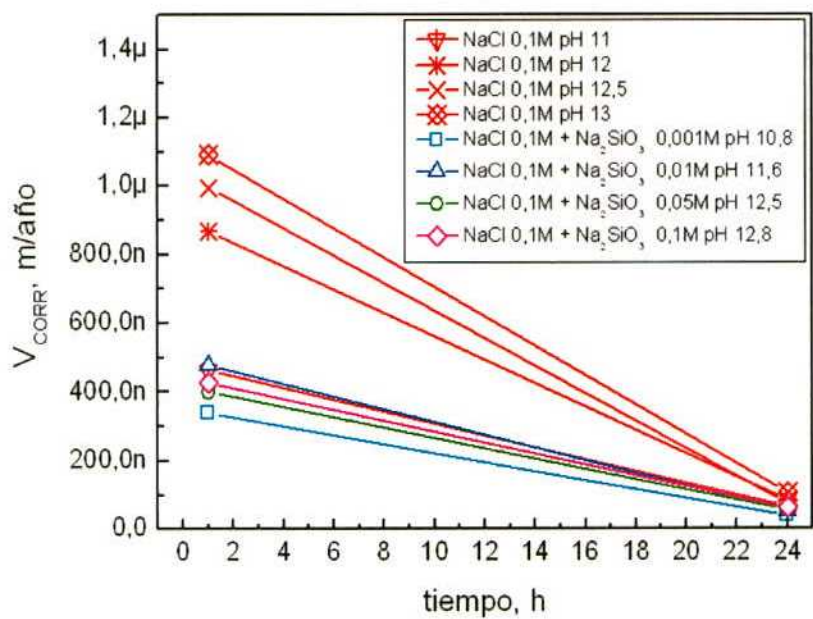


Figura 18. Velocidad de corrosión en función del tiempo de inmersión para soluciones de NaCl 0,1M puras y NaCl 0,1M con diferentes concentraciones de silicatos, en medios aireados, a 90°C.

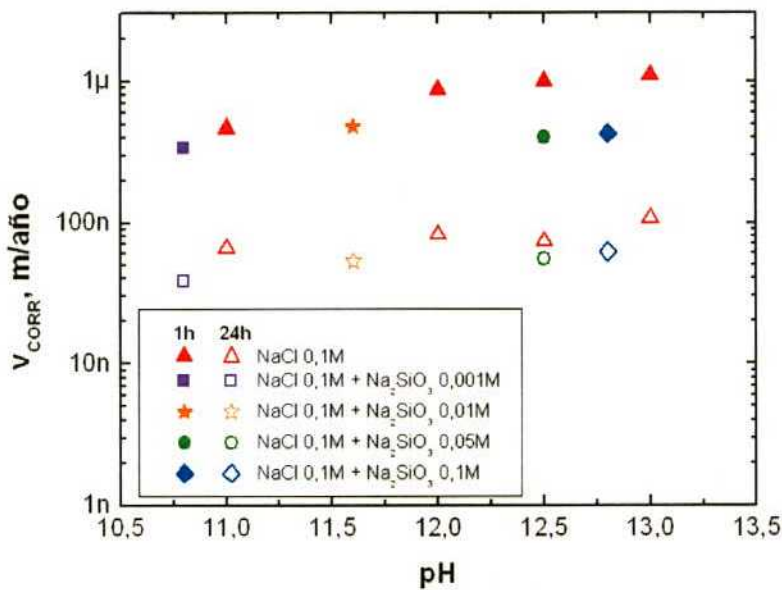


Figura 19. Velocidad de corrosión a 1 hora y 24 horas de inmersión en función del pH para soluciones de NaCl 0,1M puras y NaCl 0,1M con diferentes concentraciones de silicatos, en medios aireados, a 90°C.

1.1.2.3 Curvas de polarización

Las curvas de polarización se realizaron en probetas prismáticas de la aleación 22 utilizando un medio libre de oxígeno. De esta manera permitieron evaluar el comportamiento anódico de la aleación en un intervalo de potenciales incluyendo potenciales de pasividad y transpasividad en función del medio.

En la Figura 20 se presentan las curvas de polarización de la aleación 22 realizadas en soluciones desaireadas de NaCl 0,1M pH 11 y NaCl 0,1M + Na₂SiO₃ 0,001M pH 10,8 a 90°C. Ambas curvas muestran características muy similares presentando una amplia zona de pasividad seguido de un aumento de la corriente atribuido a la disolución transpasiva de uno o más aleantes (Mo, Cr y/o Ni). Se puede notar claramente un pico anódico no muy pronunciado entre 0,2 y 0,4 V_{ECS} para ambas curvas.

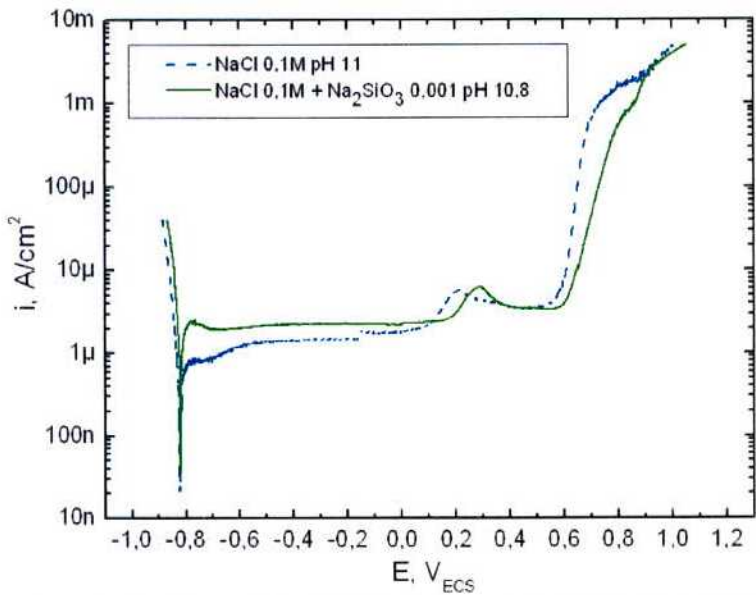


Figura 20. Curvas de polarización en NaCl 0,1M pH 11 y NaCl 0,1M+ Na₂SiO₃ 0.001M pH 10,8, a 90°C.

En las Figuras 21 y 22 se muestra el aspecto superficial de las probetas luego de los ensayos de polarización descritos anteriormente. Se observan algunas zonas con diferentes tonalidades (colores de interferencia). Esto es indicativo de la formación de una película de óxido, más gruesa que la película pasiva, atribuida a la transpasividad. [1] No se observa corrosión por rendijas debajo de la junta de PTFE.



Figura 21. Cara lateral de la probeta luego de realizar ensayo de polarización en NaCl 0,1M pH 11, 90°C.



Figura 22. Cara superior de la probeta luego de realizar ensayo de polarización en NaCl 0,1M pH 11, 90°C.

1.2 Potenciales críticos en soluciones de cloruro

La reciente propuesta de la técnica PD-GS-PD para la determinación del potencial de repasivación por parte de *Mishra y Frankel* [4] y los resultados inconsistentes para la determinación de este mismo parámetro en aceros inoxidables duplex encontrados por *Sridhar y col.* [5] utilizando la técnica PPC, han llevado a que se realice un estudio detallado sobre la confiabilidad de las

diferentes técnicas utilizadas en la determinación de los potenciales críticos de la corrosión en rendijas.

A continuación se presentan diferentes potenciales críticos para la estabilización y repasivación de la corrosión en rendijas de la aleación 22 en soluciones de cloruro a 90°C. Para su determinación se aplicaron metodologías conservadoras (que incluyen medidas potenciostáticas extendidas) para establecer los potenciales de protección por debajo de los cuales no puede estabilizarse ni propagarse la corrosión en rendijas. Los valores de los potenciales de repasivación fueron comparados con los de la técnica PD-GS-PD para evaluar su confiabilidad. En la tabla 1 se muestran las diferentes técnicas utilizadas en esta sección, los parámetros obtenidos con cada una de éstas, el significado de cada parámetro y la duración aproximada de cada prueba.

TÉCNICA	PARÁMETRO OBTENIDO	SIGNIFICADO	TIEMPO DEL ENSAYO
Potencial constante	E_{PROT}^{PS} Potencial de protección para la iniciación de la corrosión en rendijas	Potencial límite para la estabilización de la corrosión en rendijas (Ruptura de la pasividad)	24 horas
PD-GS-PS	$E_{PROT}^{PD-GS-PS}$ Potencial de protección para la propagación de la corrosión en rendijas	Potencial de repasivación de la corrosión en rendijas	~24 horas
PD-GS-PD	$E_{CO}^{PD-GS-PD}$ Potencial de repasivación	Potencial de repasivación de la corrosión en rendijas	~4 horas

Tabla 1. Técnicas electroquímicas usadas en el presente trabajo para el estudio de la iniciación y repasivación de la corrosión en rendijas de la aleación 22 en soluciones desaireadas que contienen cloruros a 90°C.

1.2.1 Experiencias a potencial constante

Se realizaron ensayos utilizando probetas PCA en soluciones desaireadas de NaCl 0,1M, 0,5M, 1M, 4M, y CaCl₂ 5M a 90°C. Estos ensayos consistieron en dos etapas que se indican a continuación.

- Etapa 1: Registro del potencial de corrosión (E_{CORR}) durante la primera hora de inmersión.
- Etapa 2: Aplicación de un potencial anódico constante por un periodo de tiempo de 24 horas.

Las Figuras 23-32 muestran los resultados de las pruebas a potencial constante en soluciones con concentraciones de cloruro 0,1M, 0,5M, 1M, 4M y 10M respectivamente. Se presentan imágenes de cada una de las probetas al finalizar los ensayos. Los potenciales seleccionados estaban alrededor del correspondiente potencial de repasivación obtenidos en ensayos PPC [6]. Se observó corrosión en rendijas en las pruebas que presentaban un aumento de corriente después de un periodo de incubación. El periodo de incubación disminuyó al aumentar los potenciales aplicados como se ha referenciado [7]. Por otra parte, no se observó corrosión en rendijas en las pruebas que sólo presentaban disminución de corriente en las 24 horas de polarización. Se presentaron algunos problemas de ruido en los ensayos a potencial constante realizados a concentraciones de CaCl_2 5M debido a la proximidad de los potenciales aplicados a E_{CORR} (Fig. 31). Sin embargo, dicha señal de ruido no afectó la validez de los ensayos.

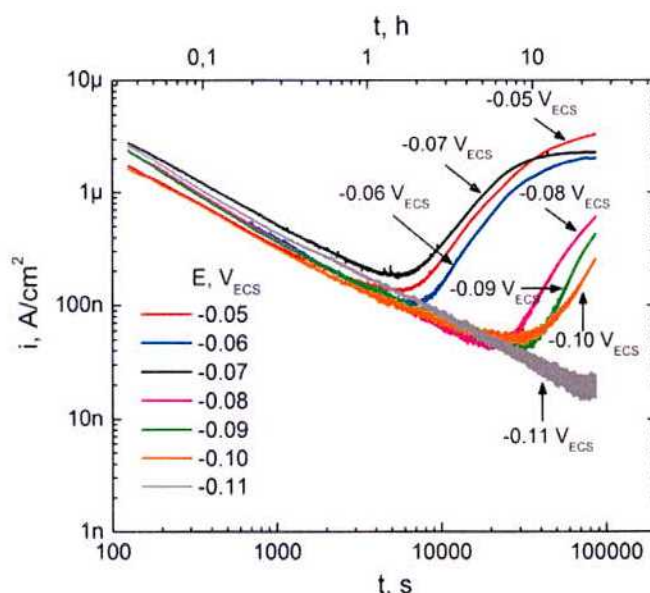


Figura 23. Variación de la densidad de corriente en el tiempo para ensayos a potencial constante para aleación 22 en solución de NaCl 0,1M a pH 6 desaireada, a 90°C.

La Figura 24 muestra probetas PCA de la aleación 22 después de la prueba en NaCl 0,1M. La severidad del ataque disminuyó de un potencial aplicado de $-0,05 V_{ECS}$ (Fig. 24a) a $-0,10 V_{ECS}$ (Fig. 24f). La probeta sometida a un potencial aplicado de $-0,11 V_{ECS}$ (Fig. 24g) no mostró ataque alguno.

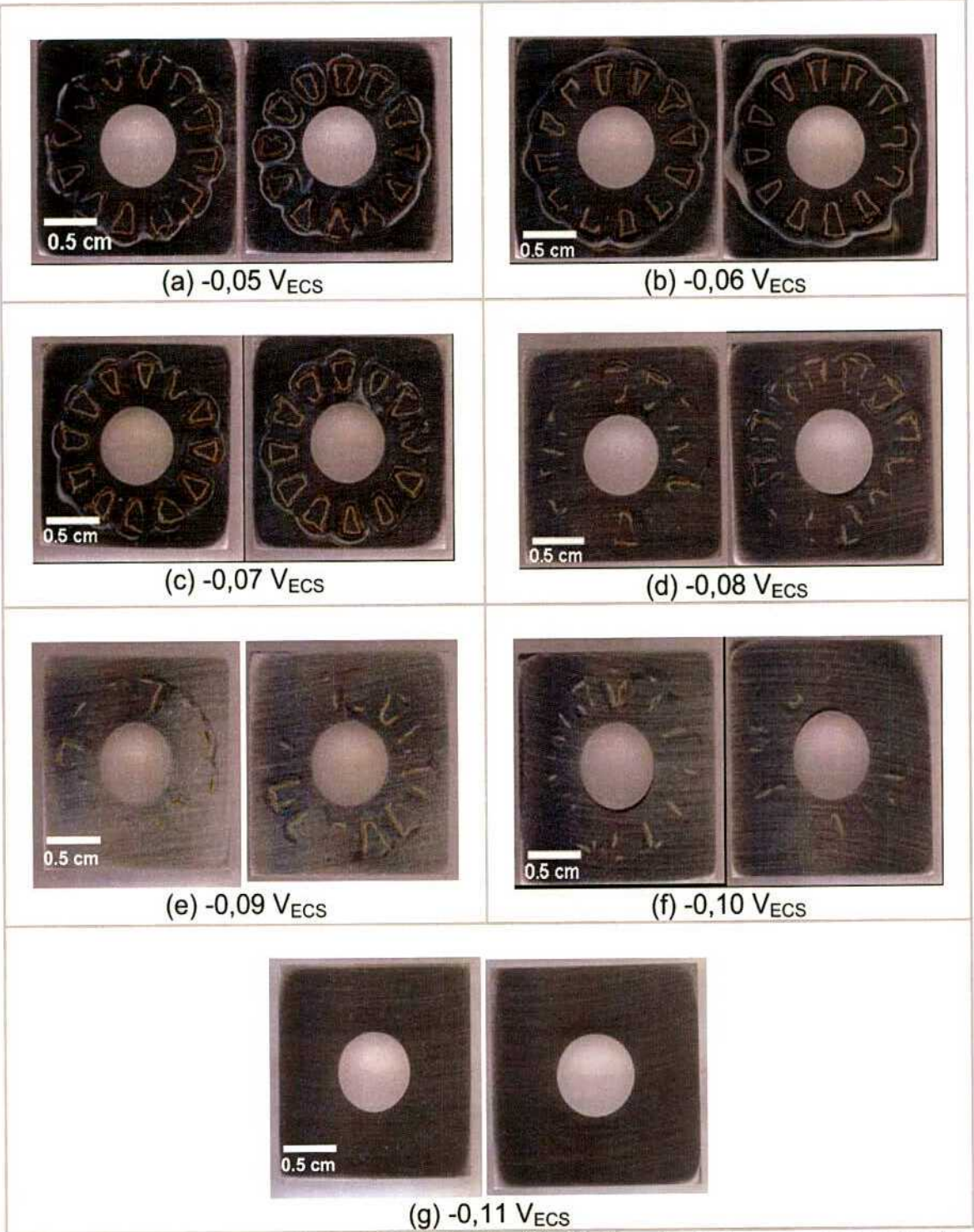


Figura 24. Imágenes de probetas PCA de la aleación 22 después de los ensayos a potencial constante en soluciones de NaCl 0,1M a pH 6 desaireadas, a 90°C.

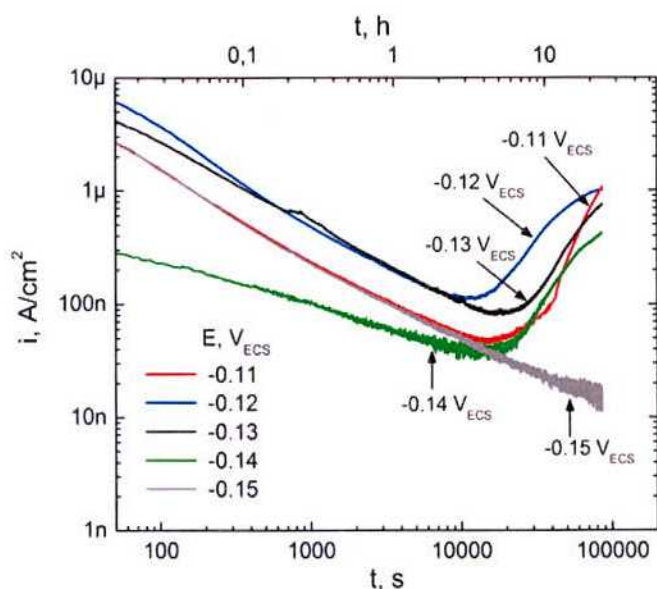
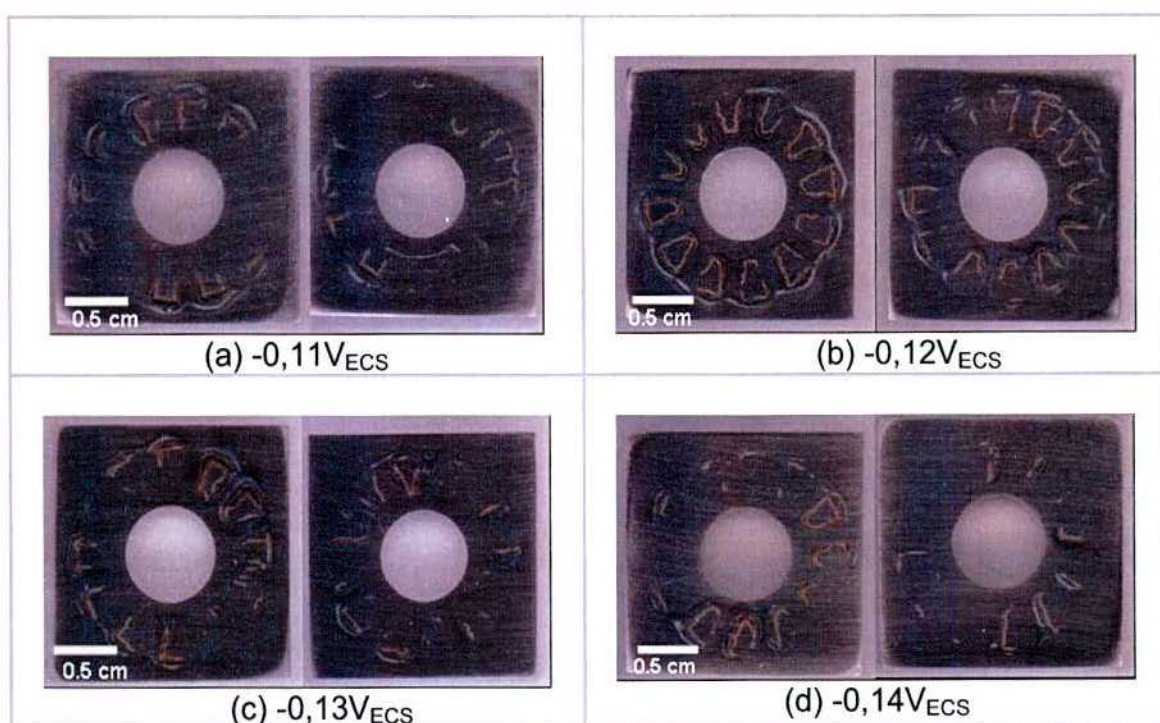


Figura 25. Variación de la densidad de corriente en el tiempo para ensayos a potencial constante para aleación 22 en soluciones de NaCl 0,5M a pH 6 desaireadas, a 90°C.

La Figura 26 muestra probetas PCA de la aleación 22 después de la prueba en NaCl 0,5M. La severidad del ataque disminuyó de un potencial aplicado de $-0,11 V_{ECS}$ (Fig. 26a) a $-0,14 V_{ECS}$ (Fig. 26d). La probeta sometida a un potencial aplicado de $-0,15 V_{ECS}$ (Fig. 26e) no mostró ataque alguno.



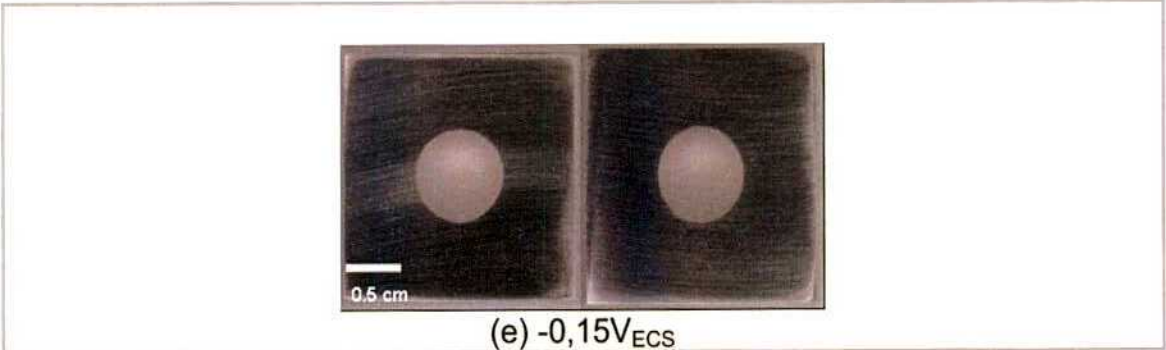


Figura 26. Imágenes de probetas PCA de la aleación 22 después de los ensayos a potencial constante en soluciones de NaCl 0,5 M a pH 6 desaireadas, a 90°C.

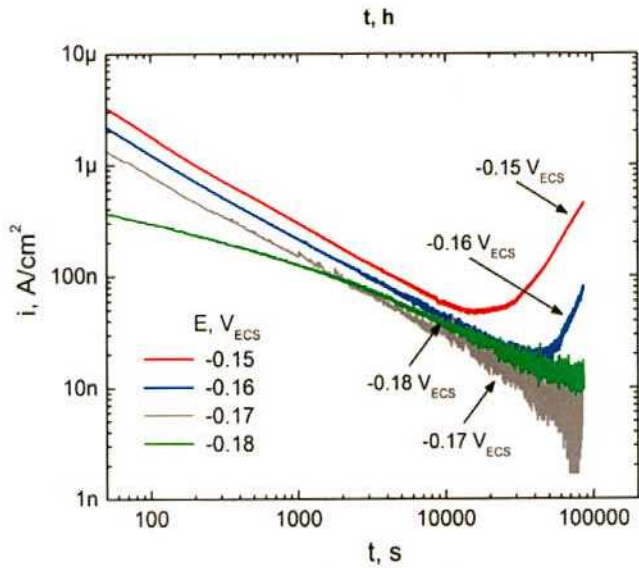
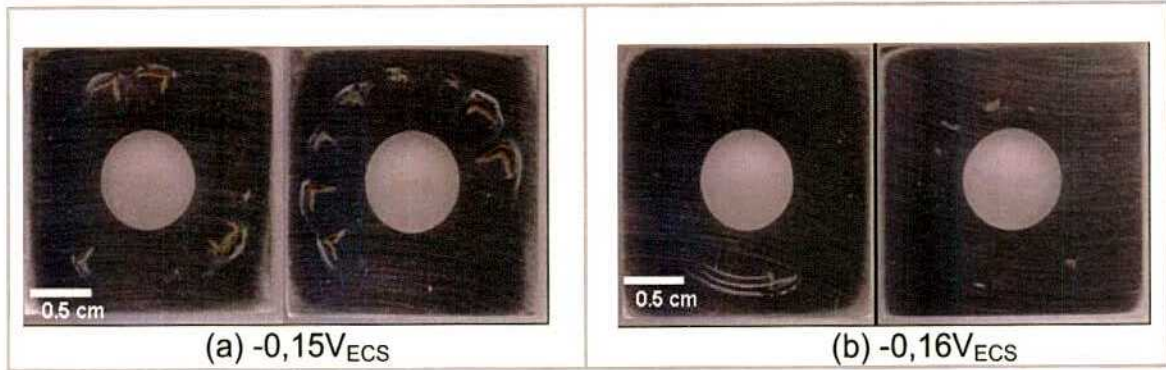


Figura 27. Variación de la densidad de corriente en el tiempo para ensayos a potencial constante para aleación 22 en soluciones de NaCl 1M a pH 6, desaireadas a 90°C.

La Figura 28 muestra probetas PCA de la aleación 22 después de la prueba en NaCl 1M. La severidad del ataque disminuyó de un potencial aplicado de $-0,15 V_{ECS}$ (Fig. 28a) a $-0,16 V_{ECS}$ (Fig. 28b). Las probetas sometidas a pruebas en potenciales aplicados de $-0,170 V_{ECS}$ (Fig. 28c) y $-0,180 V_{ECS}$ (Fig. 28d) no mostraron ataque alguno.



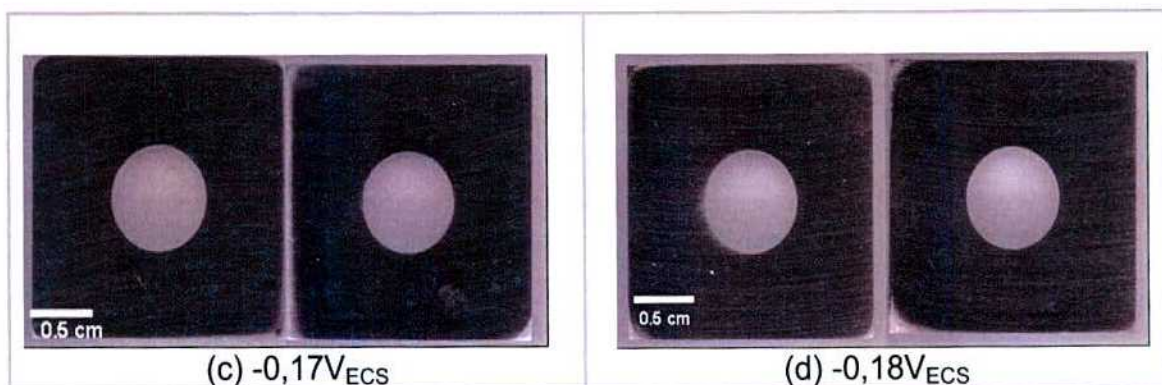


Figura 28. Imágenes de probetas PCA de la aleación 22 después de los ensayos a potencial constante en soluciones de NaCl 1M a pH 6, desaireadas a 90°C.

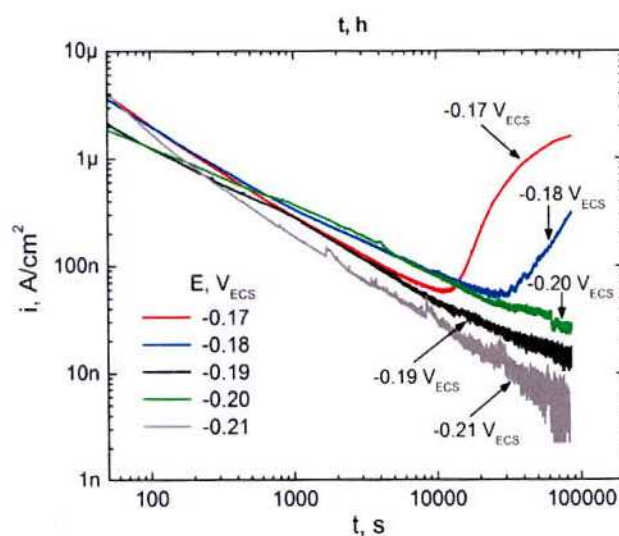
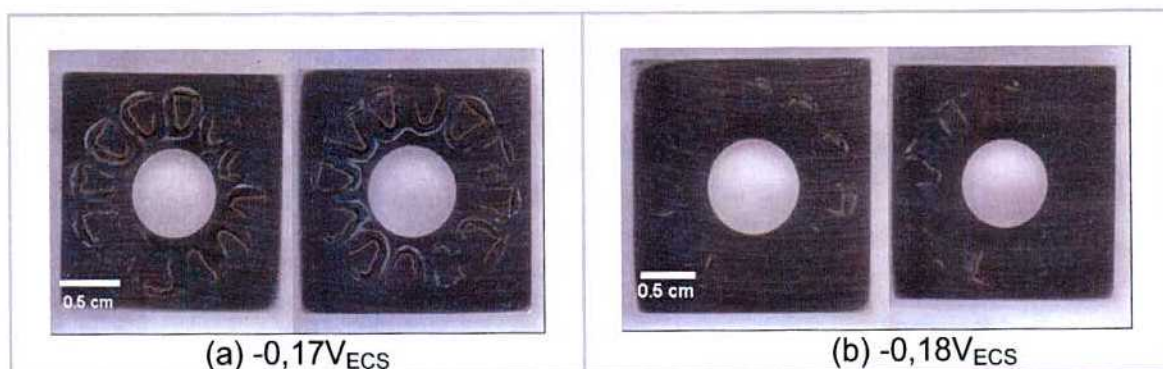


Figura 29. Variación de la densidad de corriente en el tiempo para ensayos a potencial constante para aleación 22 en soluciones de NaCl 4M a pH 6 desaireadas, a 90°C.

La Figura 30 muestra probetas PCA de la aleación 22 después de la prueba en NaCl 4M. La severidad del ataque disminuyó de un potencial aplicado de $-0,17 V_{ECS}$ (Fig. 30a) a $-0,18 V_{ECS}$ (Fig. 30b). Las probetas sometidas a pruebas en potenciales aplicados de $-0,19 V_{ECS}$ (Fig. 30c), $-0,20 V_{ECS}$ (Fig. 30d) y $-0,21 V_{ECS}$ (Fig. 30e) no mostraron ataque alguno.



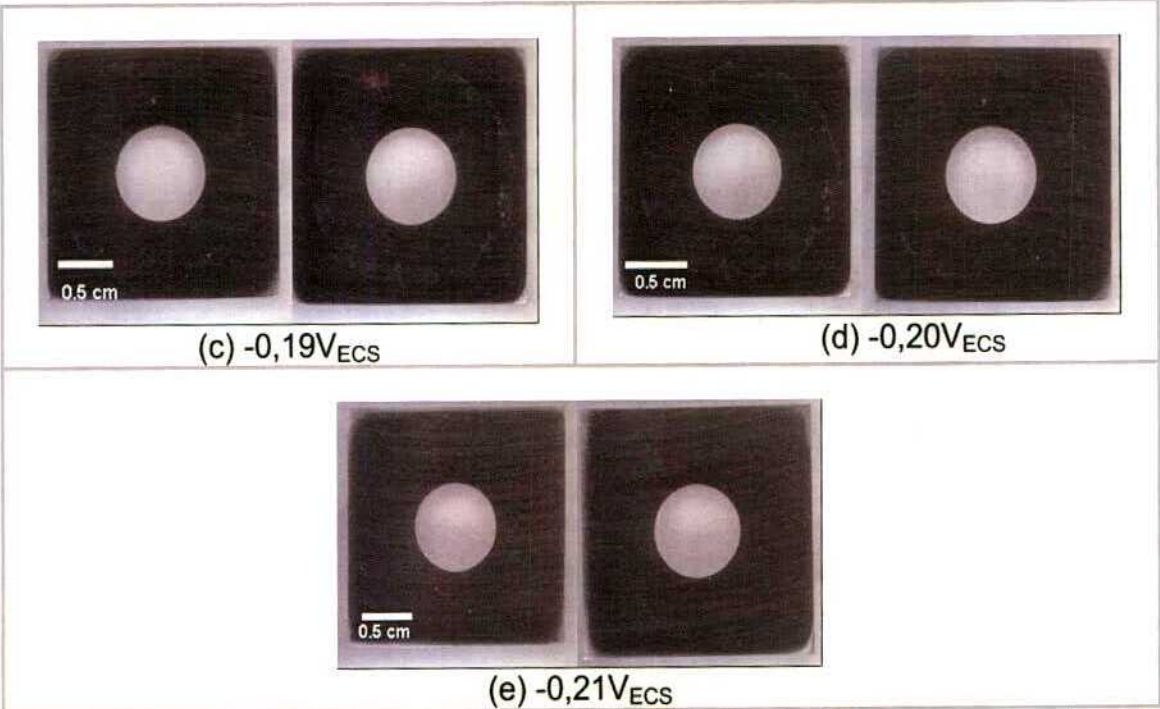


Figura 30. Imágenes de probetas PCA de la aleación 22 después de los ensayos a potencial constante en soluciones de NaCl 4M a pH 6 desaireadas, a 90°C.

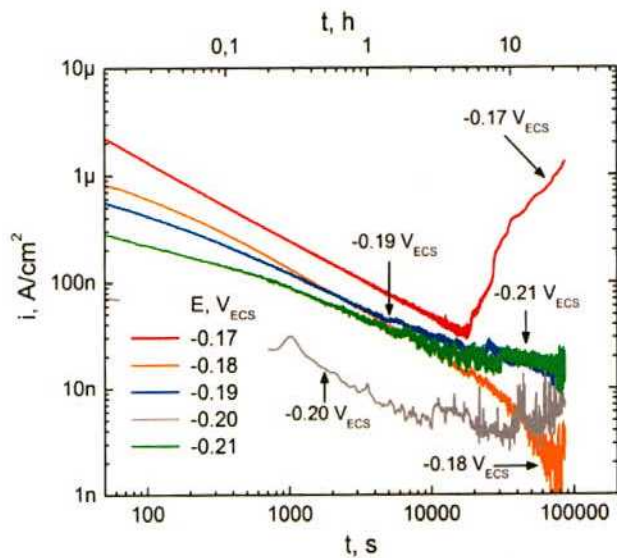


Figura 31. Variación de la densidad de corriente en el tiempo para ensayos a potencial constante para aleación 22 en soluciones de $CaCl_2$ 5M a pH 6 desaireadas, a 90°C.

La Figura 32 muestra probetas PCA de la aleación 22 después de la prueba en $CaCl_2$ 5M. Se observó ataque a un potencial aplicado de $-0,17 V_{ECS}$ (Fig. 32a). Las probetas sometidas a pruebas en potenciales aplicados de $-0,18 V_{ECS}$ (Fig. 32b), $-0,19 V_{ECS}$ (Fig. 32c), $-0,20 V_{ECS}$ (Fig. 32d), $-0,21 V_{ECS}$ (Fig. 32e) no mostraron ataque alguno.

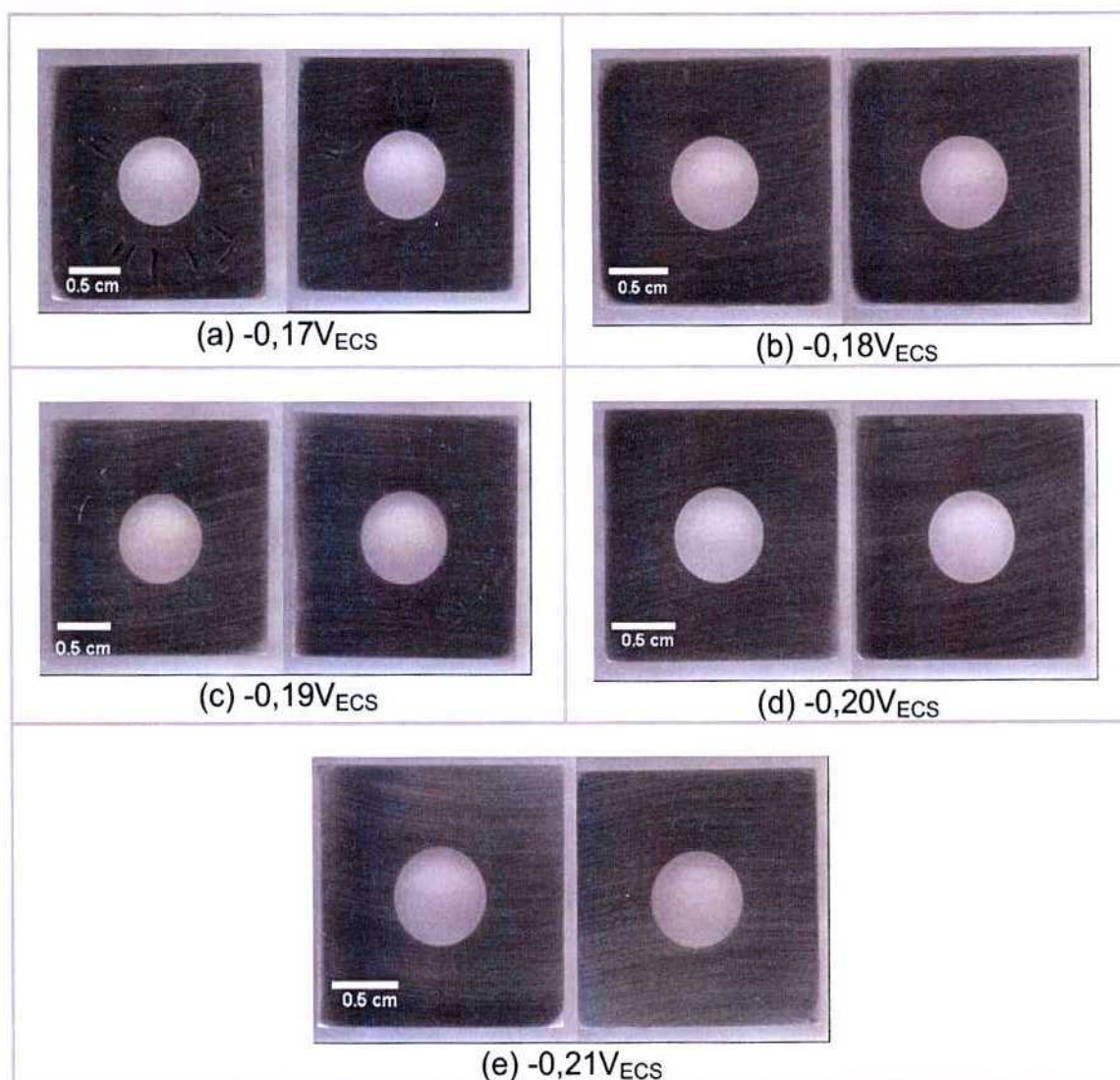
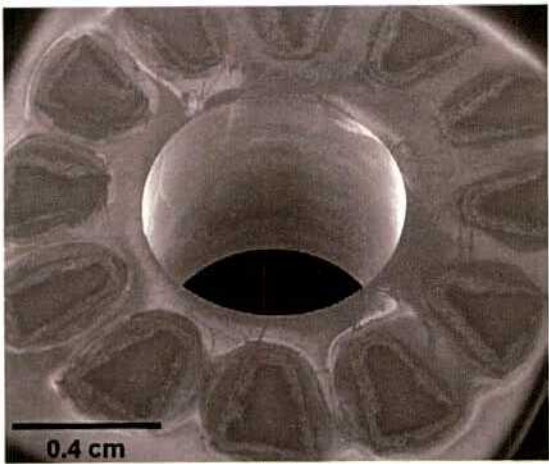
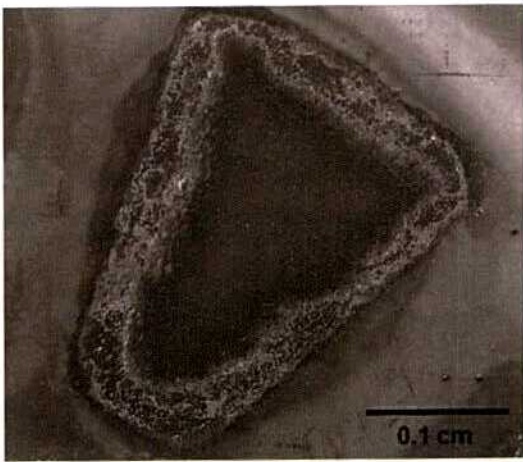


Figura 32. Imágenes de probetas PCA de la aleación 22 después de los ensayos a potencial constante en soluciones de CaCl_2 5M a pH 6 desaireado a 90°C .

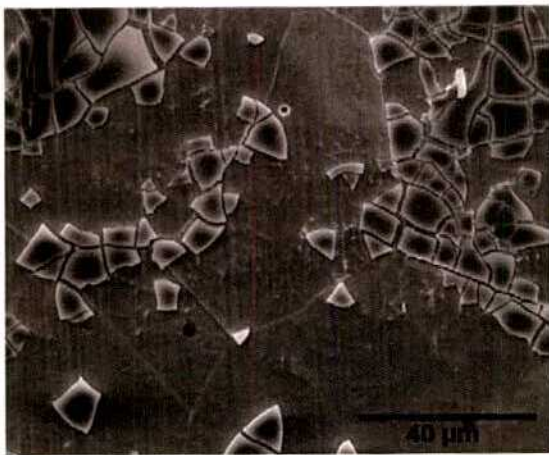
Las Figuras 33a-33n1 muestran imágenes de microscopía electrónica de barrido de probetas PCA de la aleación 22 después de los ensayos en NaCl 0,1M, 0,5M, 1M, 4M y CaCl_2 5M. Se observaron ataques de corrosión en rendijas en las probetas polarizadas en aquellos potenciales donde la corriente aumentaba luego de un periodo de incubación (Fig. 33a-33n, 33p-33x, 33z-33a1, 33e1-33g1, 33j1-33l1). Se observaron productos de corrosión cubriendo las zonas atacadas (Fig. 33c, 33f, 33h, 33l, 33n, 33q, 33t, 33x, 33a1); además, se pudieron distinguir granos, lo que indica un tipo de ataque cristalino en el área afectada por la corrosión en rendijas [1] (Fig. 33c, 33f, 33t, 33x, 33a1). En los potenciales donde la corriente no aumentaba, no se presentó ataque localizado. (Fig. 33i, 33o, 33y, 33b1, 33c1, 33d1, 33h1, 33i1, 33m1, 33n1). En todas las imágenes donde no se presentó ataque se puede ver la forma de los dientes de los formadores de rendija, lo cual llevaría a pensar que se produjo un ataque localizado. Sin embargo, cuando se observan las probetas a un mayor aumento se distingue que no se debe a un ataque localizado, sino a la formación de óxidos en la zona expuesta a la solución.



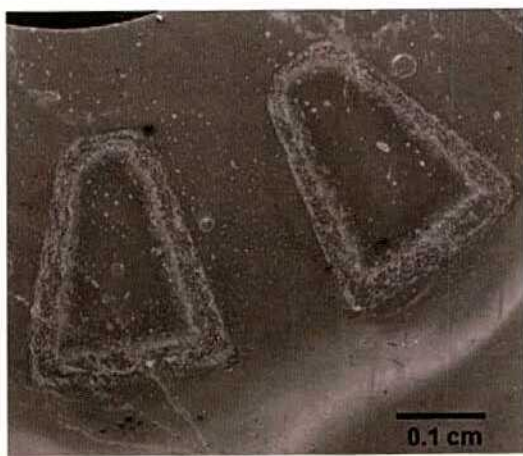
(a)
NaCl 0,1M ($E = -0,05 V_{ECS}$)



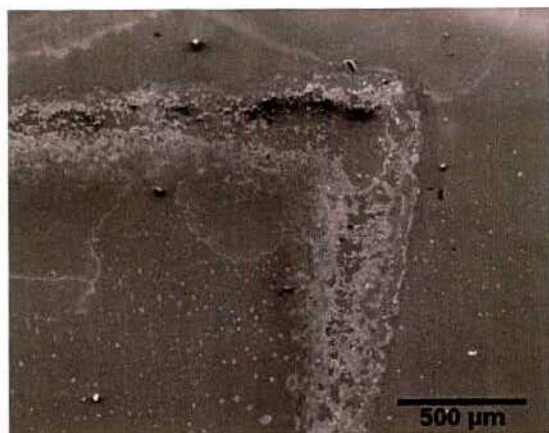
(b)
NaCl 0,1M ($E = -0,05 V_{ECS}$)



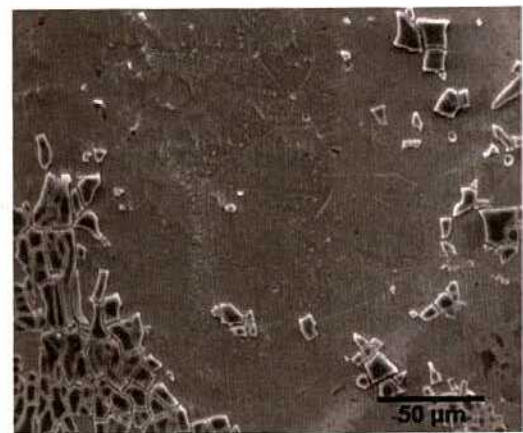
(c)
NaCl 0,1M ($E = -0,05 V_{ECS}$)



(d)
NaCl 0,1M ($E = -0,06 V_{ECS}$)



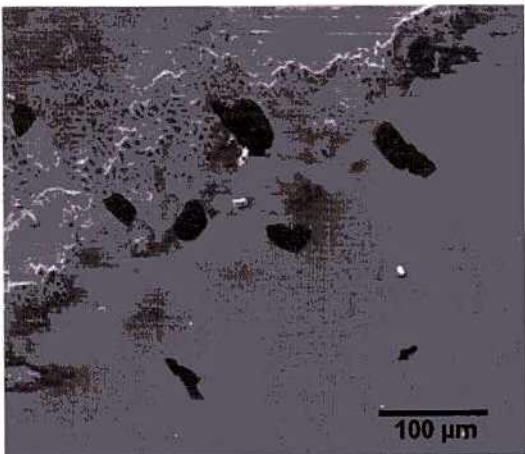
(e)
NaCl 0,1M ($E = -0,06 V_{ECS}$)



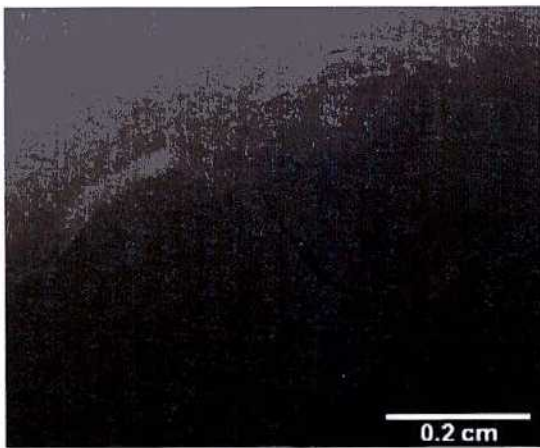
(f)
NaCl 0,1M ($E = -0,06 V_{ECS}$)



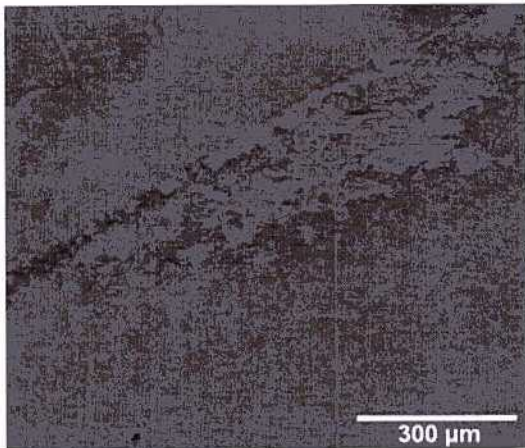
(g)
NaCl 0,1M ($E = -0,07 V_{ECS}$)



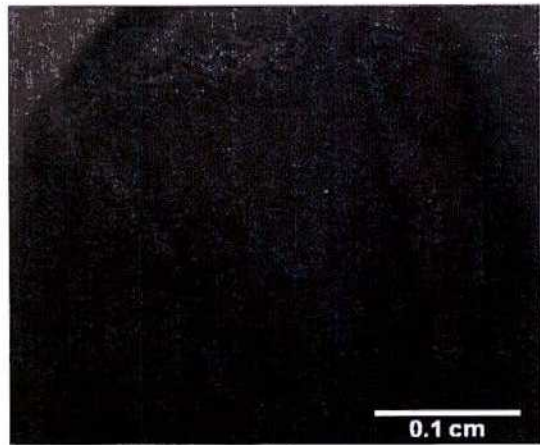
(h)
NaCl 0,1M ($E = -0,07 V_{ECS}$)



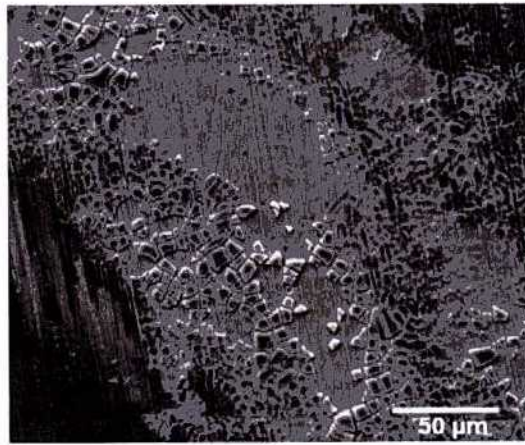
(i)
NaCl 0,1M ($E = -0,08 V_{ECS}$)



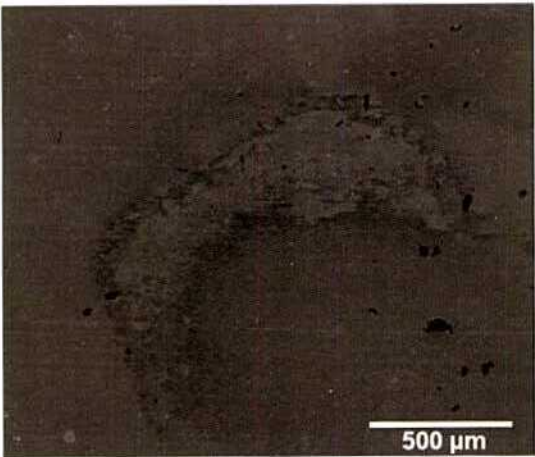
(j)
NaCl 0,1M ($E = -0,08 V_{ECS}$)



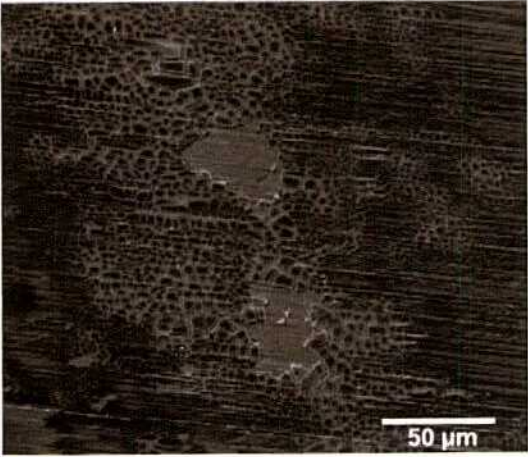
(k)
NaCl 0,1M ($E = -0,09 V_{ECS}$)



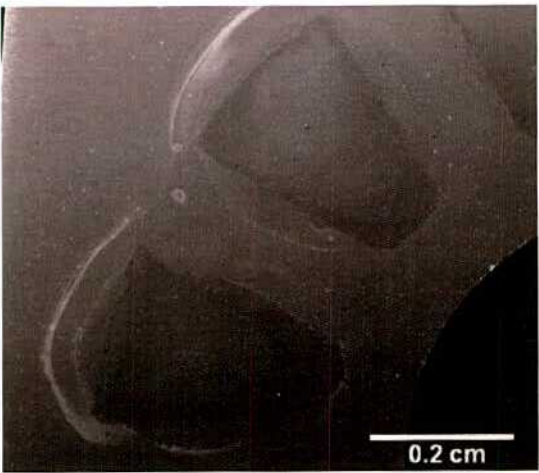
(l)
NaCl 0,1M ($E = -0,09 V_{ECS}$)



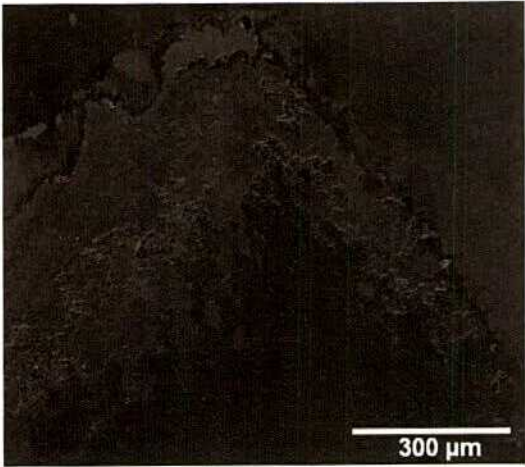
(m)
NaCl 0,1M ($E = -0,10 V_{ECS}$)



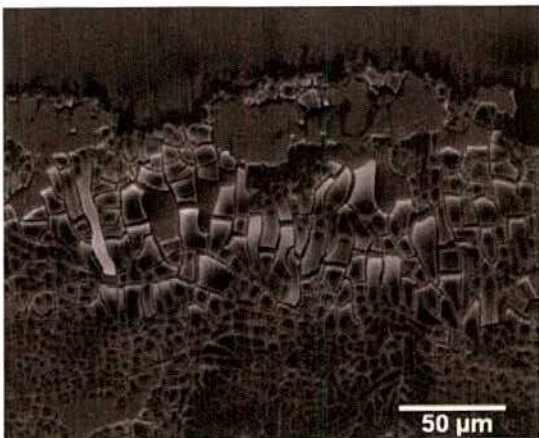
(n)
NaCl 0,1M ($E = -0,10 V_{ECS}$)



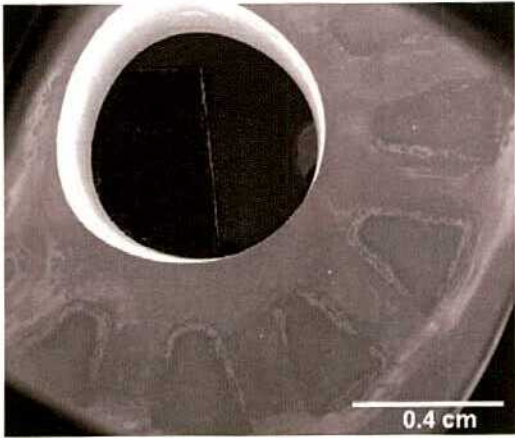
(o)
NaCl 0,1M ($E = -0,11 V_{ECS}$)



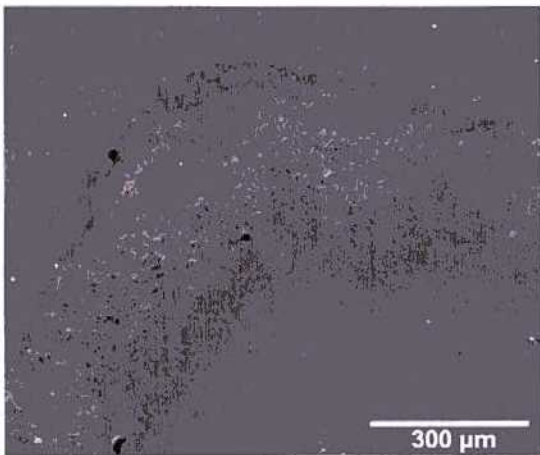
(p)
NaCl 0,5M ($E = -0,11 V_{ECS}$)



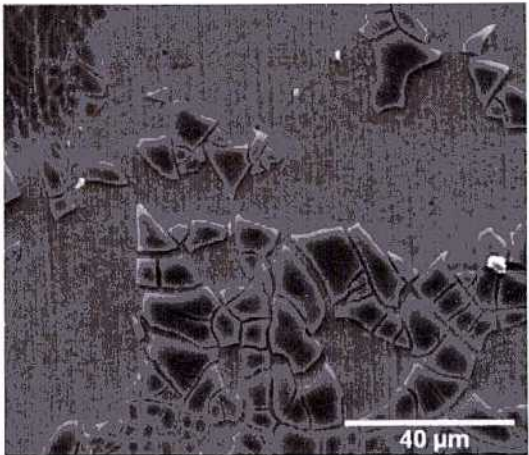
(q)
NaCl 0,5M ($E = -0,11 V_{ECS}$)



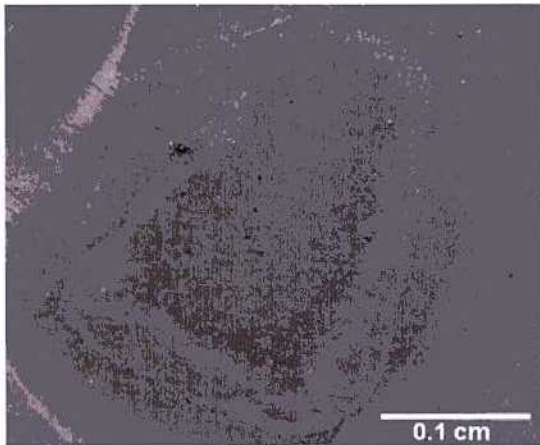
(r)
NaCl 0,5M ($E = -0,12 V_{ECS}$)



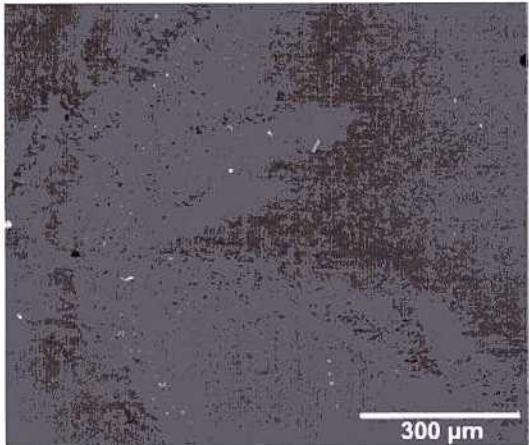
(s)
NaCl 0,5M ($E = -0,12 V_{ECS}$)



(t)
NaCl 0,5M ($E = -0,12 V_{ECS}$)



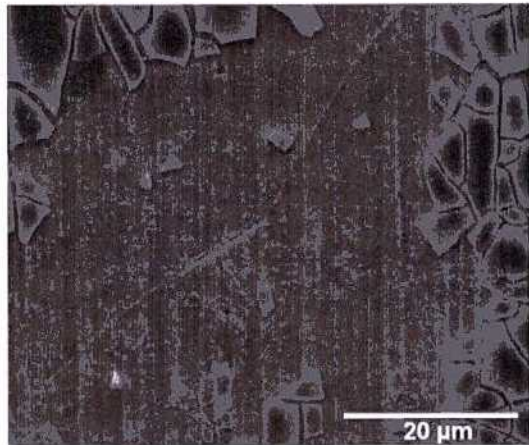
(u)
NaCl 0,5M ($E = -0,13 V_{ECS}$)



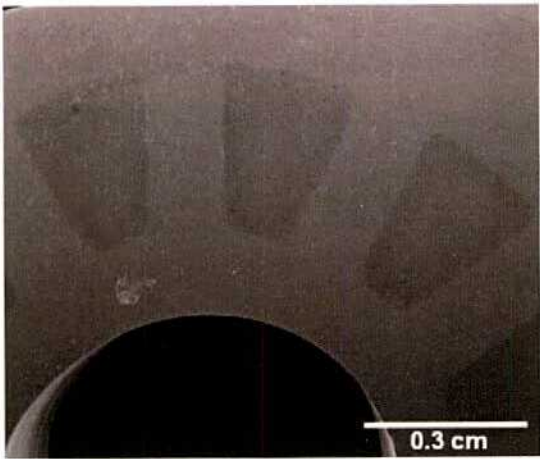
(v)
NaCl 0,5M ($E = -0,13 V_{ECS}$)



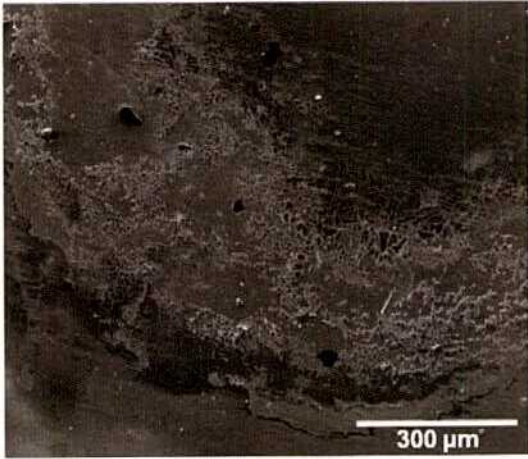
(w)
NaCl 0,5M ($E = -0,14 V_{ECS}$)



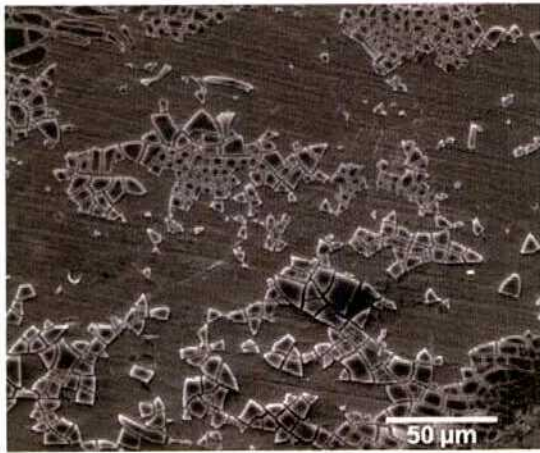
(x)
NaCl 0,5M ($E = -0,14 V_{ECS}$)



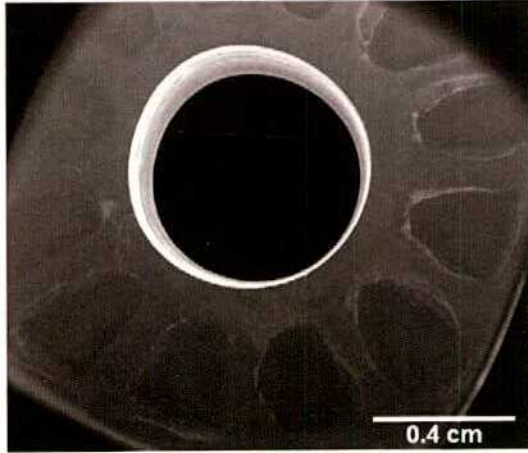
(y)
NaCl 0,5M ($E = -0,15 V_{ECS}$)



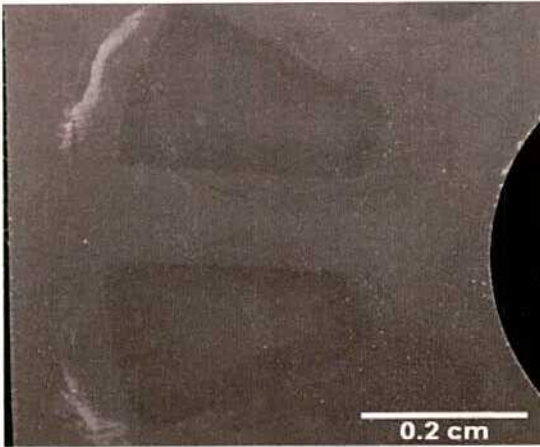
(z)
NaCl 1M ($E = -0,15 V_{ECS}$)



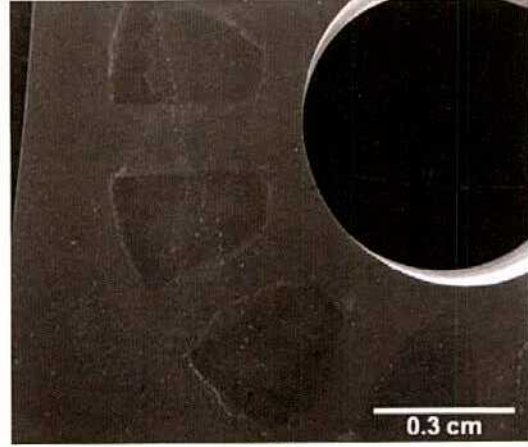
(a1)
NaCl 1M ($E = -0,15 V_{ECS}$)



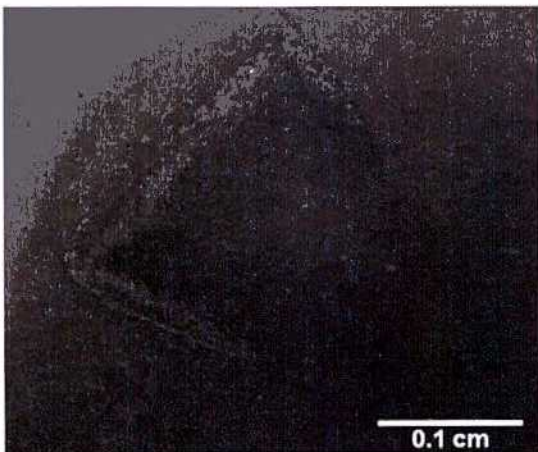
(b1)
NaCl 1M ($E = -0,16 V_{ECS}$)



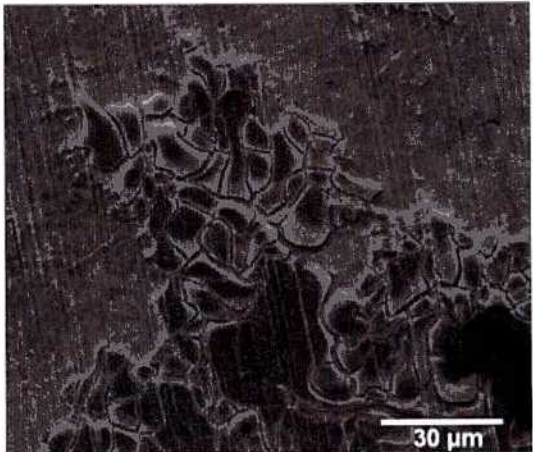
(c1)
NaCl 1M ($E = -0,17 V_{ECS}$)



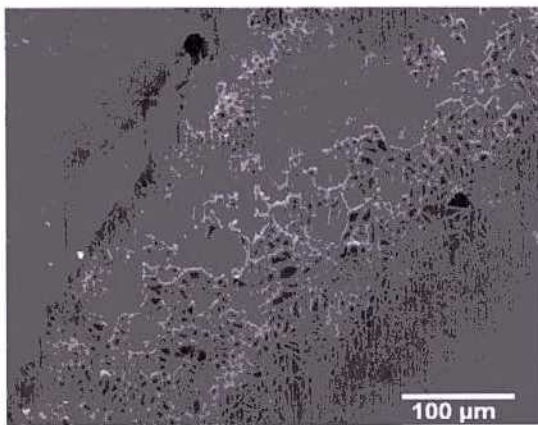
(d1)
NaCl 1M ($E = -0,18 V_{ECS}$)



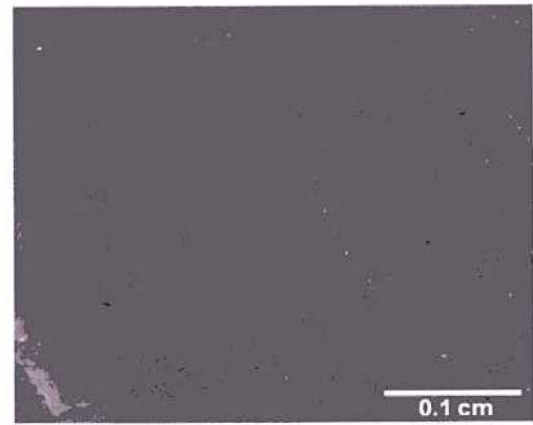
(e1)
NaCl 4M ($E = -0,17V_{ECS}$)



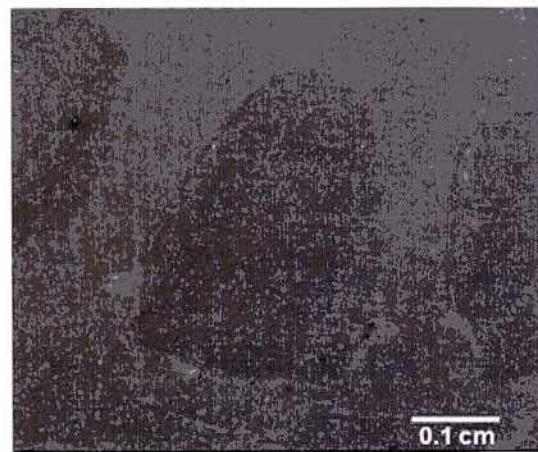
(f1)
NaCl 4M ($E = -0,17V_{ECS}$)



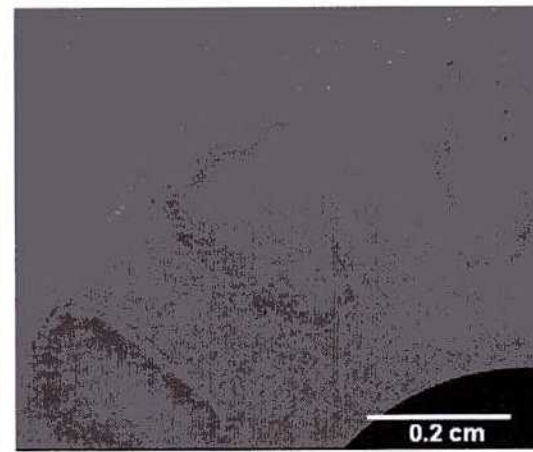
(g1)
NaCl 4M ($E = -0,18V_{ECS}$)



(h1)
NaCl 4M ($E = -0,19V_{ECS}$)



(i1)
NaCl 4M ($E = -0,20V_{ECS}$)



(j1)
 $CaCl_2$ 5M ($E = -0,17V_{ECS}$)

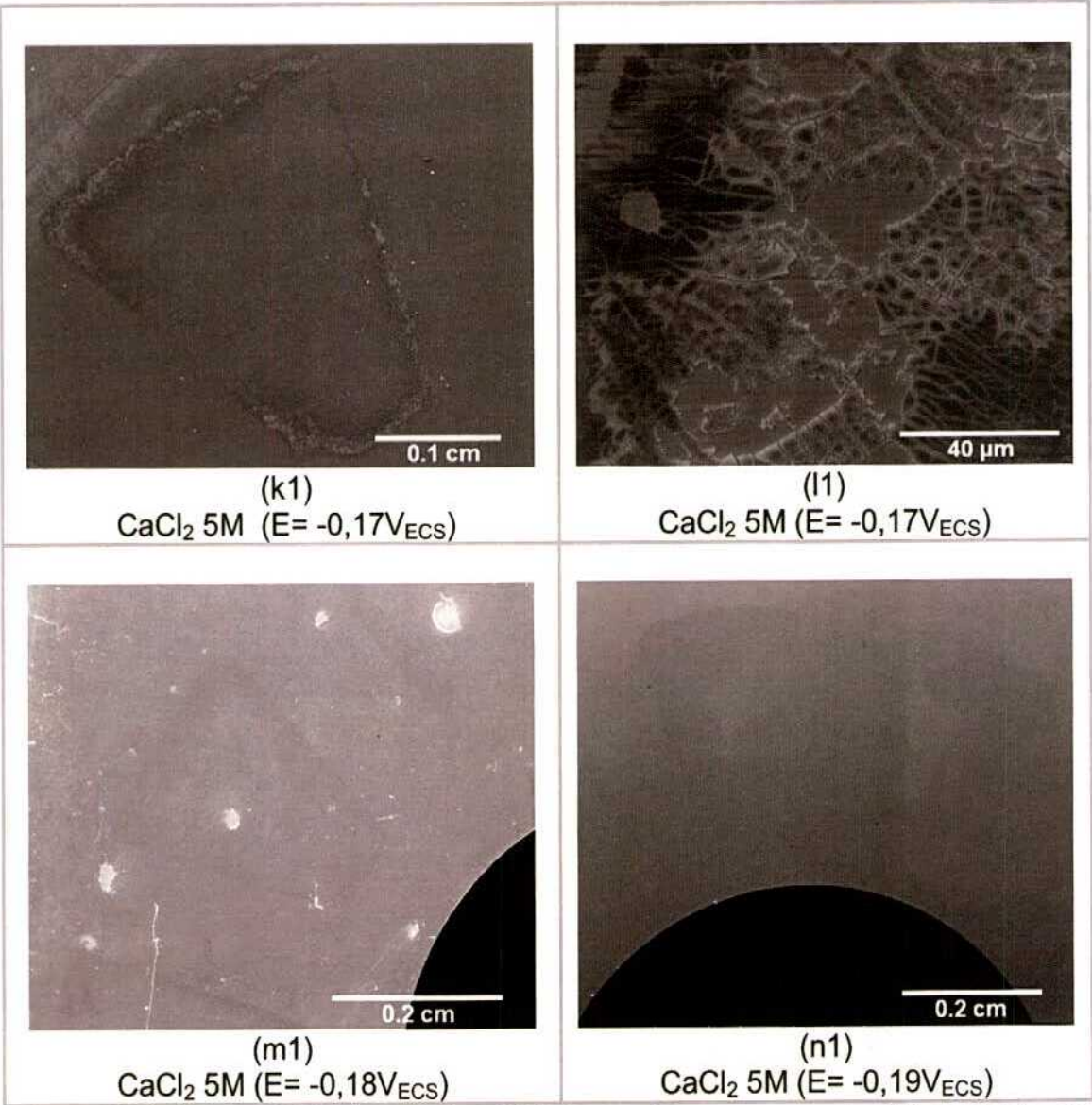


Figura 33. Imágenes MEB de probetas PCA luego de ensayo a potencial constante en soluciones de cloruro desaireadas a diferentes concentraciones de cloruro a pH 6 y 90°C.

El potencial más alto en el que no se inició la corrosión en rendijas (para cada concentración de cloruros) se estableció como el potencial de protección para el inicio de la corrosión en rendijas ($E_{\text{PROT}}^{\text{PS}}$). Las pruebas de potencial constante se realizaron en intervalos de 10 mV para cada $[\text{Cl}^-]$ y los resultados fueron reproducibles y consistentes. El $E_{\text{PROT}}^{\text{PS}}$ puede tomarse como un parámetro confiable para periodos de polarización de hasta 24 horas. La Figura 34 muestra $E_{\text{PROT}}^{\text{PS}}$ como una función de la concentración de cloruro. Todas las pruebas realizadas se resumen en esta Figura, junto con los potenciales de repasivación de los ensayos PPC publicados ($E_{\text{CO}}^{\text{PPC}}$) [6]. El potencial de protección definido disminuyó con la concentración de cloruro entre $[\text{Cl}^-] = 0,1\text{M}$ y $[\text{Cl}^-] = 4\text{M}$ y aumentó 10 mV de $[\text{Cl}^-] = 4\text{M}$ a $[\text{Cl}^-] = 10\text{M}$. La Figura 34 muestra que la solución más agresiva para la iniciación y propagación de la corrosión en rendijas a 90°C no fue la solución con la mayor concentración de cloruros sino $[\text{Cl}^-]=4\text{M}$.

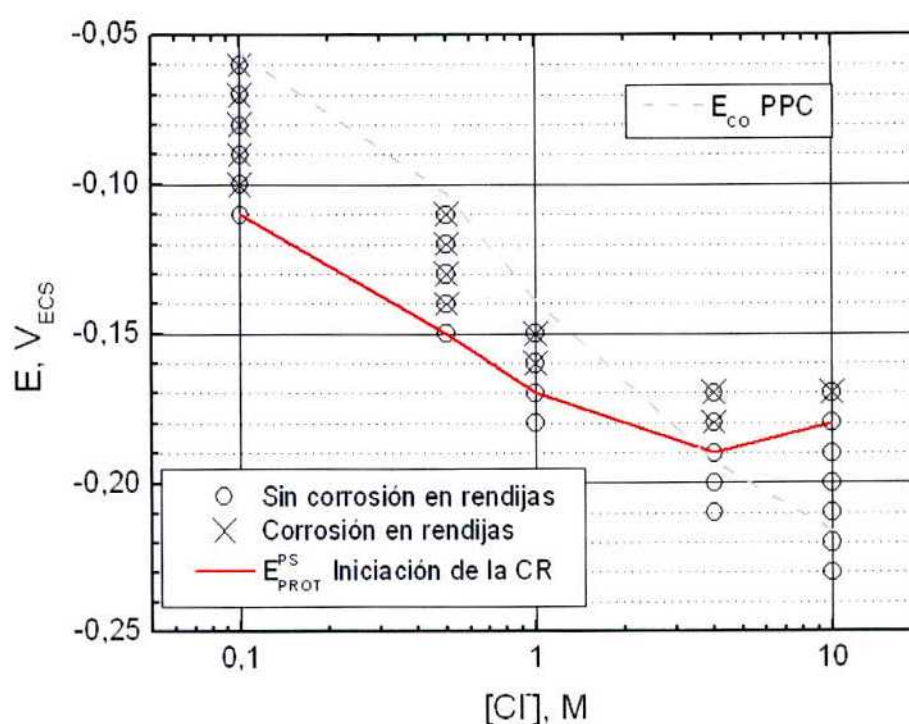


Figura 34. Resumen de ensayos a potencial constante para aleación 22 en soluciones de cloruro a 90°C. El potencial de protección para el inicio o estabilización de la corrosión en rendijas $E_{\text{PROT}}^{\text{PS}}$ fue definido como el potencial más elevado sin ocurrencia de corrosión en rendijas. Se muestra el $E_{\text{CO}}^{\text{PPC}}$ obtenido a través del método PPC con el fin de poder compararlo [6].

1.2.2 Experiencias mediante la técnica PD-GS-PS

Los ensayos PD-GS-PS consisten de tres etapas consecutivas: (1) una polarización potenciodinámica (a 0,167 mV/s) en la dirección anódica hasta alcanzar una corriente anódica de 30 μA , (2) la aplicación de una corriente anódica constante de $I_{\text{GS}} = 30 \mu\text{A}$ ($i_{\text{GS}} = 2 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ aproximadamente) por 2 horas y (3) la aplicación de un potencial constante (E_{PS}) por 20 horas.

El objetivo de los ensayos PD-GS-PS era obtener un potencial de protección para la propagación de la corrosión en rendijas ($E_{\text{PROT}}^{\text{PD-GS-PS}}$). En todos los casos se permitió que el ataque de la corrosión en rendijas siguiera hasta que la carga eléctrica asociada con la propagación de la corrosión en rendijas alcanzara 0,216 A.s. Los potenciales en la 3ra etapa (E_{PS}) estaban en la vecindad del correspondiente potencial de repasivación dado [6]. La observación de un aumento de la corriente en el tiempo indicaría la propagación de la corrosión en rendijas en E_{PS} . La disminución de la corriente en el tiempo indicaría la repasivación de la corrosión en rendijas en E_{PS} . Este criterio fue tomado del método THE (ASTM G 192) [8].

Las Figuras 35-39 a muestran los resultados de los ensayos PD-GS-PS en soluciones de cloruros con $[\text{Cl}^-]$ que varía entre 0,1 M y 10M; También se

muestran las imágenes de las probetas después de los ensayos. El potencial más alto en el que la corrosión en rendijas no se propagó en la 3ra etapa (E_{PS}) (para cada concentración de cloruro) se estableció como el potencial de protección para la propagación de la corrosión en rendijas $E_{PROT}^{PD-GS-PS}$ (Fig. 35b, 36b, 37b, 38b, 39b). El potencial de protección definido de esta forma fue un potencial de repasivación, obtenido después de una cantidad nominal de propagación. Los valores de E_{PS} variaron en intervalos de 10 mV para cada $[Cl]$ y los resultados fueron reproducibles y consistentes.

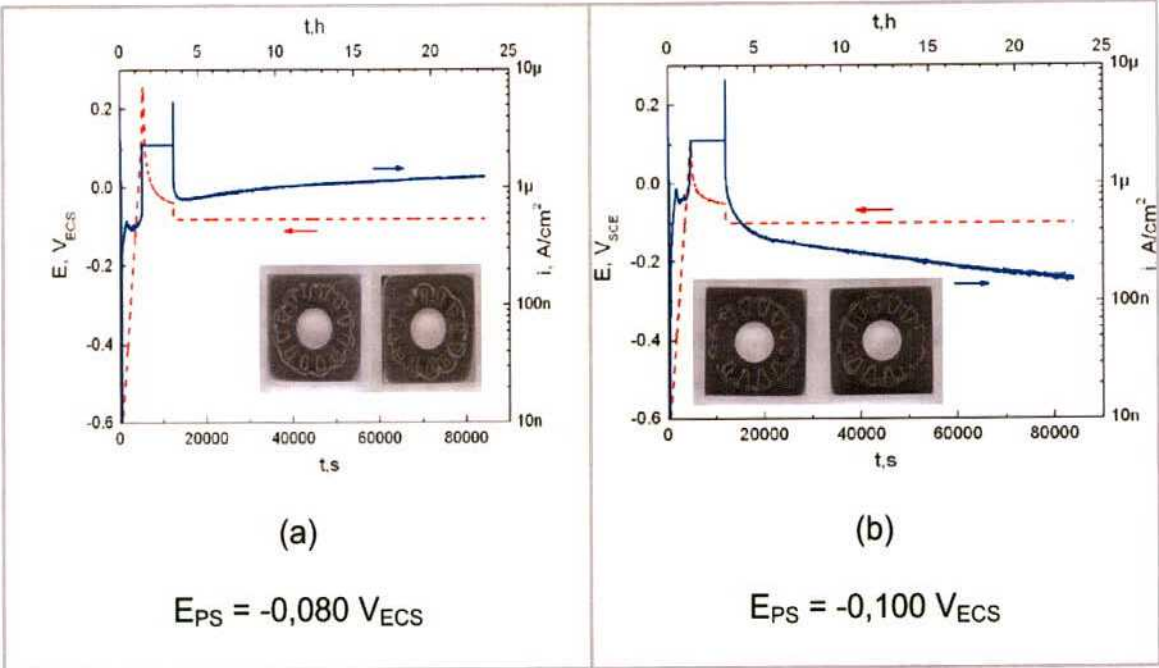


Figura 35. Ensayo PD-GS-PS para la aleación 22 en soluciones de NaCl 0,1M a pH 6 desaireadas, a 90°C.

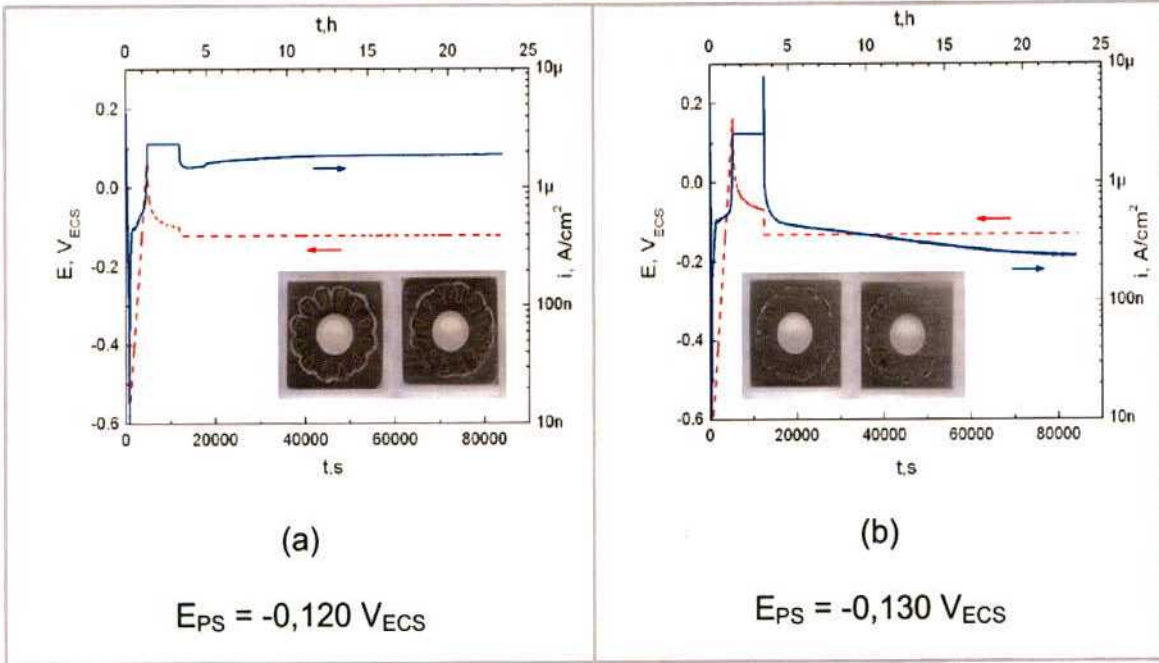


Figura 36. Ensayo PD-GS-PS para la aleación 22 en soluciones de NaCl 0,5M a pH 6 desaireadas, a 90°C.

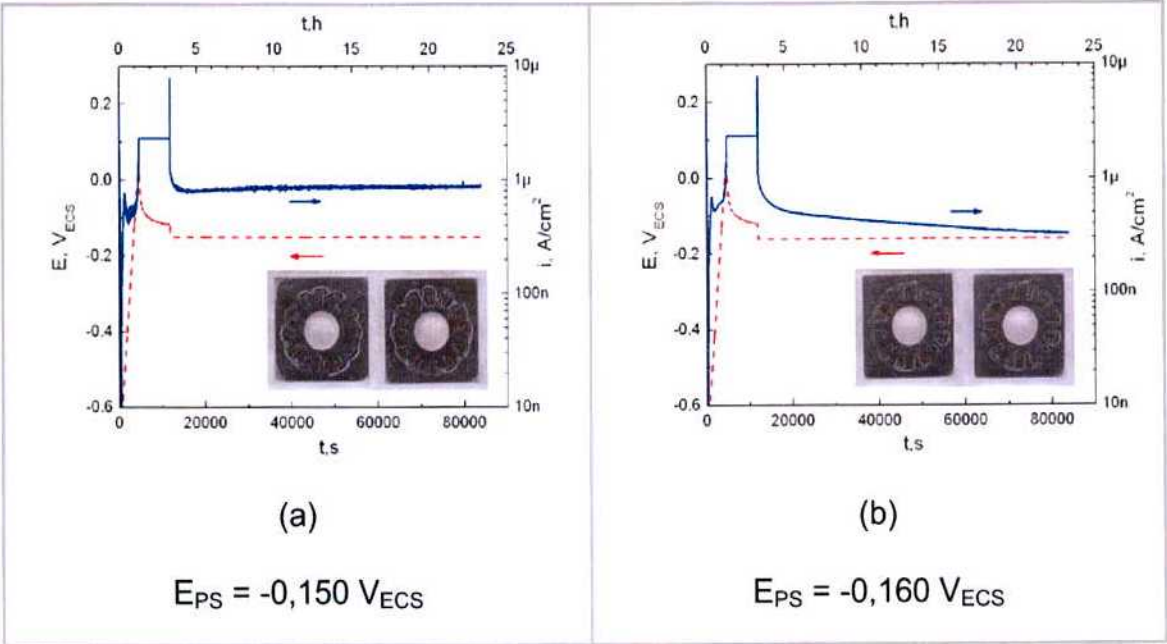


Figura 37. Ensayo PD-GS-PS para la aleación 22 en soluciones de NaCl 1M a pH 6 desaireadas, a 90°C.

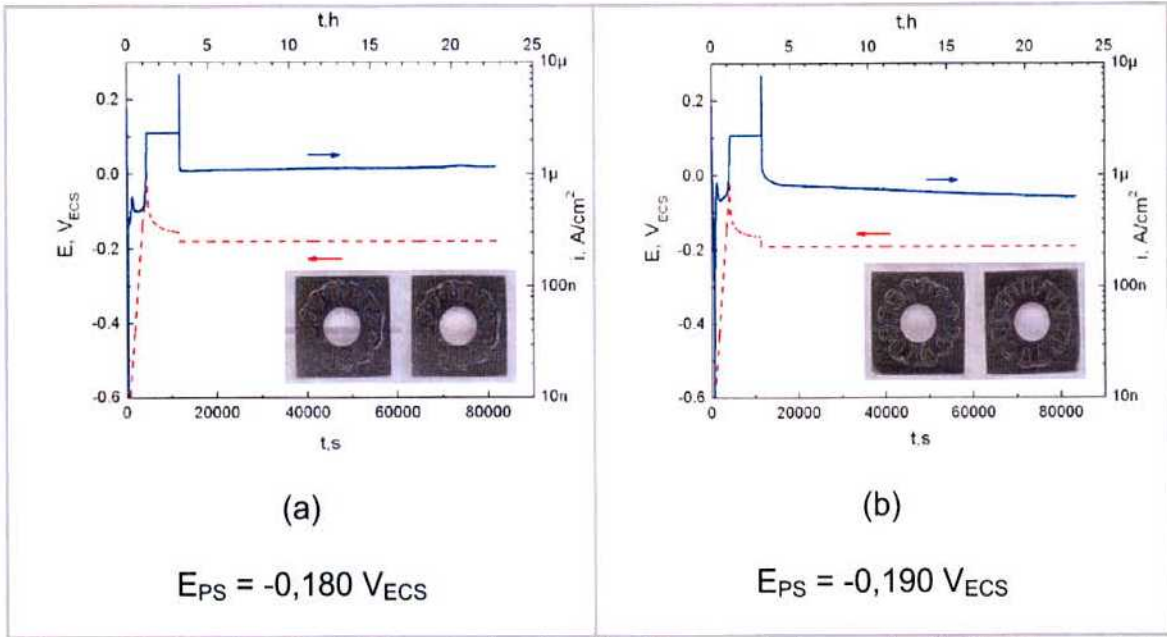


Figura 38. Ensayo PD-GS-PS para la aleación 22 en soluciones de NaCl 4M a pH 6 desaireadas, a 90°C.

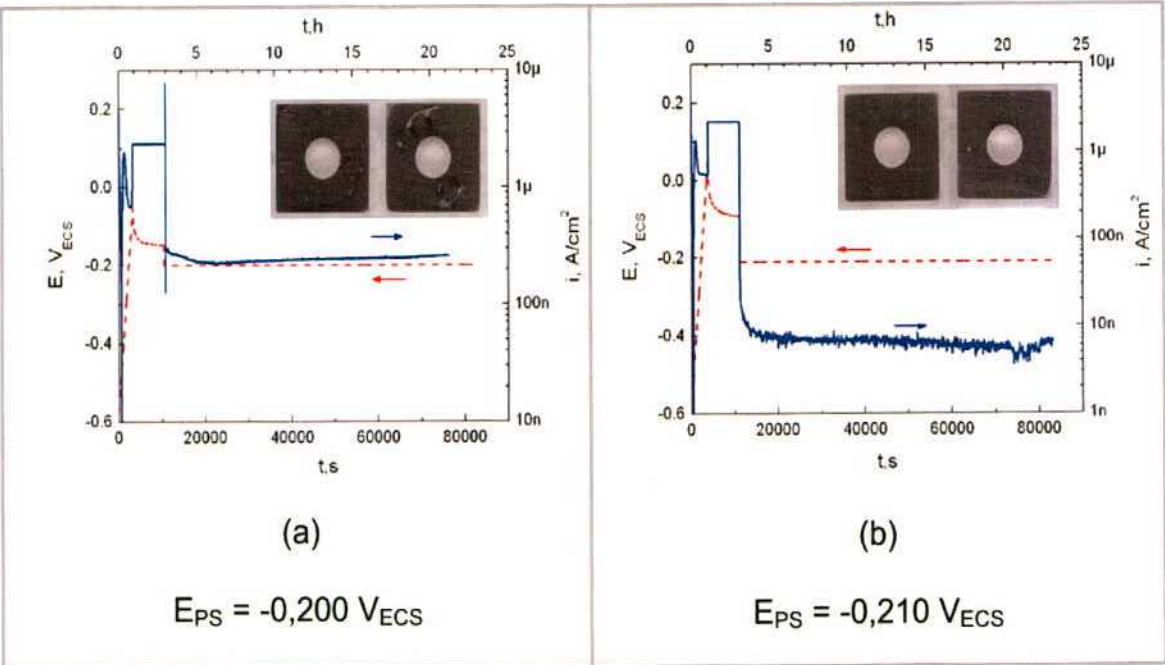


Figura 39. Ensayo PD-GS-PS para la aleación 22 en soluciones de $CaCl_2$ 5M a pH 6 desaireadas, a 90°C.

La Figura 40 muestra $E_{PROT}^{PD-GS-PS}$ como una función de la concentración de cloruro. Los ensayos realizados se resumen en esta Figura, junto con E_{CO}^{PPC} de los ensayos PPC [6]. Se observa que al aumentar la concentración de cloruro disminuye los $E_{PROT}^{PD-GS-PS}$.

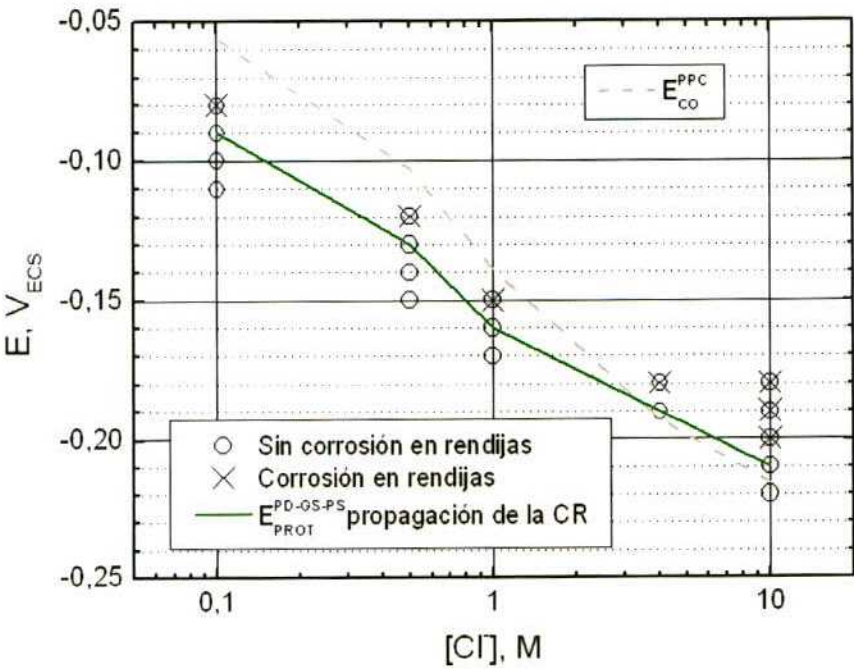


Figura 40. Resumen de Ensayos PD-GS-PS para aleación 22 en soluciones de cloruro a 90°C. El potencial de protección para la propagación de la corrosión en rendijas $E_{PROT}^{PD-GS-PS}$ fue definido como el potencial más elevado en el cual se observó la repasivación de la Aleación. Se muestra el E_{CO}^{PPC} obtenido a través del método PPC con el fin de poder compararlo [6].

1.2.3 Experiencias mediante la técnica PD-GS-PD

Se utilizó la técnica PD-GS-PD para evaluar el potencial de repasivación de la corrosión en rendijas de la aleación 22 en las mismas condiciones ambientales probadas anteriormente. La Figura 41 muestra la densidad de corriente y el potencial en función del tiempo para un ensayo en NaCl 1M, también se muestra la imagen de la probeta después de la prueba. En esta Figura se pueden diferenciar las tres etapas de la técnica; sin embargo, para definir $E_{CO}^{PD-GS-PD}$ es preferible utilizar el gráfico $\log(i) - E$ como se muestran en la Figura 42. Como mínimo se realizaron dos pruebas por cada concentración de cloruro y los resultados tuvieron alta reproducibilidad. No se presentaron cambios muy relevantes en el pH de las soluciones al finalizar las experiencias.

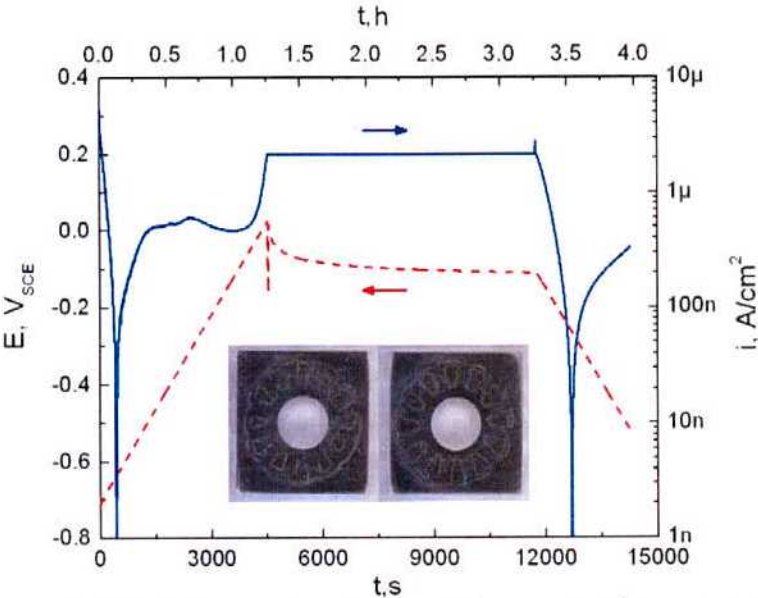


Figura 41. Ensayo PD-GS-PD para la aleación 22 en soluciones de NaCl 1M a pH6 desaireadas, a 90°C.

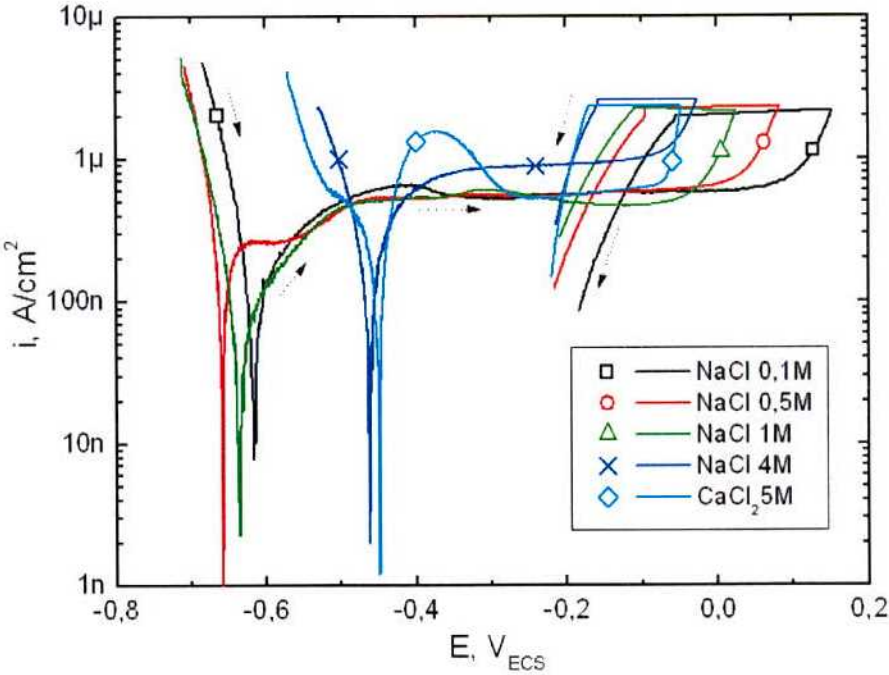


Figura 42. Ensayo PD-GS-PD para la aleación 22 en soluciones desaireadas de NaCl pH6, a 90°C.

En la Figura 43 se representan los potenciales críticos obtenidos de PD-GS-PD en soluciones de cloruros a pH 6 y 90°C. Los potenciales de repasivación (E_{CO} y E_{R1}) definidos en el capítulo I, presentaron idénticas dependencias con la concentración de cloruros.

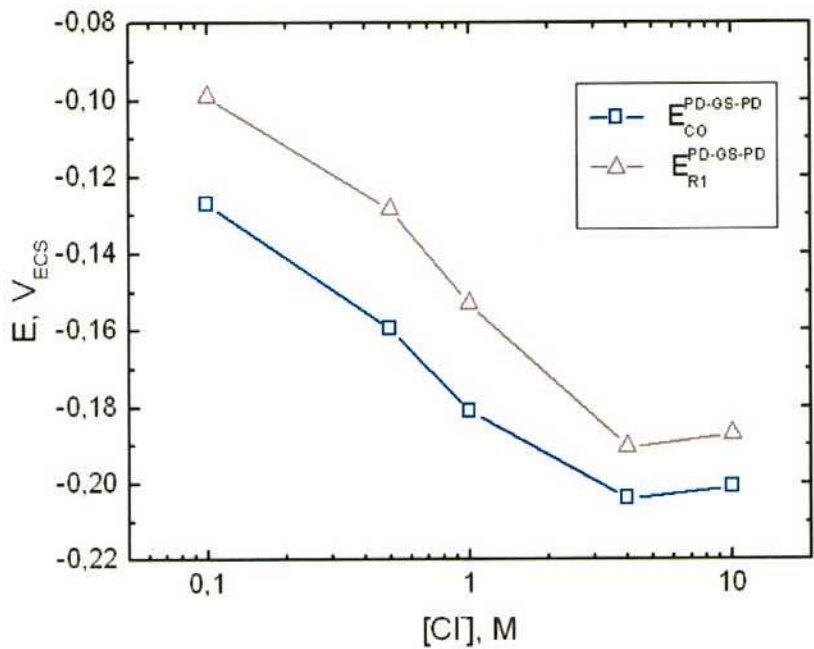
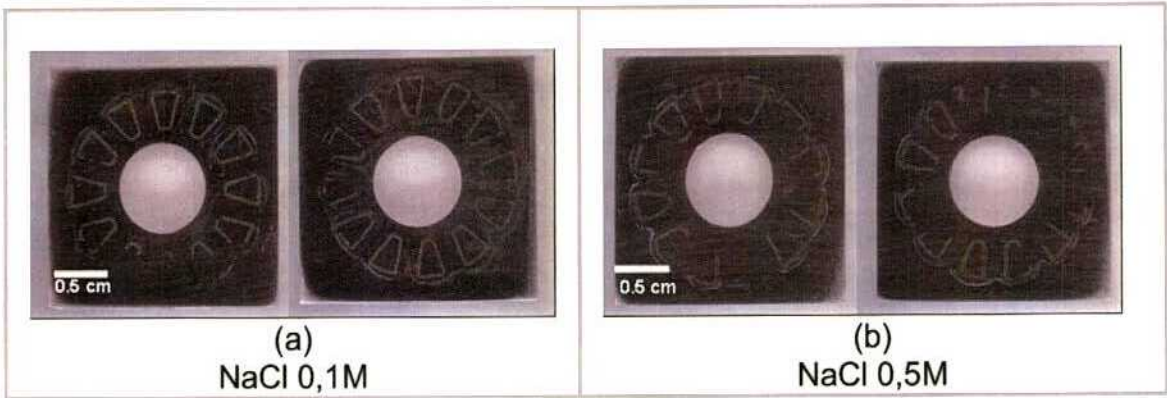


Figura 43. Potenciales de repasivación E_{CO} y E_{R1} en función de la concentración de cloruros $[Cl^-]$, obtenido en PD-GS-PD de probetas PCA en soluciones de cloruros, a pH 6 y 90°C.

En las Figuras 44a-44e se presentan imágenes de probetas PCA luego de ser sometidas a ensayos PD-GS-PD en diferentes soluciones de cloruros, a 90°C. Para $[Cl^-] \leq 4M$, el ataque localizado se produjo debajo de los formadores de rendijas, desde los bordes exteriores hacia la zona ocluida (Fig 44a-44d). Para $[Cl^-] = 10M$, el ataque fue menor comparado con las concentraciones más bajas, sin embargo éste se produjo en las zonas adyacentes a los formadores de rendijas, desde los bordes exteriores hacia la zona no ocluida (Fig 44e).



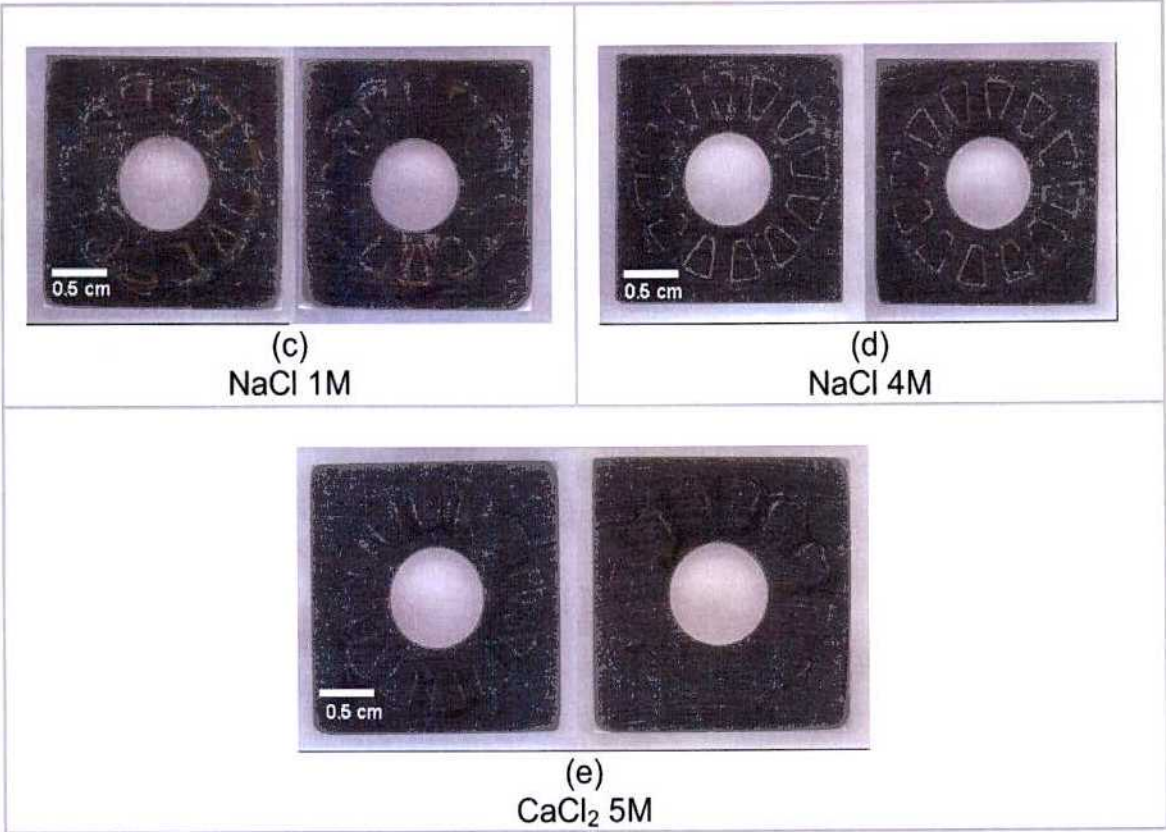
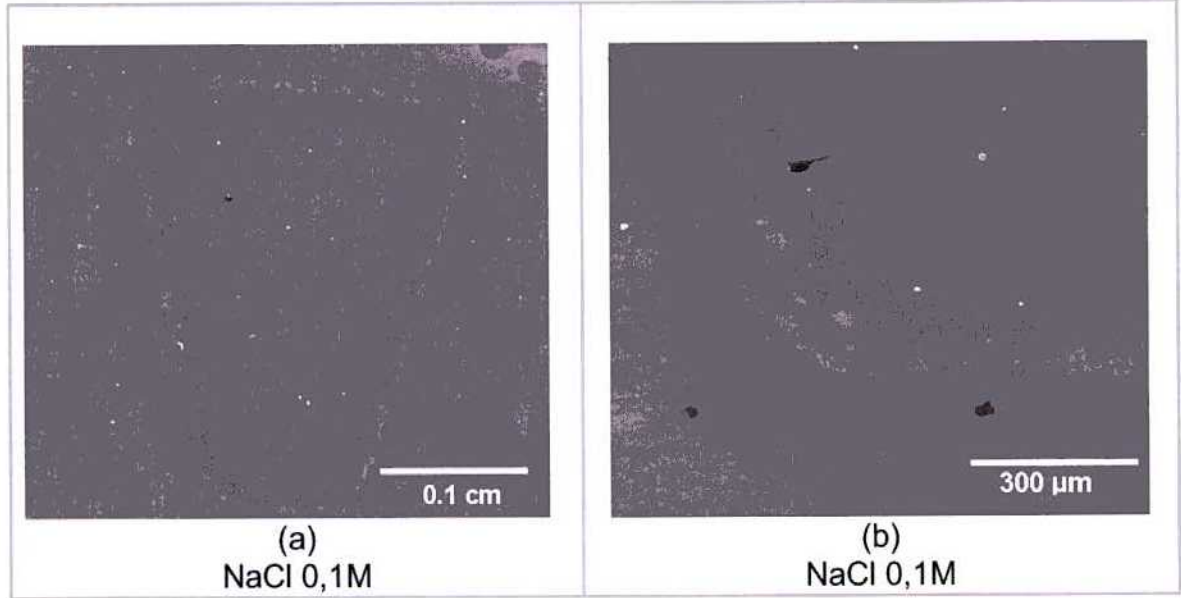
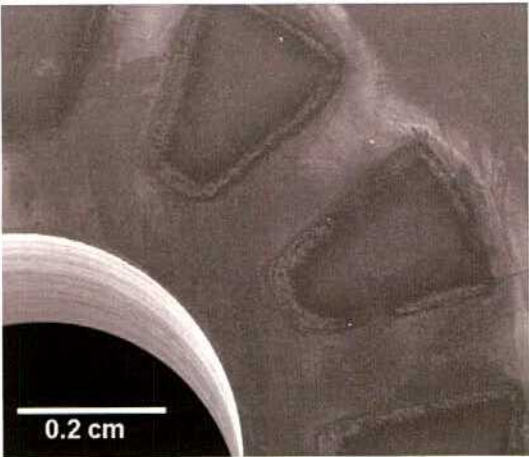


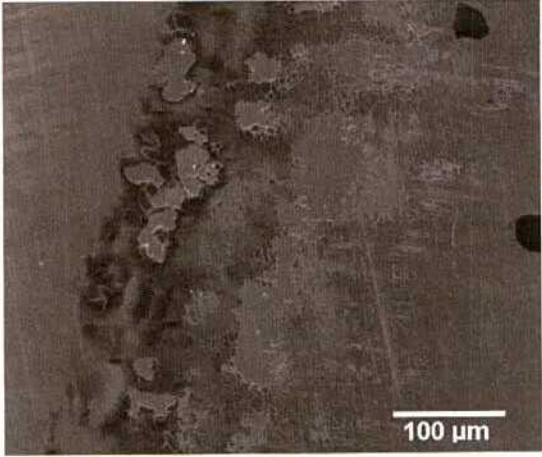
Figura 44. Imágenes de probetas PCA de la aleación 22 después de los ensayos PD-GS-PD en soluciones de cloruro desaireadas pH6 a 90°C.

En las Figuras 45a-45j se presentan imágenes de microscopio electrónico de barrido (MEB) de probetas PCA luego de ser sometidas a PD-GS-PD en diferentes soluciones de cloruros, a 90°C. Para todas las concentraciones de cloruro se encontró ataque. El ataque fue menor para soluciones 5M de CaCl₂ (Fig. 45i-45j). No se distinguieron bordes de grano ni maclas, esto se debe a la pequeña corriente aplicada y al corto tiempo de polarización. Sin embargo se aprecian productos de corrosión (Fig. 45d, 45f, 45h, 45j).

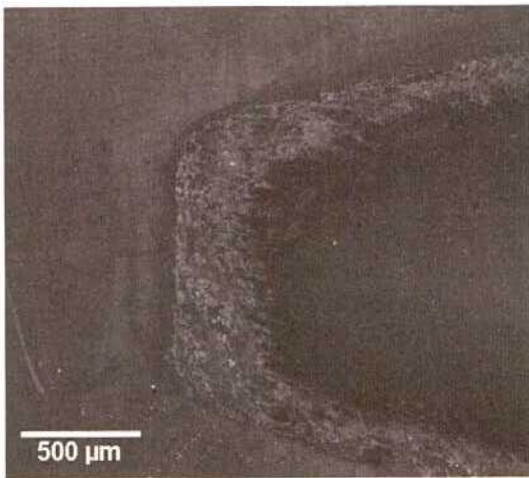




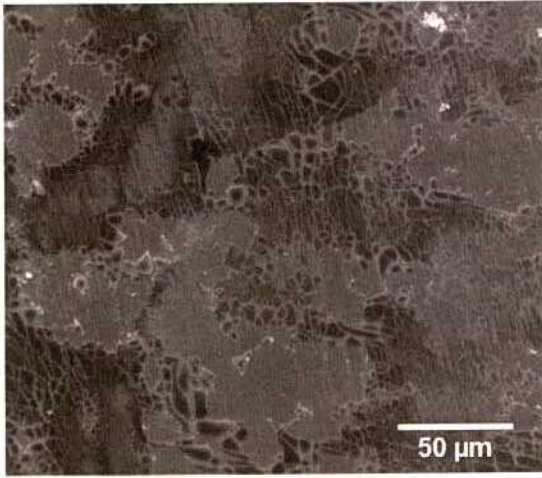
(c)
NaCl 0,5M



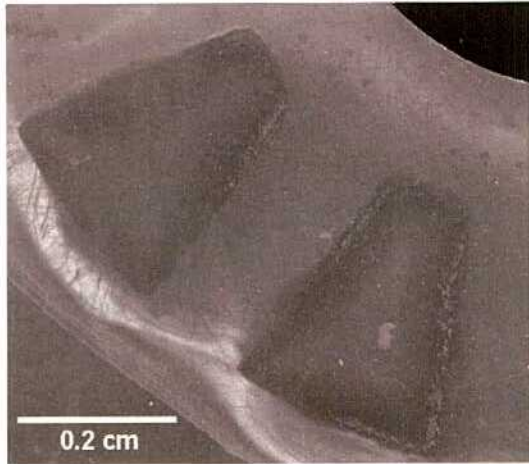
(d)
NaCl 0,5M



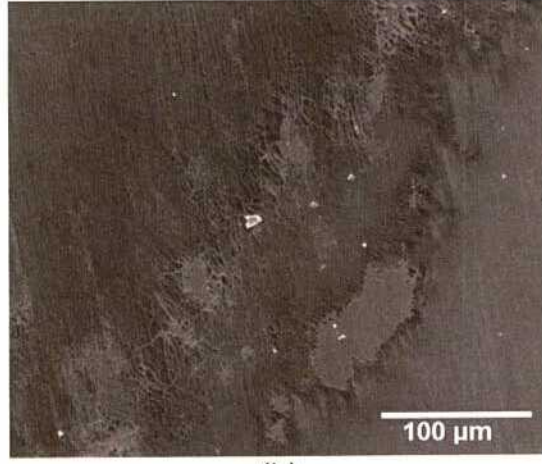
(e)
NaCl 1M



(f)
NaCl 1M



(g)
NaCl 4M



(h)
NaCl 4M

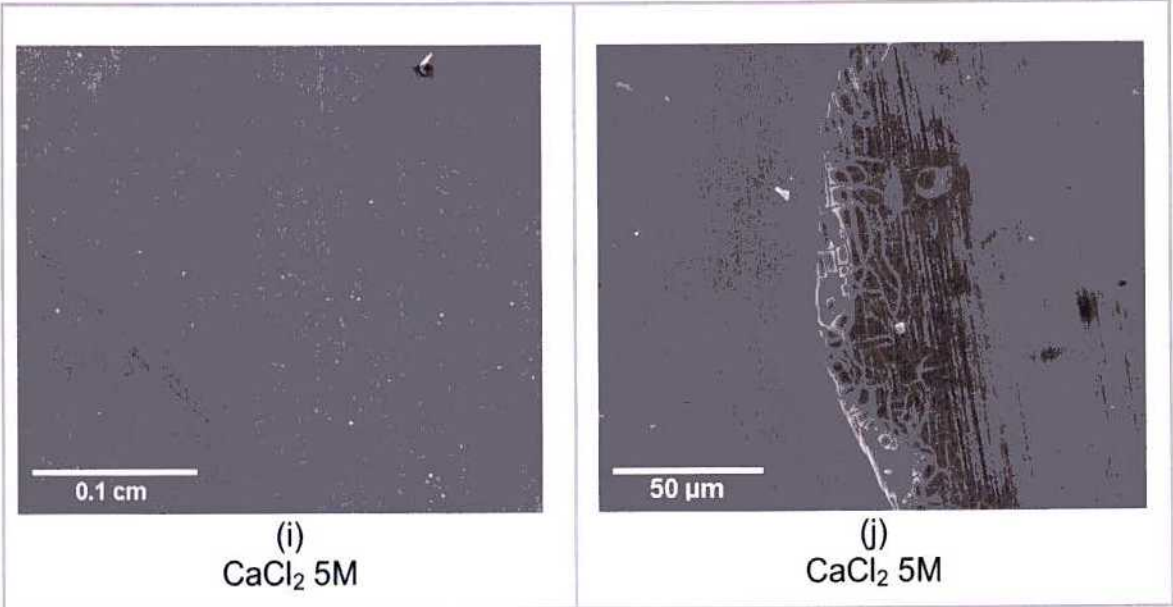


Figura 45. Imágenes MEB de probetas PCA luego de ensayo PD-GS-PD en soluciones de cloruro desaireadas a diferentes concentraciones de cloruro a pH 6 y 90°C.

La Figura 46 muestra $E_{\text{CO}}^{\text{PD-GS-PD}}$ como una función de la concentración de cloruro. Los ensayos realizados se resumen en esta Figura, junto con $E_{\text{CO}}^{\text{PPC}}$ de los ensayos PPC [6]. Se nota como a bajas concentraciones los potenciales de repasivación hallados por el método $E_{\text{CO}}^{\text{PD-GS-PD}}$ son mucho más conservadores que los reportados por el método PPC.

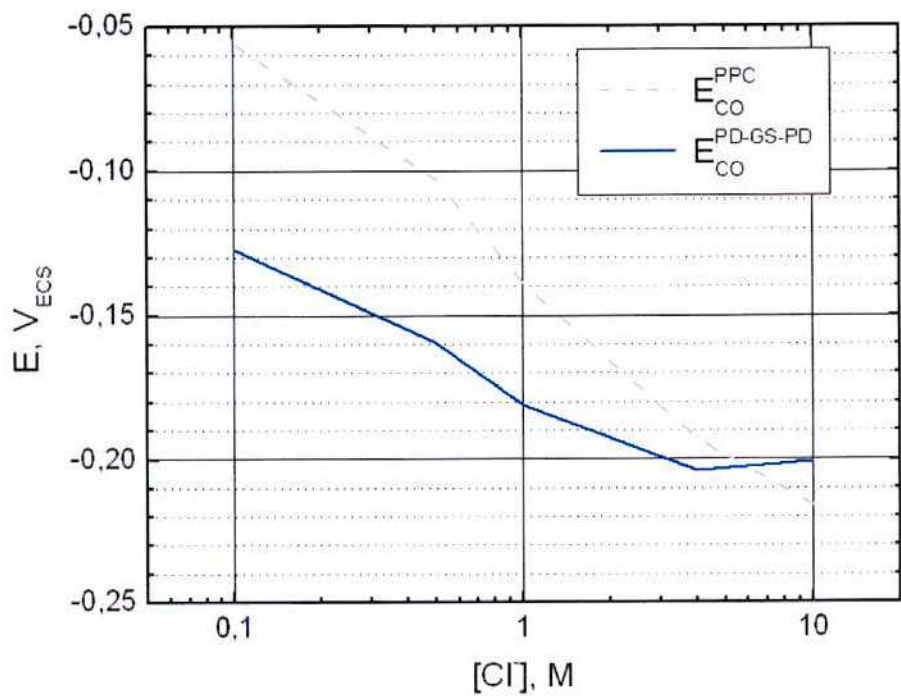


Figura 46. Resumen de ensayos PD-GS-PD para aleación 22 en soluciones de cloruro a 90°C. El potencial de repasivación para la corrosión en rendijas $E_{\text{CO}}^{\text{PD-GS-PD}}$ fue definido como la intersección entre los barridos de ida y de vuelta de las polarizaciones potenciodinámicas. Se muestra el $E_{\text{CO}}^{\text{PPC}}$ obtenido a través del método PPC con el fin de poder compararlo [6].

En la Figura 47 se muestra una comparación donde se analizó el efecto de incrementar en un orden de magnitud la corriente de propagación durante la segunda etapa en soluciones NaCl 1M. No se presentaron diferencias muy apreciables en E_{CO} y E_{R1} en los casos estudiados. La Tabla 2 muestra las estadísticas que corresponden a las pruebas PD-GS-PD de cuatro experiencias con cargas de propagación de 0,216 A.s y 2,16 A.s en la 2da etapa (galvanostática). En las condiciones estudiadas $E_{CO}^{PD-GS-PD}$ no fue una función de la carga acumulada en la etapa de propagación. La dispersión de los datos aumentó cuando la carga de propagación aumentó un orden de magnitud.

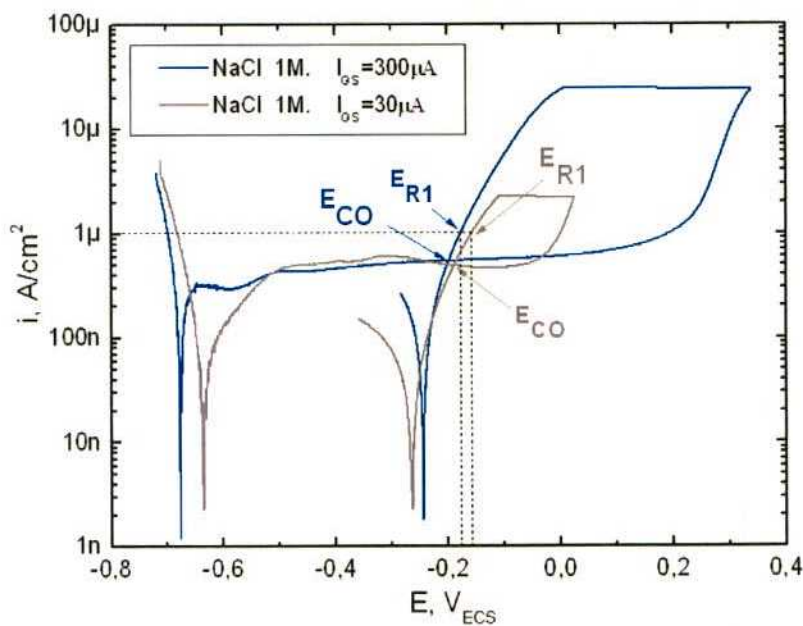


Figura 47. Efecto del aumento de la corriente de propagación I_{GS} en los potenciales de repasivación E_{CO} y E_{R1} para la aleación 22 en soluciones desaireadas de NaCl 1M pH6 a 90°C.

	$E_{CO}^{PD-GS-PD}, V_{ECS}$	
Corriente de propagación	30 µA (~2 µA/cm²)	300 µA (~20 µA/cm²)
Tiempo de propagación	7200 s	7200 s
Carga de propagación	0.216 A.s (Coul.)	2.16 A.s (Coul.)
Prueba #1	-0,190	-0,170
Prueba #2	-0,188	-0,197
Prueba #3	-0,180	-0,210
Prueba #4	-0,179	-0,170
Promedio	-0,184	-0,187
Desviación Estándar	0,006	0,020

Tabla 2. Análisis estadístico de pruebas PD-GS-PD con diferentes cargas de propagación en la segunda etapa para la aleación 22 En NaCl 1M a 90°C.

En las Figuras 48a-48b se presentan imágenes de probetas PCA luego de ser sometidas a ensayos PD-GS-PD en soluciones de cloruros 1M, a 90°C, con diferentes órdenes de magnitud en la corriente de propagación durante la segunda etapa. Se pudo apreciar una mayor área de ataque y una mayor profundidad de ataque en la probeta que fue expuesta a una $I_{GS} = 300 \mu A$

(Fig. 48a) en comparación con la probeta que fue expuesta a un $I_{GS} = 30 \mu A$ (Fig. 48b).

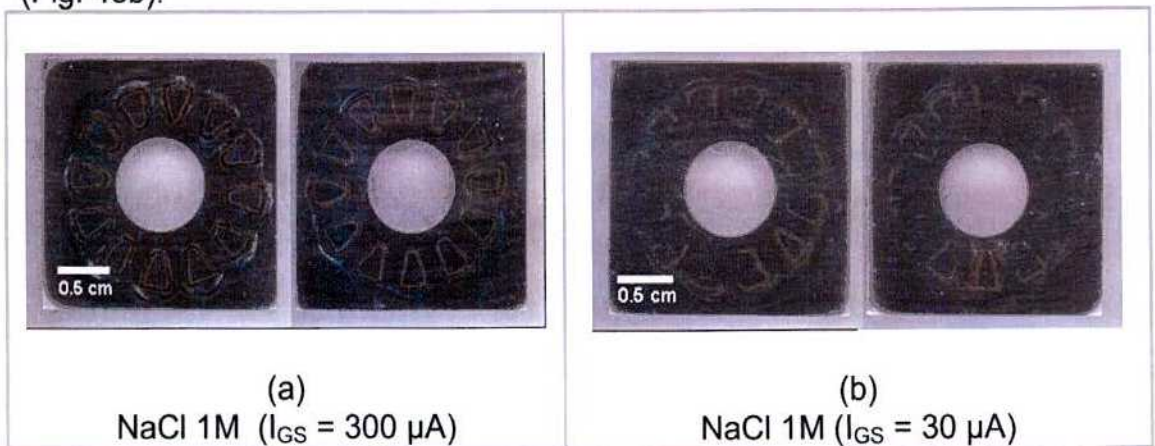
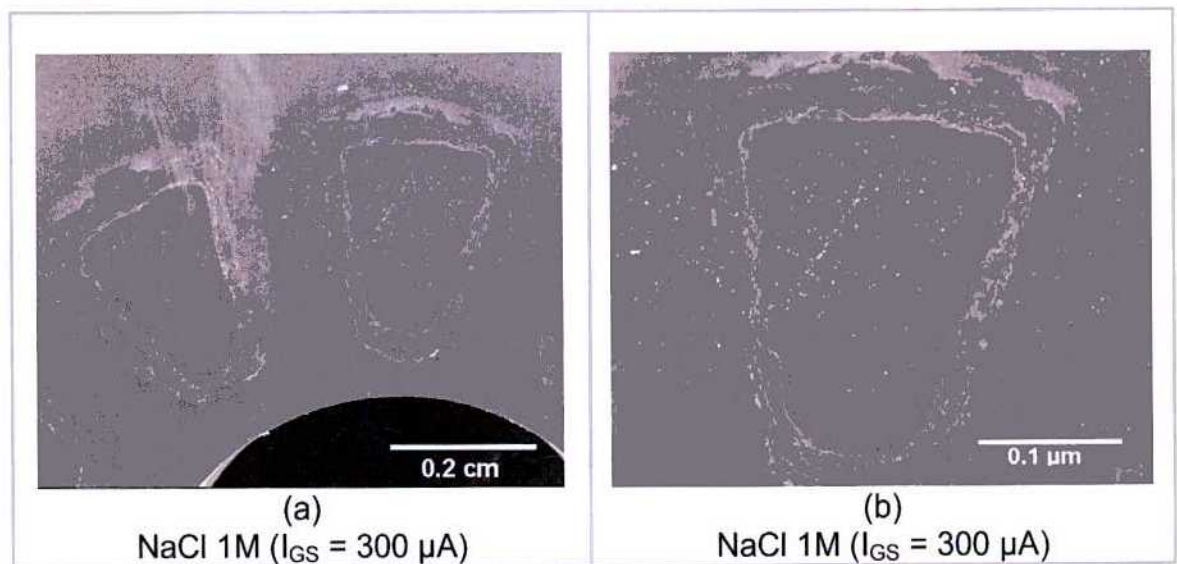


Figura 48. Imágenes de probetas PCA de la aleación 22 después de los ensayos PD-GS-PD en soluciones de cloruro desaireadas pH6 a $90^{\circ}C$.

En las Figuras 49a-49d se presentan imágenes de microscopio electrónico de barrido (MEB) de probeta PCA luego de ser sometidas a ensayos PD-GS-PD en soluciones de NaCl 1M, a $90^{\circ}C$ con una corriente de propagación de $300 \mu A$ en la etapa galvanostática. En las Figuras 49a-49b se muestra algunos de los dientes atacados en las condiciones estudiadas. Las Figuras 49c-49d se aprecian las zonas con productos de corrosión.



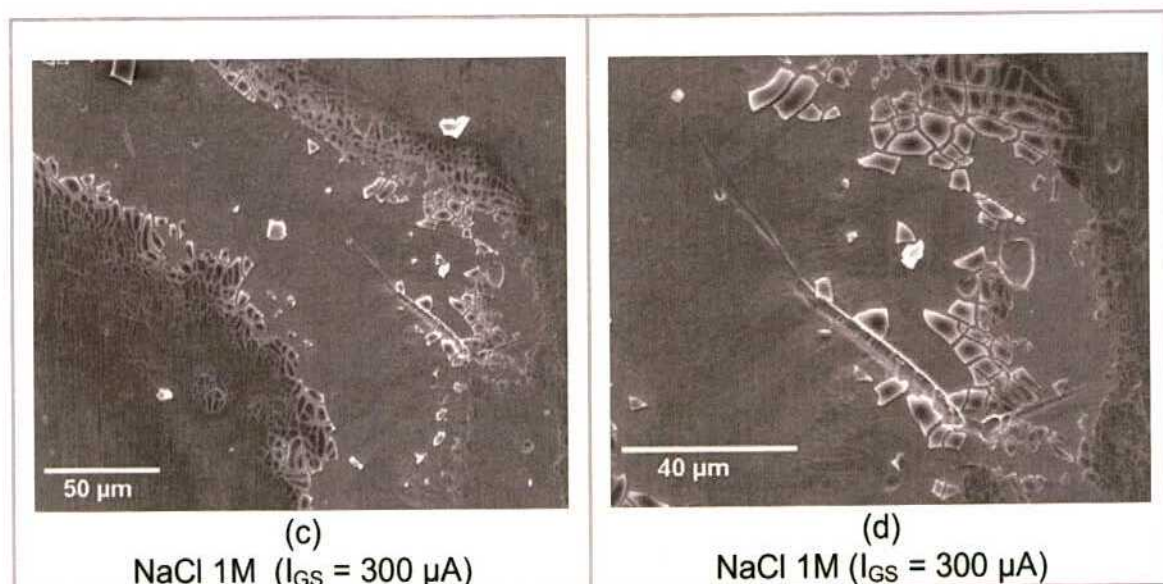


Figura 49. Imágenes MEB de probetas PCA luego de ensayo PD-GS-PD en soluciones de cloruro desaireadas a diferentes concentraciones de cloruro a pH 6 y 90°C.

1.3 Efecto del ion nitrato

Se realizó un estudio de la susceptibilidad a la corrosión en rendijas de la aleación 22, en soluciones acuosas de NaCl 1M, 0,1M con diferentes concentraciones de $NaNO_3$. Las soluciones fueron desaireadas con burbujeo de nitrógeno y se llevaron a una temperatura de 90°C. El cociente entre las concentraciones de nitratos y de cloruros varió entre 0,01 y 0,5 ($R = [NO_3^-]/[Cl^-]$). Se determinó la susceptibilidad a la corrosión en rendijas mediante la técnica PD-GS-PD recientemente propuesta por *Mishra y Frankel* [4]. Se utilizó esta técnica debido a los buenos resultados obtenidos (1.2.3), especialmente en medios de baja agresividad. Se realizaron ensayos por duplicado. Se definió el criterio de relación crítica molar ($R_{CRIT} = [inhibidor] / [Cl^-]$) como aquella relación donde el potencial de repasivación aumenta considerablemente conduciendo a la inhibición total de la corrosión en rendijas. En los casos donde se presentó un ataque muy leve acompañado con un aumento considerable en el potencial de repasivación se definió R_{CRIT} como la relación a la cual se observó el salto de potencial de repasivación. Además se realizó un registro del potencial de corrosión y se determinó la velocidad de corrosión generalizada de la aleación 22 en función del tiempo en los medios descritos. Esta misma metodología experimental se utilizó secciones 1.4, 1.5, 1.6, 1.7 y 1.8, donde sólo varió el tipo de anión utilizado.

1.3.1 Susceptibilidad a la corrosión en rendijas

En la Figuras 50-51 se muestran las curvas PD-GS-PD obtenidas en soluciones de cloruros 0,1M y 1M con diferentes adiciones de nitratos. Los pH de las soluciones estuvieron en un rango entre 5,5 y 6,5. No se observó una variación del pH de las soluciones en las mediciones realizadas antes y después de cada experiencia. En la parte anódica, en todos los casos se observó una región de pasividad donde la densidad de corriente se mantuvo relativamente constante y baja (alrededor de $1 \mu A/cm^2$) seguida de una zona de

ruptura de la pasividad en la cual al aumentar el potencial aplicado, la densidad de corriente anódica se incrementó rápidamente. El rango de potencial dentro del cual se observó pasividad resultó menor en soluciones con menor concentración de nitratos comparado con aquellas soluciones con mayor concentración de nitratos. Se observó histéresis entre los barridos potenciodinámicos de ida y vuelta. En soluciones con una mayor concentración de nitratos dicha histéresis disminuyó en una forma muy apreciable. Se observaron diferencias en la susceptibilidad a la corrosión en rendijas atribuibles a la presencia de nitratos.

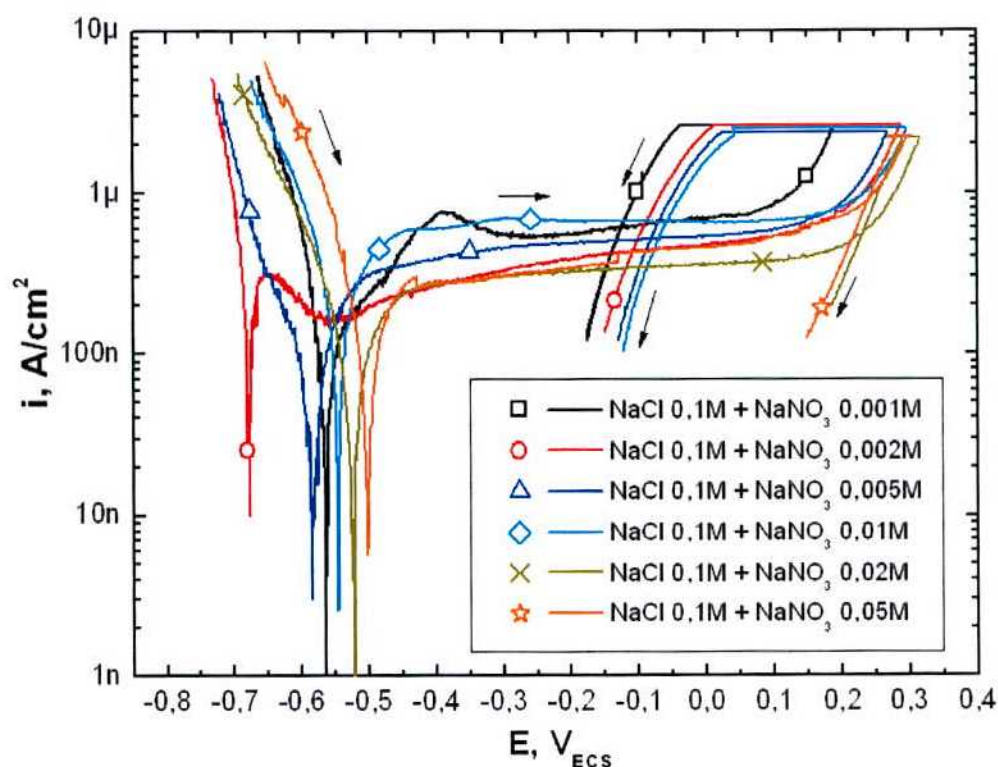


Figura 50. Curvas PD-GS-PD de la aleación 22 en soluciones acuosas desaireadas de NaCl 0,1M con diferentes adiciones de nitratos a 90°C.

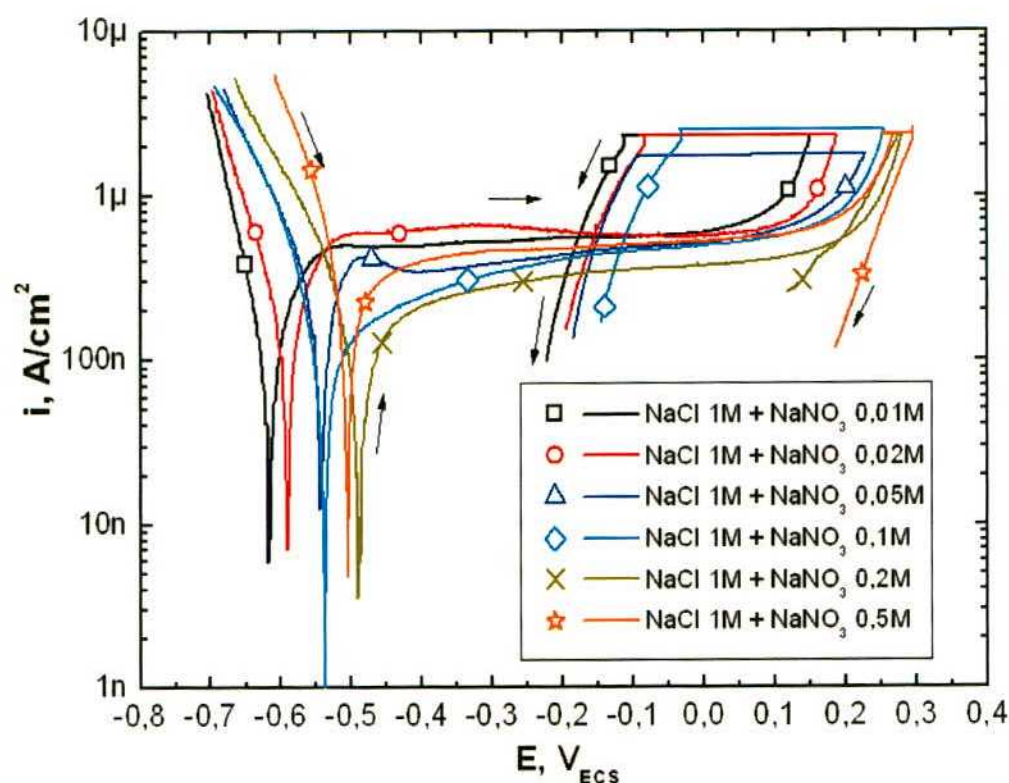


Figura 51. Curvas PD-GS-PD de la aleación 22 en soluciones acuosas desaireadas de NaCl 1M con diferentes adiciones de nitratos a 90°C.

En la Figura 52 se muestra la evolución del potencial en el tiempo correspondiente a la etapa galvanostática (GS), para soluciones con concentraciones de nitratos menores a 0,05M y concentraciones de cloruros de 0,1M. El valor del potencial al iniciar la etapa GS fue similar en la mayoría de los ensayos con adición de nitratos exceptuando aquel donde se utilizó la solución con menor concentración de nitratos (0,001M). Para las cuatro concentraciones más bajas de nitratos que se utilizaron en los ensayos se observó un decrecimiento del potencial en el tiempo. Para una concentración de nitratos mayor ó igual 0,02M se observó que el potencial se mantuvo constante en el tiempo a un valor aproximado de 0,3 V_{ECS} .

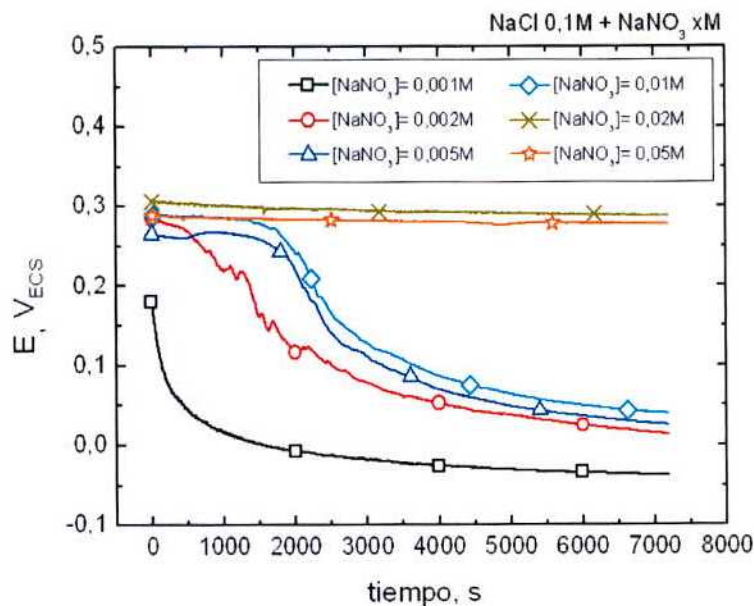


Figura 52. Evolución del potencial en el tiempo correspondiente a la etapa galvanostática (GS) de ensayos PD-GS-PD para la aleación 22 en soluciones acuosas desaireadas de NaCl 0,1M + NaNO₃ xM ($x \leq 0,05M$) a 90°C.

En la Figura 53 se muestra la evolución del potencial en el tiempo correspondiente a la etapa galvanostática (GS), para soluciones con concentraciones de nitratos menores a 0,5M y concentraciones de cloruros de 1M. El valor del potencial inicial fue creciendo a medida que aumentaba la concentración de nitratos. Para las cuatro concentraciones más bajas de nitratos se observó un decrecimiento en el potencial en el tiempo. Para una concentración de nitratos igual 0,2M y 0,5M se observó que el potencial se mantuvo prácticamente constante en el tiempo a un valor aproximado de 0,3 V_{ECS}.

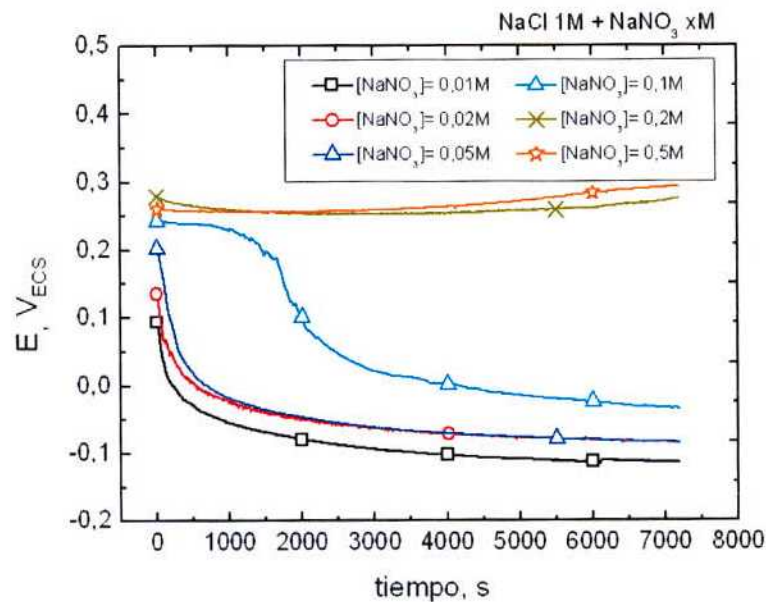


Figura 53. Evolución del potencial en el tiempo correspondiente a la etapa galvanostática (GS) de ensayos PD-GS-PD para la aleación 22 en soluciones acuosas desaireadas de NaCl 1M + NaNO₃ xM ($x \leq 0,5M$) a 90°C.

En la Figura 54 se muestran los potenciales de repasivación de la aleación 22 en función de la relación de concentraciones nitrato / cloruro. Se definió el E_{CO} , como la intersección de dos barridos, de la etapa 1 y la etapa 3 según el método PD-GS-PD. Las concentraciones de cloruro en las soluciones fueron 0,1M y 1M. Un marcado incremento en el potencial de repasivación fue observado en un intervalo de $0,1 \leq R \leq 0,2$ para ambas concentraciones de cloruro. Se encontró un $R_{CRIT} = 0,2$ donde la inhibición fue completa, independientemente de la concentración de cloruros.

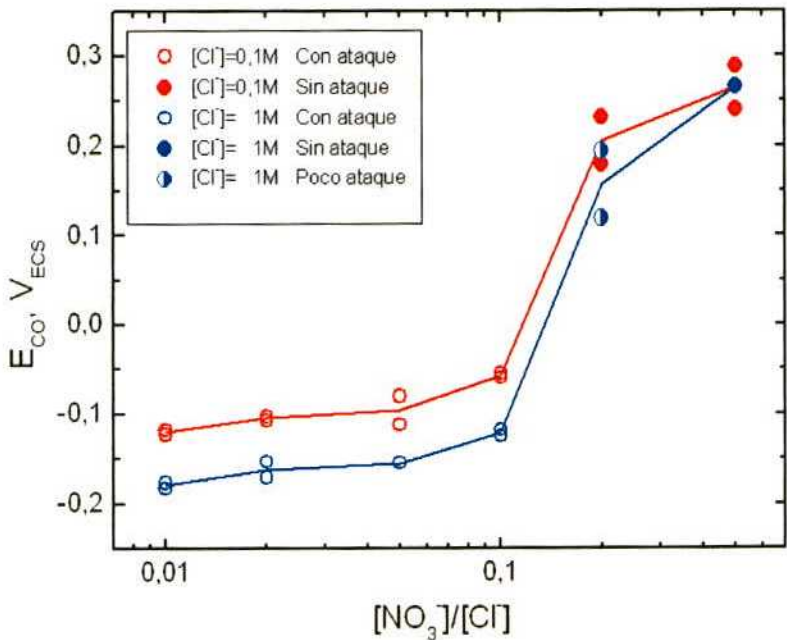


Figura 54. Potencial de repasivación (E_{CO}) en función de la relación de concentraciones $R = [NO_3] / [Cl]$ para la aleación 22 a 90°C. De acuerdo con las observaciones de superficies en los microscopios óptico y MEB se definió: "Con ataque" a la presencia de corrosión en rendijas; "Poco ataque" a la presencia mínima de corrosión en rendijas; "Sin ataque" a la ausencia de corrosión en rendijas.

En las Figuras 55-56 se presentan imágenes de las probetas PCA luego de los ensayos PD-GS-PD en soluciones de cloruros y nitratos a 90°C. En las Figuras 55a-55d y 56a-56e se aprecia la forma del ataque por corrosión en rendijas el cual siempre se presentó debajo de los formadores de rendijas. El ataque fue disminuyendo a medida que aumentó la concentración de nitratos (Fig 55a-55f y 56a-56f). Para una $[Cl^-]=0,1M$ se observa la inhibición total de la corrosión en rendijas de la aleación 22 para un $R = [NO_3] / [Cl^-] = 0,2$ (Fig. 55e). Para una $[Cl^-]=1M$ se observa la inhibición total de la corrosión en rendijas de la aleación 22 para un $R = [NO_3] / [Cl^-]=0,5$ (Fig. 56f).

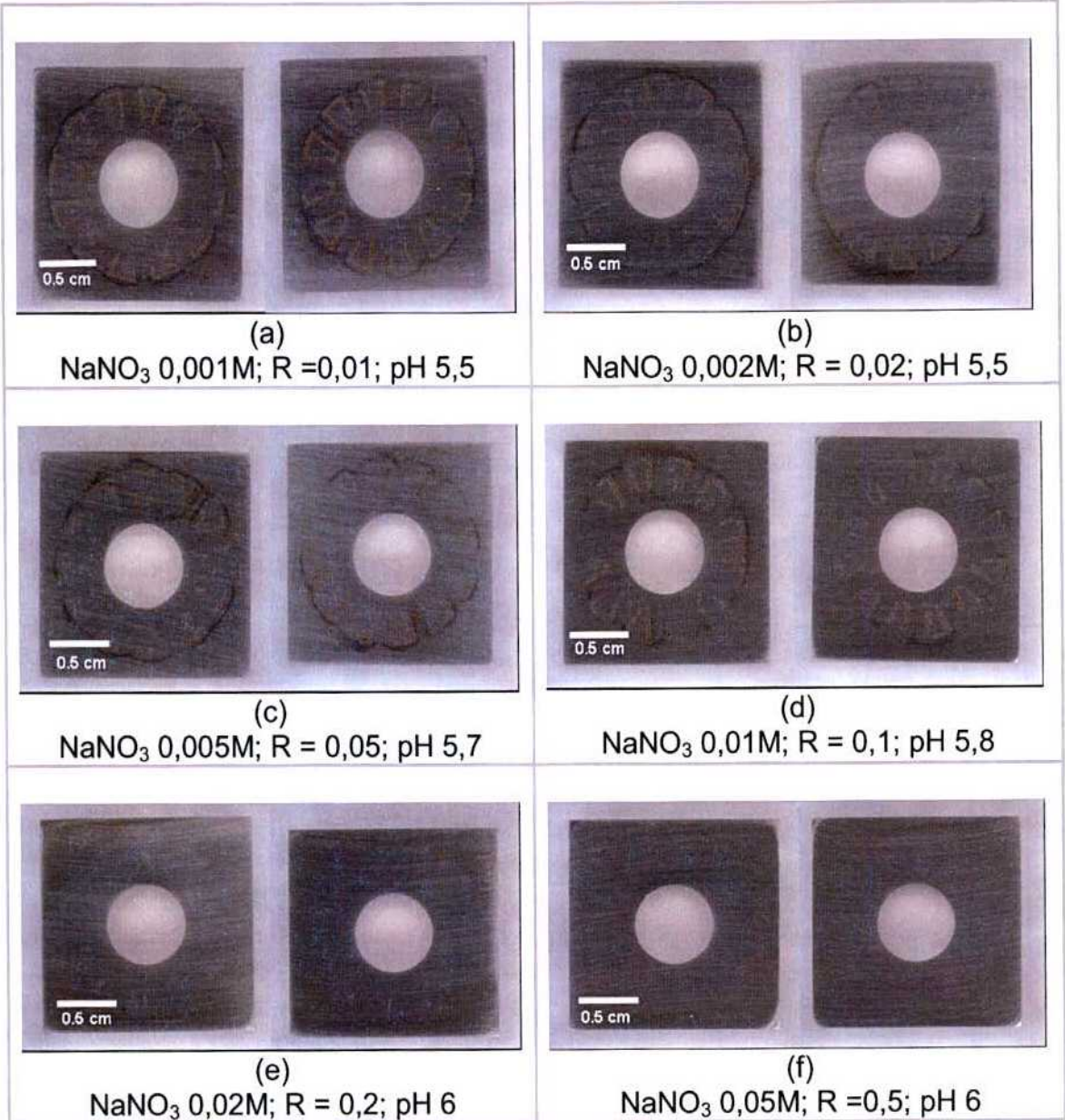
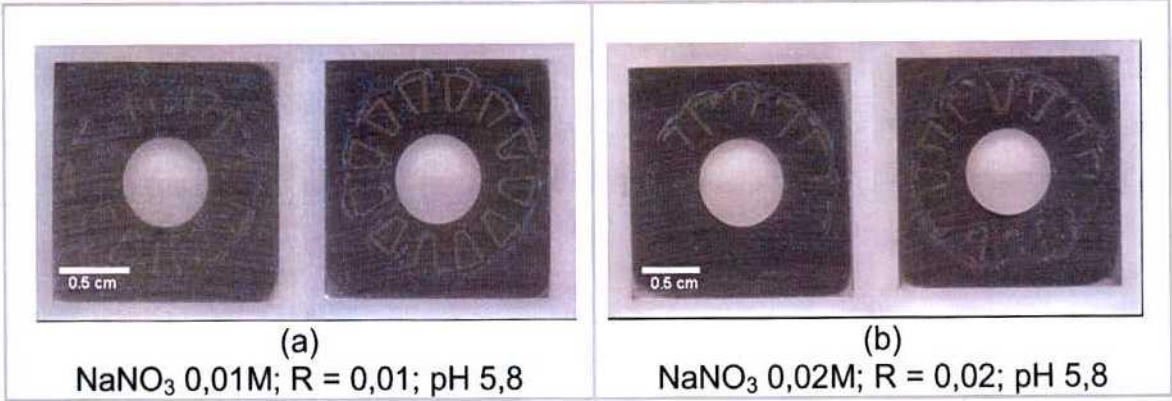


Figura 55. Imágenes de probetas PCA de la aleación 22 después de los ensayos PD-GS-PD en soluciones de cloruro 0,1M con diferentes concentraciones de nitrato desaireadas a 90°C.



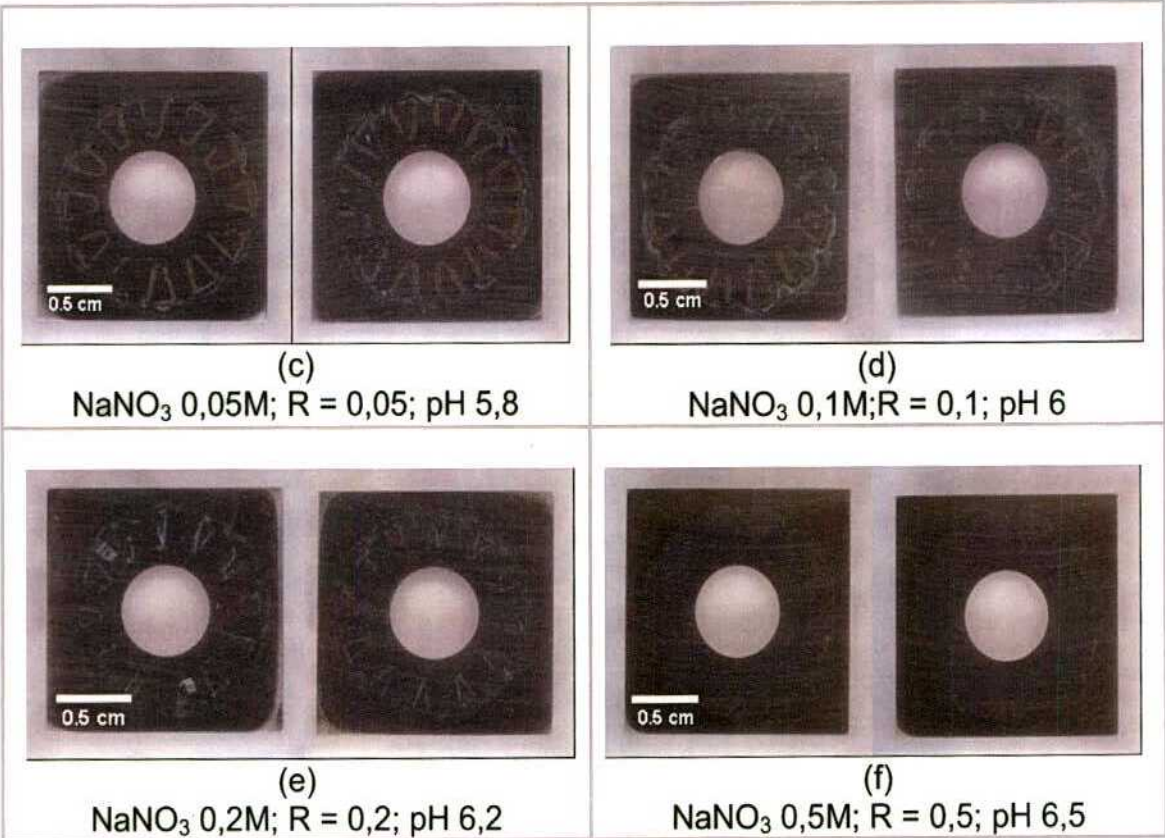
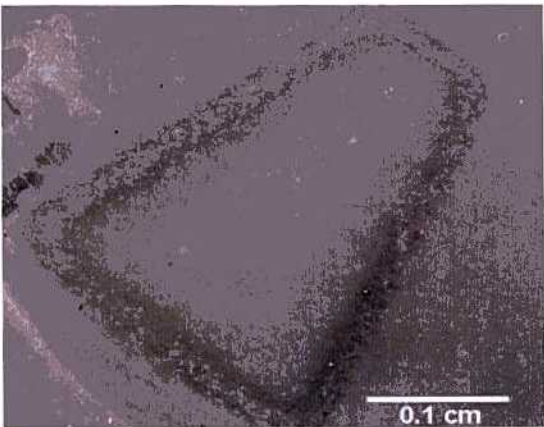


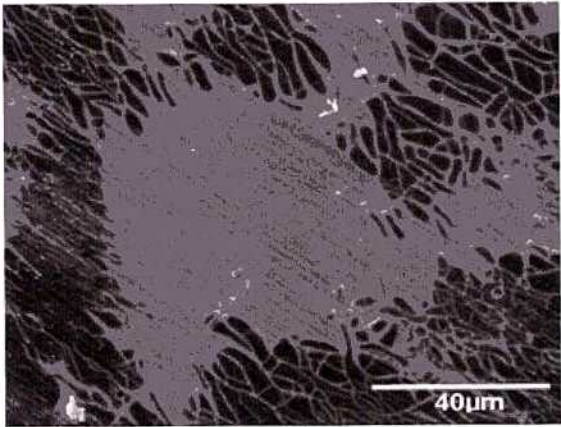
Figura 56. Imágenes de probetas PCA de la aleación 22 después de los ensayos PD-GS-PD en soluciones de cloruro 1M con diferentes concentraciones de nitrato desaireadas a 90°C.

En las Figuras 57-58 se presentan imágenes de microscopio electrónico de barrido (MEB) de probetas PCA luego de ser sometidas a PD-GS-PD en diferentes soluciones de cloruros y nitratos, a 90°C. En las Figuras 57a, 57d, 58a, 58d, 58f, 58g, 58i se muestran algunos de los dientes parciales o totalmente atacados en cada uno de los medios estudiados. En las Figuras 57b, 57c, 57e, 57f, 57g, 58b, 58c, 58e, 58g, 58j se aprecian las zonas en las cuales se atacaron en forma diferencial los distintos planos cristalinos acompañados con productos de corrosión. En algunos casos como se muestran en las Figuras 57g, 58h, 58j se reveló la estructura de granos del metal, junto con picaduras y maclas. En la Figura 58b se puede apreciar zonas bien definidas de la morfología de ataque. En las Figuras 57h y 58k se observa que las probetas no sufrieron ningún ataque a las soluciones a las cuales estuvieron expuestas.



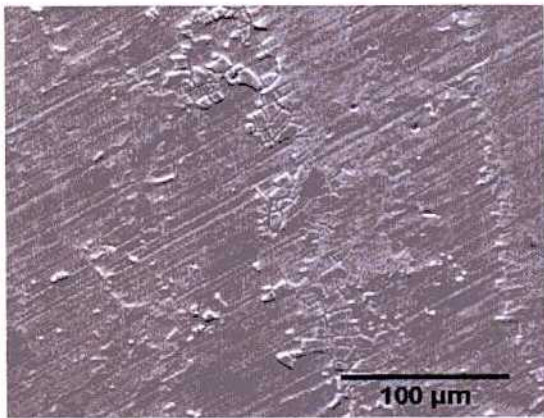
(a)

NaNO_3 0,001M; $R = 0,01$; pH 5,5



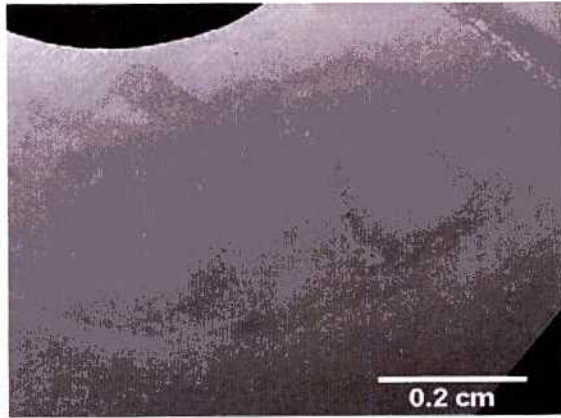
(b)

NaNO_3 0,001M; $R = 0,01$; pH 5,5



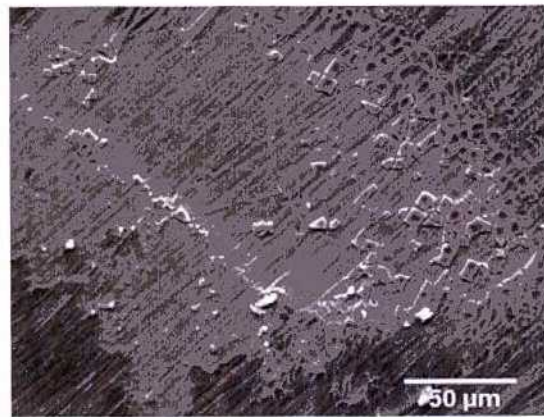
(c)

NaNO_3 0,002M; $R = 0,02$; pH 5,5



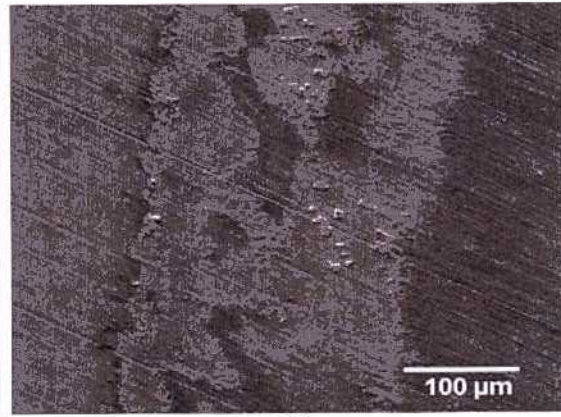
(d)

NaNO_3 0,005M; $R = 0,05$; pH 5,7



(e)

NaNO_3 0,005M; $R = 0,05$; pH 5,7



(f)

NaNO_3 0,01M; $R = 0,1$; pH 5,8

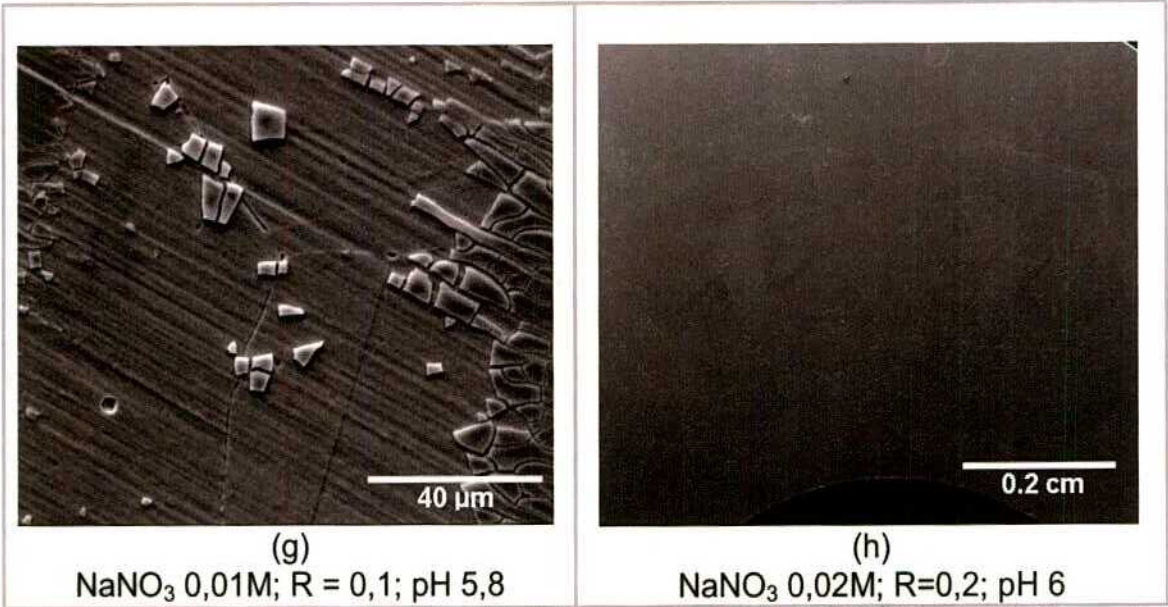
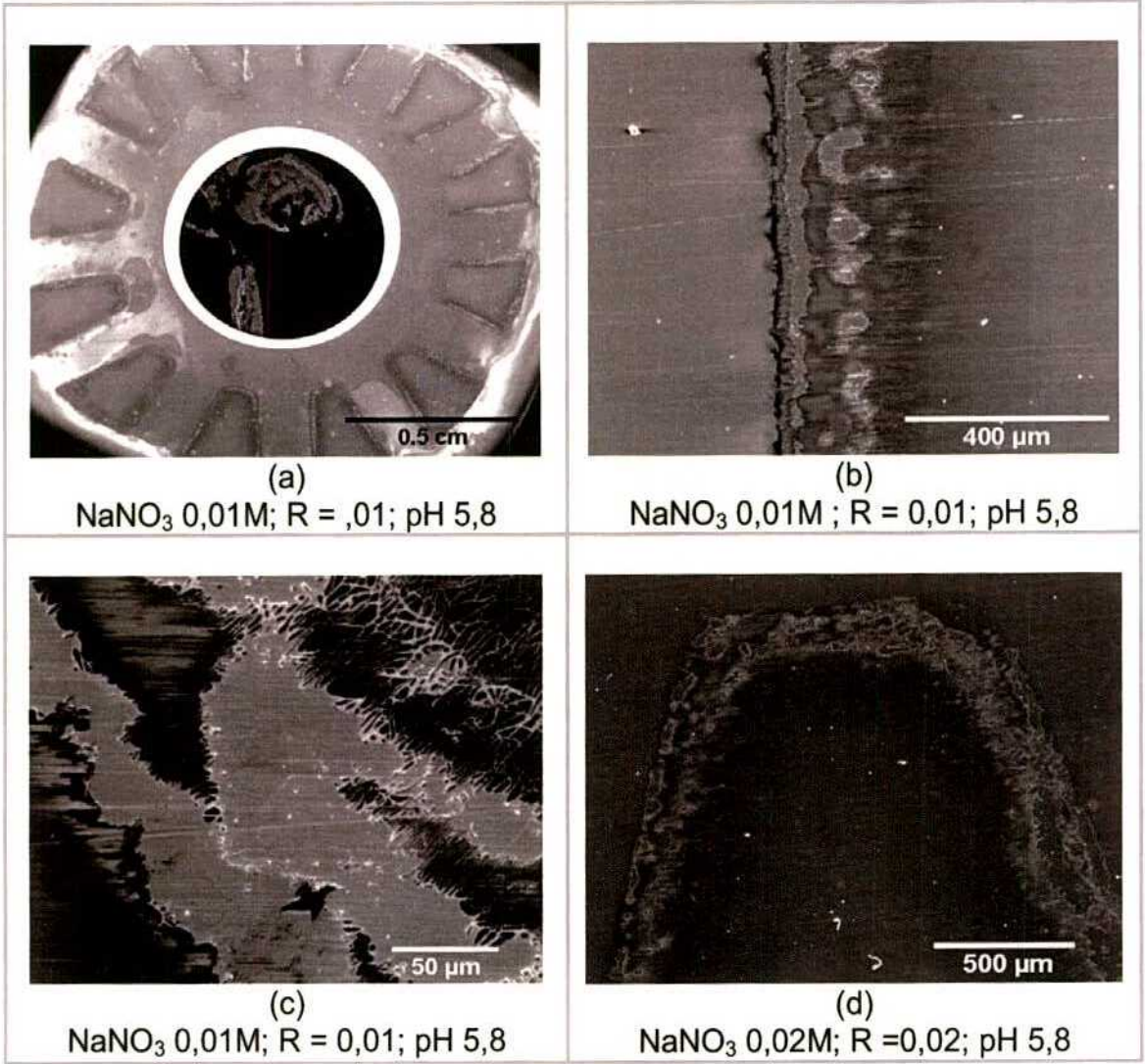
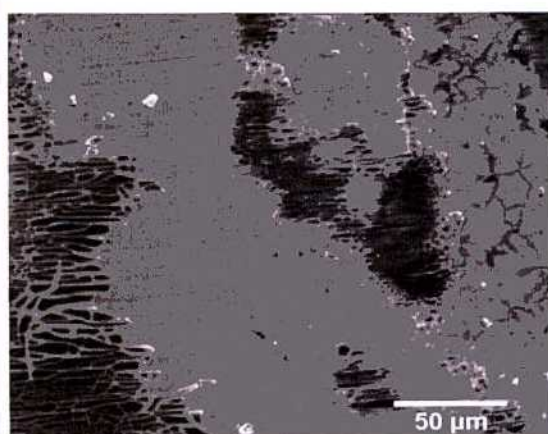
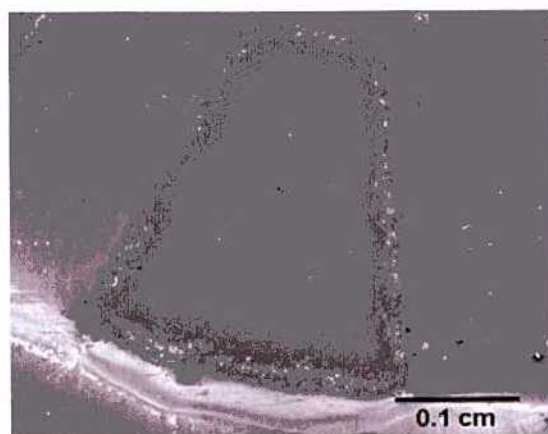


Figura 57. Imágenes MEB de probetas PCA luego de ensayo PD-GS-PD en soluciones de cloruro 0,1M con diferentes concentraciones de nitrato desaireadas a 90°C.

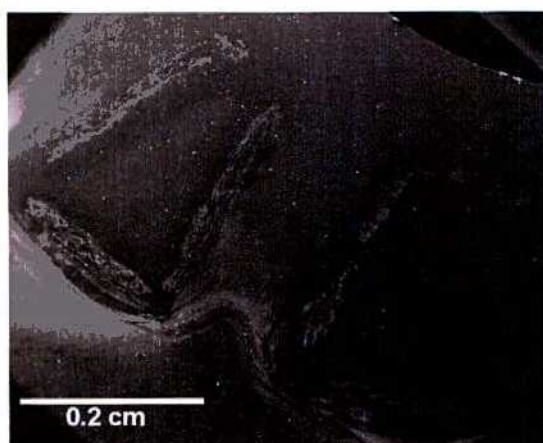




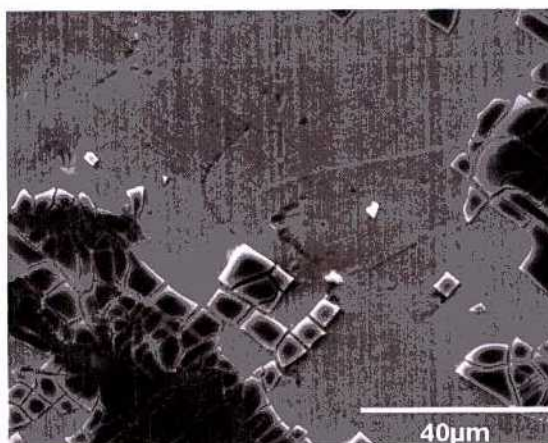
(e)
 NaNO_3 0,02M; $R=0,02$; pH 5,8



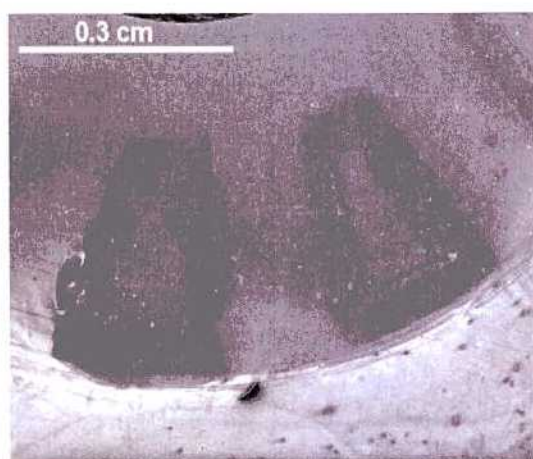
(f)
 NaNO_3 0,05M; $R=0,05$; pH 5,8



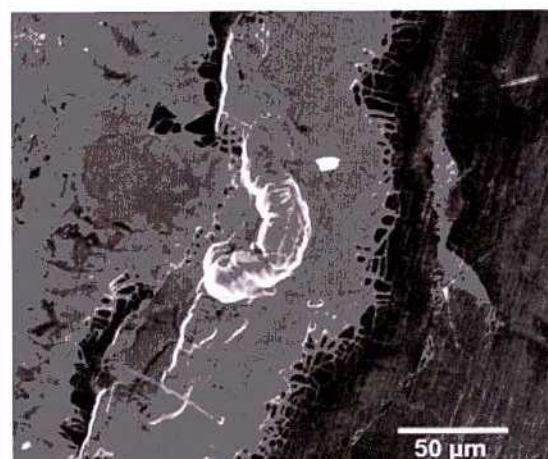
(g)
 NaNO_3 0,1M; $R=0,1$; pH 6



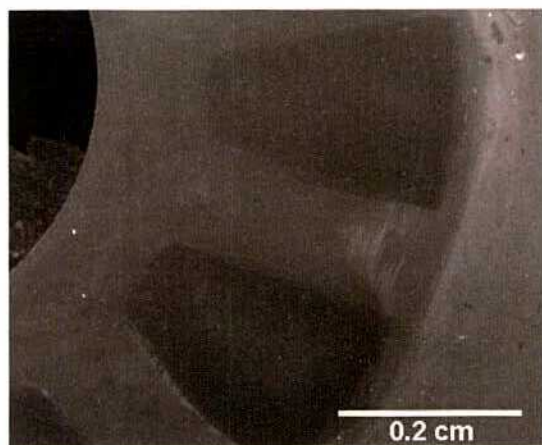
(h)
 NaNO_3 0,1M; $R=0,1$; pH 6



(i)
 NaNO_3 0,2M; $R=0,2$; pH 6,2



(j)
 NaNO_3 0,2M; $R=0,2$; pH 6,2



(k)

NaNO₃ 0,5M; R =0,5; pH 6,5

Figura 58. Imágenes MEB de probetas PCA luego de ensayo PD-GS-PD en soluciones de cloruro 1M con diferentes concentraciones de nitrato desaireadas a 90°C.

1.3.2 Corrosión generalizada

1.3.2.1 Seguimiento del potencial de corrosión

Se registró la variación del potencial de corrosión (E_{CORR}) en el tiempo de probetas prismáticas de la aleación 22. El tiempo de seguimiento fue de 24 horas y los medios utilizados fueron soluciones aireadas naturalmente de cloruro 0,1M y 1M con adiciones de nitratos en las concentraciones más altas estudiadas a 90°C. Mientras se efectuaba el seguimiento del potencial de corrosión se realizó a la primera hora y a la hora 24 de sumergida la probeta en el medio, medidas de EIS a partir de las cuales se obtuvo el valor de la resistencia de polarización utilizado para el cálculo de la velocidad de corrosión generalizada. Estas medidas se describen en la sección 1.3.2.2.

La Figura 59 representa la variación del potencial de corrosión en el tiempo de la aleación 22 en contacto con soluciones de cloruro con adiciones de nitrato. En la gráfica se muestran los periodos de tiempo en los cuales se realizaron las mediciones de EIS. Se observó un comportamiento similar del potencial de corrosión en el tiempo de la aleación 22 en contacto con soluciones de NaCl 0,1M + NaNO₃ 0,02M (línea color azul) y NaCl 0,1M + NaNO₃ 0,05M (línea de color magenta), el cual presentó un incremento en el tiempo. El potencial de corrosión de la aleación 22 en contacto con la solución de NaCl 1M + NaNO₃ 0,5M (línea color rojo) mostró un comportamiento similar durante la primera hora en comparación con los valores obtenidos para las soluciones NaCl 0,1M + NaNO₃ 0,02M (línea color azul) y NaCl 0,1M + NaNO₃ 0,05M (línea de color magenta). Sin embargo, pasada la primera hora el potencial de corrosión no siguió dicha tendencia sino que se mantuvo constante. El potencial de corrosión registrado para la aleación 22 cuando ésta fue sumergida en solución de NaCl 1M + NaNO₃ 0,2M (línea color verde) presentó un valor mucho más bajo y sin mucha variación durante la primera hora. Considerando los valores de E_{CORR} a 24 horas de sumergida la

probeta en los medios, el potencial de corrosión de la solución NaCl 1M + NaNO₃ 0,2M (línea color verde) se encuentra por debajo de los potenciales de corrosión en las demás soluciones con una diferencia que supera los 200 mV. Esta variabilidad en E_{CORR} se observa frecuentemente en aleaciones pasivas. La presencia de nitratos en concentraciones 0,2M y 0,5M condujo a menores valores de E_{CORR} a las 24 horas de inmersión, sin afectar significativamente el valor del pH.

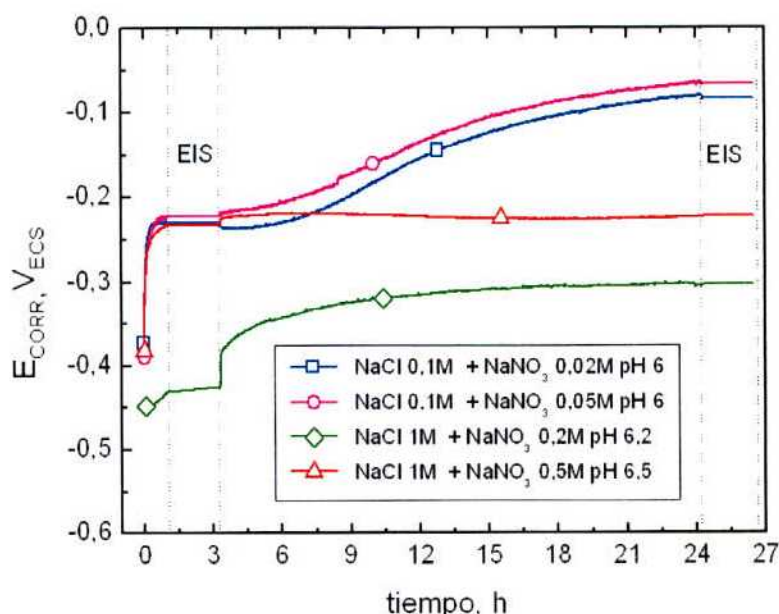
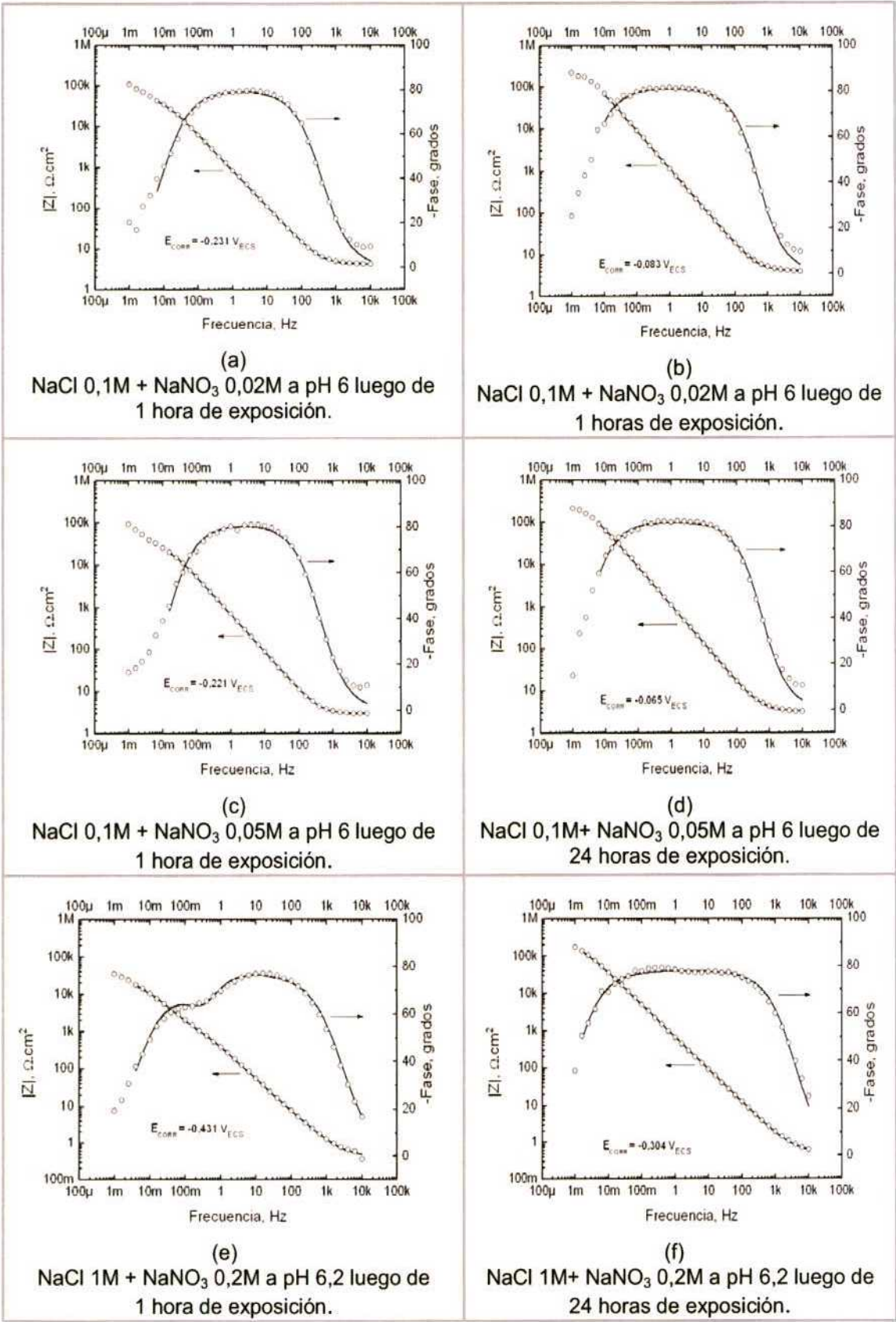


Figura 59. Variación de E_{CORR} en el tiempo para la aleación 22 en soluciones aireadas de NaCl con diferentes concentraciones de NaNO₃, a 90°C.

1.3.2.2 Velocidad de corrosión

En las Figura 60 se muestran los diagramas de Bode para los ensayos de EIS (símbolos: datos experimentales; líneas: ajustes) para la aleación estudiada en soluciones de NaCl 0,1M y 1M con diferentes concentraciones de NaNO₃. Se utilizaron circuitos eléctricos con una y dos constantes de tiempo (Tabla 1 cap. III procedimiento experimental). En todos los casos se observó un buen ajuste de los circuitos equivalentes propuestos a los resultados experimentales. En uno de los ensayos se observaron dos constantes de tiempo capacitivas (Fig. 60e), mientras que en los otros ensayos sólo una. La bondad del ajuste determinada por el valor de chi-cuadrado resultó en la mayoría de los casos del orden de 10^{-3} . Sólo se presentaron dos casos donde el orden varió a 10^{-2} (Fig. 60e) y 10^{-4} (Fig. 60g) respectivamente. Al finalizar las medidas en cada uno de los ensayos, las probetas presentaron una apariencia similar a la observada al inicio de la experiencia. La metodología experimental utilizada se describió en la sección 1.1.2.2.



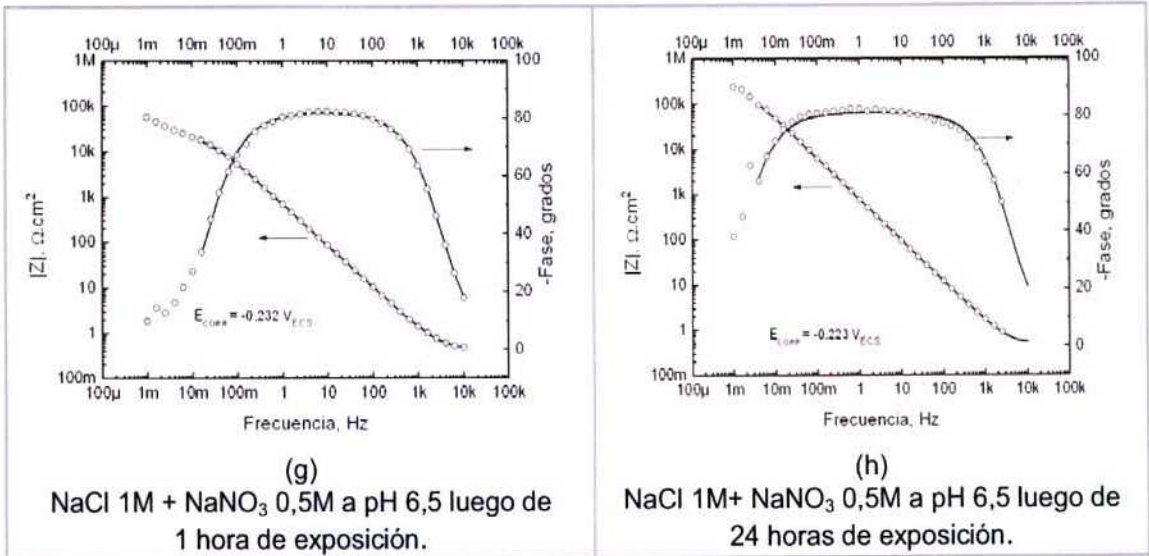


Figura 60. Diagramas de Bode correspondientes a mediciones de EIS sobre una probeta prismática de aleación 22 en soluciones aireadas naturalmente a 90°C.

En la Figura 61 se observan las velocidades de corrosión, en soluciones aireadas naturalmente, calculadas con el parámetro R_p , obtenido por medio del ajuste de circuitos equivalentes a los datos de EIS. Teniendo en cuenta las mediciones realizadas después de 1 hora de inmersión, la mayor velocidad de corrosión de la aleación 22 se observó en la solución de NaCl 1M + NaNO₃ 0,2M, con un valor aproximado de 1,2 $\mu\text{m/año}$. El intervalo de velocidad de corrosión que se obtuvo durante la primera hora osciló dentro de 0,4 y 1,2 $\mu\text{m/año}$. Para un tiempo de 24 horas de inmersión la velocidad de corrosión de todas las probetas expuestas a las soluciones estudiadas presentaron valores muy similares por debajo de 0,2 $\mu\text{m/año}$, independientemente de la concentración de nitrato y cloruro.

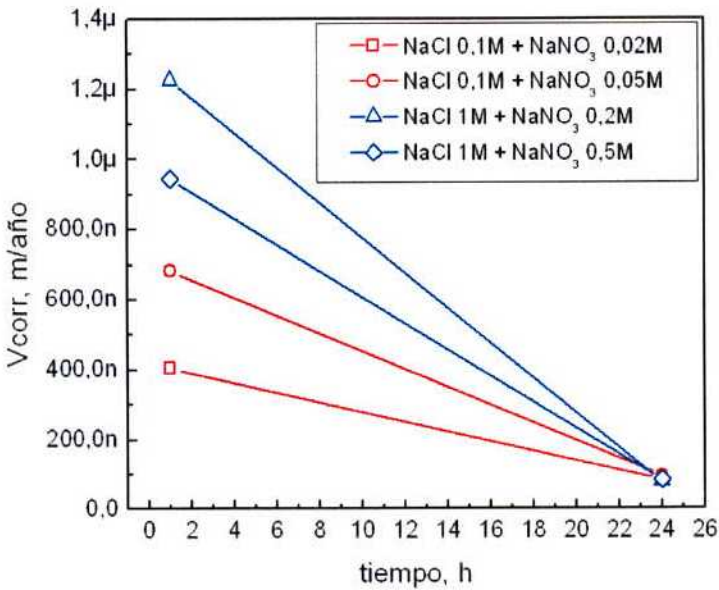


Figura 61. Velocidad de corrosión en función del tiempo de inmersión para soluciones de NaCl 0,1M y 1M con diferentes concentraciones de nitratos, en medios aireados, a 90°C.

1.3.2.3 Curvas de polarización

Las curvas de polarización se realizaron en la aleación estudiada utilizando un medio libre de oxígeno. De esta manera se evaluó el comportamiento anódico, en un intervalo extendido de potenciales que posee la aleación en sus zonas pasivas y transpasivas, en función del medio. Las concentraciones de las soluciones con las cuales se realizaron las curvas de polarización se escogieron con fines comparativos que se discutirán en el capítulo V.

En la Figura 62 se presentan las curvas de polarización de la aleación 22 realizadas en soluciones desaireadas de NaCl 0,1M + NaNO₃ 0,1M y NaCl 1M + NaNO₃ 0,1M a 90°C, respectivamente. Ambas curvas muestran características muy similares, presentando en todos los casos una región de pasividad donde la densidad de corriente se mantuvo relativamente constante y baja (alrededor de 1 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$) y una zona transpasiva en la cual al incrementar el potencial aplicado, la densidad de corriente anódica se incrementó rápidamente. En ambas curvas se observó claramente un pico anódico muy pronunciado que alcanzó una densidad de corriente de 50 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ aproximadamente, en intervalos de potenciales entre 0,2 y 0,4 V_{ECS} para la solución de NaCl 0,1M + NaNO₃ 0,1M y entre 0,2 y 0,6 V_{ECS} para la solución NaCl 1M + NaNO₃ 0,1M.

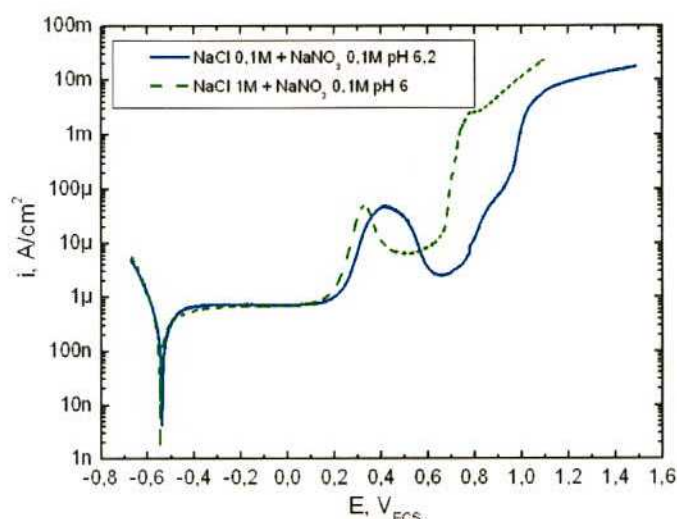


Figura 62. Curvas de polarización en NaCl 0,1M + NaNO₃ 0,1M y NaCl 1M + NaNO₃ 0,1M a 90°C.

En la Figura 63 se presenta una imagen de microscopio electrónico de barrido (MEB) de una probeta prismática luego de ser sometida a polarización en solución de NaCl 1M + NaNO₃ 0,1M a 90°C. La corrosión localizada se produjo en la zona ocluida en torno al borde de la junta de PTFE (junta que protege la conexión eléctrica de la probeta al potencióstato, Fig 1 Capítulo III Procedimiento experimental). En la imagen se aprecian tres bandas diferentes. La parte más atacada de la muestra fue la región más cercana a la periferia del formador de rendija (Banda 1). Más allá de la banda más atacada aparece una región de pequeñas picaduras aisladas (Banda 2). Por último más allá de la Banda 2, en el interior de la rendija se distingue una región colmada de picaduras un poco más grandes (Banda 3).



Figura 63. Imagen MEB de la cara superior de la probeta luego de realizar ensayo de polarización en NaCl 1M + NaNO_3 0,1M pH 6 a 90°C donde se identifican 3 zonas de ataque.

1.4 Efecto del ion sulfato

Se realizó un estudio de la susceptibilidad a la corrosión en rendijas de la aleación 22, en soluciones acuosas de NaCl 1M y 0,1M con diferentes concentraciones de Na_2SO_4 . El cociente entre las concentraciones de sulfato y de cloruro varió entre 0,1 y 2 ($R = [\text{SO}_4^{2-}] / [\text{Cl}^-]$). La metodología experimental utilizada se describió en la sección 1.3.

1.4.1 Susceptibilidad a la corrosión en rendijas

En las Figuras 64-65 se muestran las curvas PD-GS-PD en soluciones de cloruros 0,1M y 1M con diferentes adiciones de sulfatos. En todos los casos se observó una región de pasividad donde la densidad de corriente se mantuvo relativamente constante y baja (alrededor de $0,7 \mu\text{A}/\text{cm}^2$) y una zona de ruptura de la pasividad en la cual al incrementar el potencial aplicado, la densidad de corriente anódica se incrementó rápidamente.

Se observó una histéresis entre los barridos potenciodinámicos de ida y vuelta en las curvas realizadas en soluciones de cloruro 0,1M y 1M con diferentes concentraciones de sulfatos. En la Figura 64 (NaCl 0,1M) se observó que en las soluciones de NaCl 0,1M con $[\text{SO}_4^{2-}] \geq 0,1\text{M}$, dicha histéresis disminuyó e incluso desapareció. De igual modo en la Figura 65 (NaCl 1M) se observó que para las soluciones de NaCl 1M con $[\text{SO}_4^{2-}] = 2\text{M}$, la histéresis disminuyó en una forma muy apreciable. Se observaron diferencias en la susceptibilidad a la corrosión en rendijas atribuibles a la presencia de sulfatos. Los pH de las soluciones estuvieron en un rango entre 5,5 y 6,5. No se observó una variación muy apreciable del pH de las soluciones antes y después de cada experiencia.

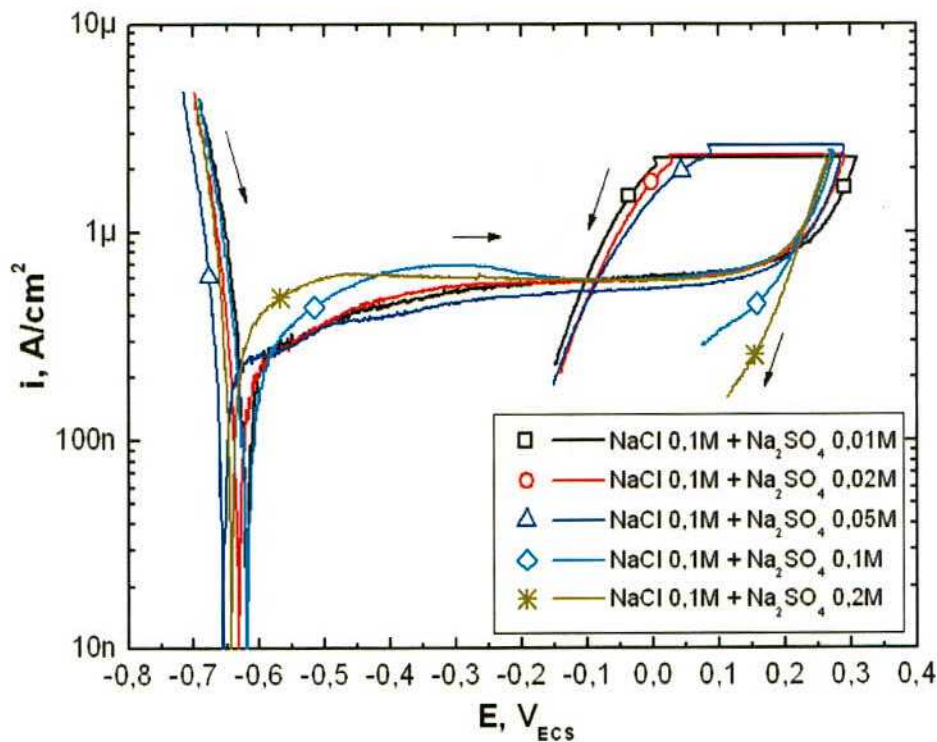


Figura 64. Curvas PD-GS-PD de la aleación 22 en soluciones acuosas desaireadas de NaCl 0,1M con diferentes adiciones de sulfatos a 90°C

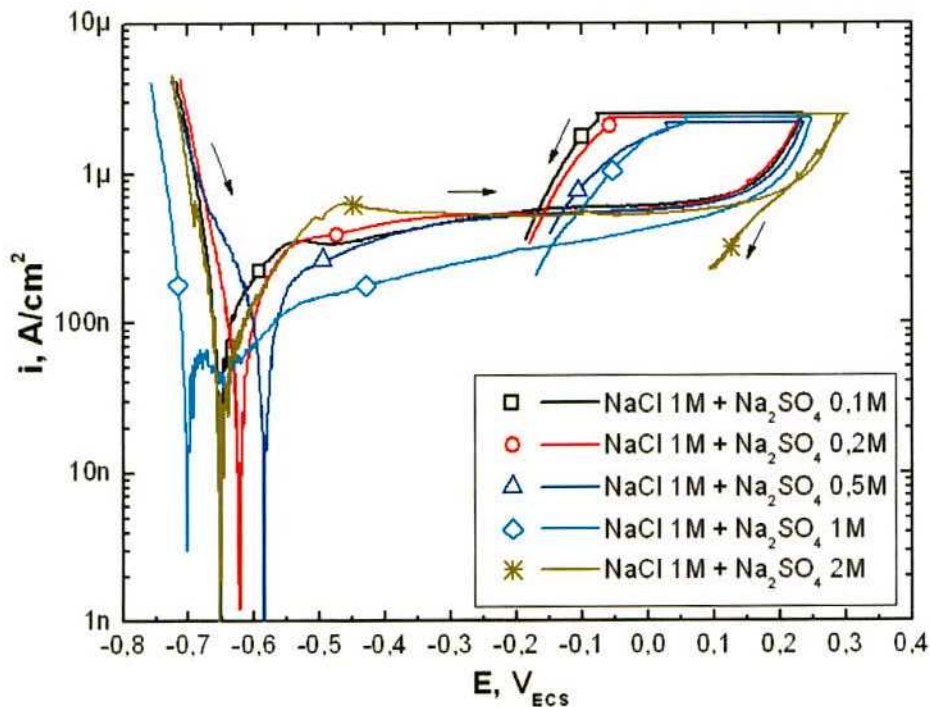


Figura 65. Curvas PD-GS-PD de la aleación 22 en soluciones acuosas desaireadas de NaCl 0,1M con diferentes adiciones de sulfatos a 90°C.

En la Figura 66 se muestra la evolución del potencial en el tiempo correspondiente a la etapa galvanostática (GS) de ensayos PD-GS-PD para la aleación 22 en soluciones acuosas desaireadas de sulfatos con concentraciones menores a 0,2M y concentraciones de cloruros de 0,1M. El valor del potencial inicial fue similar en la mayoría de los ensayos con adición de sulfatos. Para las tres concentraciones más bajas de sulfatos que se

utilizaron en los ensayos se observó una disminución del potencial en el tiempo. Para una concentración de sulfatos mayor ó igual 0,1M se observó que el potencial se mantuvo constante en el tiempo a un valor aproximado de $0,27 V_{ECS}$.

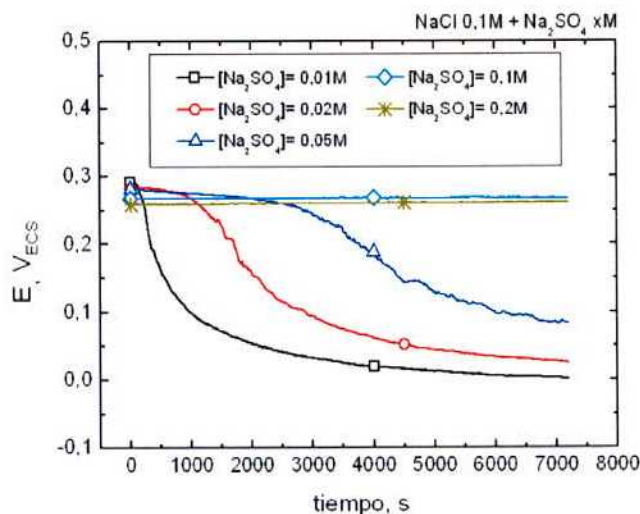


Figura 66. Evolución del potencial en el tiempo correspondiente a la etapa galvanostática (GS) de ensayos PD-GS-PD para la aleación 22 en soluciones acuosas desaireadas de NaCl 0,1M + Na₂SO₄ xM ($x \leq 0,2M$) a 90°C.

En la Figura 67 se muestra la evolución del potencial en el tiempo correspondiente a la etapa galvanostática (GS) de ensayos PD-GS-PD para la aleación 22 en soluciones acuosas desaireadas de sulfatos con concentraciones menores a 2M y concentraciones de cloruros de 1M. El valor del potencial inicial fue similar en la mayoría de los ensayos con adición de sulfatos exceptuando aquel donde se utilizó la solución con mayor concentración de sulfatos (2M). Para las cuatro concentraciones más bajas de sulfatos que se utilizaron se observó un decrecimiento del potencial en el tiempo. Para una concentración de sulfato igual 2M se observó que el potencial aumentó levemente en el tiempo en un intervalo aproximado de $0,29 V_{ECS}$ a $0,31 V_{ECS}$.

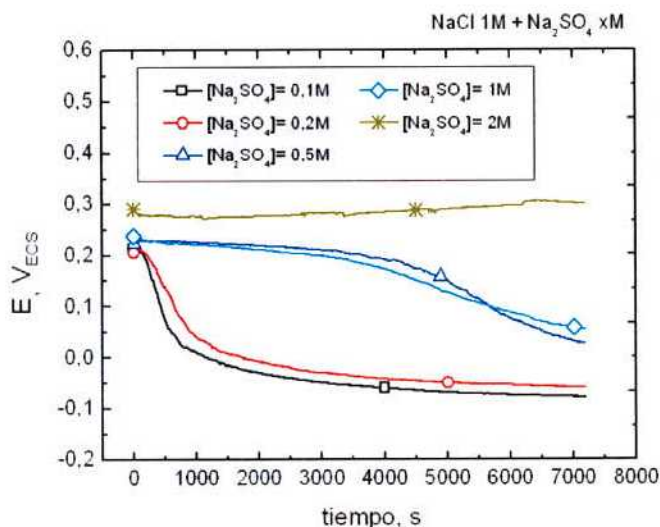


Figura 67. Evolución del potencial en el tiempo correspondiente a la etapa galvanostática (GS) de ensayos PD-GS-PD para la aleación 22 en soluciones acuosas desaireadas de NaCl 1M + Na₂SO₄ xM ($x \leq 2M$) a 90°C.

En la Figura 68 se muestran los potenciales de repasivación de la aleación 22 en función de la relación de concentraciones sulfato/cloruro. Se definió el E_{CO} , como la intersección de dos barridos, de la etapa 1 y la etapa 3 según el método PD-GS-PD. Las concentraciones de cloruro en las soluciones fueron 0,1M y 1M. Un marcado incremento en el potencial de repasivación fue observado en un intervalo de $0,5 \leq R \leq 1$ para una concentración de cloruro 0,1M y en un intervalo de $1 \leq R \leq 2$ para una concentración de cloruro de 1M. Se encontró un $R_{CRIT}=1$ para una concentración de cloruro de 0,1M y un $R_{CRIT}=2$ para una concentración de cloruro de 1M. En este caso los valores de R_{CRIT} fueron dependientes de la concentración de cloruros.

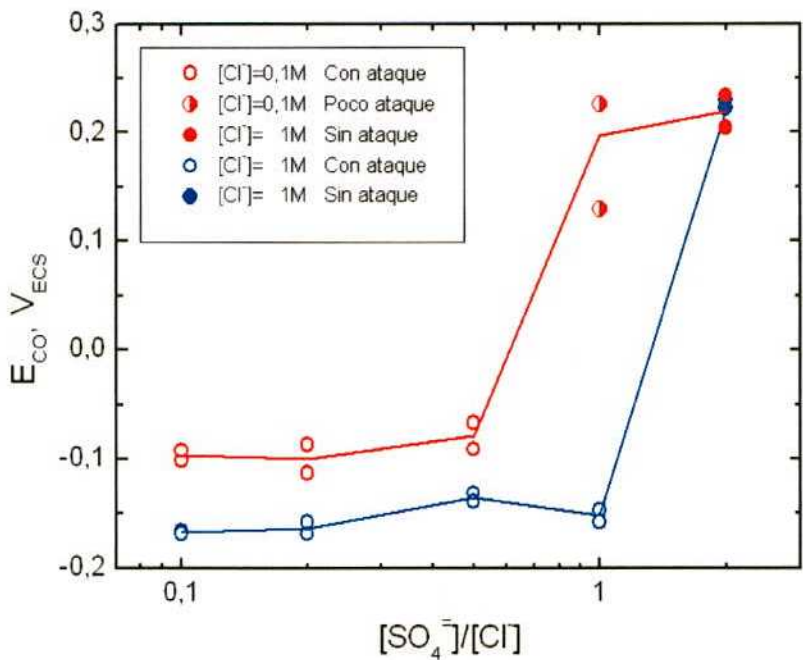


Figura 68. Potencial de repasivación (E_{CO}) en función de la relación de concentraciones $R = [SO_4^{2-}] / [Cl^-]$ para la aleación 22 a 90°C. De acuerdo con las observaciones de superficies en los microscopios óptico y MEB se definió: “Con ataque” a la presencia de corrosión en rendijas; “Poco ataque” a la presencia mínima de corrosión en rendijas; “Sin ataque” a la ausencia de corrosión en rendijas.

En la Figuras 69-70 se presentan imágenes de las probetas PCA luego de las pruebas PD-GS-PD en soluciones de cloruros y sulfatos a 90°C. En las Figuras 69a-69d y 70a-70d, se visualiza el ataque que ha sufrido la aleación por corrosión en rendijas. Se puede observar que en ambos lados de las probetas se visualizan casi todos los dientes de los formadores de rendijas debido a que el ataque localizado se produjo debajo de éstos. El ataque fue disminuyendo a medida que aumentó la concentración de sulfatos para $[Cl^-] = 0,1M$ (Fig. 69a-69e). No obstante, este fenómeno no se evidenció para $[Cl^-] = 1M$ (Fig. 70a-70e). Para $R = [SO_4^{2-}] / [Cl^-] = 2$ se observó la inhibición total de la corrosión en rendijas de la aleación 22, independientemente de la concentración de cloruros. (Figuras 69e y 70e). En la Figura 70e se puede ver la forma de los dientes de los formadores de rendija, lo cual llevaría a pensar que se produjo un ataque localizado. Sin embargo, cuando se observa la probeta con un mayor aumento se distingue que no se debe a un ataque

localizado, sino que allí no se formó la película de óxidos de la transpasividad al no estar en contacto con la solución.

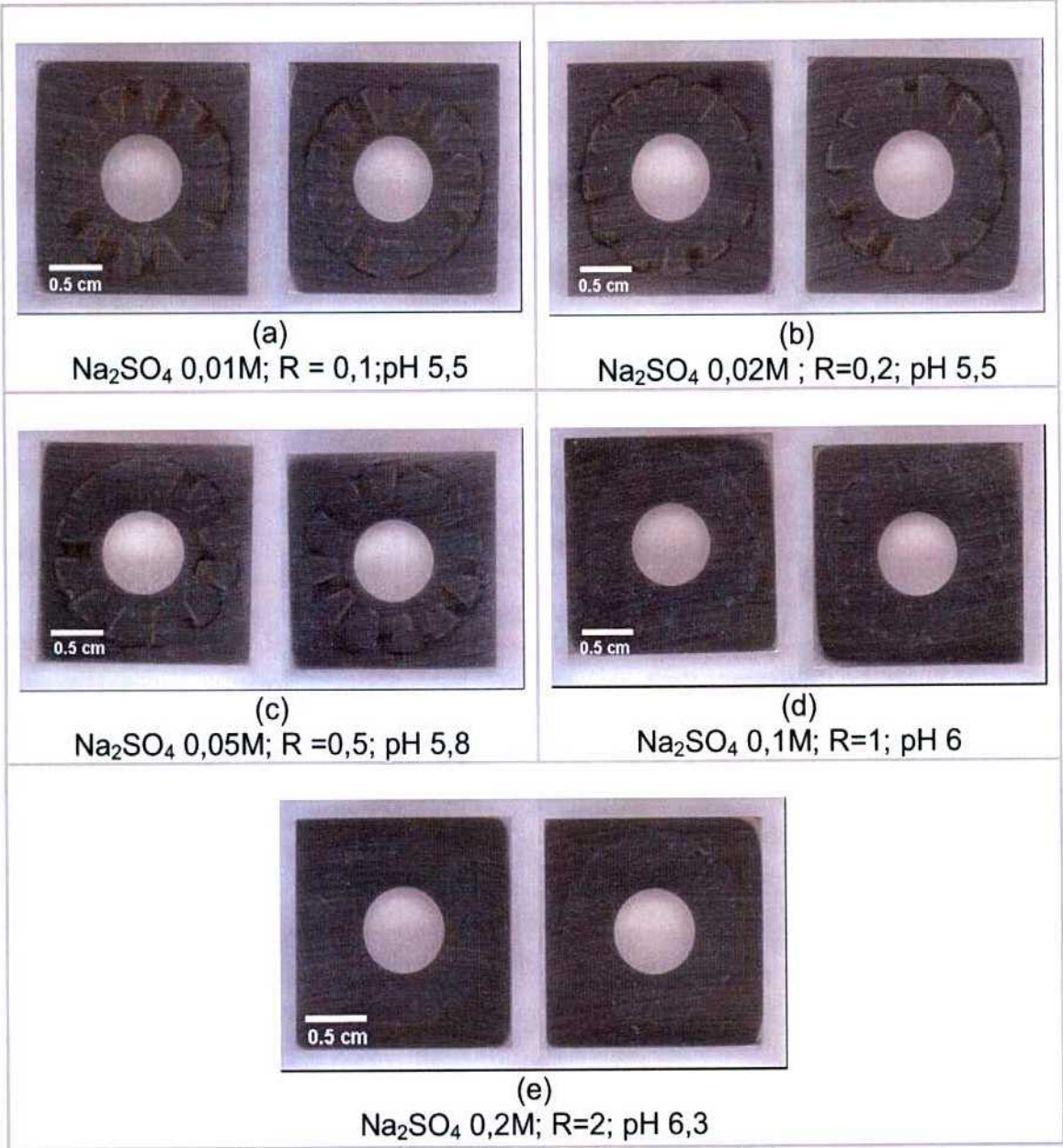
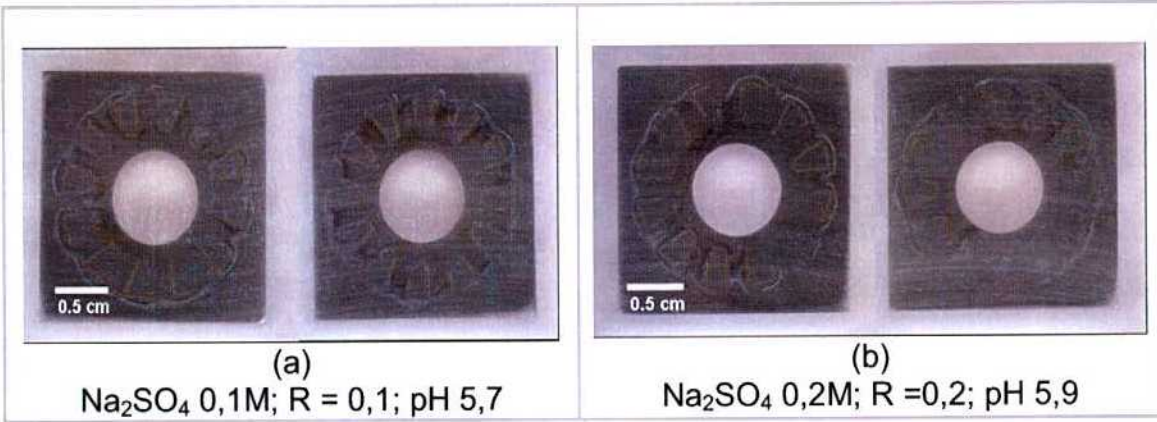


Figura 69. Imágenes de probetas PCA de la aleación 22 después de los ensayos PD-GS-PD en soluciones de cloruro 0,1M con diferentes concentraciones de sulfato desaireadas a 90°C.



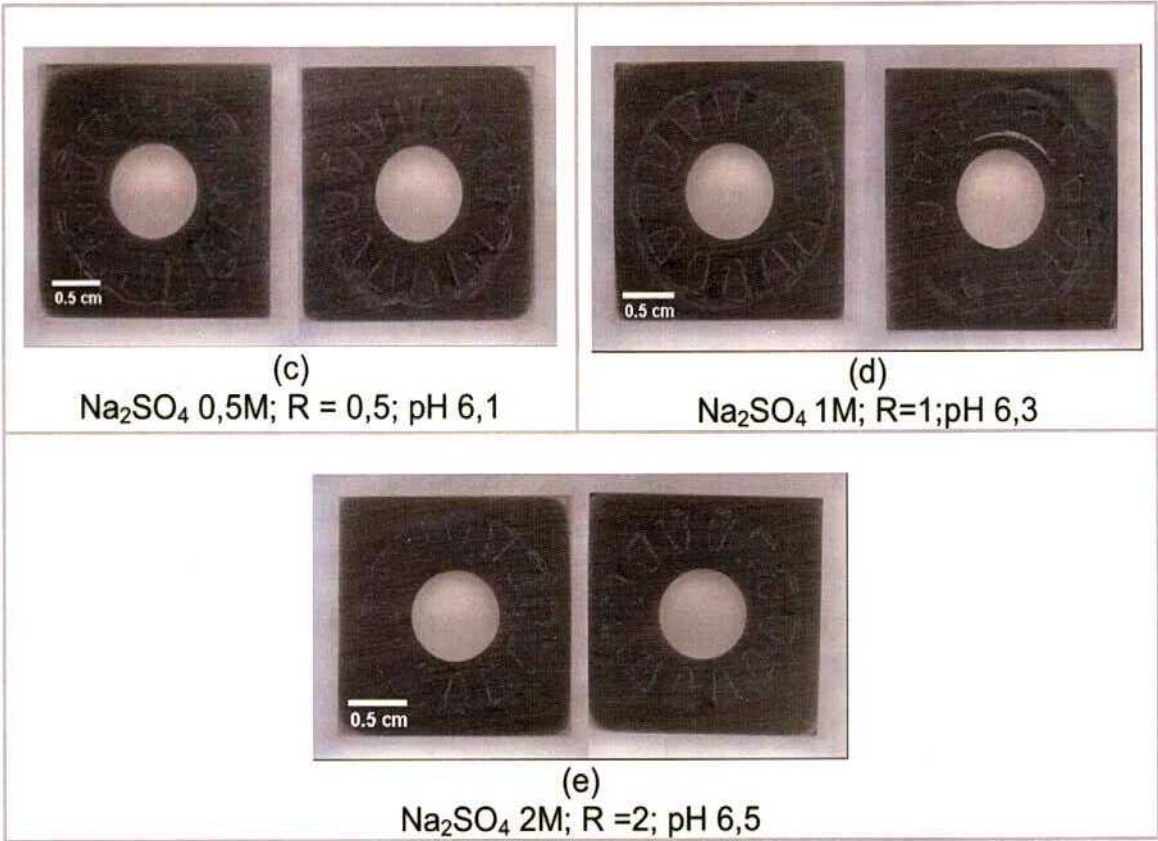
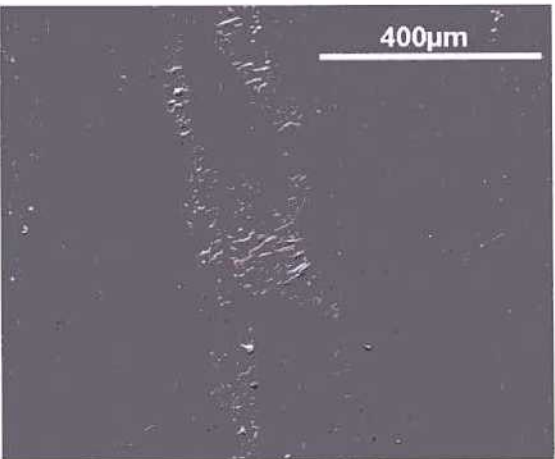
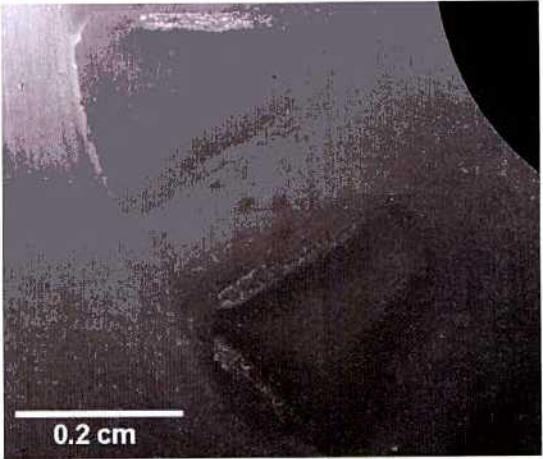


Figura 70. Imágenes de probetas PCA de la aleación 22 después de los ensayos PD-GS-PD en soluciones de cloruro 1M con diferentes concentraciones de sulfato desaireadas a 90°C.

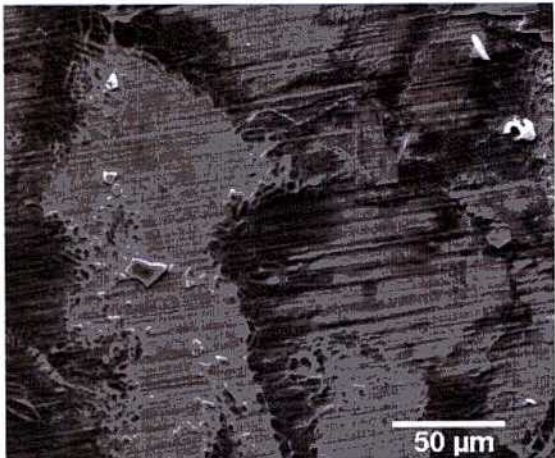
En las Figuras 71-72 se presentan imágenes de microscopio electrónico de barrido (MEB) de probetas PCA luego de ser sometidas a ensayos PD-GS-PD en diferentes soluciones de cloruros y sulfatos, a 90°C. En las Figuras 71b, 71d, 71f, 72a, 72c, 72e se muestran algunos de los dientes parciales o totalmente atacados en cada uno de los medios estudiados. En las Figuras 71c, 71e, 72d, 72f se pudieron distinguir algunos bordes de grano y productos de corrosión en las áreas atacadas debajo de los formadores de rendija. No se identificaron maclas. En las Figuras 71g y 72g se aprecia un ataque muy leve con pocos productos de corrosión. En Las Figuras 71h y 72h se observó que las probetas no sufrieron ningún ataque en las soluciones a las cuales estuvieron expuestas.



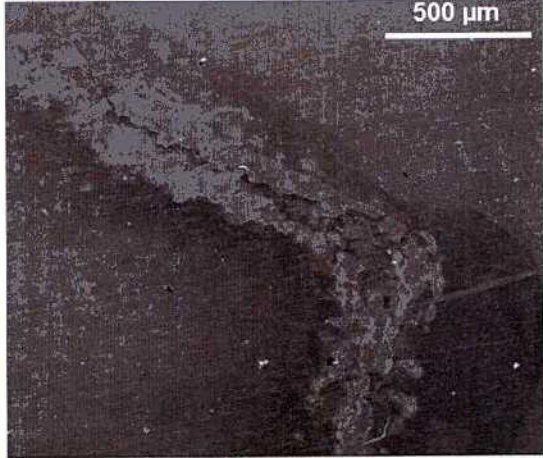
(a)
 NaSO_4 0,01M; $R = 0,1$; pH 5,5



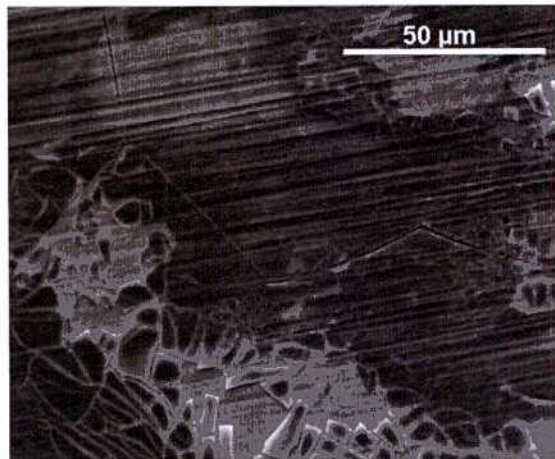
(b)
 NaSO_4 0,02M; $R = 0,2$; pH 5,5



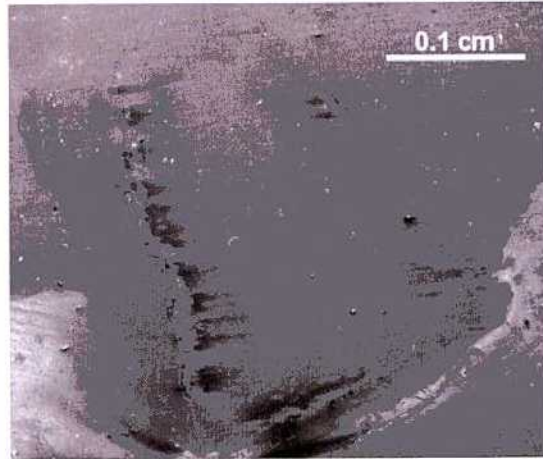
(c)
 NaSO_4 0,02M; $R = 0,2$; pH 5,5



(d)
 NaSO_4 0,05M; $R = 0,5$; pH 5,8



(e)
 NaSO_4 0,05M; $R = 0,5$; pH 5,8



(f)
 NaSO_4 0,1M; $R = 1$; pH 6

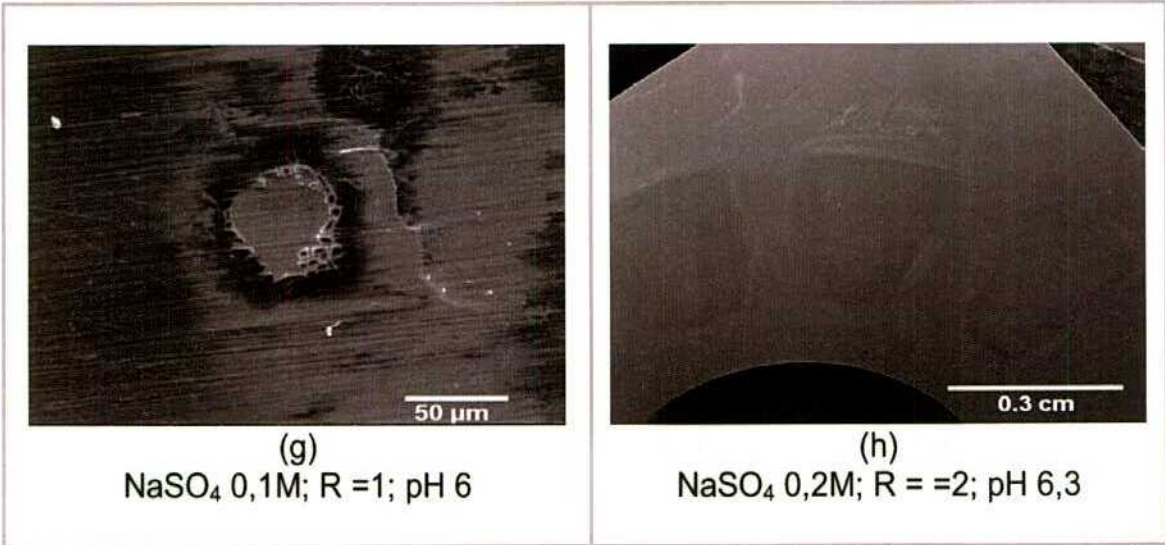
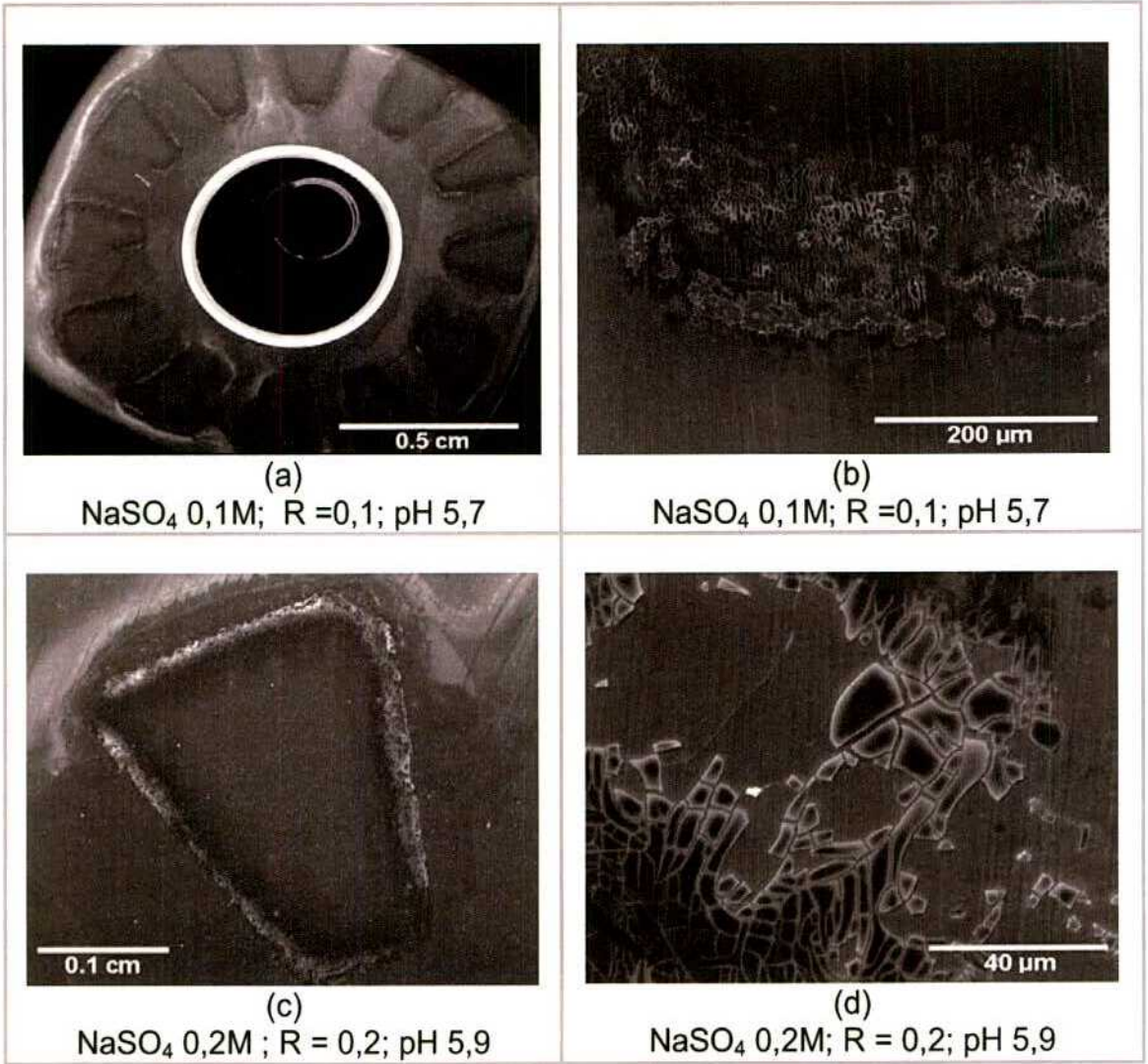


Figura 71. Imágenes MEB de probetas PCA luego de ensayo PD-GS-PD en soluciones de cloruro 0,1M con diferentes concentraciones de sulfato desaireadas a 90°C.



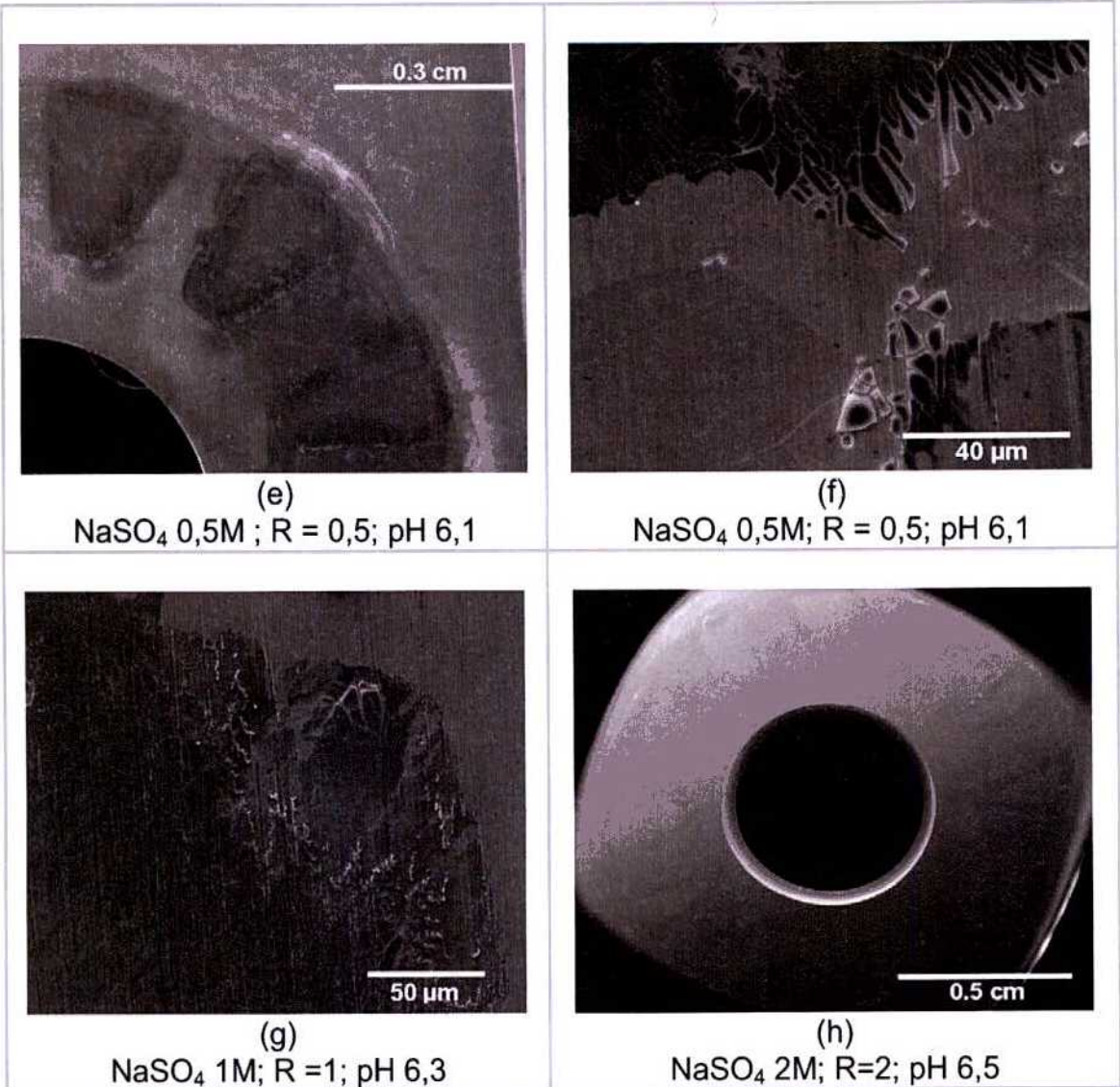


Figura 72. Imágenes MEB de probetas PCA luego de ensayo PD-GS-PD en soluciones de cloruro 1M con diferentes concentraciones de sulfato desaireadas a 90°C.

1.4.2 Corrosión generalizada

1.4.2.1 Seguimiento del potencial de corrosión

Se registró la variación del potencial de corrosión (E_{CORR}) en el tiempo de la aleación 22. El tiempo de seguimiento fue de 24 horas y los medios utilizados fueron soluciones de cloruro 0.1M y 1M con adiciones de sulfatos en las concentraciones más altas estudiadas a 90°C. Mientras se efectuaba el seguimiento del potencial de corrosión, se realizó a la primera hora y a la hora 24 de sumergida la probeta en el medio, medidas de EIS a partir de las cuales se obtuvo el valor de la resistencia de polarización utilizado para el cálculo de la velocidad de corrosión generalizada. Estas medidas se describen en la sección 1.4.2.2.

La Figura 73 representa la variación del potencial de corrosión en el tiempo de la aleación 22 en contacto con soluciones de cloruro con adiciones de sulfato. En la gráfica se muestra los períodos de tiempo en los cuales se

realizaron las mediciones de EIS. Las mediciones registradas en los medios utilizados, muestran un aumento en el potencial de corrosión en el tiempo. La mayor parte de la variación se produjo en la primera hora. El medio que presentó el potencial de corrosión más bajo durante la primera hora fue el de NaCl 0,1M + Na₂SO₄ 0,1M (línea azul), sin embargo a 24 horas de exposición se observó el potencial de corrosión (E_{CORR}) más elevado en comparación con los demás medios. Se destaca un comportamiento muy similar del potencial de corrosión en el tiempo en los medios utilizados. Se puede observar como, en todos los medios, los potenciales de corrosión siguen la misma tendencia y comportamiento y, por lo tanto, la diferencia entre los potenciales de corrosión a un tiempo de 24 horas entre los diferentes medios no supera los 100 mV.

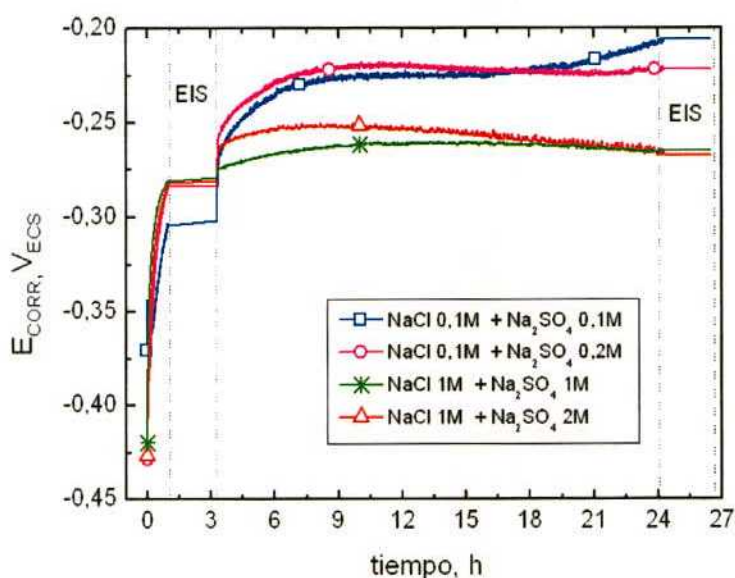
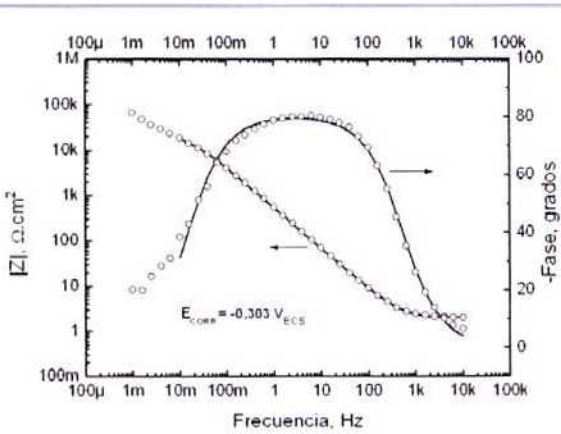


Figura 73. Variación de E_{CORR} en el tiempo para la aleación 22 en soluciones de NaCl con diferentes concentraciones de Na₂SO₄, a 90°C, aireado.

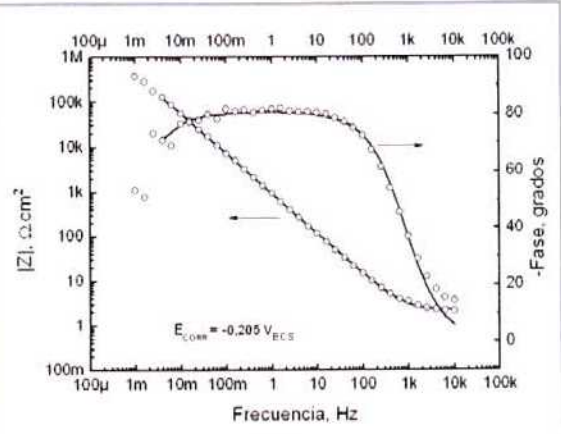
1.4.2.2 Velocidad de corrosión

En las Figura 74 se muestran los diagramas de Bode para los ensayos de EIS (símbolos: datos experimentales; líneas: ajustes) para la aleación estudiada en soluciones de NaCl 0,1M y 1M con diferentes concentraciones de Na₂SO₄. Se utilizaron circuitos eléctricos con una constantes de tiempo (Tabla 1 cap. III procedimiento experimental). En todos los casos se observó un buen ajuste de los circuitos equivalentes propuestos a los resultados experimentales. La bondad del ajuste determinada por el valor de chi-cuadrado resultó en todos los casos del orden de 10^{-3} . La metodología experimental utilizada se describió en la sección 1.1.2.2



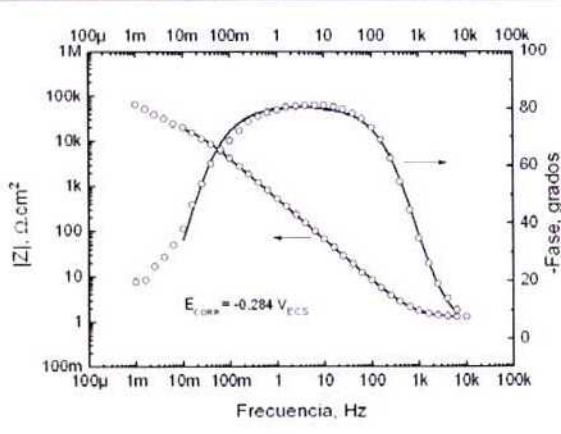
(a)

NaCl 0,1M + Na₂SO₄ 0,1M a pH 6, luego de 1 hora de exposición.



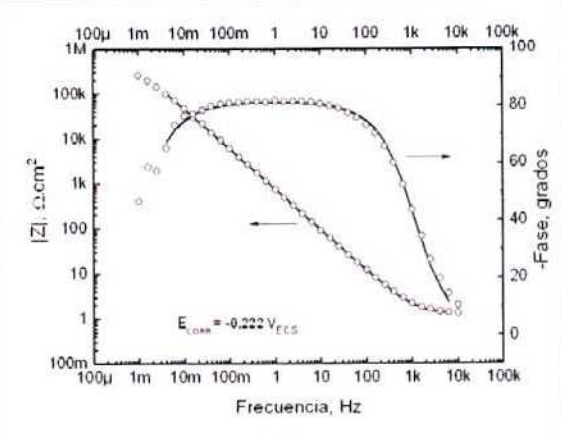
(b)

NaCl 0,1M + Na₂SO₄ 0,1M a pH 6, luego de 24 horas de exposición.



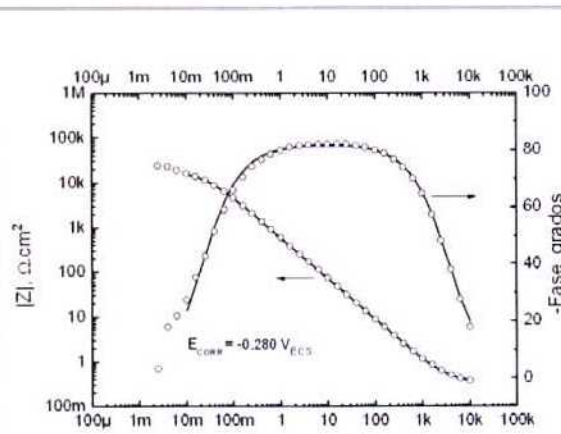
(c)

NaCl 0,1M + Na₂SO₄ 0,2M a pH 6,3, luego de 1 hora de exposición.



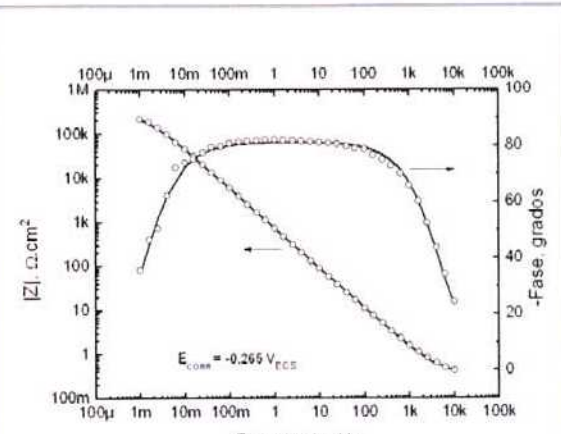
(d)

NaCl 0,1M + Na₂SO₄ 0,2M a pH 6,3, luego de 24 horas de exposición



(e)

NaCl 1M + Na₂SO₄ 1M a pH 6,3, luego de 1 hora de exposición.



(f)

NaCl 1M + Na₂SO₄ 1M a pH 6,3, luego de 24 horas de exposición.

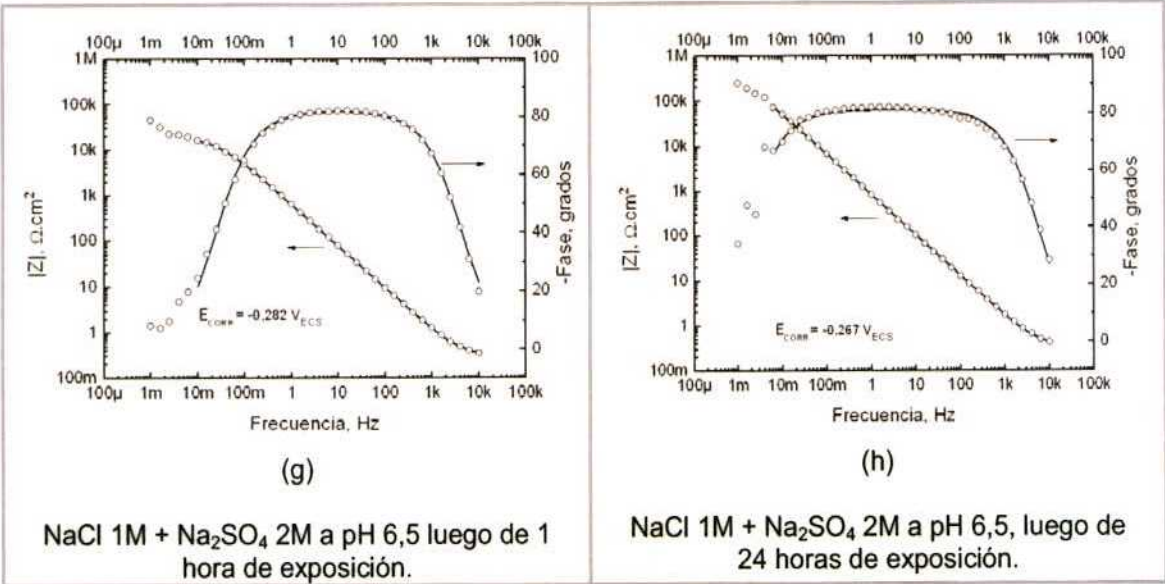


Figura 74. Diagramas de Bode correspondientes a mediciones de EIS sobre una probeta prismática de aleación 22 en soluciones aireadas naturalmente a 90°C.

En la Figura 75 se observan las velocidades de corrosión, en soluciones aireadas naturalmente, calculadas con el parámetro R_p , obtenido por medio del ajuste de circuitos equivalentes a los datos de EIS. Teniendo en cuenta las mediciones realizadas después de 1 hora de inmersión, la mayor velocidad de corrosión de la aleación 22 se observó en contacto con la solución de NaCl 1M + Na₂SO₄ 2M, con un valor aproximado de 1,2 $\mu\text{m/año}$. El intervalo de velocidad de corrosión que se obtuvo durante la primera hora osciló dentro de 0,8 y 1,2 $\mu\text{m/año}$. Para un tiempo de 24 horas de inmersión la velocidad de corrosión en todas las probetas expuestas a las soluciones estudiadas presentaron resultados muy similares con valores por debajo de 0,1 $\mu\text{m/año}$, independientemente de la concentración de sulfato y cloruro.

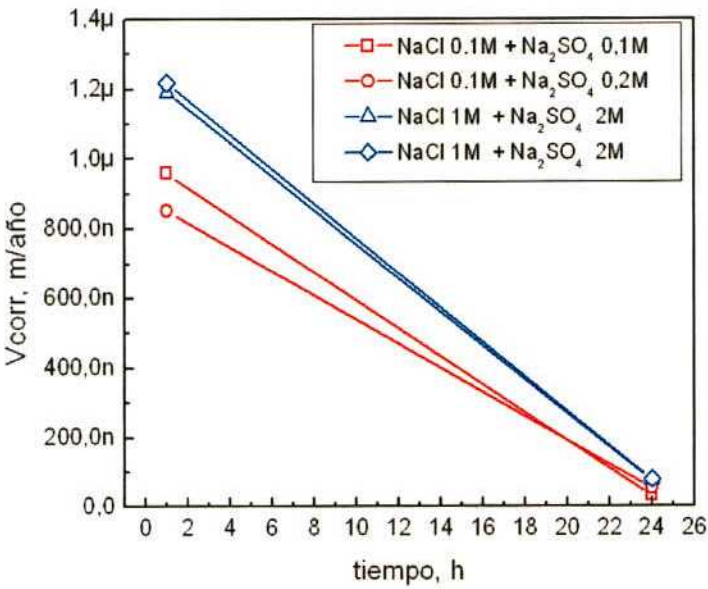


Figura 75. Velocidad de corrosión de la aleación 22 en función del tiempo de inmersión en soluciones aireadas de NaCl 0,1M y 1M con diferentes concentraciones de sulfatos, a 90°C.

1.4.2.3 Curvas de polarización

En la Figura 76 se presentan las curvas de polarización de la aleación 22 realizadas en soluciones desaireadas de NaCl 0,1M + Na₂SO₄ 0,1M y NaCl 1M + Na₂SO₄ 0,1M a 90°C. La curva de polarización en la solución de NaCl 0,1M + Na₂SO₄ 0,1M (línea azul) presentó una región de pasividad donde la densidad de corriente se mantuvo relativamente constante y baja (alrededor de 0,5 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$) y una zona transpasaiva en la cual al aumentar el potencial aplicado, la densidad de corriente anódica se incrementó rápidamente. Para esta relación molar se identificó un pico anódico pronunciado que alcanzó una densidad de corriente de 100 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ aproximadamente, en un intervalo de potencial de 0,3 a 0,7 V_{ECS}. La curva de polarización para la solución de NaCl 1M + Na₂SO₄ 0,1M (línea verde) presenta una región de pasividad donde la densidad de corriente se mantuvo alrededor de 0,5 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ y una zona transpasaiva. Para esta relación molar no se identificó ningún pico anódico por lo cual la densidad de corriente en la zona de transpasividad siempre aumentó.

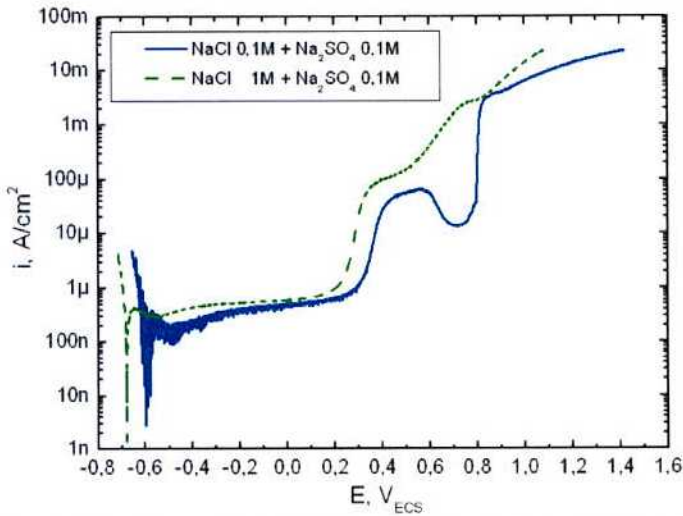


Figura 76. Curvas de polarización en NaCl 0,1M + Na₂SO₄ 0,1M y NaCl 1M + Na₂SO₄ 0,1M a 90°C.

En las Figuras 77-80 se muestran las probetas luego de los ensayos de polarización descritos anteriormente. Se observan diferencias en las tonalidades de las probetas luego de la polarización dependiendo el medio que fue utilizado. Este fenómeno es atribuido a la transpasividad [1]. En las Figuras 77 y 79 se observa que para los dos medios analizados las probetas sufrieron ataque localizado por corrosión en rendijas debajo de la junta de PTFE.

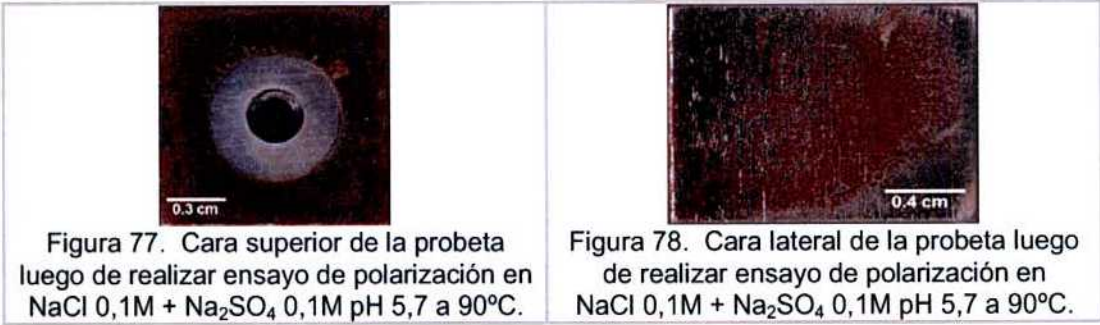


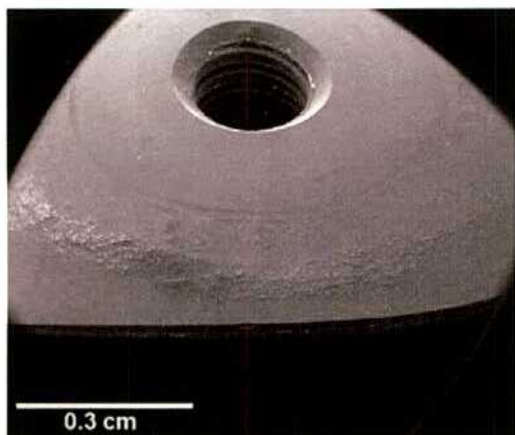


Figura 79. Cara superior de la probeta luego de realizar ensayo de polarización en NaCl 1M + Na₂SO₄ 0,1M pH 6 a 90°C.

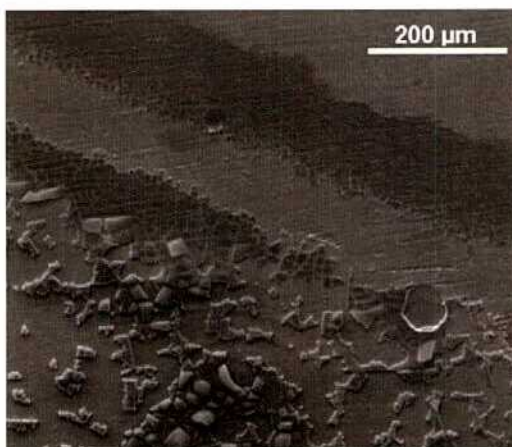


Figura 80. Cara lateral de la probeta luego de realizar ensayo de polarización en NaCl 1M + Na₂SO₄ 0,1M pH 6 a 90°C.

En las Figuras 81a, 81b se presentan imágenes de microscopio electrónico de barrido (MEB) de una probeta prismática luego de ser sometida a polarización en solución de NaCl 0,1M + Na₂SO₄ 0,1M, a 90°C. La Figura 81b muestra la zona donde se presentó el ataque localizado. Se distinguen tres regiones, una zona atacada en la cual se alojaba el formador de rendija y dos zonas adyacentes a la zona atacada donde se observan productos de corrosión. Se puede notar que una de las zonas adyacentes presenta un mayor predominio de productos de corrosión.



(a)



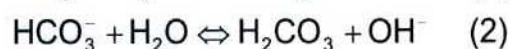
(b)

Figura 81. Imágenes MEB de la cara superior de la probeta prismática luego de ensayo de polarización en solución de NaCl 0,1M + Na₂SO₄ 0,1M pH 5,7 a 90°C. desaireada a 90°C.

1.5 Efectos del ácido carbónico, bicarbonato y carbonato.

Se realizó un estudio de la susceptibilidad a la corrosión en rendijas de la aleación 22, en soluciones acuosas de NaCl + NaHCO₃, desaireadas con burbujeo de nitrógeno a una temperatura de 90°C. Se realizó una variación del pH que implicó el cambio de la especiación de la solución. A pH bajos predomina el ácido carbónico, a un pH de aproximadamente 7 es máxima la concentración de bicarbonato y a pH elevados hay presencia casi exclusiva de iones carbonatos. El efecto inhibitor de cada especie puede ser diferente y es necesario evaluarlo.

Los equilibrios para las disoluciones de las sales provenientes del ácido carbónico se muestran en las ecuaciones (1 y 2).



Las constantes de hidrólisis (K_{h1}) para cada uno de ellos toman la forma de las ecuaciones 3 y 4.

$$K_{h1} = \frac{K_w}{K_2} = \frac{[\text{HCO}_3^-][\text{OH}^-]}{[\text{CO}_3^{2-}]} \quad (3)$$

$$K_{h2} = \frac{K_w}{K_1} = \frac{[\text{H}_2\text{CO}_3][\text{OH}^-]}{[\text{HCO}_3^-]} \quad (4)$$

En donde K_w es la constante de equilibrio de ionización del agua, la cual tiene un valor de $1,0 \times 10^{-14}$ a 25°C. K_1 y K_2 son la primera y segunda constante de disociación del H_2CO_3 , con valores de $4,6 \times 10^{-7}$ y $4,4 \times 10^{-11}$ a 25°C, respectivamente [10].

Debido a que en el presente trabajo se utilizó una temperatura de 90°C, el valor de las constantes de disociación y consecuentemente la concentración de las diferentes especies en función del pH difieren de los informados para 25°C. En la literatura se informa un gráfico correspondiente a una simulación termodinámica por medio del programa MINTEQA2 [11,12], el cual relaciona la concentración de carbonato, bicarbonato y ácido carbónico en función del pH a 90°C, en un ambiente cerrado en soluciones de NaCl 1M [12]. Este gráfico se utilizó para definir los valores de pH en los cuales predominaba cada especie (Fig. 82). Se definieron los valores de pH correspondientes al predominio de cada una de las especies: pH=3 para el ácido carbónico, pH=7 para el bicarbonato y pH=11,5 para el carbonato.

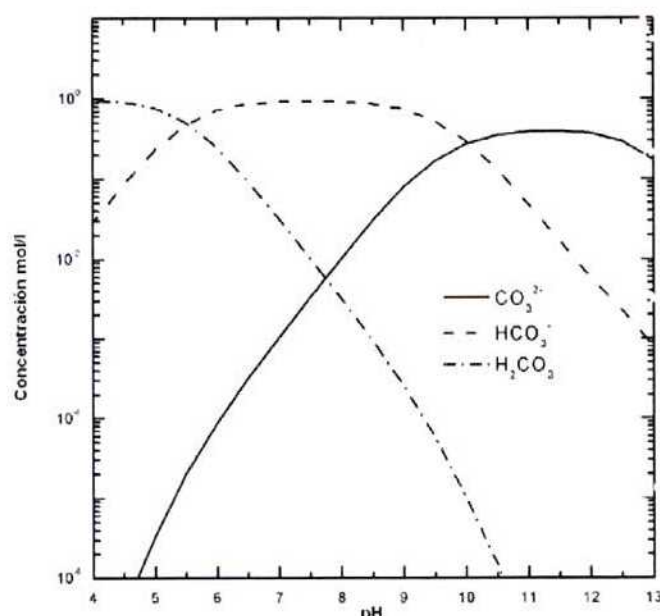


Figura 82. Concentración de especies carbonato, bicarbonato, ácido carbónico en función del pH, a 90°C, en un ambiente cerrado, en soluciones de NaCl 1M con concentraciones de carbonato 1M. Los cálculos de especiación se llevaron a cabo mediante el software MINTEQA2 [12].

1.5.1 Efecto del ácido carbónico (H_2CO_3)

1.5.1.1 Corrosión localizada

Se realizó un estudio de la susceptibilidad a la corrosión en rendijas de la aleación 22, en soluciones acuosas de NaCl 0,1M y 1M con diferentes concentraciones de NaHCO_3 a un $\text{pH}=3$ (predominio de H_2CO_3). El cociente entre las concentraciones de ácido carbónico y de cloruros a pH 3 varió entre 0,01 y 0,5 ($R = [\text{H}_2\text{CO}_3] / [\text{Cl}^-]$). Las soluciones se llevaron a pH 3 agregando pequeñas cantidades de HCl . La metodología experimental utilizada se describió anteriormente en la sección 1.3.

1.5.1.1.1 Susceptibilidad a la corrosión en rendijas

En las Figuras 83-84 se muestran las curvas PD-GS-PD obtenidas para corrosión en rendijas, en soluciones de cloruros 0,1M y 1M con diferentes concentraciones de H_2CO_3 . En todos los casos se observó una región de pasividad donde la densidad de corriente se mantuvo relativamente constante y baja (alrededor de $0,8 \mu\text{A}/\text{cm}^2$) y una zona de ruptura de la pasividad en la cual al incrementar el potencial aplicado, la densidad de corriente anódica se incrementó rápidamente.

En la Figura 83 (NaCl 0,1M) se observó que el intervalo de potencial de la zona de pasividad era mayor a medida que aumentó la concentración de H_2CO_3 en las soluciones. Sin embargo, esto no se presentó cuando se llegó a un $R=0,5$, donde el intervalo de potencial de la zona pasiva disminuyó aproximadamente 250 mV. En la Figura 84 (NaCl 1M) se presentó una situación similar a la descrita para la Figura 83.

Se observó una histéresis entre los barridos potenciodinámicos de ida y vuelta en las curvas realizadas en soluciones de cloruro 0,1M y 1M con diferentes concentraciones de H_2CO_3 . En la Figura 83 se observó que la histéresis crece a medida que se aumenta la concentración de H_2CO_3 en las soluciones, exceptuando la relación molar 0,5 la cual presentó la menor histéresis. En la Figura 84 se observó que con el aumento de la concentración de H_2CO_3 el comportamiento de la histéresis entre el barrido de ida y de vuelta fue similar, exceptuando la relación molar 0,5 donde se presentó una menor histéresis. No se observó una variación muy apreciable del pH de las soluciones antes y después de cada experiencia.

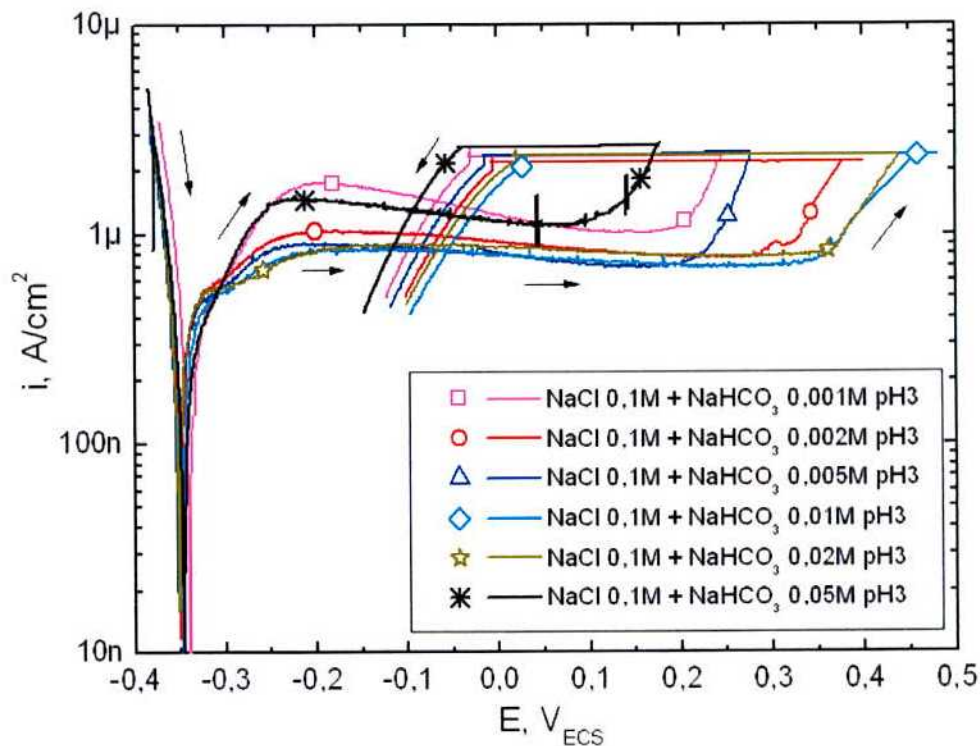


Figura 83. Curvas PD-GS-PD de la aleación 22 en soluciones acuosas desaireadas de NaCl 0,1M con diferentes adiciones de NaHCO₃ a pH 3 y 90°C

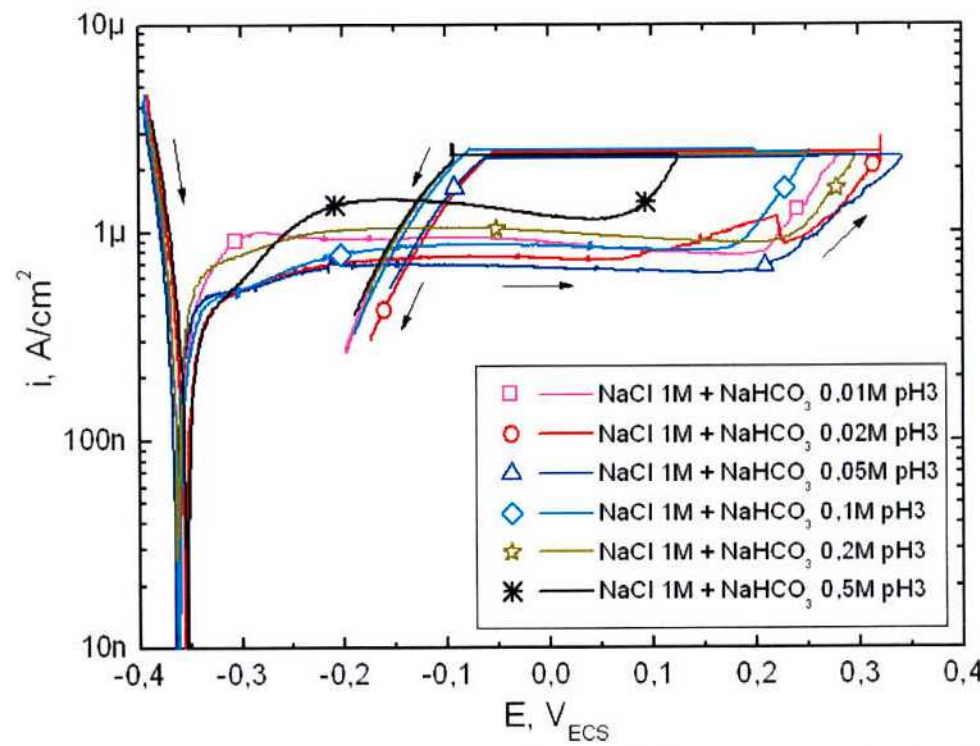


Figura 84. Curvas PD-GS-PD de la aleación 22 en soluciones acuosas desaireadas de NaCl 1M con diferentes adiciones de NaHCO₃ a pH 3 y 90°C.

En la Figura 85 se muestra la evolución del potencial en el tiempo correspondiente a la etapa galvanostática (GS) de ensayos PD-GS-PD para la aleación 22 en soluciones acuosas desaireadas con concentraciones de H₂CO₃ menores a 0,05M y concentraciones de cloruros de 0,1M. El valor del potencial

inicial fue diferente en la mayoría de los ensayos con adición de H_2CO_3 . El potencial inicial más bajo de la aleación 22 se presentó cuando ésta se expuso con la solución que presentaba una mayor concentración de H_2CO_3 . Para todas las concentraciones de H_2CO_3 que se utilizaron en los ensayos se observó una disminución del potencial en el tiempo.

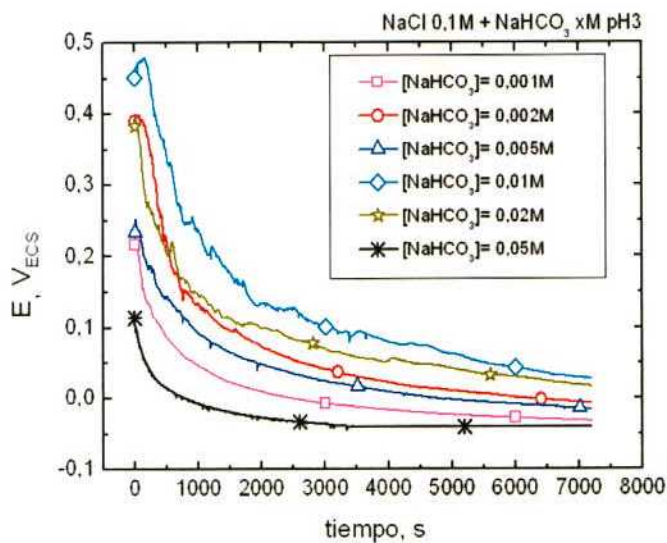


Figura 85. Evolución del potencial en el tiempo correspondiente a la etapa galvanostática (GS) de ensayos PD-GS-PD para la aleación 22 en soluciones acuosas desaireadas de NaCl 0,1M + NaHCO₃ xM ($x \leq 0,05M$) a pH=3 y 90°C.

En la Figura 86 se muestra la evolución del potencial en el tiempo correspondiente a la etapa galvanostática (GS) de ensayos PD-GS-PD para la aleación 22 en soluciones acuosas desaireadas con concentraciones de H_2CO_3 menores a 0,5M y concentraciones de cloruros de 1M. El valor del potencial inicial fue diferente en la mayoría de los ensayos con adición de H_2CO_3 . El valor del potencial inicial más bajo en la Aleación se presentó para la solución con una mayor concentración de H_2CO_3 . Para todas las concentraciones de H_2CO_3 que se utilizaron en los ensayos se observó una disminución del potencial en el tiempo.

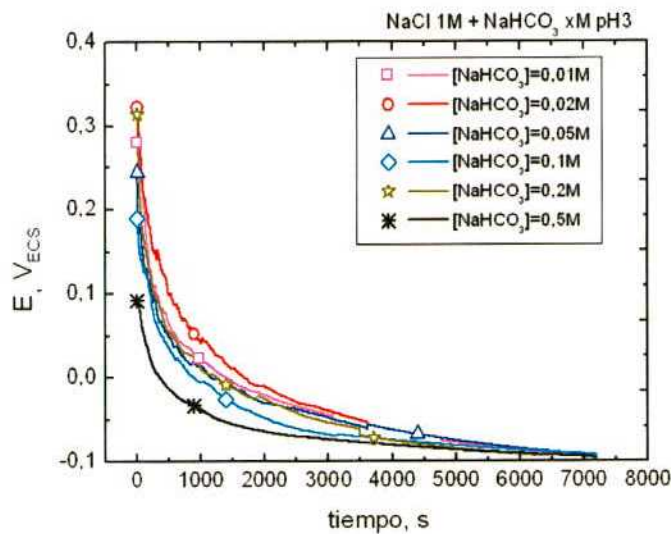


Figura 86. Evolución del potencial en el tiempo correspondiente a la etapa galvanostática (GS) de ensayos PD-GS-PD para la aleación 22 en soluciones acuosas desaireadas de NaCl 1M + NaHCO₃ xM ($x \leq 0,5M$) a pH=3 y 90°C.

En la Figura 87 se muestran los potenciales de repasivación de la aleación 22 en función de la relación de concentraciones ácido carbónico/cloruro a pH=3. Se definió el E_{CO} , como la intersección de dos barridos, de la etapa 1 y la etapa 3 según el método PD-GS-PD. Las concentraciones de cloruro en las soluciones fueron 0,1M y 1M. No se observó ningún incremento en el potencial de repasivación al aumentar la relación molar para una $[Cl^-] = 0,1M$ y una $[Cl^-] = 1M$. Por lo tanto no se determinó ninguna relación crítica (R_{CRIT}). Los potenciales de repasivación para una $[Cl^-] = 1M$ siempre estuvieron por debajo de los potenciales de repasivación para una $[Cl^-] = 0,1M$, independientemente de la relación de concentración utilizada.

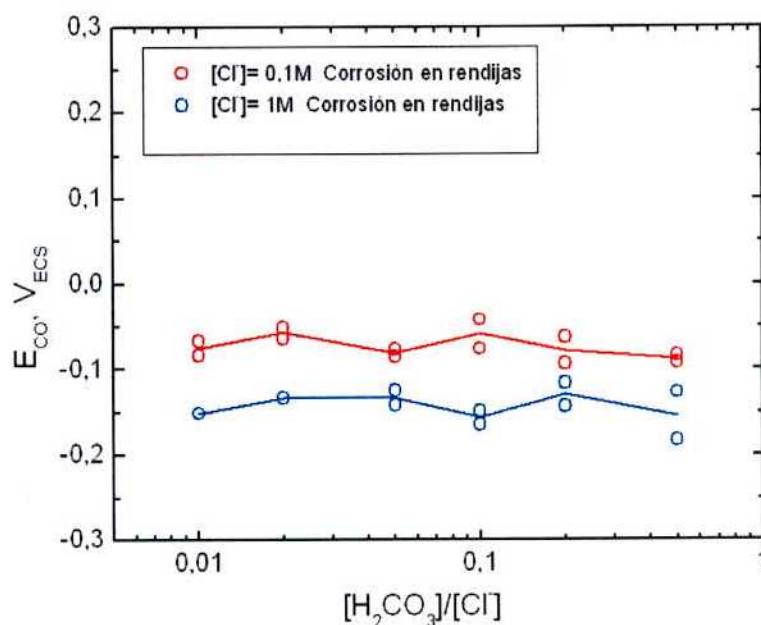


Figura 87. Potencial de repasivación (E_{CO}) en función de $R = [H_2CO_3]/[Cl^-]$ para la aleación 22, a 90°C

En las Figuras 88-89 se presentan imágenes de las probetas PCA luego de los ensayos PD-GS-PD en soluciones de cloruros y H_2CO_3 , a 90°C. En todas las Figuras, se aprecia la forma del ataque por corrosión en rendijas, el cual siempre se presentó debajo de los formadores de rendijas. Todas las probetas presentaron corrosión en rendijas. No hubo diferencias en el ataque de la aleación cuando ésta estuvo en contacto con las soluciones que contenían una $[Cl^-] = 1M$ comparadas con aquellas de $[Cl^-] = 0,1M$. En algunos casos se observó una disminución del ataque en la superficie de las probetas. En la Figura 89b se observa la probeta que presentó el menor ataque por corrosión en rendijas. Para un $R = 0,2$ se observó que las probetas presentaron un menor ataque independiente de la concentración de cloruros.

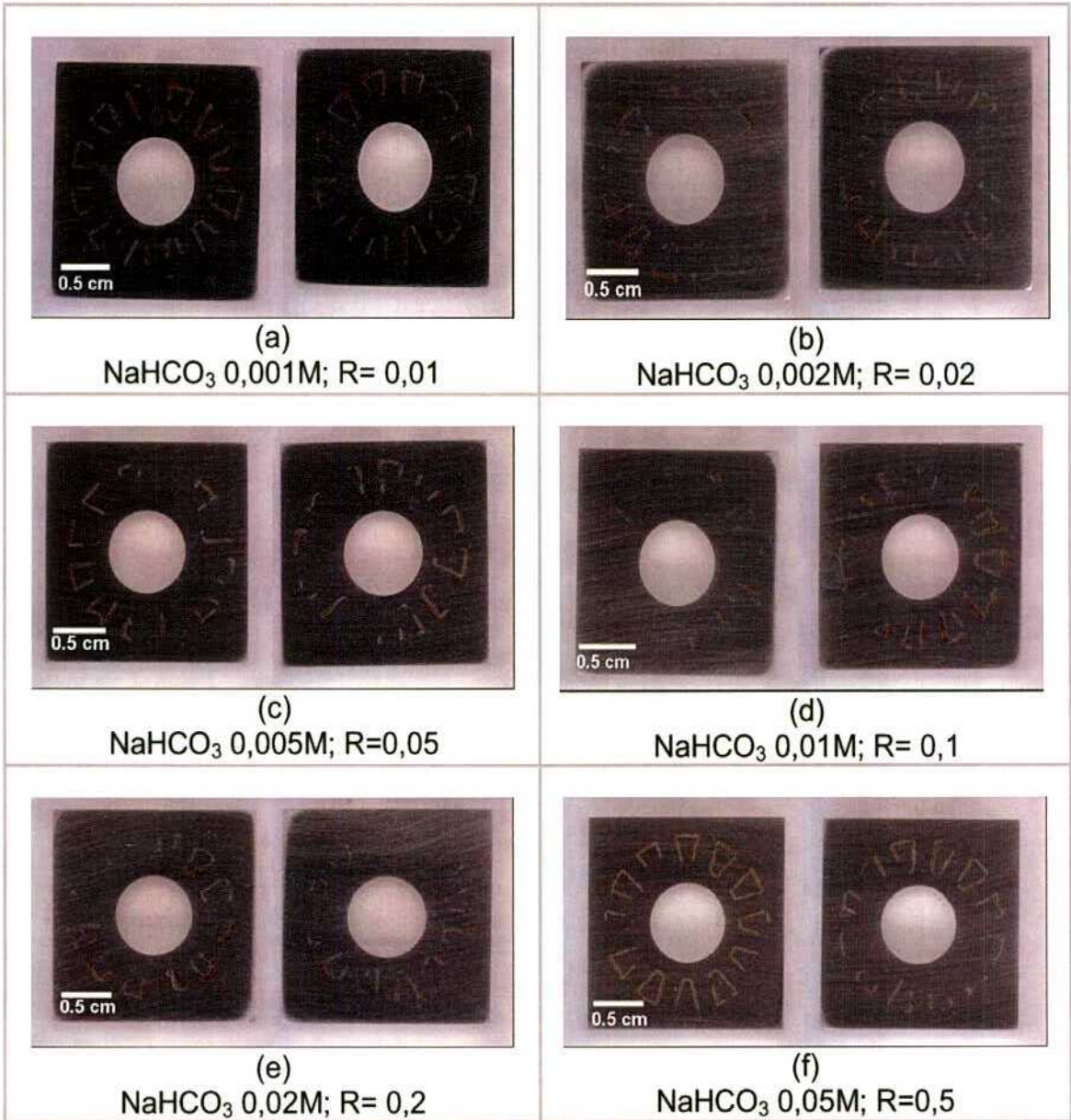
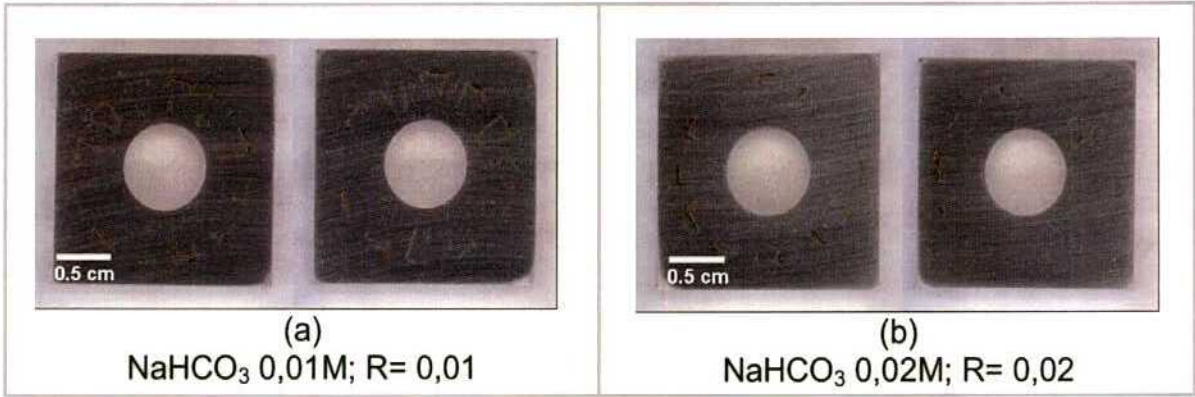


Figura 88. Imágenes de probetas PCA de la aleación 22 después de los ensayos PD-GS-PD en soluciones de cloruro 0,1M con diferentes concentraciones de H_2CO_3 pH 3 desaireadas a 90°C.



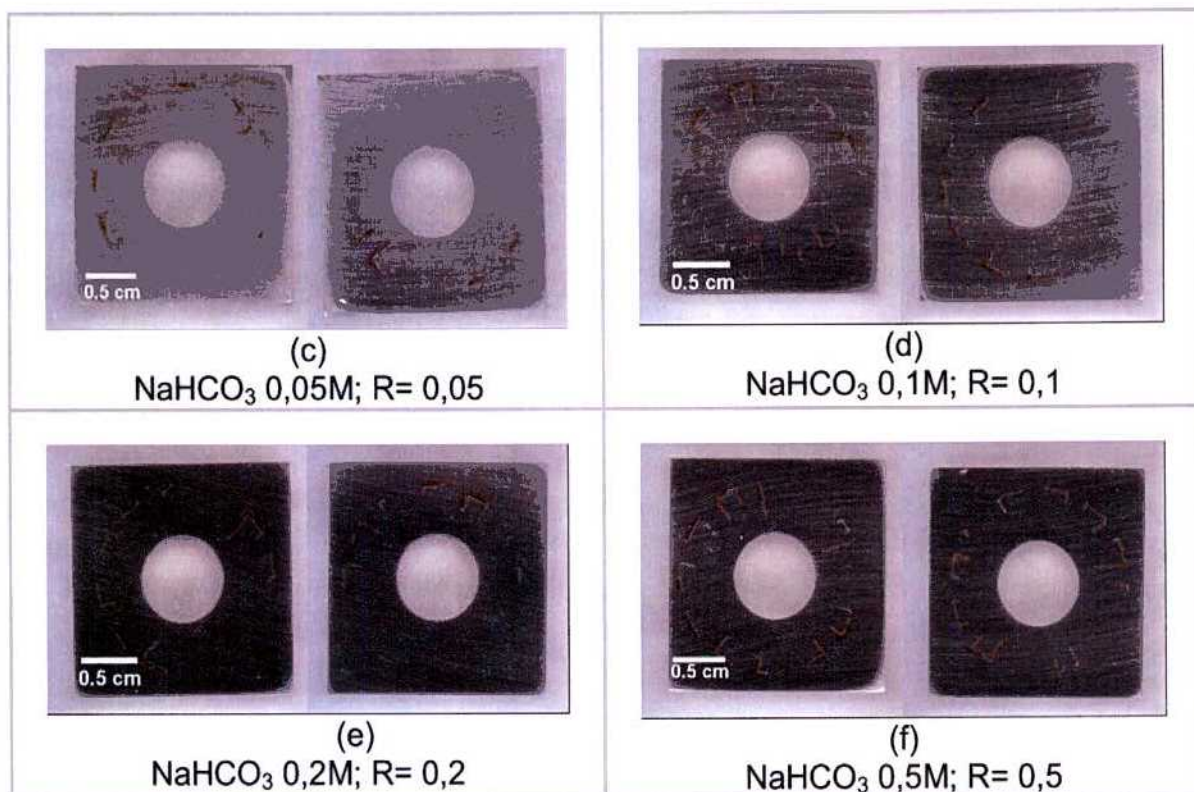
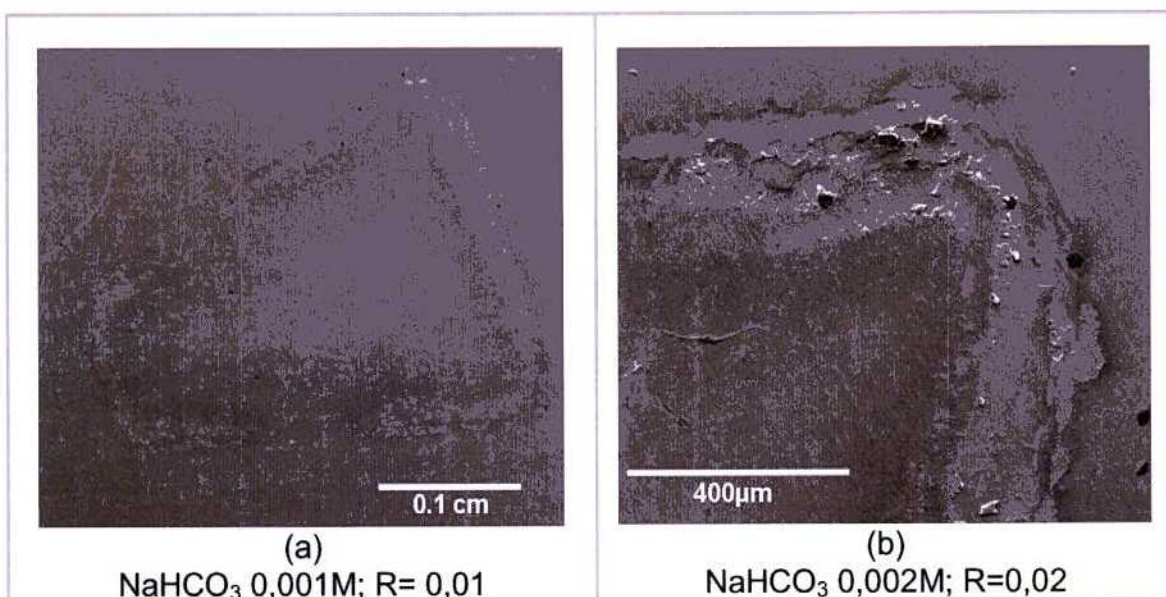
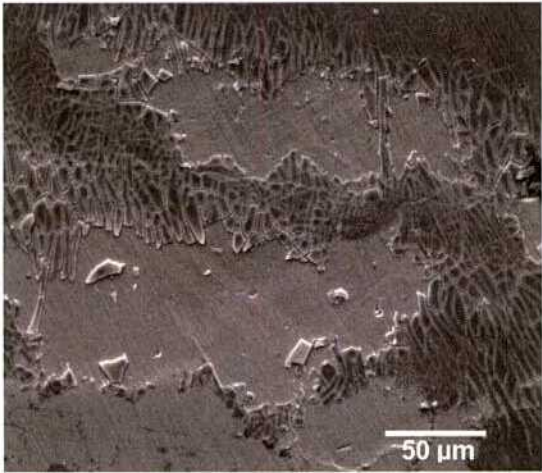


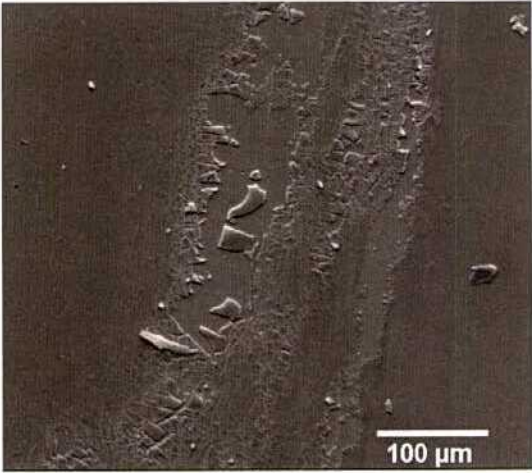
Figura 89. Imágenes de probetas PCA de la aleación 22 después de los ensayos PD-GS-PD en soluciones de cloruro 1M con diferentes concentraciones de H₂CO₃ pH 3 desaireadas a 90°C.

En las Figuras 90-91 se presentan imágenes de microscopia electrónica de barrido (MEB) de probetas PCA luego de ser sometidas a ensayos PD-GS-PD en diferentes soluciones de cloruros y H₂CO₃, a 90°C. Para las concentraciones estudiadas se halló ataque por corrosión en rendijas en todas las probetas luego de los ensayos. En las Figuras 90a, 91 a, 91 d, 91 e se muestran a bajos aumentos algunos de los dientes parciales o totalmente atacados en cada uno de los medios estudiados. En las Figuras 90c-90g, 91 b, 91 h se observó un ataque tipo cristalino donde se pudieron distinguir algunos bordes de grano, productos de corrosión, algunas picaduras y maclas en las zonas atacadas debajo de los formadores de rendija.

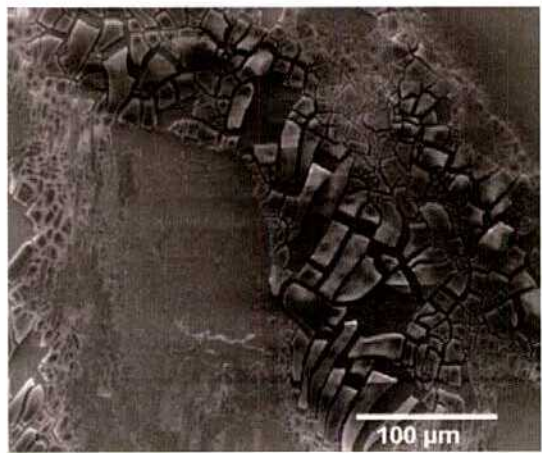




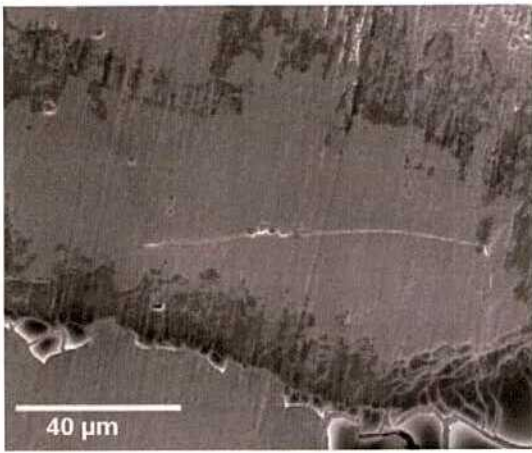
(c)
 NaHCO_3 0,005M; R= 0,05



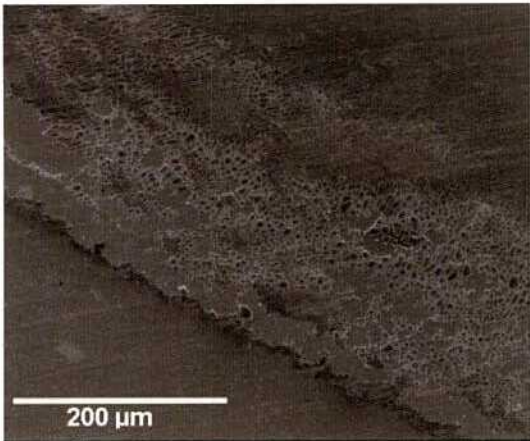
(d)
 NaHCO_3 0,01M; R= 0,1



(e)
 NaHCO_3 0,02M; R= 0,2

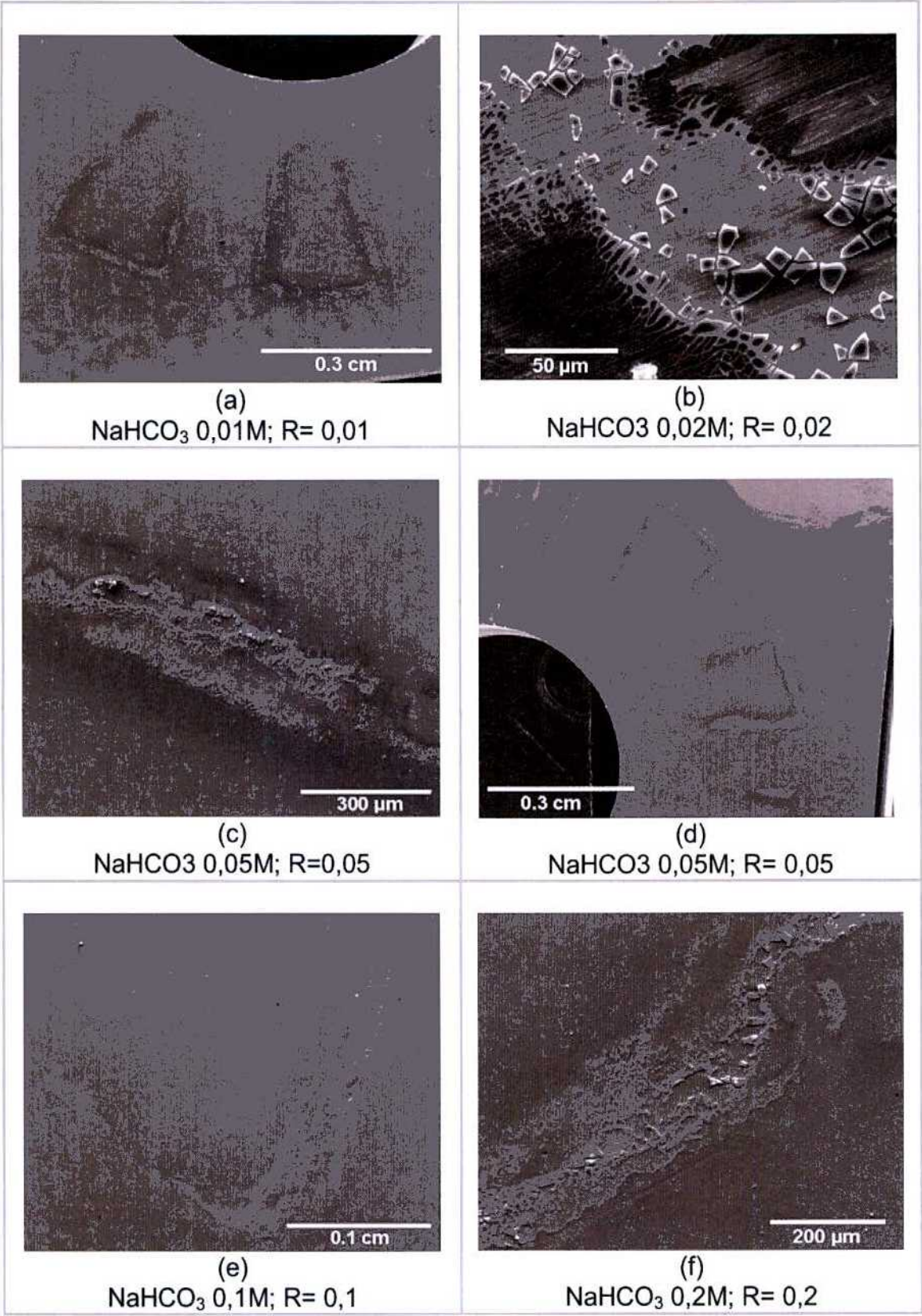


(f)
 NaHCO_3 0,02M; R=0,2



(g)
 NaHCO_3 0,05M; R= 0,5

Figura 90. Imágenes MEB de probetas PCA luego de ensayo PD-GS-PD en soluciones de cloruro 0,1M con diferentes concentraciones de H_2CO_3 desaireadas a 90°C



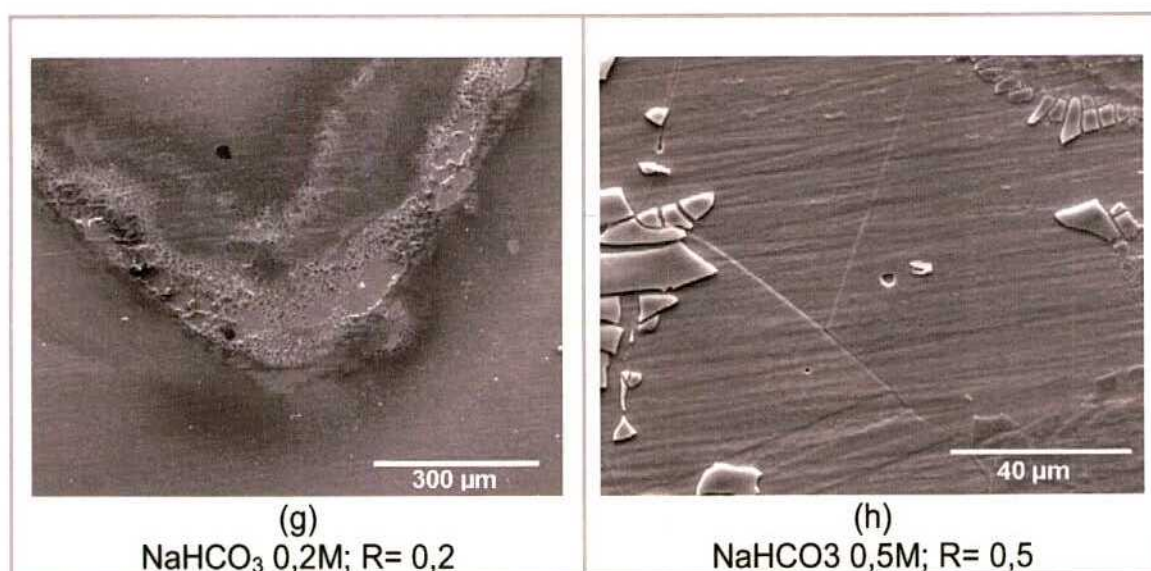


Figura 91. Imágenes MEB de probetas PCA luego de ensayo PD-GS-PD en soluciones de cloruro 1M con diferentes concentraciones de H_2CO_3 desaireadas a 90°C .

1.5.1.2 Corrosión generalizada

1.5.1.2.1 Seguimiento del potencial de corrosión

Se registró la variación del potencial de corrosión (E_{CORR}) en el tiempo de la aleación 22. El tiempo de seguimiento fue de 24 horas y los medios utilizados fueron soluciones de cloruro 0,1M y 1M con adiciones de bicarbonato llevadas a $\text{pH}=3$ en las concentraciones más altas estudiadas, a 90°C . Mientras se efectuaba el seguimiento del potencial de corrosión se realizó a la primera hora y a la hora 24 de sumergida la probeta en el medio, medidas de EIS a partir de las cuales se obtuvo el valor de la resistencia de polarización utilizado para el cálculo de la velocidad de corrosión generalizada. Estas medidas se describen en la sección 1.5.1.2.2.

La Figura 92 representa la variación del potencial de corrosión en el tiempo de la aleación 22, en contacto con soluciones de cloruro a diferentes concentraciones de H_2CO_3 . En la gráfica se muestran los períodos de tiempo en los cuales se realizaron las mediciones de EIS. Las mediciones registradas en los medios utilizados, presentan un aumento del potencial de corrosión en el tiempo. A la primera hora, los potenciales de corrosión no presentaron cambios muy significativos en las distintas soluciones estudiadas. Sin embargo, cuando la aleación estuvo expuesta a la solución de NaCl 0,1M + NaHCO_3 0,05M (línea roja) se presentó el mayor potencial de corrosión. Se distinguió una tendencia similar en el comportamiento de los potenciales de corrosión en la primera hora, independiente de la solución evaluada. Para un tiempo de 24 horas de inmersión se presentaron valores muy diferentes para el potencial de corrosión, en relación a los obtenidos a una hora de inmersión para cada una de las soluciones evaluadas. El intervalo de potenciales de corrosión a 24 horas estuvo entre $-0,096 \text{ V}_{\text{ECS}}$ a $0,140 \text{ V}_{\text{ECS}}$.

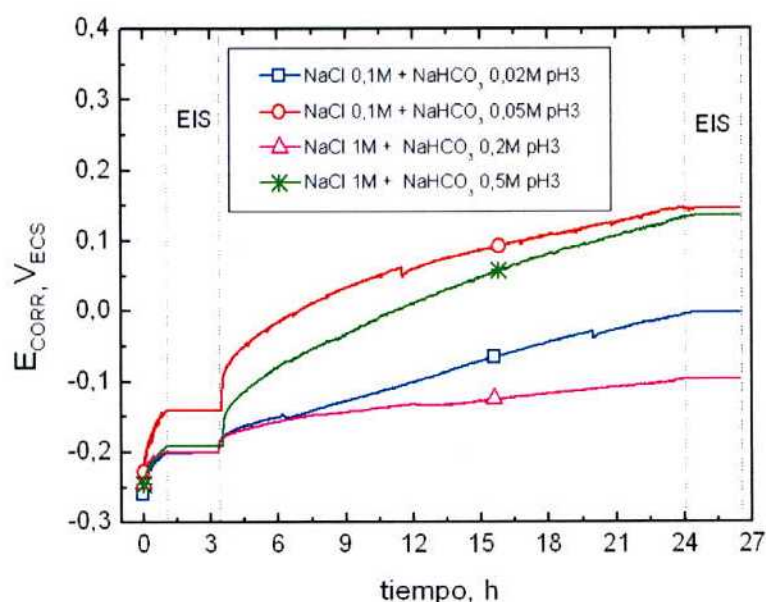
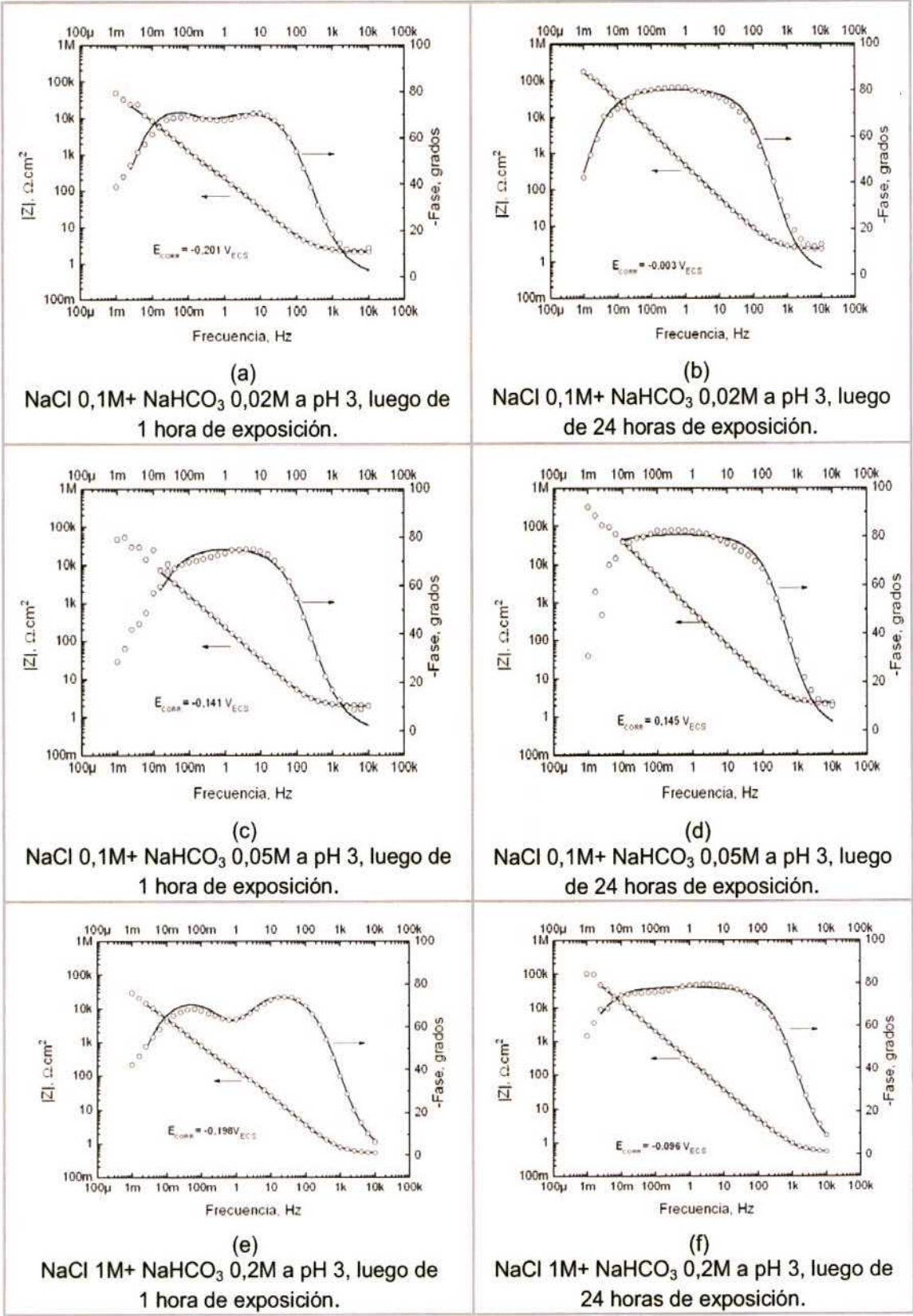


Figura 92. Variación de E_{CORR} en el tiempo para la aleación 22 en soluciones de NaCl con diferentes concentraciones de H_2CO_3 , a $90^\circ C$, aireado.

1.5.1.2.2 Velocidad de corrosión

En las Figura 93 se muestran los diagramas de Bode para los ensayos de EIS (símbolos: datos experimentales; líneas: ajustes) para la aleación estudiada en soluciones de NaCl 0,1M y 1M con diferentes concentraciones de $NaHCO_3$ a $pH=3$, donde predomina la especie H_2CO_3 . En general se observó un ajuste satisfactorio de los circuitos equivalentes propuestos a los resultados experimentales. Se utilizaron circuitos eléctricos con una y dos constantes de tiempo (Tabla 1 cap. III procedimiento experimental). En la mayoría de los ensayos a 1 hora se observaron dos constantes de tiempo capacitivas (Fig.93a, 93e, 93g), mientras que en los ensayos a 24 horas sólo una (Fig.93b, 93d, 93f, 93h). La bondad del ajuste determinada por el valor de chi-cuadrado resultó en todos los casos del orden de 10^{-3} . Al finalizar las medidas en cada uno de los ensayos, las probetas presentaron una apariencia similar a la observada al inicio de la experiencia. La metodología experimental utilizada se describió en la sección 1.1.2.2.



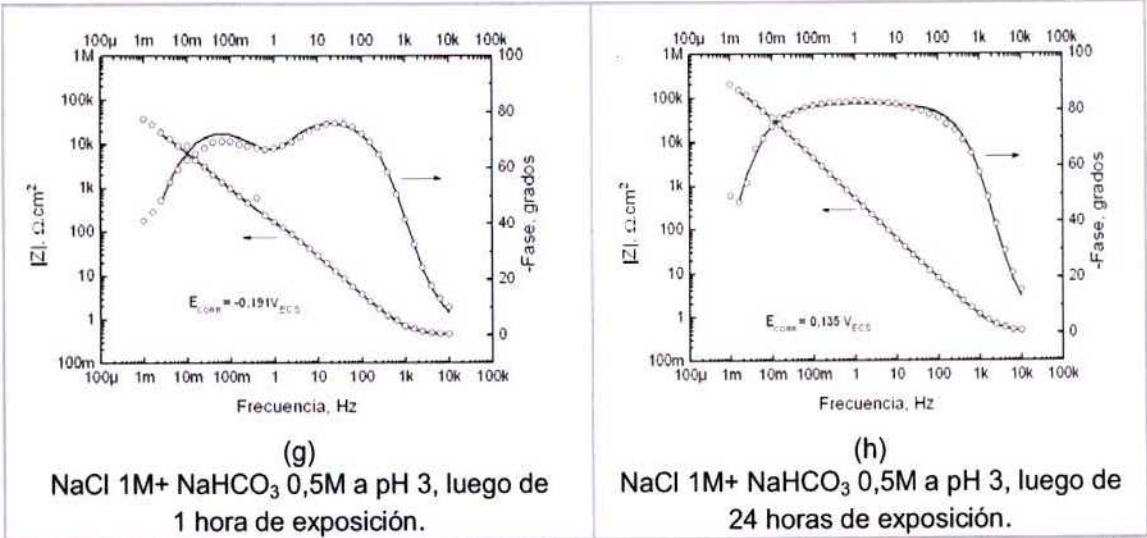


Figura 93. Diagramas de Bode correspondientes a mediciones de EIS sobre una probeta prismática de aleación 22 en soluciones aireadas naturalmente a 90°C.

En la Figura 94 se observan las velocidades de corrosión, en soluciones aireadas naturalmente, calculadas con el parámetro R_p , obtenido por medio del ajuste de circuitos equivalentes a los datos de EIS. Teniendo en cuenta las mediciones realizadas después de 1 hora de inmersión, la mayor velocidad de corrosión de la aleación 22 se observó en contacto con la solución de NaCl 0,1M + NaHCO₃ 0,05M pH 3, con un valor aproximado de 1,0 $\mu\text{m/año}$. El intervalo de velocidad de corrosión que se obtuvo durante la primera hora osciló dentro de 0,3 y 1,0 $\mu\text{m/año}$. Para un tiempo de 24 horas de inmersión la velocidad de corrosión de todas las probetas expuestas a las soluciones estudiadas presentaron resultados muy similares con valores por debajo de 0,2 $\mu\text{m/año}$, independientemente de la concentración de bicarbonato y de cloruro.

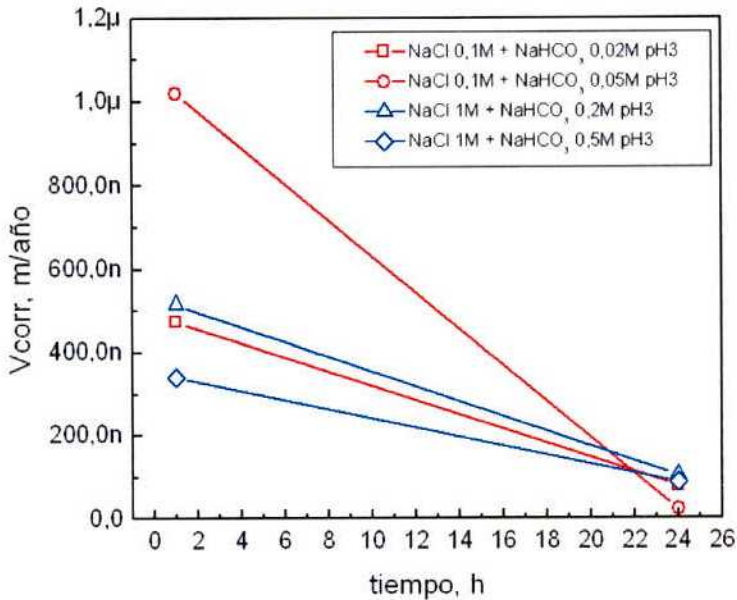


Figura 94. Velocidad de corrosión en función del tiempo de inmersión para soluciones de NaCl 0,1M y 1M con diferentes concentraciones de bicarbonatos a pH 3 (predominio de H₂CO₃), en medios aireados, a 90°C.

1.5.2 Especie bicarbonato (HCO_3^-)

Se realizó un estudio de la susceptibilidad a la corrosión en rendijas de la aleación 22, en soluciones acuosas de NaCl 0,1M y 1M con diferentes concentraciones de NaHCO_3 a pH=7 (predominio de la especie HCO_3^-). El cociente entre las concentraciones de bicarbonato y de cloruro, varió entre 0,01 y 2 ($R = [\text{HCO}_3^-] / [\text{Cl}^-]$). Además de la metodología experimental descrita en la sección 1.3, se utilizó la técnica Potenciodinámica-Potenciostática-Potenciodinámica (PD-PS-PD) por criterios de comparación que más adelante se explicaran.

1.5.2.1 Corrosión localizada

1.5.2.1.1 Susceptibilidad a la corrosión en rendijas

En la Figuras 95-96 se muestran las curvas PD-GS-PD obtenidas para corrosión en rendijas, en soluciones de cloruros 0,1M y 1M con diferentes adiciones de NaHCO_3 llevadas a pH 7. En todos los casos se observó una región de pasividad donde la densidad de corriente se mantuvo relativamente constante y baja en un intervalo de 0,3 y 0,8 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ para $[\text{Cl}^-]=0,1\text{M}$ y en un intervalo de 0,4 y 1 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ para una $[\text{Cl}^-]=1\text{M}$, y una zona de ruptura de la pasividad en la cual al incrementar el potencial aplicado, la densidad de corriente anódica se incrementó rápidamente.

En la Figura 95 (NaCl 0,1M) se observó que el intervalo de potencial de la zona de pasividad disminuía a medida que aumentaba la concentración de bicarbonato en las soluciones. En la Figura 96 (NaCl 1M) no se observó dicha dependencia de la zona pasiva con la concentración de bicarbonato. La longitud de la región pasiva varió en función de los potenciales de corrosión.

Se observó una histéresis entre los barridos potenciodinámicos de ida y vuelta en las curvas realizadas en soluciones de cloruro 0,1M y 1M con diferentes concentraciones de bicarbonatos a pH=7. En la Figura 95 se observó que la histéresis entre el barrido de ida y de vuelta disminuye a medida que se aumenta la concentración de bicarbonato en las soluciones hasta llegar a una concentración de NaHCO_3 de 0,2M donde dicha histéresis es mínima. Análogamente se encontró una disminución la histéresis a medida que aumentaba la concentración de bicarbonatos para una $[\text{Cl}^-]=1\text{M}$, hasta llegar a una $[\text{NaHCO}_3] \geq 1\text{M}$ donde se encontró que esta fue menor. Se observó una variación apreciable del pH de las soluciones más concentradas de NaHCO_3 después de cada experiencia. Los rangos finales de pH para estas soluciones estuvieron entre los valores de 7 y 9,5.

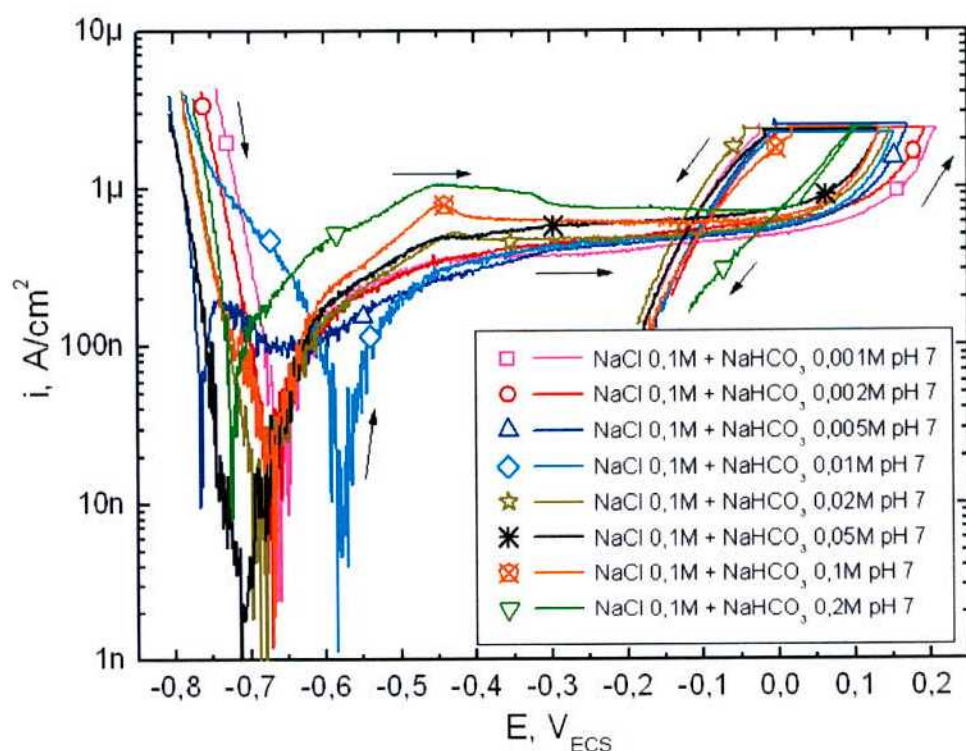


Figura 95. Curvas PD-GS-PD de la aleación 22 en soluciones acuosas desaireadas de NaCl 0,1M con diferentes adiciones de NaHCO_3 a pH 7 y 90°C

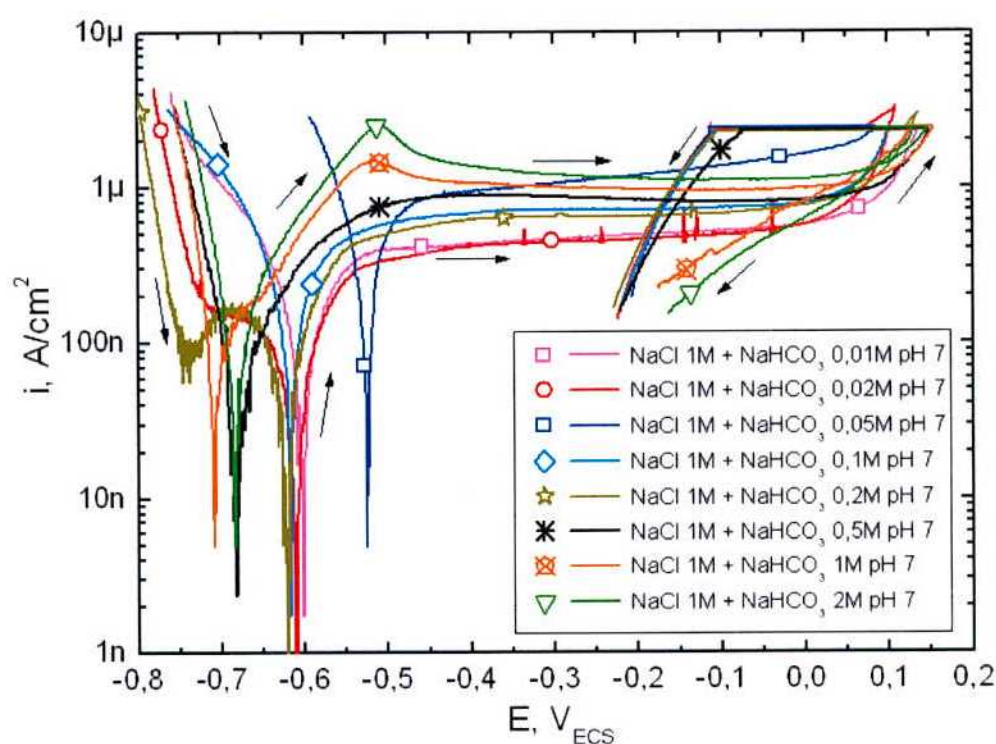


Figura 96. Curvas PD-GS-PD de la aleación 22 en soluciones acuosas desaireadas de NaCl 1M con diferentes adiciones de NaHCO_3 a pH 7 y 90°C .

En la Figura 97 se muestra la evolución del potencial en el tiempo correspondiente a la etapa galvanostática (GS) de ensayos PD-GS-PD para la aleación 22 en soluciones acuosas desaireadas con concentraciones de NaHCO_3 menores a 0,2M y concentraciones de cloruros de 0,1M a pH 7. Los

valores de los potenciales iniciales oscilaron en un intervalo de 0,1 a 0,2 V_{ECS} . Se presentó una disminución del potencial en el tiempo para la aleación en todas las concentraciones de $NaHCO_3$. Para una $[NaHCO_3] = 0,2M$ la disminución del potencial en el tiempo fue mínima.

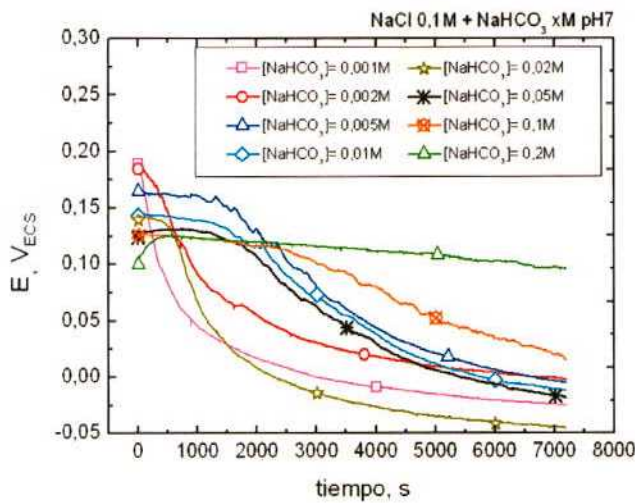


Figura 97. Evolución del potencial en el tiempo correspondiente a la etapa galvanostática (GS) de ensayos PD-GS-PD para la aleación 22 en soluciones acuosas desaireadas de $NaCl\ 0,1M + NaHCO_3\ xM$ ($x \leq 0,2M$) a $pH=7$ y $90^{\circ}C$.

En la Figura 98 se muestra la evolución del potencial en el tiempo correspondiente a la etapa galvanostática (GS) de ensayos PD-GS-PD para la aleación 22 en soluciones acuosas desaireadas con concentraciones de $NaHCO_3$ menores a 2M y concentraciones de cloruros de 1M. Los valores de los potenciales iniciales oscilaron en un intervalo de 0,05 a 0,15 V_{ECS} . Para todas las concentraciones de $NaHCO_3$ estudiadas en las cuales estuvo expuesta la aleación se observó una disminución del potencial en el tiempo. Las soluciones con $[NaHCO_3] \geq 1$ fueron las que condujeron a una menor disminución del potencial en el tiempo comparadas con las demás concentraciones a las cuales se observó una notable caída de potencial en un menor tiempo transcurrido.

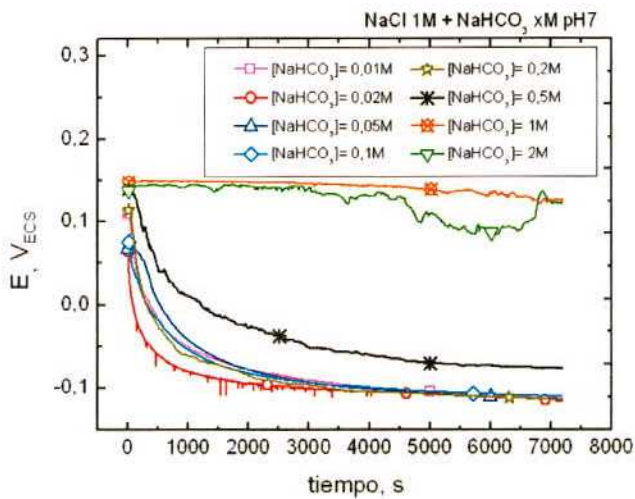


Figura 98. Evolución del potencial en el tiempo correspondiente a la etapa galvanostática (GS) de ensayos PD-GS-PD para la aleación 22 en soluciones acuosas desaireadas de $NaCl\ 0,1M + NaHCO_3\ xM$ ($x \leq 2M$) a $pH=7$ y $90^{\circ}C$.

En la Figura 99 se muestran las curvas PD-PS-PD para las soluciones más concentradas de bicarbonato en $[Cl^-]=0,1M$. Estos ensayos se realizaron con el fin de poder comparar los potenciales de repasivación obtenidos mediante la técnica PD-GS-PD. Esta comparación se realiza debido a la aparición de un pico anódico pronunciado a un potencial aproximado de $0,25 V_{ECS}$ el cual puede generar inconsistencias en los valores de los potenciales de repasivación determinados. Para los dos medios estudiados se encontró una región de pasividad donde la densidad de corriente se mantuvo relativamente constante a un valor aproximado $0,8 \mu A/cm^2$ y una zona transpasiva. Se observó una histéresis entre los barridos de ida y vuelta luego de la aplicación de un potencial constante de $E_{PS} = 0,3 V_{ECS}$ en los dos medios utilizados. Se observó claramente la presencia de un pico anódico a $0,25 V_{ECS}$ en ambas curvas.

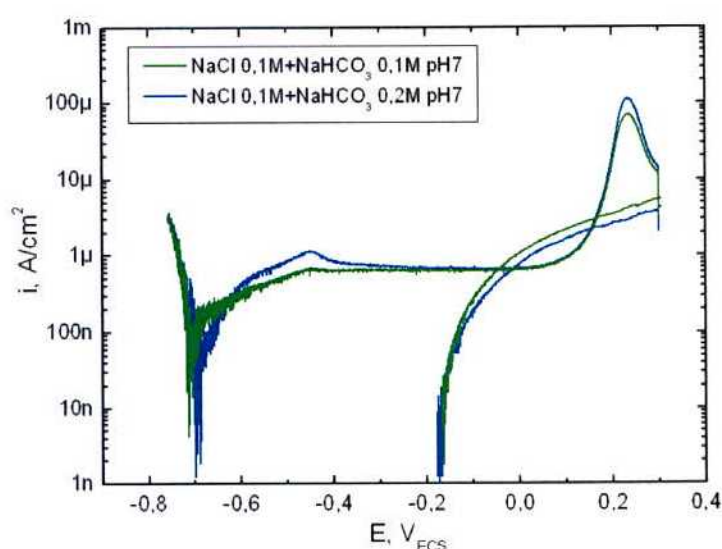


Figura 99. Curvas de PD-PS-PD de la aleación 22 en soluciones acuosas desaireadas de NaCl 1M con diferentes adiciones de $NaHCO_3$ a pH 7 y $90^\circ C$.

En la Figura 100 se muestran los potenciales de repasivación de la aleación 22 en función de la relación de concentraciones bicarbonato/cloruro a pH 7. Se definió el E_{CO} , como la intersección de dos barridos, de la etapa 1 y la etapa 3 según el método PD-GS-PD y PD-PS-PD. Las concentraciones de cloruro en las soluciones fueron 0,1M y 1M. Un incremento de E_{CO} fue observado para altos valores de R, indicando un posible efecto inhibidor. Sin embargo se encontró que el pH final de la soluciones osciló en un valor aproximado a 9,5, indicando un aumento en la concentración de la especie CO_3^{2-} con respecto al HCO_3^- . No se encontró ninguna relación crítica molar ($R_{CRIT} = [HCO_3^-] / [Cl^-]$) que cumpliera con las dos condiciones antes definidas para este criterio, tanto para soluciones con concentraciones de cloruro 0,1M como 1M.

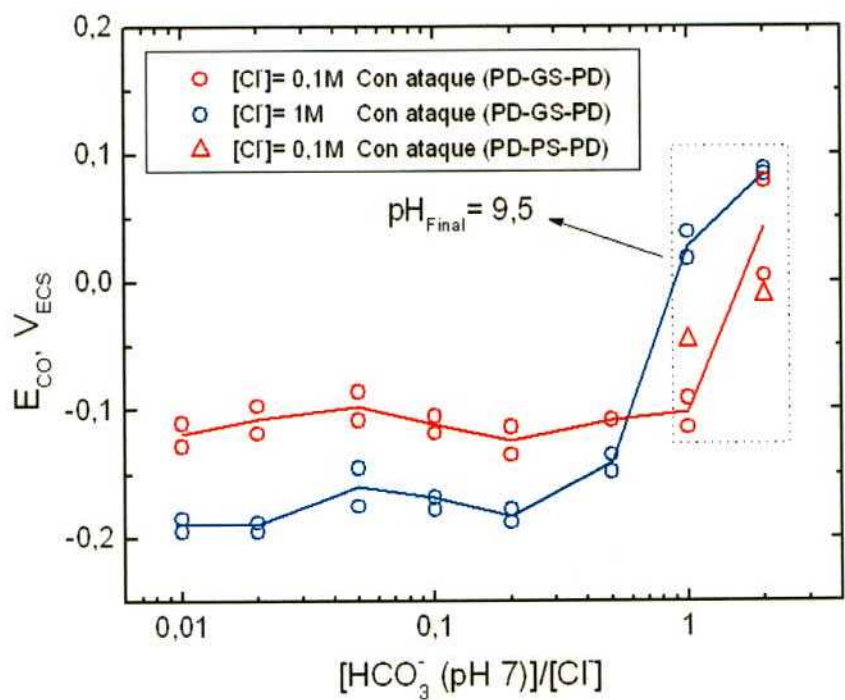
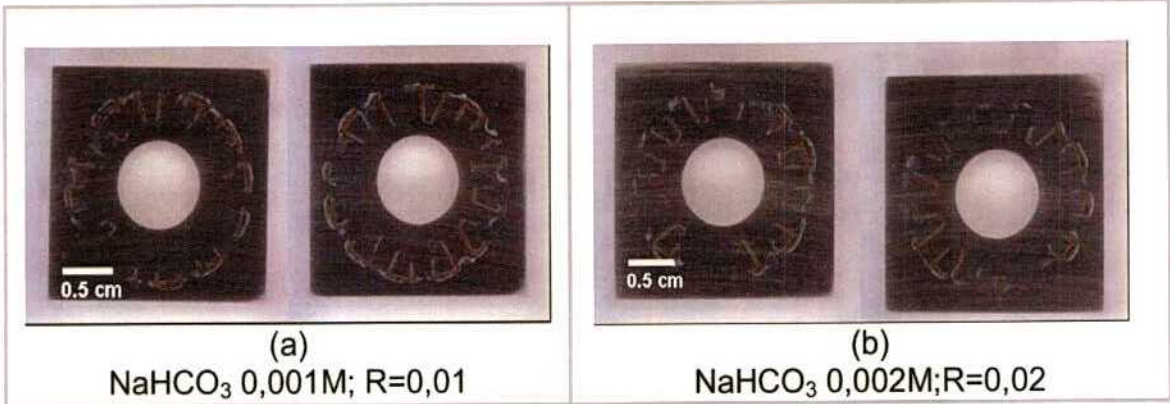


Figura 100. Potencial de repasivación (E_{CO}) en función de $R = [\text{HCO}_3^-]/[\text{Cl}^-]$ para la aleación 22 a 90°C . De acuerdo con las observaciones de superficies en los microscopios óptico y MEB se definió: "Con ataque" a la presencia de corrosión en rendijas.

En las Figuras 101-102-103 se presentan imágenes de las probetas PCA luego de los ensayos PD-GS-PD y PD-PS-PD en soluciones de cloruros y bicarbonatos a 90°C . En todas las Figuras, se aprecia la forma del ataque por corrosión en rendijas el cual siempre se presentó debajo de los formadores de rendijas. Todas las probetas presentaron ataque por corrosión en rendijas. Se observó una disminución del ataque en la superficie de las probetas para aquellas que fueron expuestas a las soluciones más concentradas de bicarbonato. Sin embargo nunca se llegó a la inhibición total de la corrosión en rendijas (Fig. 101g-101h, 102g-102h). No se presentó una diferencia apreciable en el ataque, para aquellas probetas que fueron evaluadas mediante la técnica PD-GS-PS en comparación con los ataques obtenidos por la técnica PD-GS-PD a iguales concentraciones y bajo las mismas condiciones ambientales (Fig. 103a, 103b).



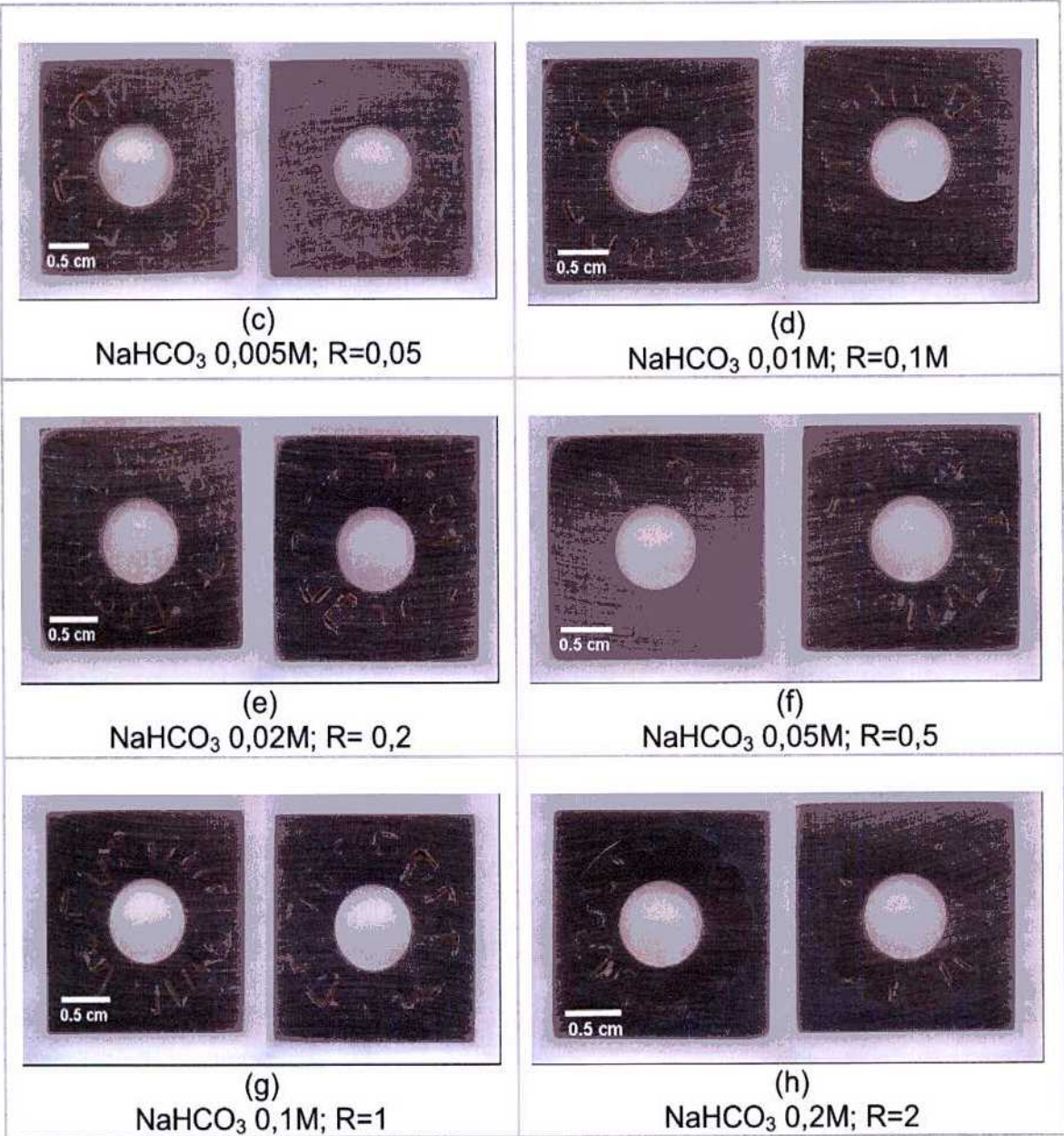
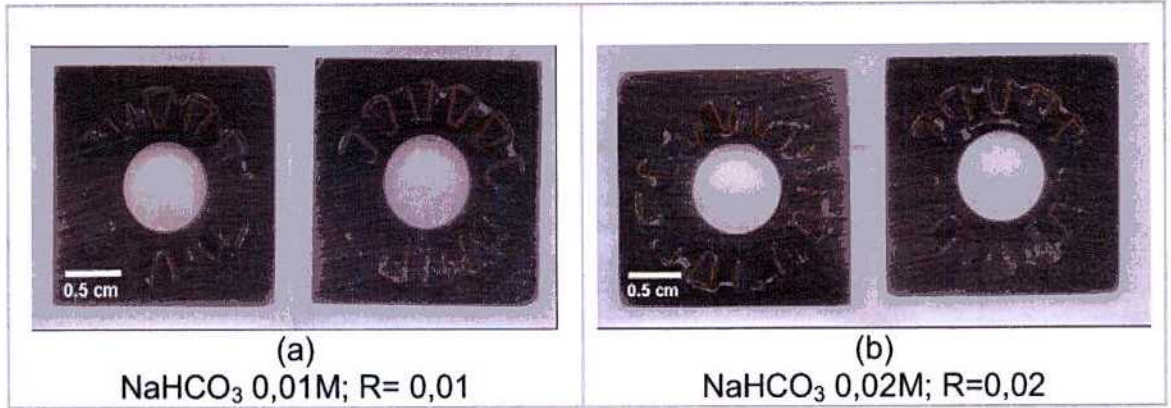


Figura 101. Imágenes de probetas PCA de la aleación 22 después de los ensayos PD-GS-PD en soluciones de cloruro 0,1M con diferentes concentraciones de NaHCO_3 pH 7 desaireadas a 90°C.



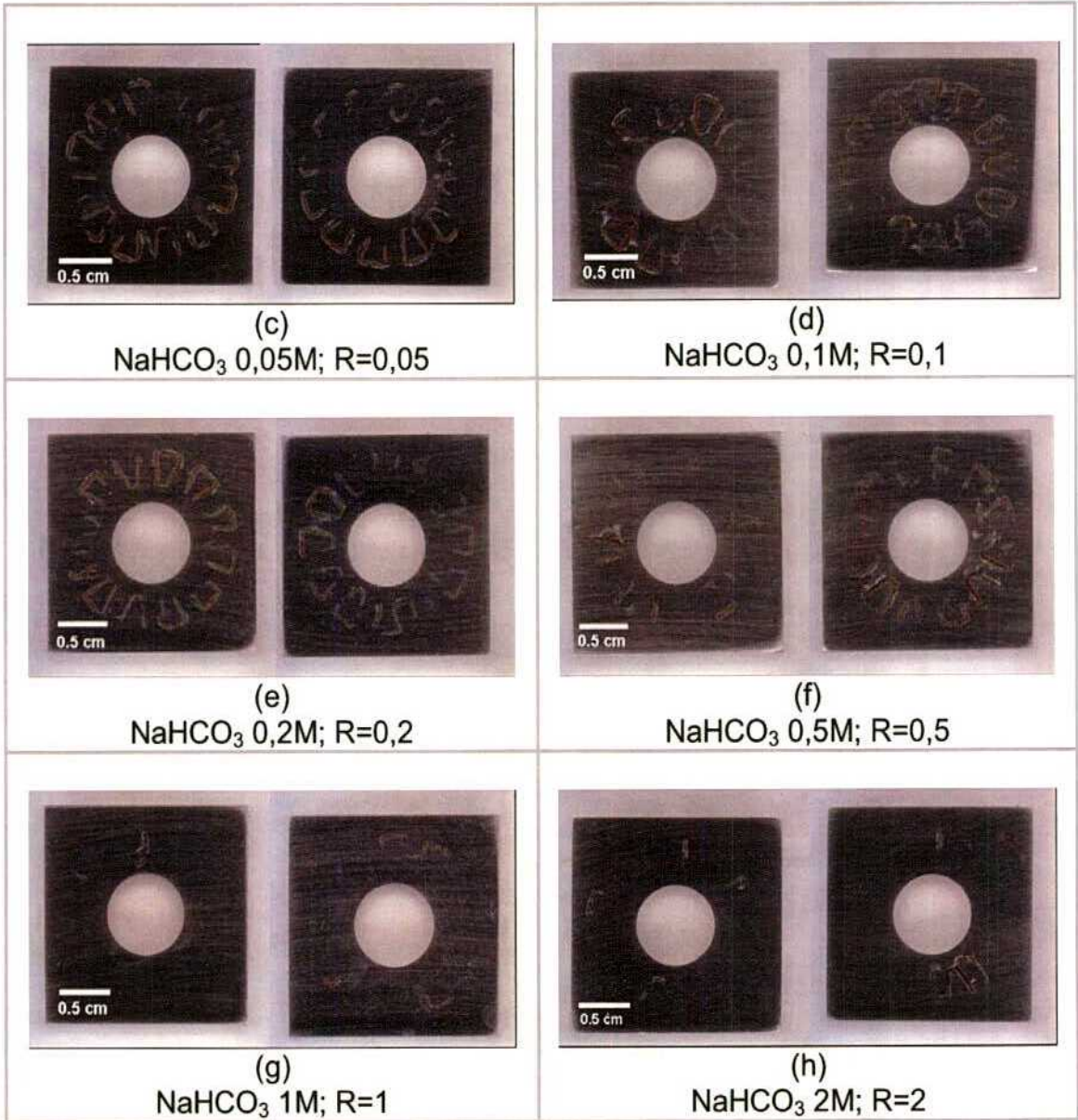


Figura 102. Imágenes de probetas PCA de la aleación 22 después de los ensayos PD-GS-PD en soluciones de cloruro 1M con diferentes concentraciones de NaHCO_3 pH 7 desaireadas a 90°C.

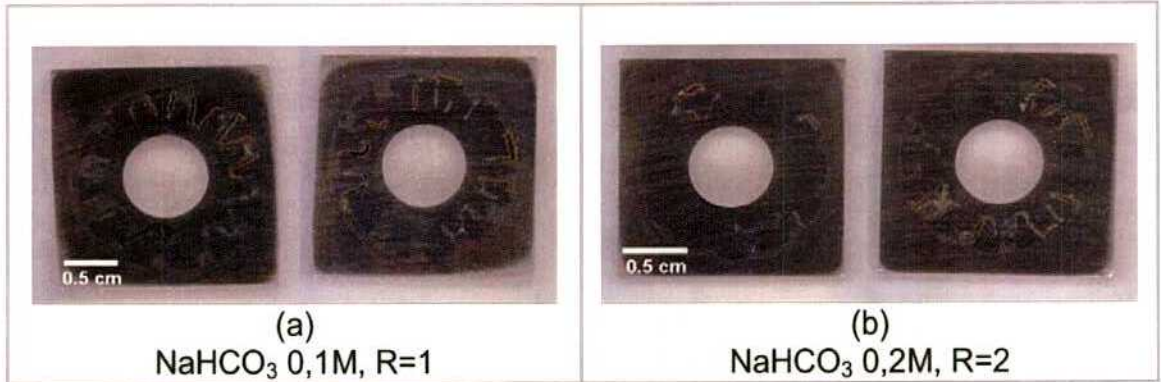
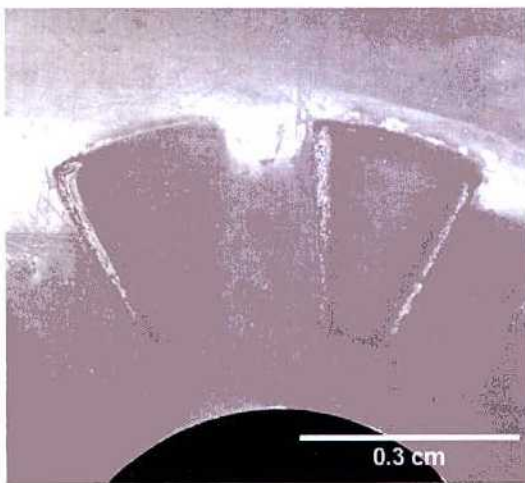


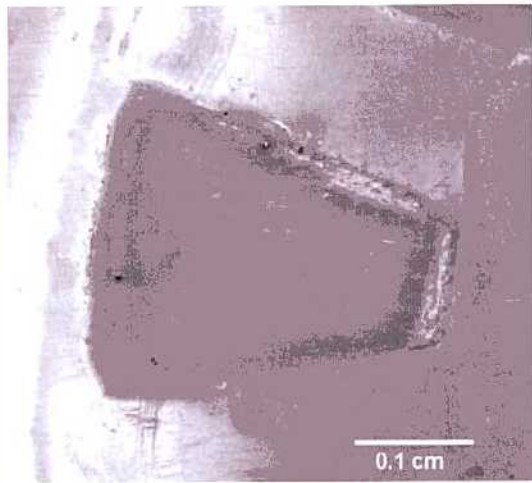
Figura 103. Imágenes de probetas PCA de la aleación 22 después de los ensayos PD-PS-PD en soluciones de cloruro 0,1M con diferentes concentraciones de NaHCO_3 pH 7 desaireadas a 90°C.

En las Figuras 104-105 se presentan imágenes de microscopio electrónico de barrido (MEB) de probetas PCA luego de ser sometidas a

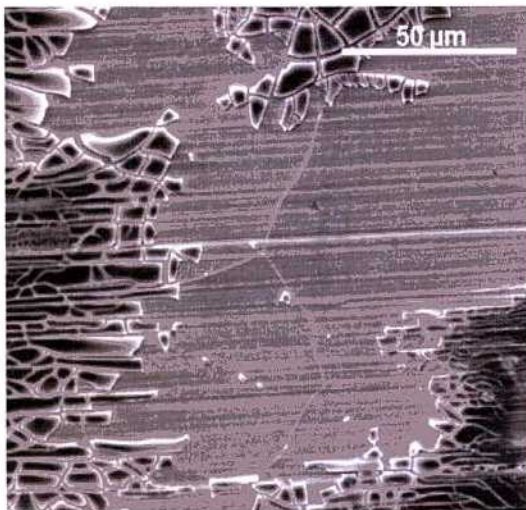
ensayos PD-GS-PD en diferentes soluciones de cloruros y bicarbonatos a pH 7 y 90°C. Para las concentraciones estudiadas se halló ataque en todas las probetas luego de los ensayos. En las Figuras 104a, 104b, 104f, 105a, 105c, 105d, 105f, 105h se muestran a bajos aumentos algunos de los dientes parcialmente o totalmente atacados en cada uno de los medios estudiados. En la Figura 104c se observó un ataque tipo cristalino donde se pudo distinguir algunos bordes de grano y productos de corrosión en las zonas atacadas debajo de los formadores de rendija. En las Figuras 104d, 104e, 104g, 104h, 104i, 104j, 105a, 105e, 105g, 105i, 105j se muestran diversas zonas atacadas por los diversos medios estudiados, donde predomina una gran cantidad de productos de corrosión.



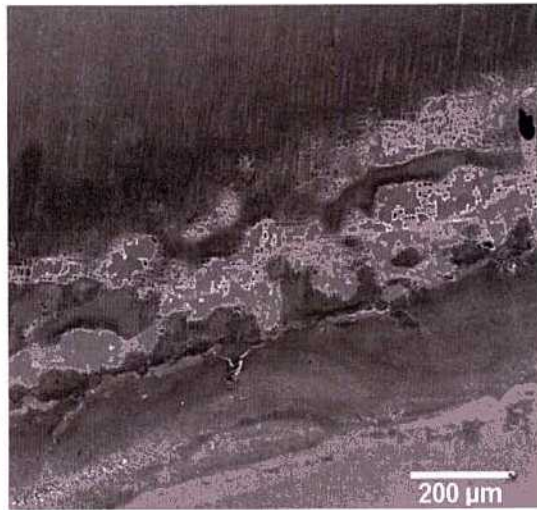
(a)
 NaHCO_3 0,001M; R=0,01



(b)
 NaHCO_3 0,002M; R=0,02



(c)
 NaHCO_3 0,002M; R=0,02



(d)
 NaHCO_3 0,005M; R=0,05

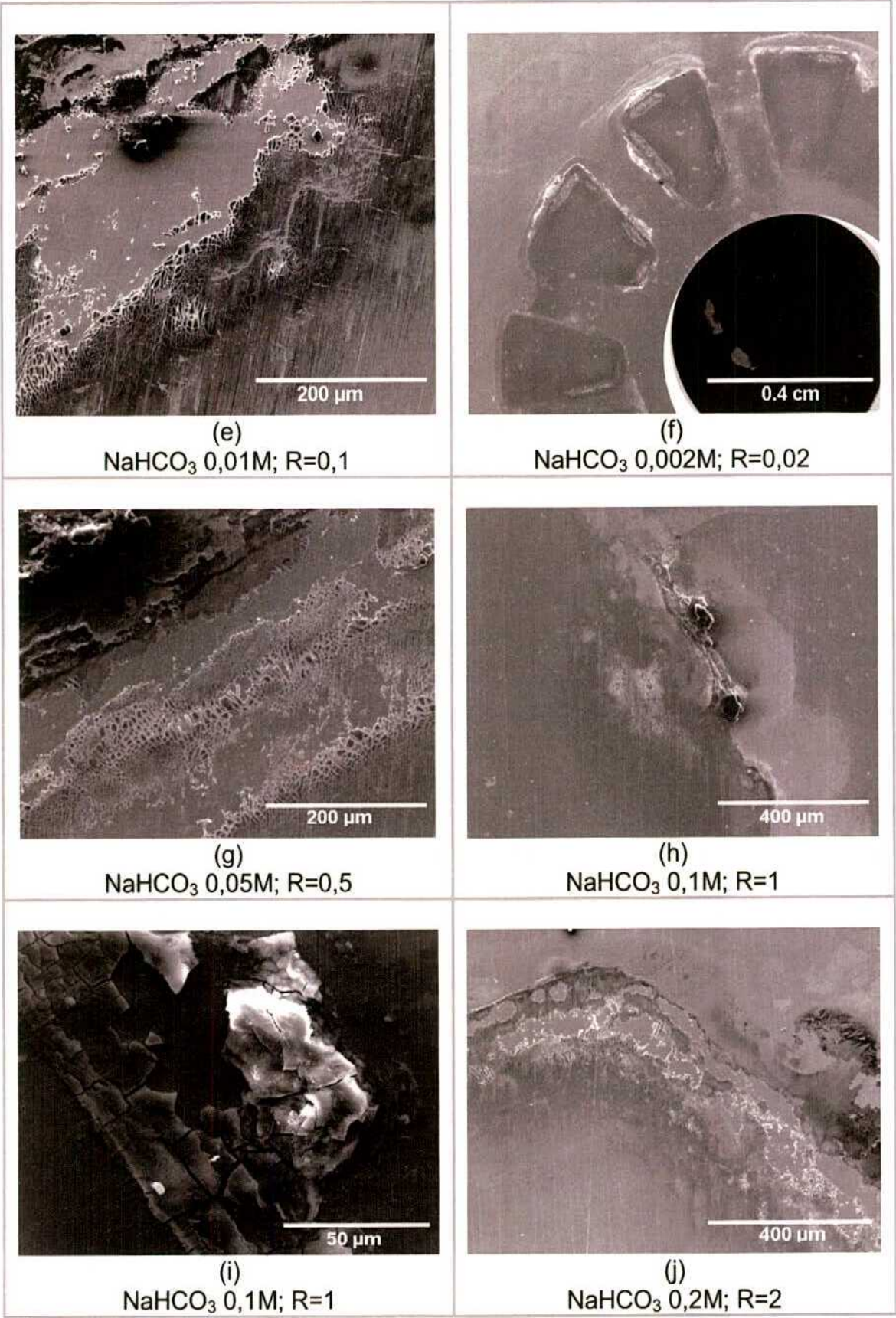
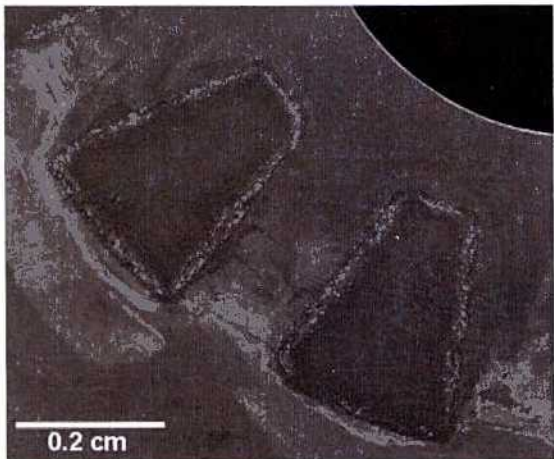
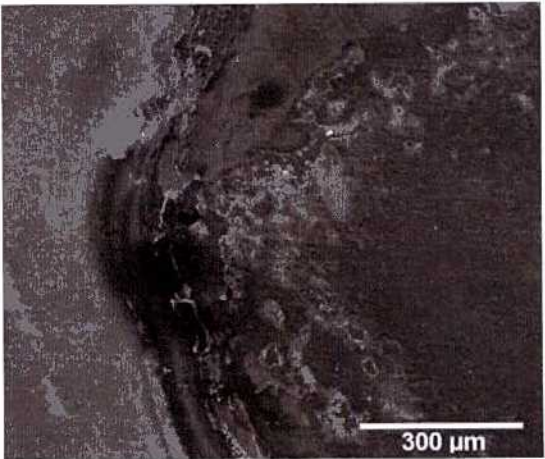


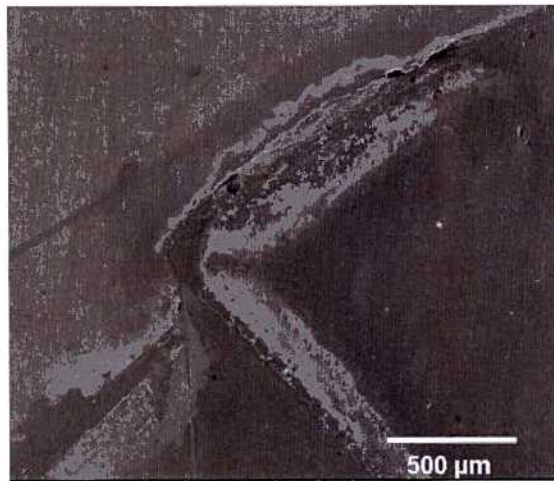
Figura 104. Imágenes MEB de probetas PCA luego de ensayo PD-GS-PD en soluciones de cloruro 0,1M con diferentes concentraciones de NaHCO_3 pH 7 desaireadas a 90°C.



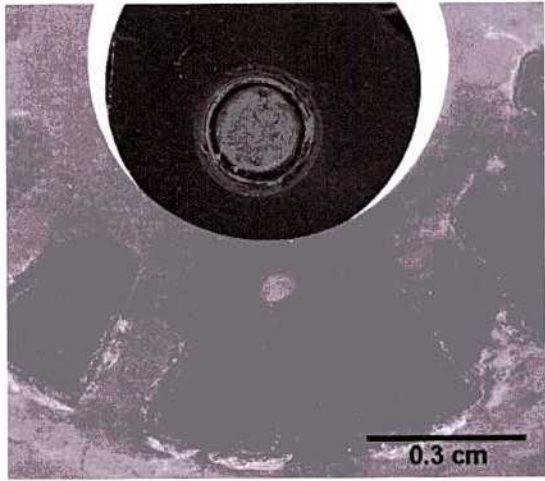
(a)
 NaHCO_3 0,01M; R=0,01



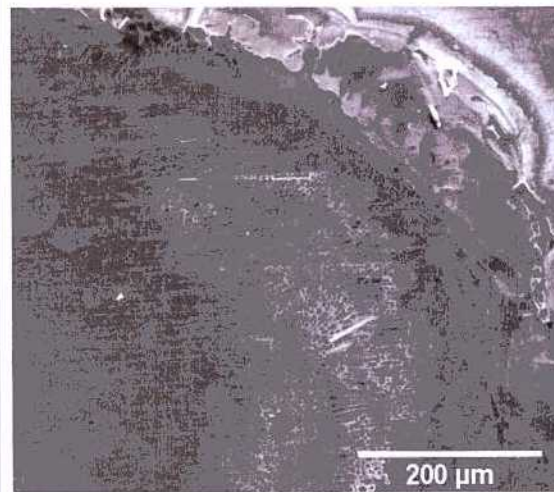
(b)
 NaHCO_3 0,01M; R=0,01



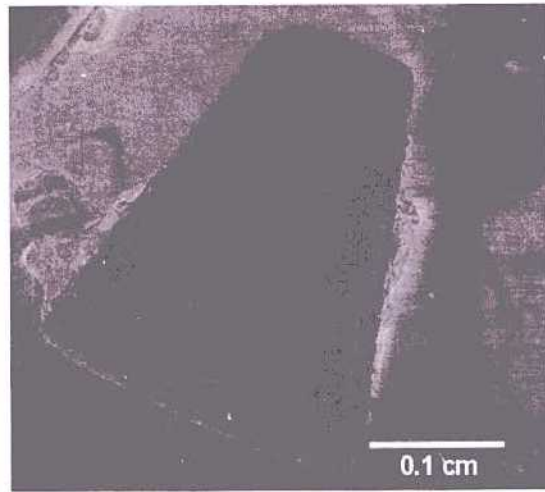
(c)
 NaHCO_3 0,02M; R=0,02



(d)
 NaHCO_3 0,05M; R=0,05



(e)
 NaHCO_3 0,1M; R=0,1



(f)
 NaHCO_3 0,5M; R=0,5

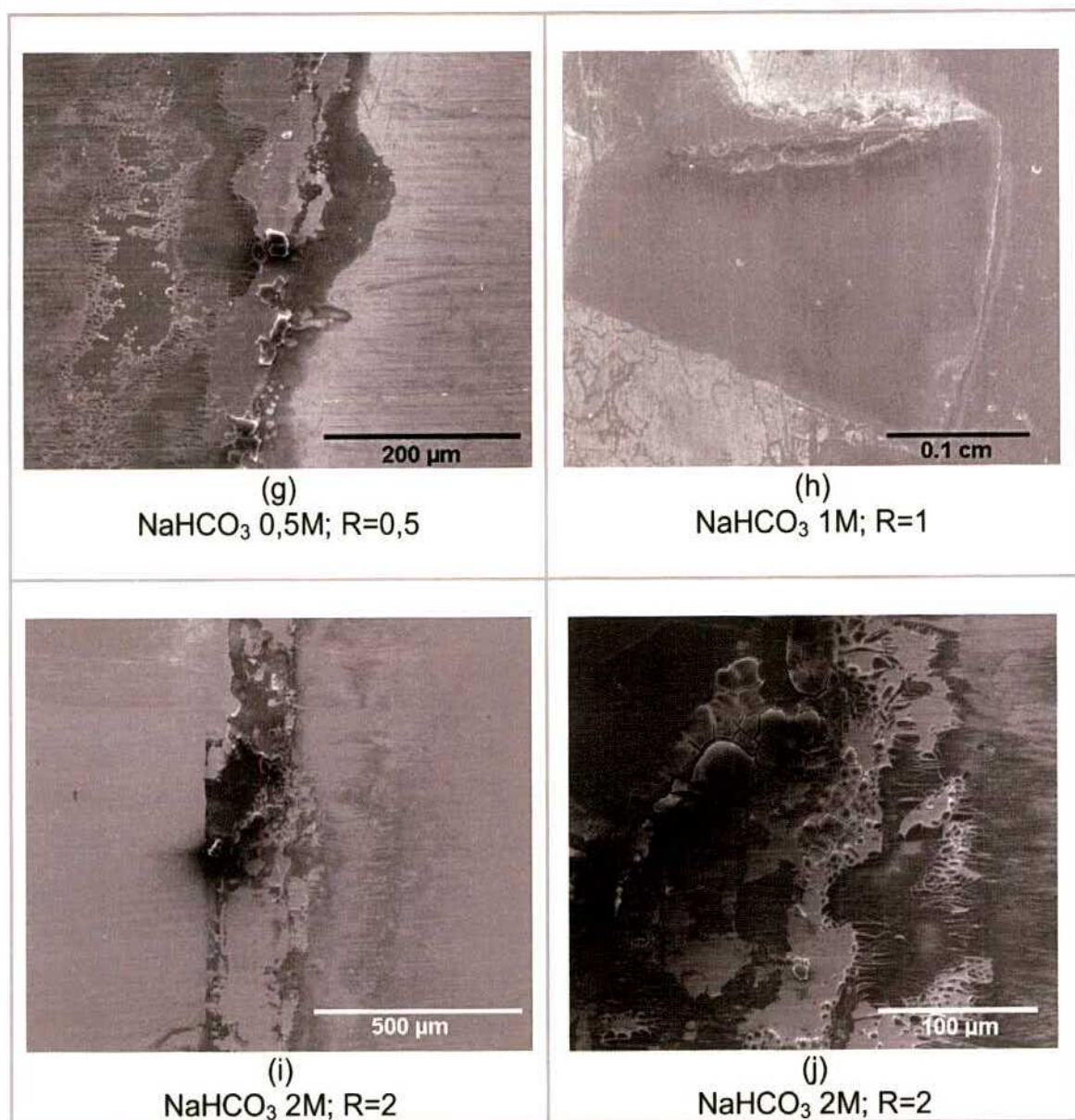


Figura 105. Imágenes MEB de probetas PCA luego de ensayo PD-GS-PD en soluciones de cloruro 1M con diferentes concentraciones de NaHCO₃ pH 7 desaireadas a 90°C.

1.5.2.2 Corrosión generalizada

1.5.2.2.1 Seguimiento del potencial de corrosión

Se registró la variación del potencial de corrosión (E_{CORR}) en el tiempo de la aleación 22. El tiempo de seguimiento fue de 24 horas y los medios utilizados fueron soluciones de cloruro 0,1M y 1M con adiciones de bicarbonato pH 7 en las concentraciones más altas estudiadas a una temperatura de 90°C.

Mientras se efectuaba el seguimiento del potencial de corrosión se realizó a la primera hora y a la hora 24 de sumergida la probeta en el medio, medidas de EIS a partir de las cuales se obtuvo el valor de la resistencia de polarización utilizado para el cálculo de la velocidad de corrosión generalizada. Estas medidas se describen en la sección 1.5.2.2.2.

La Figura 106 representa la variación del potencial de corrosión en el tiempo de la aleación 22, en contacto con soluciones de cloruro a diferentes concentraciones de bicarbonato. En la gráfica se muestra los periodos de tiempo en los cuales se realizaron las mediciones de EIS. Las mediciones registradas en los medios utilizados, muestran un aumento del potencial de corrosión en el tiempo. A la primera hora, los potenciales de corrosión de la aleación mostraron cambios significativos en las distintas soluciones estudiadas. En la solución de NaCl 1M + NaHCO₃ 2M (línea roja) se presentó el valor de potencial de corrosión más bajo de la aleación. Lo contrario sucedió cuando la aleación se ensayó en la solución de NaCl 0,1M + NaHCO₃ 0,1M (línea azul), la cual presentó el mayor potencial de corrosión durante la primera hora. Para un tiempo de 24 horas de inmersión de la aleación se obtuvieron valores muy similares de potencial de corrosión para tres de los medios estudiados, con valores aproximados a $-0,13 V_{ECS}$. El potencial de corrosión más bajo se presentó cuando la aleación estuvo en contacto con una solución de NaCl 1M + NaHCO₃ 2M (línea roja), con un valor aproximado de $-0,36 V_{ECS}$.

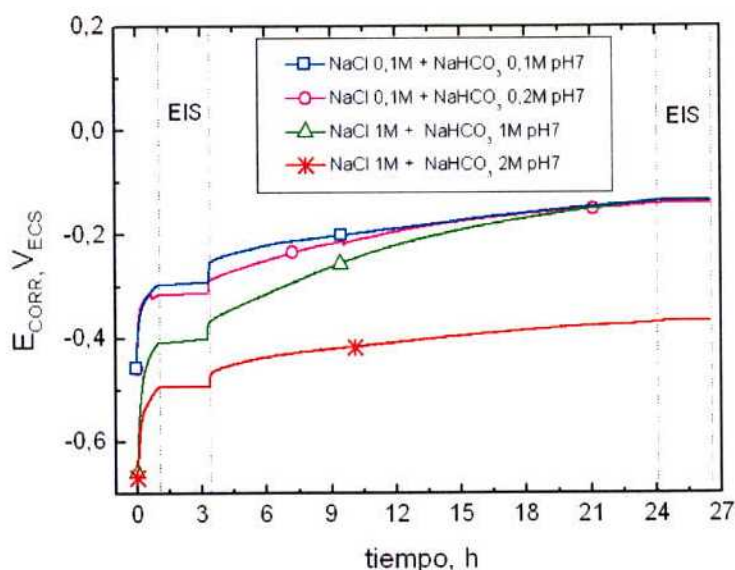
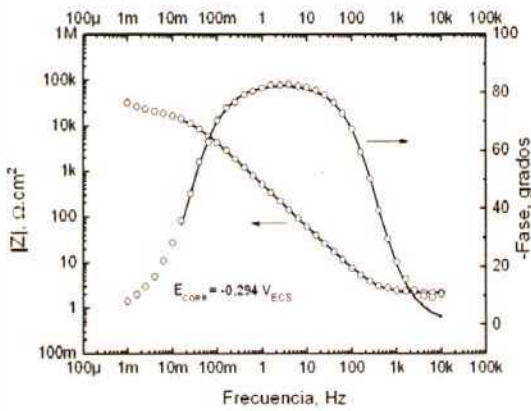


Figura 106. Variación de E_{CORR} en el tiempo para la aleación 22 en soluciones de NaCl con diferentes concentraciones de NaHCO₃ pH7, a 90°C, aireado.

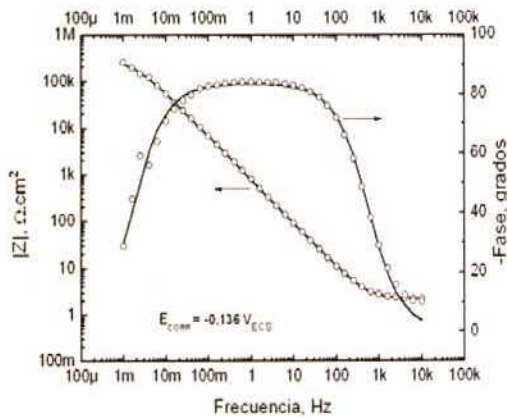
1.5.2.2.2 Velocidad de corrosión

En las Figura 107 se muestran los diagramas de Bode para los ensayos de EIS (símbolos: datos experimentales; líneas: ajustes) para la aleación estudiada en soluciones de NaCl 0,1M y 1M con diferentes concentraciones de NaHCO₃ a pH=7, donde predomina la especie HCO₃⁻. Se utilizaron circuitos eléctricos con una constante de tiempo (Tabla 1 cap. III procedimiento experimental). En general se observó un buen ajuste de los circuitos equivalentes propuestos a los resultados experimentales. La bondad del ajuste (determinada por el valor de chi-cuadrado) resultó en casi todos los casos del orden de 10^{-3} . La mayor dispersión de los resultados experimentales con el ajuste generado por el modelo se presentó cuando la aleación fue expuesta a la solución de NaCl 1M + NaHCO₃ 2M por espacio de una hora (Fig.107g) con una bondad en el ajuste de 10^{-2} . Al finalizar las medidas en cada uno de los

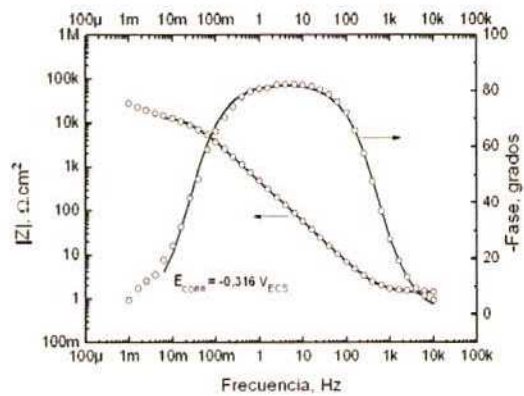
ensayos, las probetas presentaron una apariencia similar a la observada al inicio de la experiencia. La metodología experimental utilizada se describió en la sección 1.1.2.2.



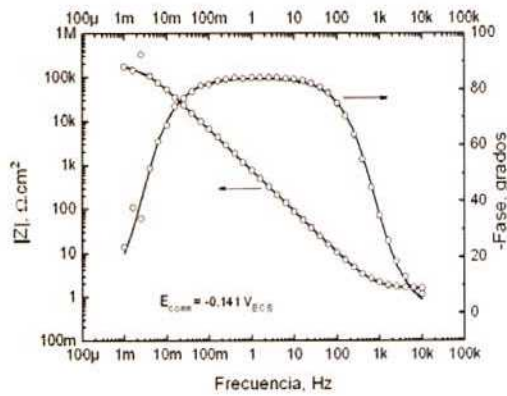
(a)
NaCl 0,1M + NaHCO₃ 0,1M a pH 7, luego de 1 hora de exposición.



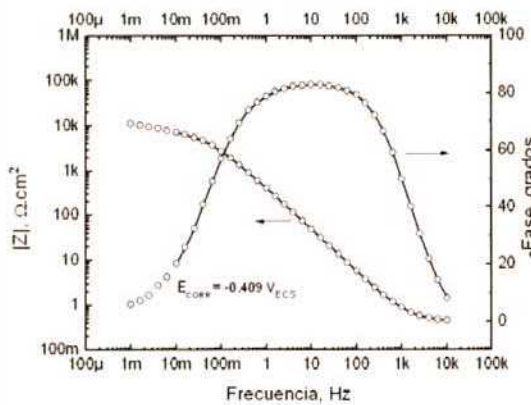
(b)
NaCl 0,1M + NaHCO₃ 0,1M a pH 7, luego de 24 horas de exposición.



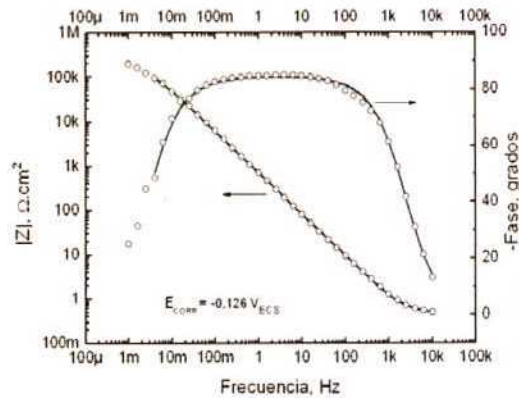
(c)
NaCl 0,1M + NaHCO₃ 0,2M a pH 7, luego de 1 hora de exposición.



(d)
NaCl 0,1M + NaHCO₃ 0,2M a pH 7, luego de 24 horas de exposición.



(e)
NaCl 1M + NaHCO₃ 1M a pH 7, luego de 1 hora de exposición.



(f)
NaCl 1M + NaHCO₃ 1M a pH 7, luego de 24 horas de exposición.

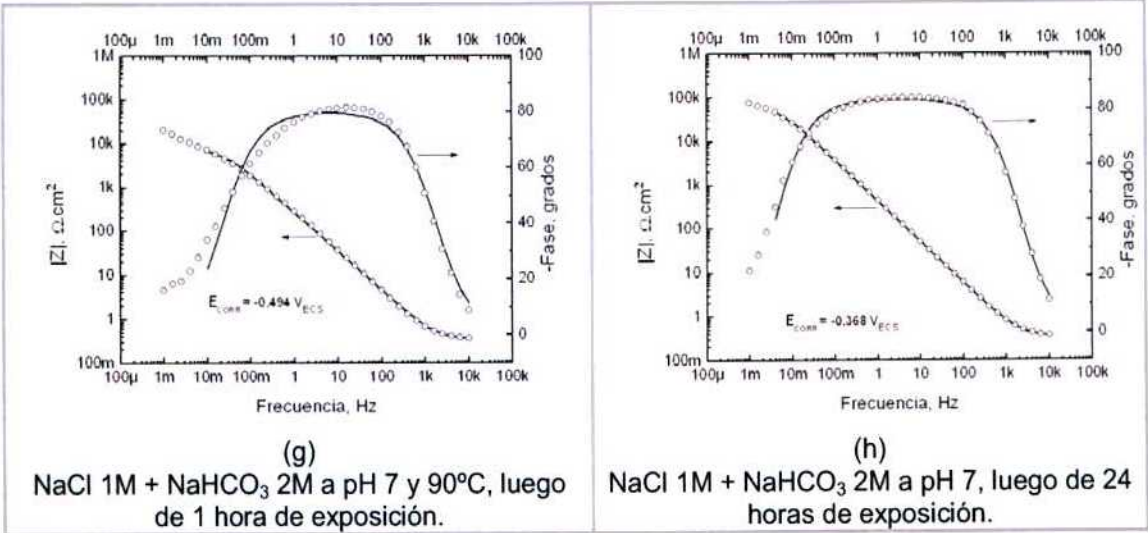


Figura 107. Diagramas de Bode correspondientes a mediciones de EIS sobre una probeta prismática de aleación 22 en soluciones aireadas naturalmente a 90°C.

En la Figura 108 se observan las velocidades de corrosión, en soluciones aireadas naturalmente, calculadas con el parámetro R_p , obtenido por medio del ajuste de circuitos equivalentes a los datos de EIS. Teniendo en cuenta las mediciones realizadas después de 1 hora de inmersión, la mayor velocidad de corrosión de la aleación 22 se presentó en contacto con la solución de NaCl 1M + NaHCO₃ 1M pH7, con un valor aproximado de 3,0 $\mu\text{m/año}$. El intervalo de velocidad de corrosión que se obtuvo durante la primera hora osciló dentro de 1,2 y 3,0 $\mu\text{m/año}$. Para un tiempo de 24 horas de inmersión la velocidad de corrosión de todas las probetas expuestas a las soluciones estudiadas presentaron resultados muy similares con valores por debajo de 0,4 $\mu\text{m/año}$, independientemente de la concentración de bicarbonato y cloruro.

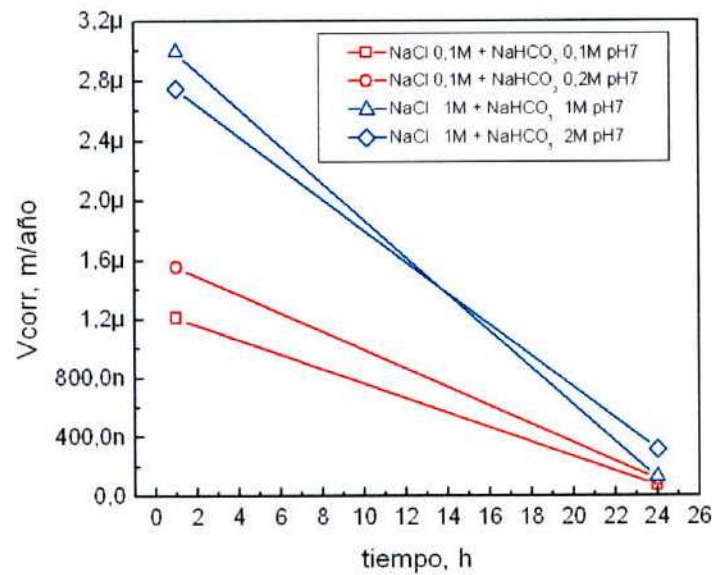


Figura 108. Velocidad de corrosión en función del tiempo de inmersión para soluciones de NaCl 0,1M y 1M con diferentes concentraciones de bicarbonatos a pH7 (predominio de HCO_3^-), en medios aireados, a 90°C.

1.5.2.3 Curvas de polarización

En la Figura 109 se presentan las curvas de polarización de la aleación 22 realizadas en soluciones desaireadas de NaCl 0,1M + NaHCO₃ 0,1M, NaCl 0,1M + NaHCO₃ 0,2M, NaCl 1M + NaHCO₃ 0,1M, NaCl 1M + NaHCO₃ 1M, NaCl 1M + NaHCO₃ 2M a 90°C, todas a pH 7. Las curvas de polarización presentaron una región de pasividad donde la densidad de corriente se mantuvo relativamente constante y baja (alrededor de 1 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$) y una zona transpasiva en la cual al aumentar el potencial aplicado, la densidad de corriente anódica se incrementó rápidamente. En todas las soluciones estudiadas se identificó un pico anódico pronunciado, el cual iniciaba a un potencial aproximado de 0,1 V_{ECS} . Para las soluciones con una menor concentración de NaHCO₃ (curvas de color negro, rojo y verde) el pico alcanzó valores de densidad de corriente aproximadamente de 100 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$, mientras que las soluciones que contenían una mayor concentración de NaHCO₃ (curvas de color celeste y azul) alcanzaron valores de densidad de corriente entre 1 y 3 mA/cm^2 . Luego del pico anódico las curvas presentaron una zona de potenciales donde la densidad de corriente disminuye, hasta llegar a un potencial de 0,6 V_{ECS} donde nuevamente las curvas presentan un aumento brusco en la densidad de corriente.

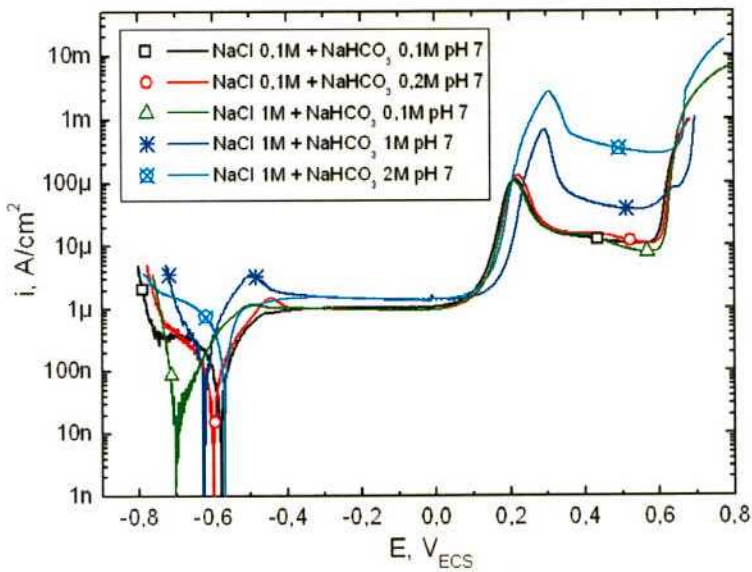


Figura 109. Curvas de polarización en NaCl 0,1M y 1M con adiciones de NaHCO₃ (pH 7) a diferentes concentraciones 90°C.

Los parámetros I_{PICO} y E_{PICO} , se definen como los valores de densidad de corriente máxima y su potencial correspondiente, respectivamente. Estos parámetros están relacionados a los diferentes picos anódicos encontrados en las curvas de polarización de la aleación 22 en contacto con diferentes medios. La Figura 110 muestra E_{PICO} en función de R, para $[\text{Cl}^-] = 0,1\text{M}$ y $[\text{Cl}^-] = 1\text{M}$. E_{PICO} incrementó ligeramente con el aumento de la concentración de HCO₃⁻. Para $[\text{Cl}^-] = 1\text{M}$, se encontraron E_{PICO} mayores que para $[\text{Cl}^-] = 0,1\text{M}$ a un mismo R. El mayor E_{PICO} se encontró a un R=2, tanto para concentraciones de $[\text{Cl}^-] = 0,1\text{M}$ como para $[\text{Cl}^-] = 1\text{M}$.

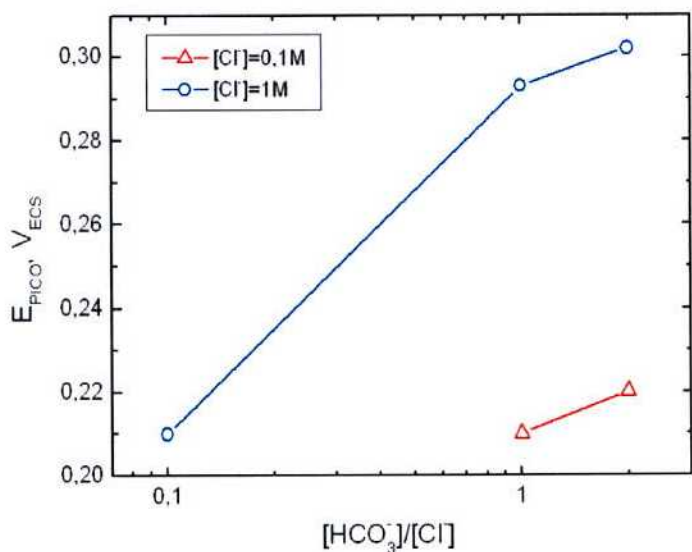


Figura 110. Potencial de pico en función de R, para la aleación 22, en soluciones que contenían cloruro 0,1M y 1M y diferentes concentraciones de especies HCO_3^- a pH 7 y temperatura de 90°C

En la Figura 111 se muestra I_{PICO} en función de R, para $[\text{Cl}^-] = 0,1\text{M}$ y $[\text{Cl}^-] = 1\text{M}$. I_{PICO} en soluciones con $[\text{Cl}^-] = 1\text{M}$ aumentó significativamente al aumentar la concentración de HCO_3^- . En soluciones con $[\text{Cl}^-] = 0,1\text{M}$, I_{PICO} no varió al aumentar la concentración de HCO_3^- . Se observó una dependencia del I_{PICO} con la concentración de cloruros.

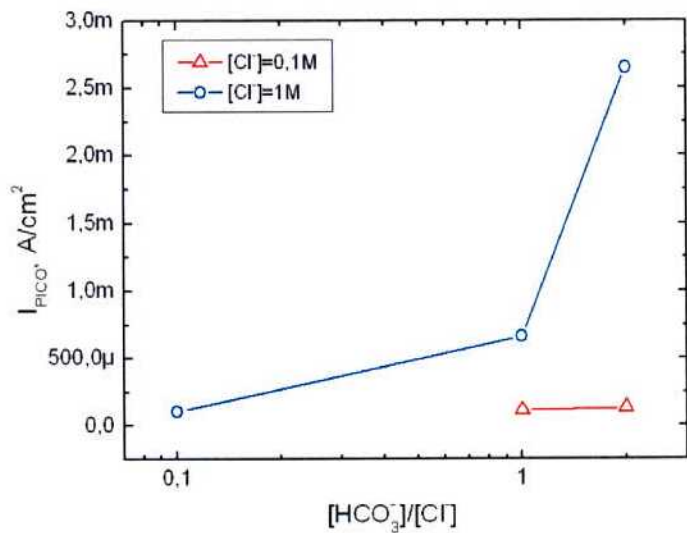


Figura 111. Densidad de corriente de pico (I_{PICO}) en función de R, para la aleación 22, en soluciones que contenían cloruro 0,1M y 1M y diferentes concentraciones de HCO_3^- a pH 7 y temperatura de 90°C.

1.5.3 Efecto del carbonato (CO_3^{2-})

Se realizó un estudio de la susceptibilidad a la corrosión en rendijas de la aleación 22, en soluciones acuosas de NaCl 0,1M y 1M con diferentes concentraciones de NaHCO_3 a pH=11,5 (predominio de la especie CO_3^{2-}). El cociente entre las concentraciones de carbonato y de cloruros, varió entre 0,01

y 2 ($R = [\text{CO}_3^{2-}] / [\text{Cl}^-]$). Las soluciones se llevaron a pH 11,5 agregando pequeñas cantidades de NaOH. Se asumió que la totalidad del NaHCO_3 disuelto se halló como Na_2CO_3 a pH 11,5. La metodología experimental utilizada se describió en la sección 1.3. Adicionalmente, se utilizó la técnica Potenciodinámica-Potenciostática-Potenciodinámica (PD-PS-PD) por criterios de comparación debido a la aparición de un pico anódico pronunciado a un potencial aproximado de $0,25 V_{\text{ECS}}$ similar al que se presenta en soluciones que contienen bicarbonato, el cual puede generar inconsistencias en los valores de los potenciales de repasivación determinados.

1.5.3.1 Susceptibilidad a la corrosión en rendijas

En las Figuras 112-113 se muestran las curvas PD-GS-PD obtenidas en soluciones de cloruros 0,1M y 1M con diferentes adiciones de Na_2CO_3 llevadas a pH 11,5. En todos los casos se observó una región de pasividad donde la densidad de corriente se mantuvo relativamente constante y baja en un intervalo de 0,3 y $0,7 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ para $[\text{Cl}^-]=0,1\text{M}$ y en un intervalo de 0,3 y $1 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ para una $[\text{Cl}^-] = 1\text{M}$, y una zona de ruptura de la pasividad en la cual al incrementar el potencial aplicado, la densidad de corriente anódica se incrementó rápidamente, por último una zona transpasiva.

En las Figuras 112 y 113 no se observaron dependencias de la zona de pasividad con la variación de la concentración de carbonato en las soluciones. Se observó una histéresis entre los barridos potenciodinámicos de ida y vuelta en las curvas realizadas en soluciones de cloruro 0,1M y 1M con diferentes concentraciones de carbonatos. En las Figuras 112 y 113 se observó que la histéresis va disminuyendo a medida que se aumenta la concentración de carbonato. En las soluciones más concentradas en carbonato no se presentó el cruce de los barridos de polarización potenciodinámicos de ida y vuelta, debido a que en la etapa galvanostática el potencial aumentó considerablemente (curvas de color negro, naranja y verde). No se presentó una variación apreciable del pH en las soluciones estudiadas después de cada experiencia.

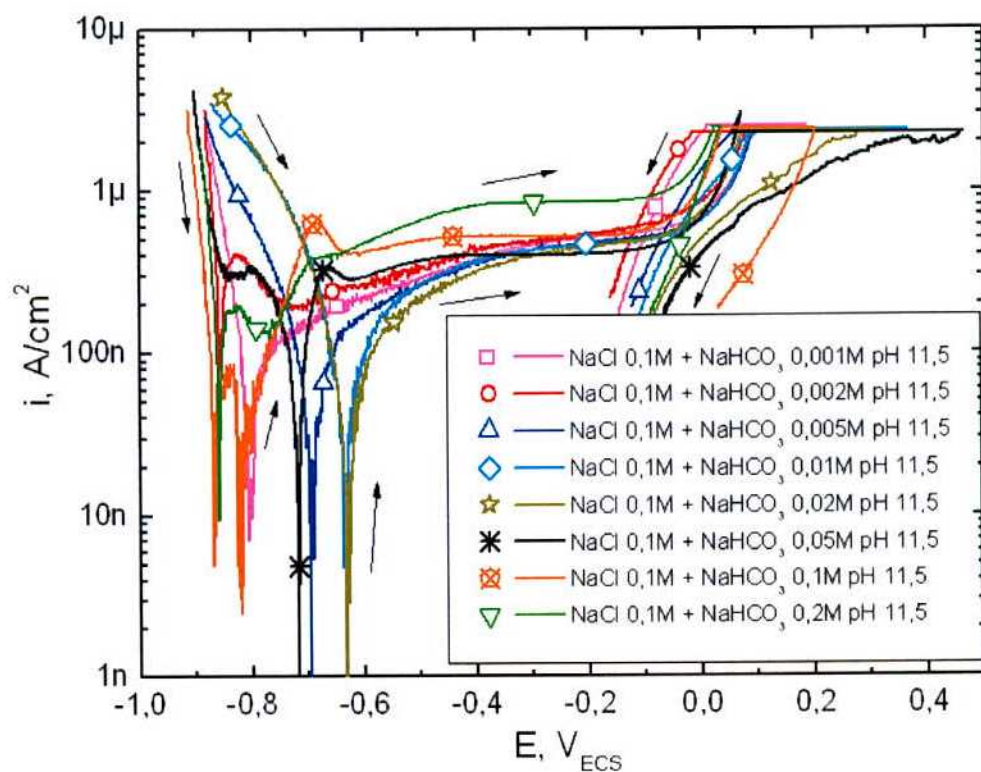


Figura 112. Curvas PD-GS-PD de la aleación 22 en soluciones acuosas desaireadas de NaCl 0,1M con diferentes adiciones de NaHCO₃ a pH 11,5 y 90°C.

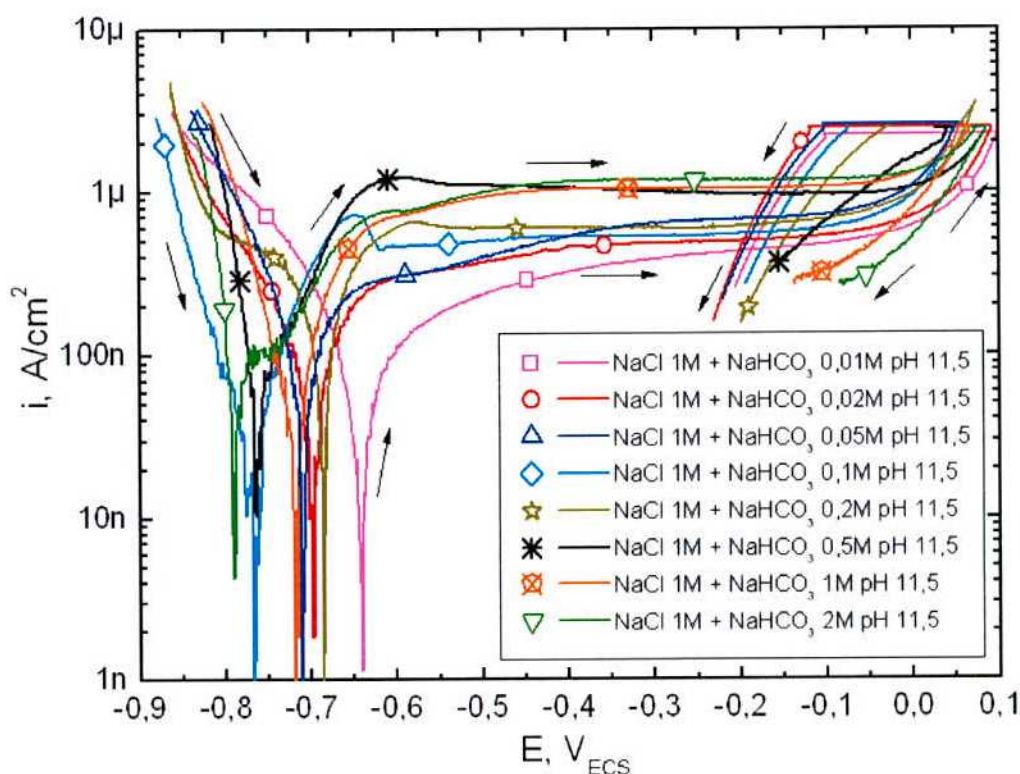


Figura 113. Curvas PD-GS-PD de la aleación 22 en soluciones acuosas desaireadas de NaCl 1M con diferentes adiciones de NaHCO₃ a pH 11,5 y 90°C.

En la Figura 114 se muestra la evolución del potencial en el tiempo correspondiente a la etapa galvanostática (GS) de ensayos PD-GS-PD para la aleación 22 en soluciones acuosas desaireadas con concentraciones de

carbonatos menores a 0,2M y concentraciones de cloruros de 0,1M. Los valores del potencial inicial se presentaron en un intervalo entre 0,0 y 0,1 V_{ECS} . Se observó que al ir aumentando la concentración de carbonato, el potencial inicial de la etapa galvanostática disminuuyó. En todas las soluciones estudiadas se observó un aumento del potencial de la aleación en los primeros intervalos de tiempo. La concentración de carbonato de 0,05M (línea negra) fue la concentración en la cual se alcanzó el potencial más alto en la etapa galvanostática.

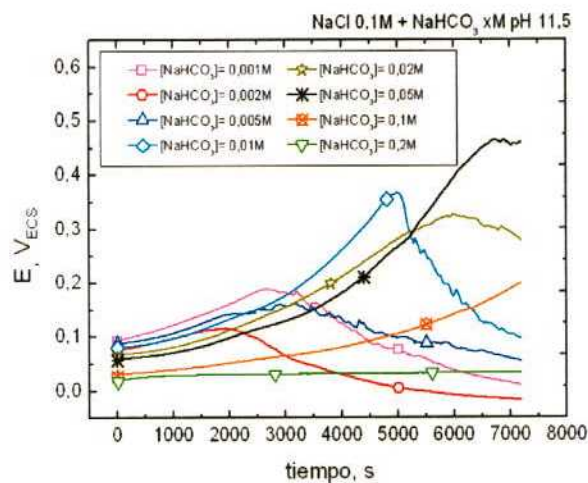


Figura 114. Evolución del potencial en el tiempo correspondiente a la etapa galvanostática (GS) de ensayos PD-GS-PD para la aleación 22 en soluciones acuosas desaireadas de NaCl 0,1M + NaHCO₃ xM (X≤0,2M) a pH=11,5 y 90°C.

En la Figura 115 se muestra la evolución del potencial en el tiempo correspondiente a la etapa galvanostática (GS) de ensayos PD-GS-PD para la aleación 22 en soluciones acuosas desaireadas con concentraciones de carbonatos menores a 2M y concentraciones de cloruros de 1M. Los valores de los potenciales iniciales oscilaron en un intervalo de 0,05 a 0,10 V_{ECS} . Para todas las concentraciones de carbonato estudiadas que estuvieron en contacto con la aleación se observó una disminución del potencial en el tiempo, exceptuando las concentraciones de 1M y 2M las cuales presentaron un comportamiento casi constante durante las dos horas de exposición.

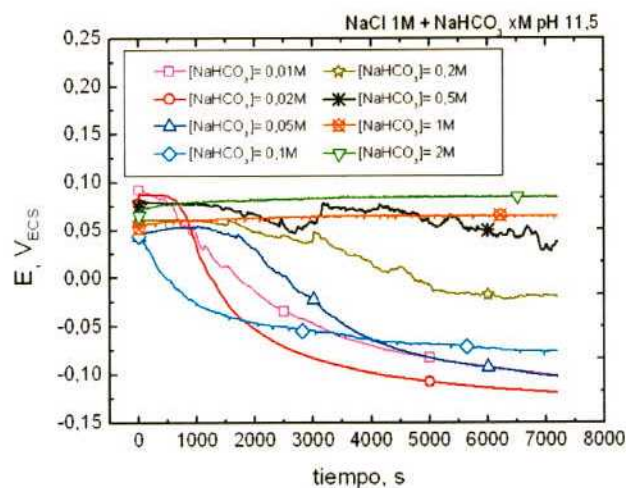


Figura 115. Evolución del potencial en el tiempo correspondiente a la etapa galvanostática (GS) de ensayos PD-GS-PD para la aleación 22 en soluciones acuosas desaireadas de NaCl 0,1M + NaHCO₃ xM (X≤0,2M) a pH=11,5 y 90°C.

En la Figura 116 se muestran las curvas PD-PS-PD para las soluciones más concentradas de carbonato en $[Cl^-] = 0,1M$, esto con el fin de poder comparar los potenciales de repasivación obtenidos mediante la técnica PD-GS-PD debido a la aparición de un pico anódico pronunciado a un potencial aproximado de $0,25 V_{ECS}$. En dicha Figura se observa una línea punteada que sirve de ayuda para poder determinar los valores de potencial de repasivación, ya que el barrido potenciodinámico catódico (de ida) no se cruza con el barrido potenciodinámico anódico (de vuelta). Para los dos medios estudiados se observó una región catódica inicial a potenciales más negativos que $-0,7 V_{ECS}$, una región de pasividad donde la densidad de corriente se mantuvo relativamente constante a un valor aproximado $0,8 \mu A/cm^2$, y por último una zona transpasiva. Se observó claramente la presencia de un pico anódico a $0,25 V_{ECS}$ en ambas curvas. Como se mencionó anteriormente, no se observó entrecruzamiento entre el barrido de ida y de vuelta en estas curvas luego de la aplicación de un potencial constante de $E_{PS} = 0,3 V_{ECS}$ entre ellos.

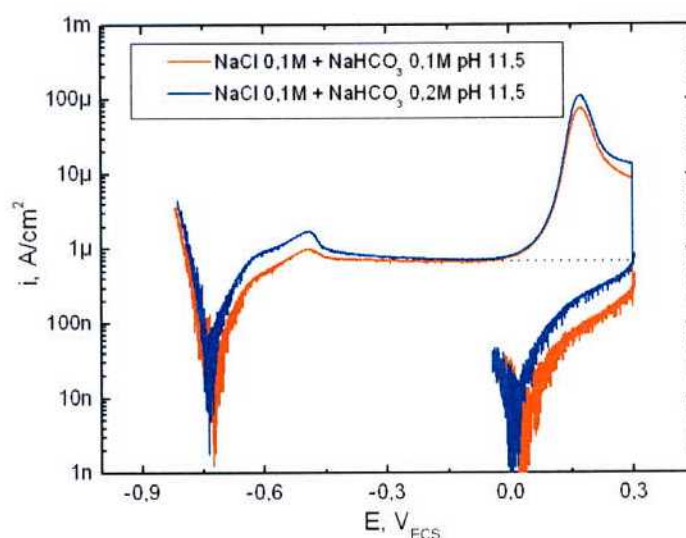


Figura 116. Curvas de PD-PS-PD de la aleación 22 en soluciones acuosas desaireadas de NaCl 1M con diferentes adiciones de $NaHCO_3$ a pH 11,5 a $90^\circ C$

En la Figura 117 se muestran los potenciales de repasivación de la aleación 22 en función de la relación de concentraciones carbonato / cloruro. Se definió el E_{CO} , como la intersección de dos barridos, de la etapa 1 y la etapa 3 según los métodos PD-GS-PD y PD-PS-PD. Las concentraciones de cloruro en las soluciones fueron 0,1M y 1M. Un leve incremento de E_{CO} fue observado desde bajos valores de R para soluciones con concentraciones de cloruro de 0,1M indicando un posible efecto inhibidor. Se encontró la inhibición completa de la corrosión en rendijas para un $R_{CRIT} = 1$ independientemente de la concentración de cloruro. El valor de E_{CO} mostró una caída en un $R = 2$ para una concentración de cloruros de 0,1M mediante la técnica PD-GS-PD, sin embargo no se evidenció mediante la técnica PD-PS-PD. Esta caída no fue asociada a una mayor susceptibilidad a la corrosión en rendijas, sino a la presencia de un pico anódico. El CO_3^{2-} fue la única especie del equilibrio químico capaz de inhibir la corrosión en rendijas inducida por cloruros.

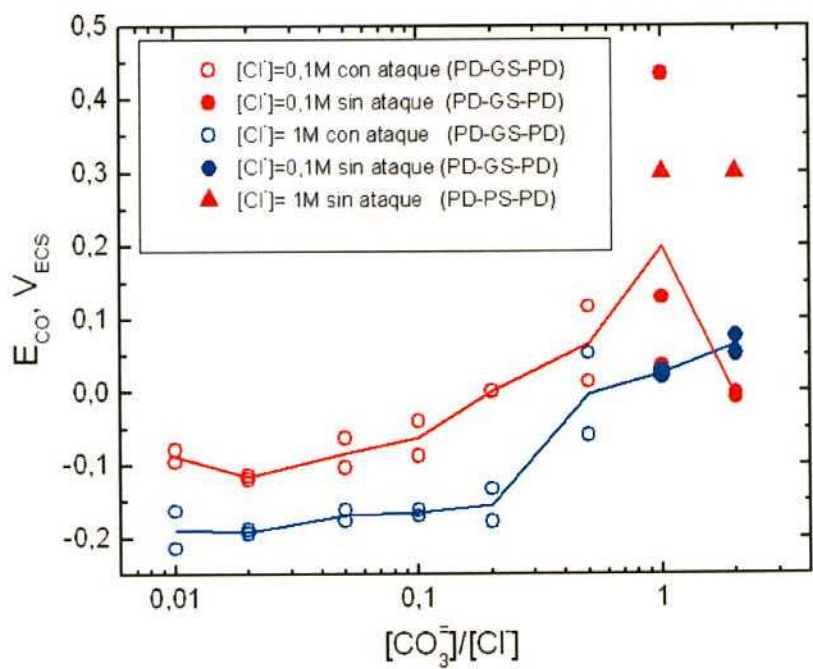
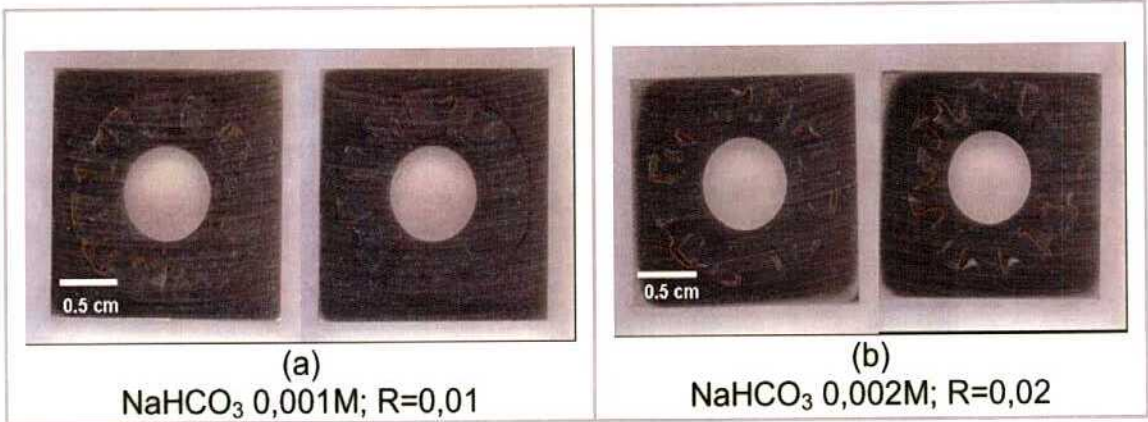


Figura 117. Potencial de repasivación (Eco) en función de $R = [\text{HCO}_3^-]/[\text{Cl}^-]$ para la aleación 22 a 90°C. De acuerdo con las observaciones de superficies en los microscopios óptico y MEB se definió: “Con ataque” a la presencia de corrosión en rendijas; “Poco ataque” a la presencia mínima de corrosión en rendijas; “Sin ataque” a la ausencia de corrosión en rendijas.

En las Figuras 118-120 se presentan imágenes de las probetas PCA luego de las pruebas PD-GS-PD y PD-PS-PD en soluciones de cloruros y carbonatos, a 90°C. En las Figuras 118a-118f, 119a-119f se aprecia la forma del ataque por corrosión en rendijas el cual siempre se presentó debajo de los formadores de rendijas. A medida que disminuyó la concentración de carbonato el ataque fue más agresivo y por consiguiente se presentó en la mayoría de los dientes. Para un $R = [\text{CO}_3^{2-}]/[\text{Cl}^-] = 1$ se observó la inhibición total de la corrosión en rendijas de la aleación 22, independientemente de la concentración de cloruros (Fig.118g,119g). Para $[\text{CO}_3^{2-}]/[\text{Cl}^-] > 1$, no se presentó ataque por corrosión en rendijas (Fig.118h,119h). No se evidenció ataque de la aleación en las soluciones estudiadas mediante la técnica PD-GS-PS (Fig.120a,120b) lo cual verifica los resultados obtenidos mediante la técnica PD-GS-PD (Fig. 118g, 118h).



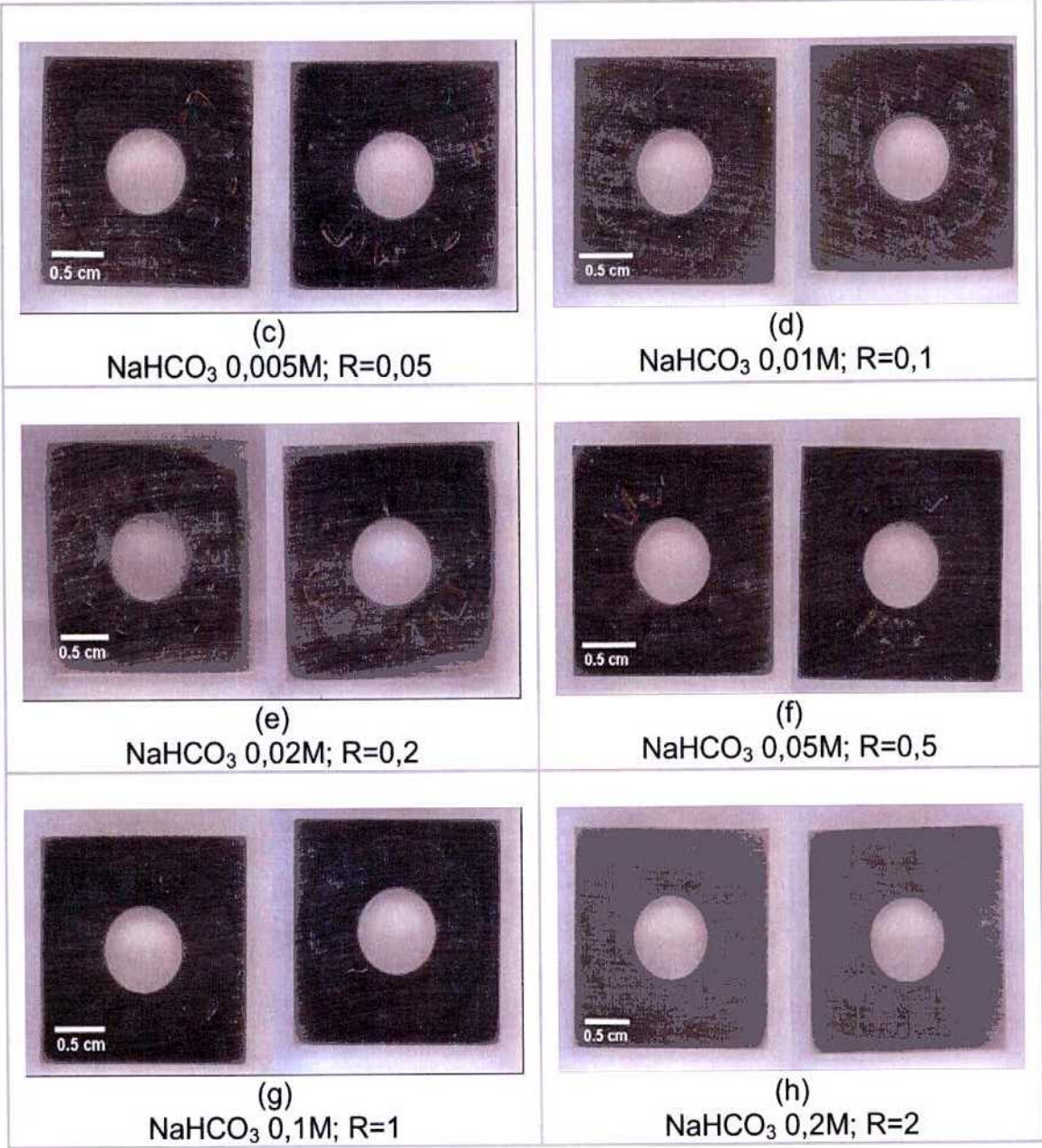


Figura 118. Imágenes de probetas PCA de la aleación 22 después de los ensayos PD-GS-PD en soluciones de cloruro 0,1M con diferentes concentraciones de NaHCO_3 pH 11,5 desaireadas a 90°C.

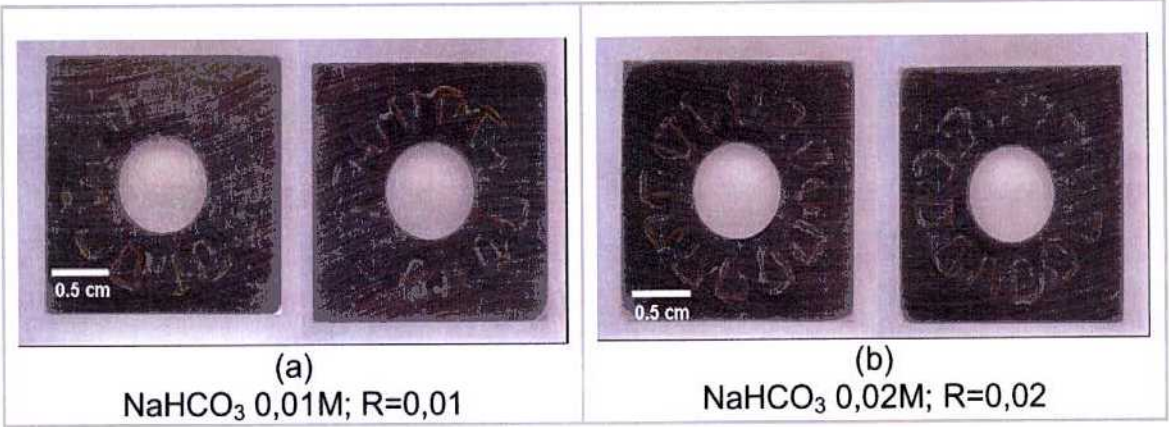




Figura 119. Imágenes de probetas PCA de la aleación 22 después de los ensayos PD-GS-PD en soluciones de cloruro 0,1M con diferentes concentraciones de NaHCO_3 pH 11,5 desaireadas a 90°C.

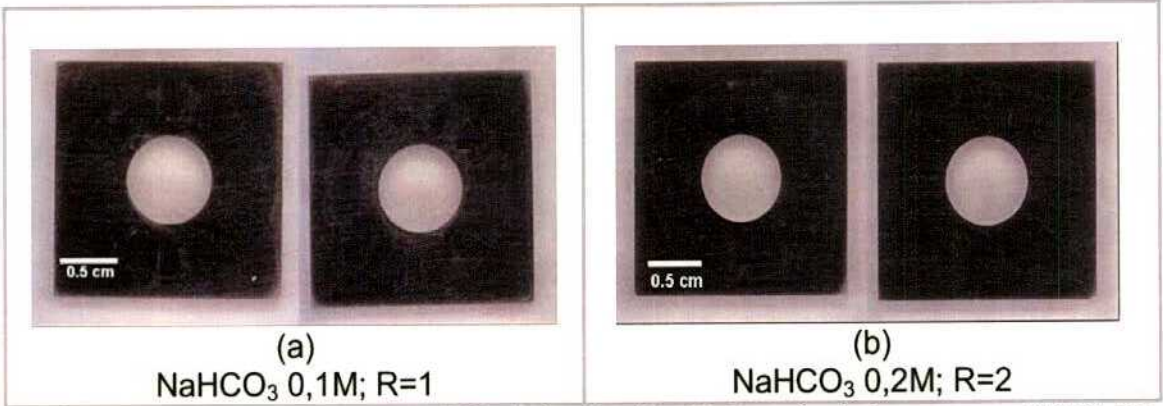
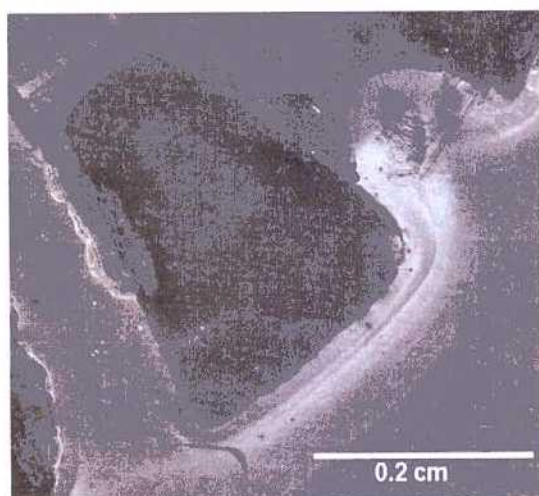
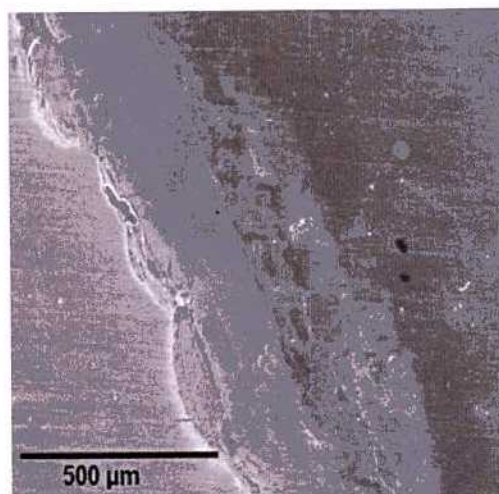


Figura 120. Imágenes de probetas PCA de la aleación 22 después de los ensayos PD-PS-PD en soluciones de cloruro 0,1M con diferentes concentraciones de NaHCO_3 pH 11,5 desaireadas a 90°C.

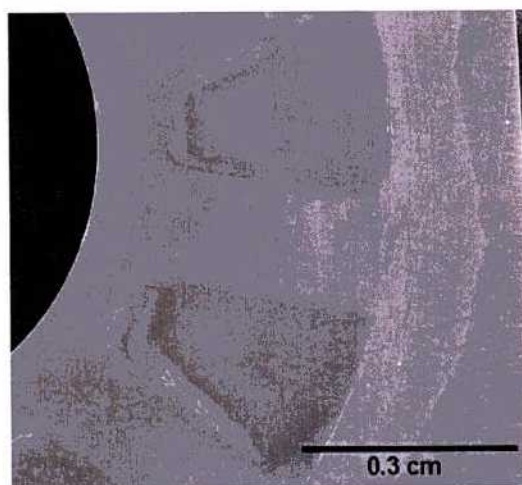
En las Figuras 121-123 se presentan imágenes de microscopio electrónico de barrido (MEB) de probetas PCA luego de ser sometidas a PD-GD-PD y PD-PS-PD en diferentes soluciones de NaCl con adiciones de carbonato, a 90°C. En las Figuras 121a, 121c, 121e, 122a, 122c, 122e se muestran algunos de los dientes atacados en cada uno de los medios estudiados. En las Figuras 121d, 121f, 121g, 121j, 122b, 122f, 122g, 122h se aprecian las zonas en las cuales se atacaron en forma diferencial los distintos planos cristalinos de modo tal que se reveló la estructura de granos del metal, junto con maclas, picaduras y algunos productos de corrosión. En las Figuras 121k, 121l, 121m, 122i, 122j, 123a, 123b se evidenció que las probetas expuestas a los medios estudiados no presentaron ataque alguno.



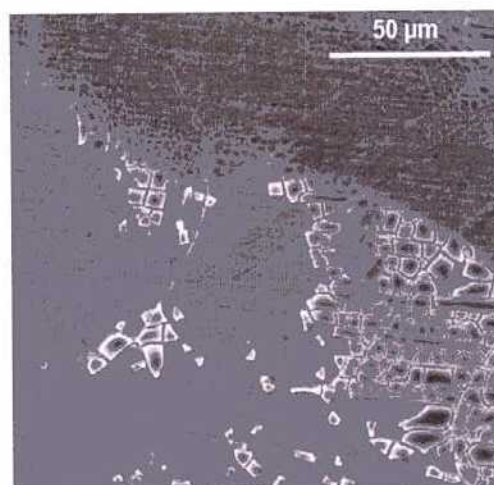
(a)
NaHCO₃ 0,001M, R=0,01



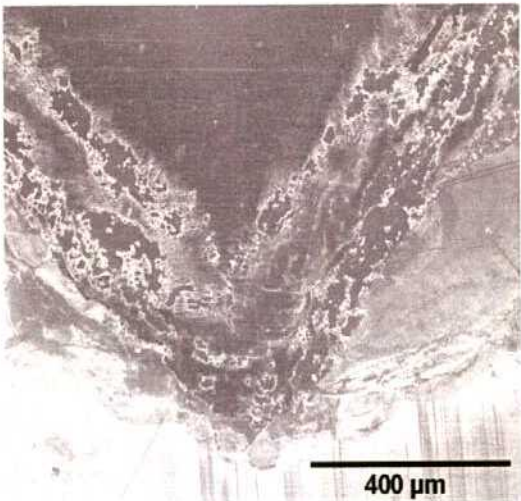
(b)
NaHCO₃ 0,001M; R=0,01



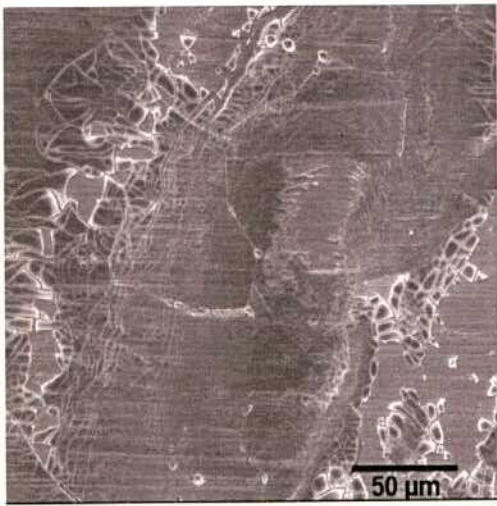
(c)
NaHCO₃ 0,002M; R=0,02



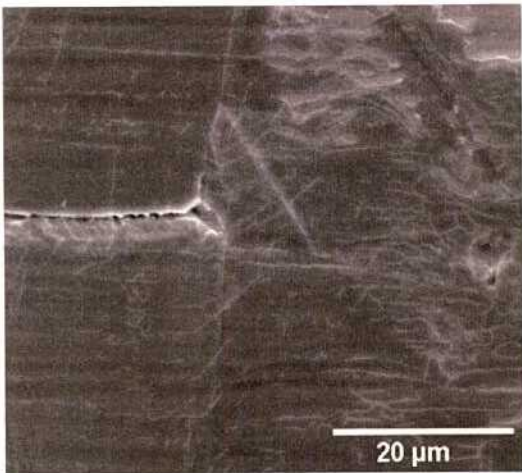
(d)
NaHCO₃ 0,002M; R=0,02



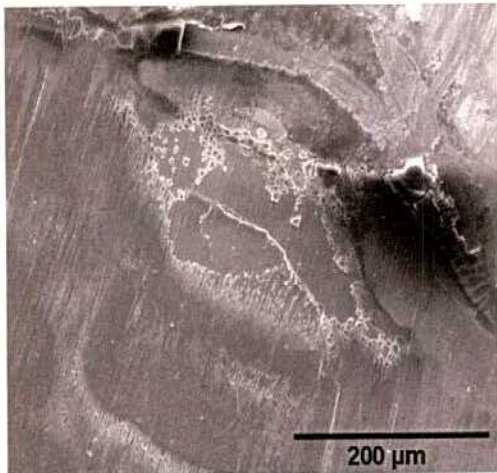
(e)
 NaHCO_3 0,005M; R=0,05



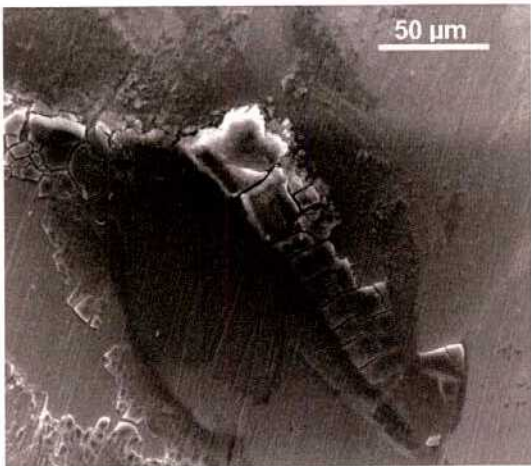
(f)
 NaHCO_3 0,005M; R=0,05



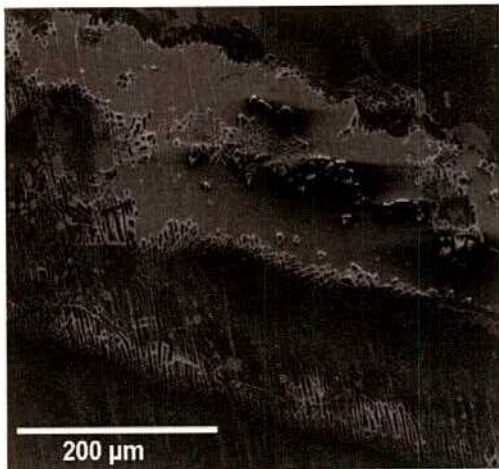
(g)
 NaHCO_3 0,005M; R= 0,05



(h)
 NaHCO_3 0,01M; R=0,1



(i)
 NaHCO_3 0,01M; R=0,01



(j)
 NaHCO_3 0,02M; R=0,02

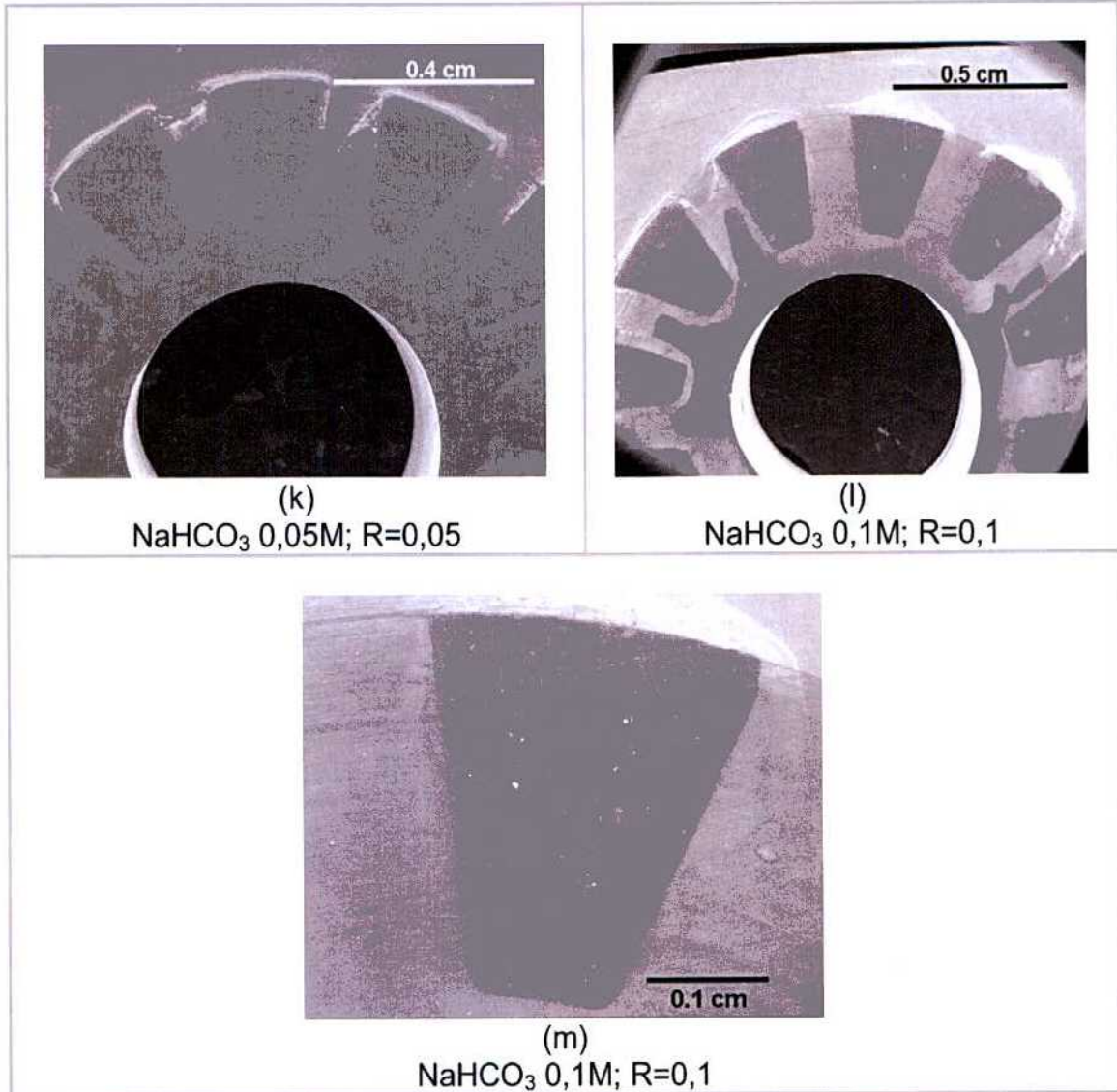
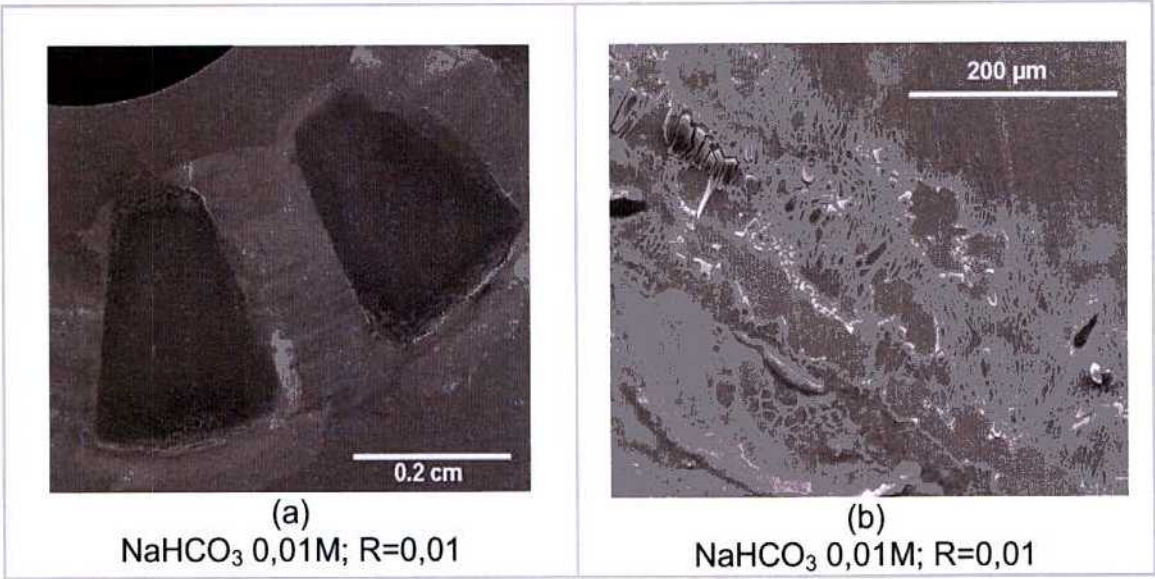
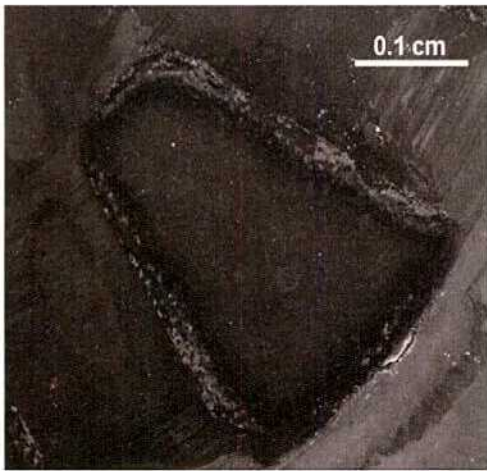
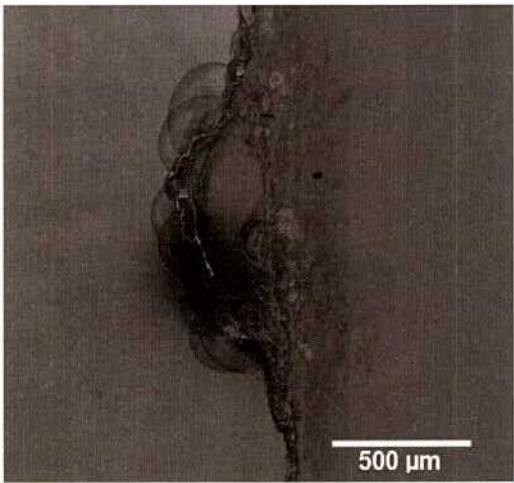


Figura 121. Imágenes MEB de probetas PCA luego de ensayo PD-GS-PD en soluciones de cloruro 0,1M con diferentes concentraciones de NaHCO_3 pH 11,5 desaireadas a 90°C.

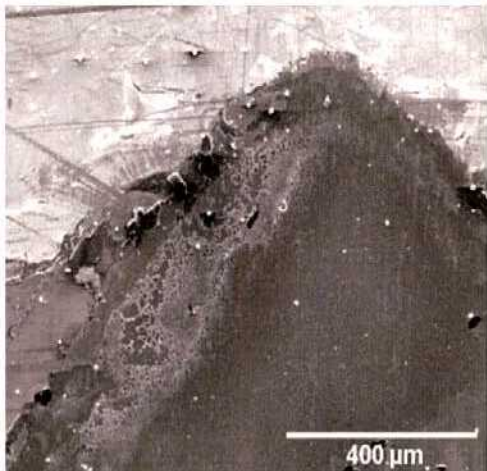




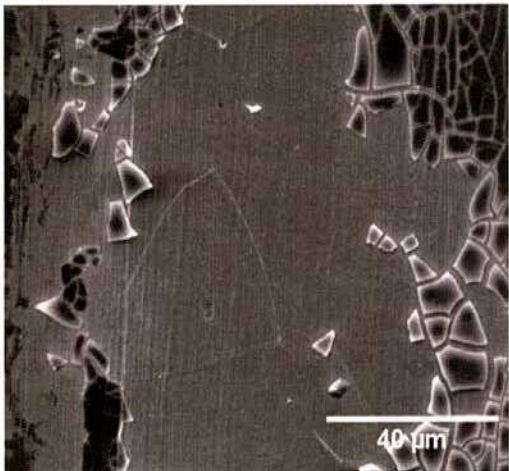
(c)
 NaHCO_3 0,02M; R=0,02



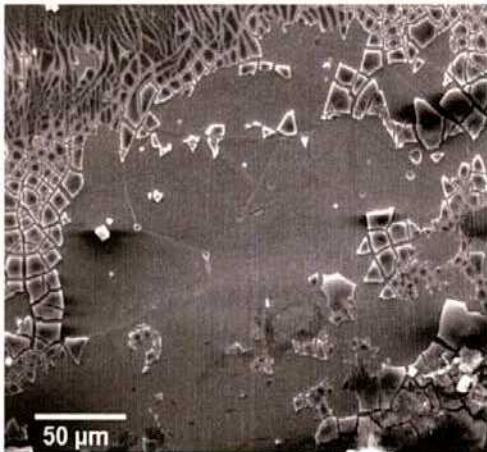
(d)
 NaHCO_3 0,05M; R= 0,05



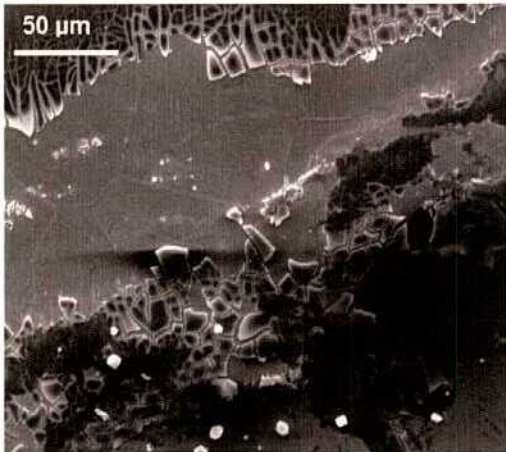
(e)
 NaHCO_3 0,1M; R=0,1



(f)
 NaHCO_3 0,2M; R=0,2



(g)
 NaHCO_3 0,2M; R=0,2



(h)
 NaHCO_3 0,5M; R=0,5

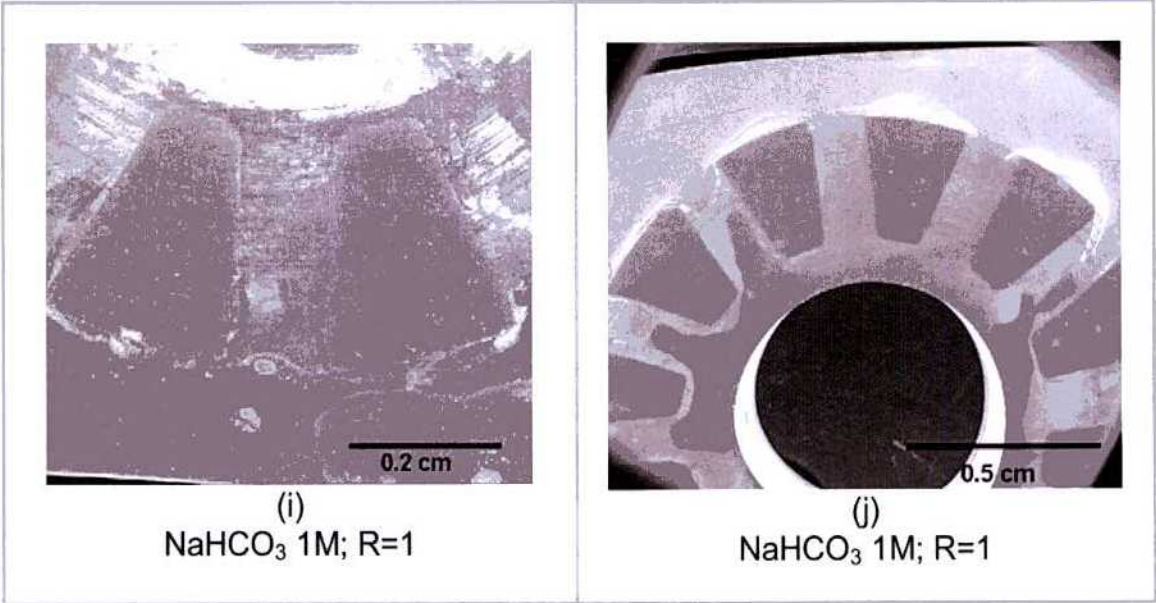


Figura 122. Imágenes MEB de probetas PCA luego de ensayo PD-GS-PD en soluciones de cloruro 1M con diferentes concentraciones de NaHCO₃ pH 11,5 desaireadas a 90°C.

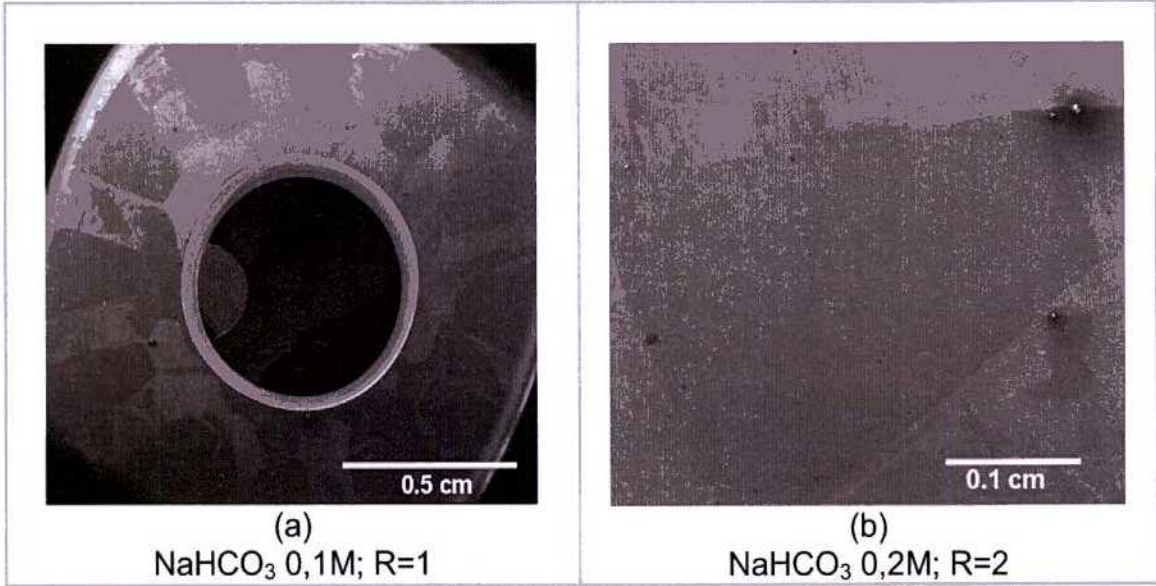


Figura 123. Imágenes MEB de probetas PCA luego de ensayo PD-PS-PD en soluciones de cloruro 0,1M con diferentes concentraciones de NaHCO₃ pH 11,5 desaireadas a 90°C.

1.5.3.2 Corrosión generalizada

1.5.3.2.1 Seguimiento del potencial de corrosión

Se registró la variación del potencial de corrosión (E_{CORR}) en el tiempo de la aleación 22. El tiempo de seguimiento fue de 24 horas y los medios utilizados fueron soluciones de cloruro 0,1M y 1M con adiciones de carbonato en las concentraciones más altas estudiadas, a 90°C. Mientras se efectuaba el seguimiento del potencial de corrosión se realizaron a la primera hora y a la hora 24 de sumergida la probeta en el medio, medidas de EIS a partir de las cuales se obtuvo el valor de la resistencia de polarización utilizado para el cálculo de la velocidad de corrosión generalizada. Estas medidas se describen en la sección 1.5.3.2.2.

La Figura 124 representa la variación del potencial de corrosión en el tiempo de la aleación 22, en contacto con soluciones de cloruro a diferentes concentraciones de carbonato. En la gráfica se muestra los periodos de tiempo en los cuales se realizaron las mediciones de EIS. Las mediciones registradas en los medios utilizados, muestran un aumento del potencial de corrosión en el tiempo. A la primera hora la solución que contenía NaCl 1M + NaHCO₃ 2M (línea roja) fue la que presentó el valor de potencial de corrosión más bajo en la aleación con un valor aproximado de -0,45 V_{ECS}. La solución de NaCl 0,1M + NaHCO₃ 0,2M (línea magenta) fue la que presentó el valor de potencial de corrosión más alto en la aleación a la primera hora con un valor aproximado a -0,30 V_{ECS}. Para un tiempo aproximado de 9 horas se observó que dos de los medios estudiados (líneas magenta y azul) presentaron su valor máximo de potencial de corrosión y a partir de este tiempo iniciaron una caída lenta en el potencial. Para un tiempo de 24 horas de inmersión se presentaron potenciales de corrosión muy similares para tres de los medios estudiados, con valores aproximados a -0,25 V_{ECS} (líneas magenta, verde y azul). El potencial de corrosión más bajo se presentó cuando la aleación estuvo sumergida con una solución de NaCl 1M + NaHCO₃ 2M (línea roja), con un valor aproximado de 0,33 V_{ECS}.

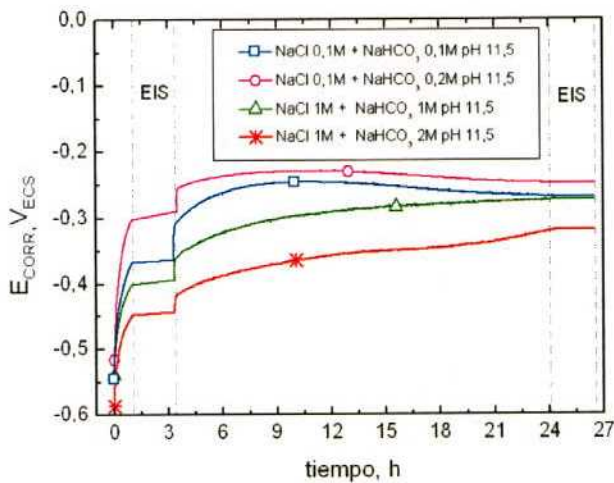
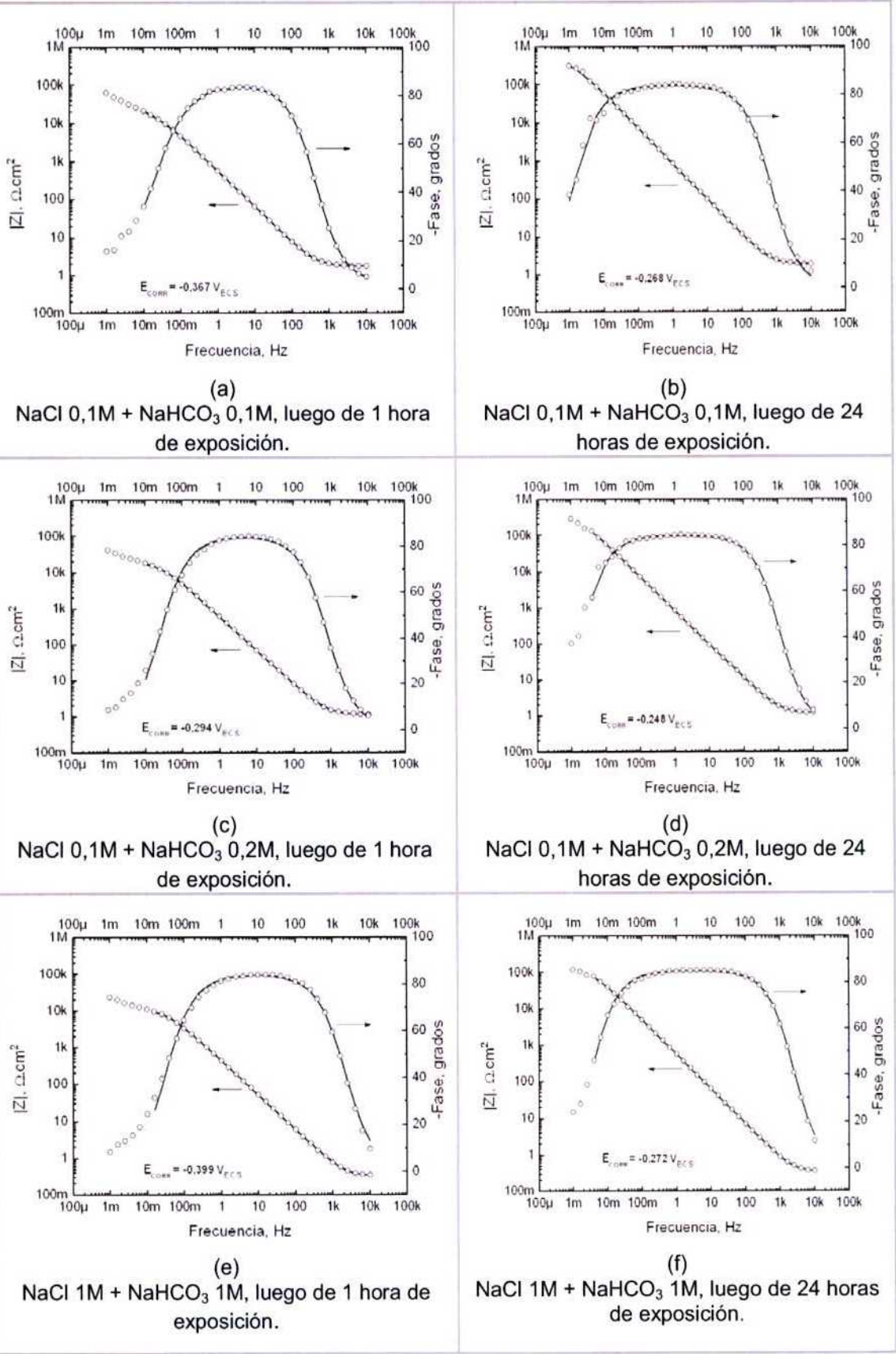


Figura 124. Variación de E_{CORR} en el tiempo para la aleación 22 en soluciones de NaCl con diferentes concentraciones de NaHCO₃ pH 11,5, a 90°C, aireado.

1.5.3.2.2 Velocidad de corrosión

En las Figura 125 se muestran los diagramas de Bode para los ensayos de EIS (símbolos: datos experimentales; líneas: ajustes) para la aleación estudiada en soluciones de NaCl 0,1M y 1M con diferentes concentraciones de NaHCO₃ a pH=11,5, donde predomina la especie CO₃⁼. Se utilizaron circuitos eléctricos con una constante de tiempo (Tabla 1 cap. III procedimiento experimental). En general se observó un ajuste satisfactorio de los circuitos equivalentes propuestos a los resultados experimentales. La bondad del ajuste determinada por el valor de chi-cuadrado resultó en la mayoría de los casos del orden de 10⁻³. Sólo se presentaron dos casos donde el orden vario a 10⁻² (Fig.125g) y 10⁻⁴ (Fig. 125d) respectivamente. Al finalizar las medidas en cada uno de los ensayos, las probetas presentaron una apariencia similar a la

observada al inicio de la experiencia. La metodología experimental utilizada se describió en la sección 1.1.2.2



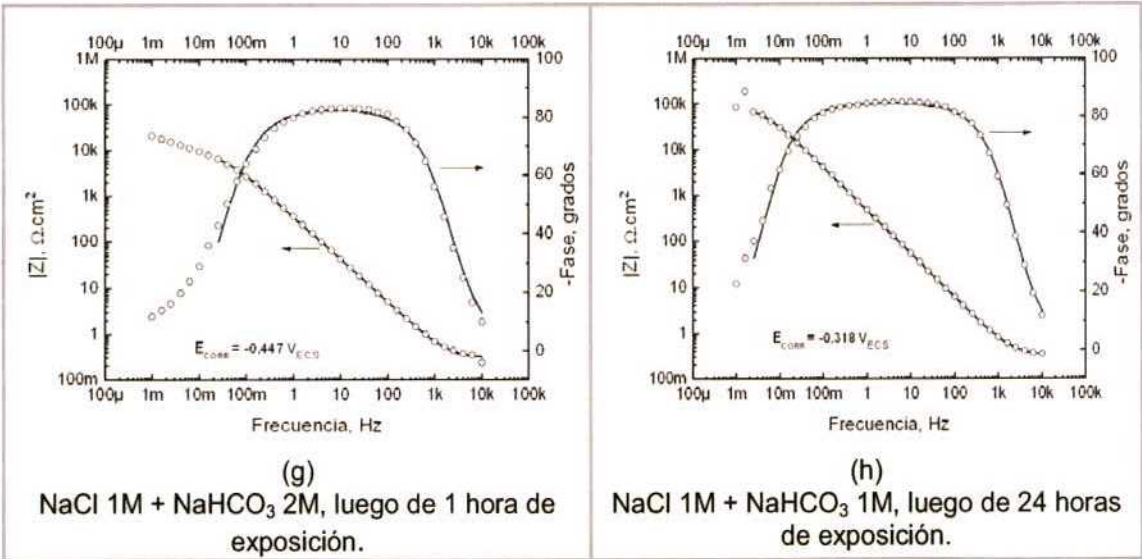


Figura 125. Diagramas de Bode correspondientes a mediciones de EIS sobre una probeta prismática de aleación 22 en soluciones aireadas naturalmente a 90°C.

En la Figura 126 se observan las velocidades de corrosión, en soluciones aireadas naturalmente, calculadas con el parámetro R_p , obtenido por medio del ajuste de circuitos equivalentes a los datos de EIS. Teniendo en cuenta las mediciones realizadas después de 1 hora de inmersión, la mayor velocidad de corrosión de la aleación 22 se observó en contacto con la solución de $\text{NaCl } 1\text{M} + \text{NaHCO}_3 \text{ } 2\text{M}$ pH 11,5, con un valor aproximado de $2,2 \mu\text{m/año}$ y la menor velocidad de corrosión se dio en contacto con la solución de $\text{NaCl } 0,1\text{M} + \text{NaHCO}_3 \text{ } 0,1\text{M}$ pH 11,5 con un valor aproximado de $0,9 \mu\text{m/año}$. Para un tiempo de 24 horas de inmersión la velocidad de corrosión de todas las probetas expuestas a las soluciones estudiadas presentaron resultados muy similares con valores por debajo de $0,4 \mu\text{m/año}$, independientemente de la concentración de carbonato y cloruro.

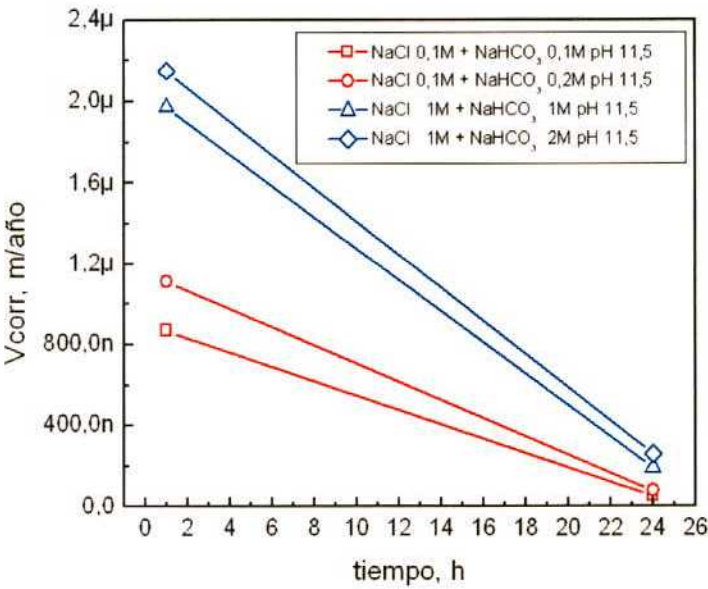


Figura 126. Velocidad de corrosión en función del tiempo de inmersión para soluciones de $\text{NaCl } 0,1\text{M}$ y 1M con diferentes concentraciones de bicarbonatos a pH 11,5 (predominio de CO_3^{2-}), en medios aireados, a 90°C.

1.5.3.3 Curvas de polarización

En la Figura 127 se presenta las curvas de polarización de la aleación 22 realizadas en soluciones desaireadas de NaCl 0,1M + NaHCO₃ 0,1M, NaCl 0,1M + NaHCO₃ 0,2M, NaCl 1M + NaHCO₃ 0,1M, NaCl 1M + NaHCO₃ 1M, NaCl 1M + NaHCO₃ 2M, a pH 11,5 a 90°C, respectivamente. Las curvas de polarización presentan una región de pasividad donde la densidad de corriente se mantuvo relativamente constante y baja (alrededor de 1 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$) y una zona transpasiva en la cual al aumentar el potencial aplicado, la densidad de corriente anódica se incrementó rápidamente. En todas las soluciones estudiadas se identificó un pico anódico pronunciado, el cual se presentó a un potencial aproximado de 0,1 V_{ECS} . Para las soluciones con una menor concentración de NaHCO₃ (curvas de color negro, rojo y verde) el pico alcanzó valores de densidad de corriente aproximadamente de 100 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$, mientras que las soluciones que contenían una mayor concentración de NaHCO₃ (curvas de color celeste y azul) alcanzaron valores de densidad de corriente entre 1 y 3 mA/cm^2 . Luego del pico anódico las curvas presentan una zona de potenciales donde la densidad de corriente disminuyó muy lentamente, hasta llegar a un potencial aproximado de 0,6 V_{ECS} donde nuevamente las curvas presentan un aumento brusco en la densidad de corriente.

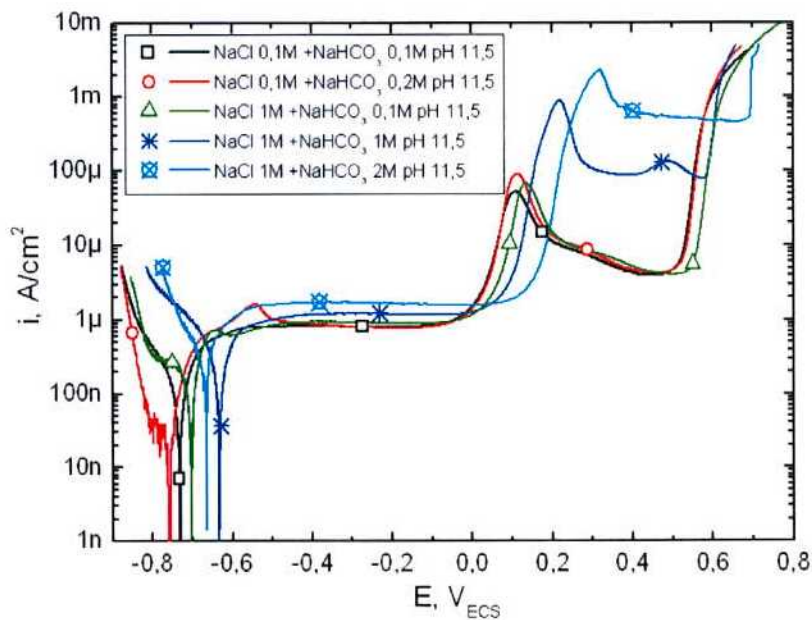


Figura 127. Curvas de polarización en NaCl 0,1M y 1M con adiciones de NaHCO₃ (pH 11,5) a diferentes concentraciones y una temperatura de 90°C.

La Figura 128 muestra el potencial del pico anódico (E_{PICO}) en función de R, para $[\text{Cl}^-] = 0,1\text{M}$ y $[\text{Cl}^-] = 1\text{M}$. E_{PICO} se incrementó ligeramente con el aumento de la concentración de CO_3^{2-} para concentraciones de cloruro 1M. No se observó ningún aumento en E_{PICO} en soluciones con concentraciones de cloruro 0,1M. Para $[\text{Cl}^-] = 1\text{M}$, se encontraron E_{PICO} mayores que para $[\text{Cl}^-] = 0,1\text{M}$ a un mismo R. El mayor E_{PICO} para concentraciones de cloruro 1M se encontró a un R=2.

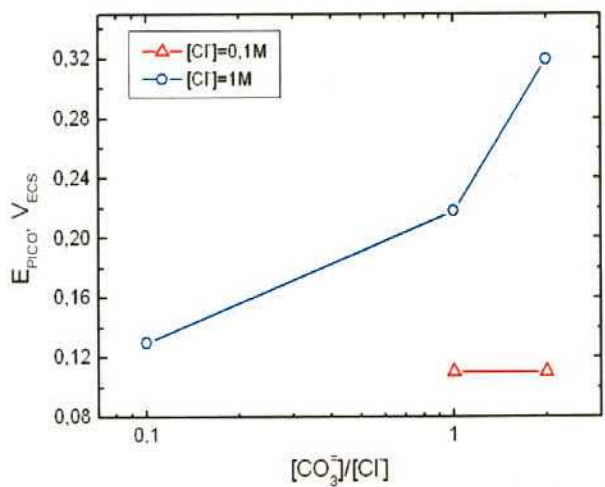


Figura 128. Potencial de pico (E_{PICO}) en función de R, para la aleación 22, en soluciones que contenían cloruro 0.1M y 1M y diferentes concentraciones de especies HCO_3^- a pH 11,5 y temperatura de 90°C

En la Figura 129 se muestra la densidad de corriente máxima del pico (I_{PICO}) en función de R, para $[Cl]=0.1M$ y $[Cl]=1M$. I_{PICO} en soluciones con $[Cl]=1M$ se incrementó rápidamente al ir aumentando de la concentración de $CO_3^{=}$. En soluciones con $[Cl]=0.1M$, I_{PICO} varió muy poco al aumentar la concentración de $CO_3^{=}$. Se observó al igual a pH= 7, una dependencia del I_{PICO} con la concentración de cloruros.

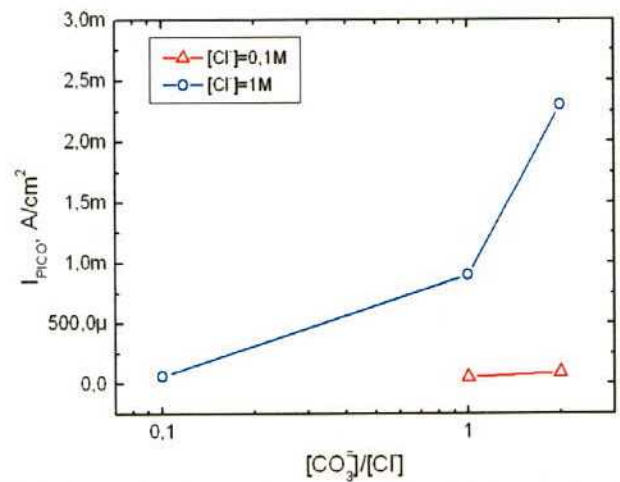


Figura 129. Densidad de corriente de pico en función de R, para la aleación 22, en soluciones que contenían cloruro 0.1M y 1M y diferentes concentraciones de especies HCO_3^- a pH 11,5 y temperatura de 90°C

1.6 Efecto del ion cromato

Se realizó un estudio de la susceptibilidad a la corrosión en rendijas de la aleación 22, en soluciones acuosas de NaCl 0,1M y 1M con diferentes concentraciones de $Na_2CrO_4 \cdot 4H_2O$. El cociente entre las concentraciones de cromato y de cloruro, varió entre 0,01 y 1 ($R = [CrO_4^{=}] / [Cl]$). La metodología experimental utilizada se describió en la sección 1.3.

1.6.1 Susceptibilidad a la corrosión en rendijas

En la Figuras 130-131 se muestran las curvas PD-GS-PD obtenidas para corrosión en rendijas, en soluciones de cloruros 0,1M y 1M con diferentes adiciones de cromatos. En todos los casos se observó una región de pasividad donde la densidad de corriente aumentó levemente, con un valor medio de aproximadamente $0,1 \mu\text{m}/\text{cm}^2$, y una zona de transpasa en la cual al aumentar el potencial aplicado, la densidad de corriente anódica se incrementó significativamente. Los potenciales de corrosión más altos de la Aleación se presentaron cuando ésta estuvo sumergida en soluciones que contenían una mayor concentración de cromatos, independientemente de la concentración de cloruros utilizada. En la Figura 130 se observa el efecto inhibitor de los cromatos en la aleación 22 a partir de una concentración de 0,02M, donde se observó que la histéresis fue menor entre el barrido de ida y vuelta. Para las soluciones más concentradas de cromato, como es el caso de las soluciones de 0,05 y 0,1M, se observó que las corrientes del barrido de vuelta de potenciales fueron menores que los correspondientes al barrido de ida y por lo tanto no hubo cruces de las curvas. En la Figura 131 se observó este mismo comportamiento cuando la aleación fue expuesta con las soluciones de NaCl 1M que contenían concentraciones 0,5M y 1M de cromatos. Se observó un corrimiento significativo del potencial de corrosión hacia potenciales más positivos y un aumento en la corriente de pasividad de la Aleación 22 cuando ésta fue expuesta a una concentración de 1M de cromatos. Los pH de las soluciones estuvieron en el rango de 5,5 a 8. No se observó una variación del pH al finalizar cada experiencia.

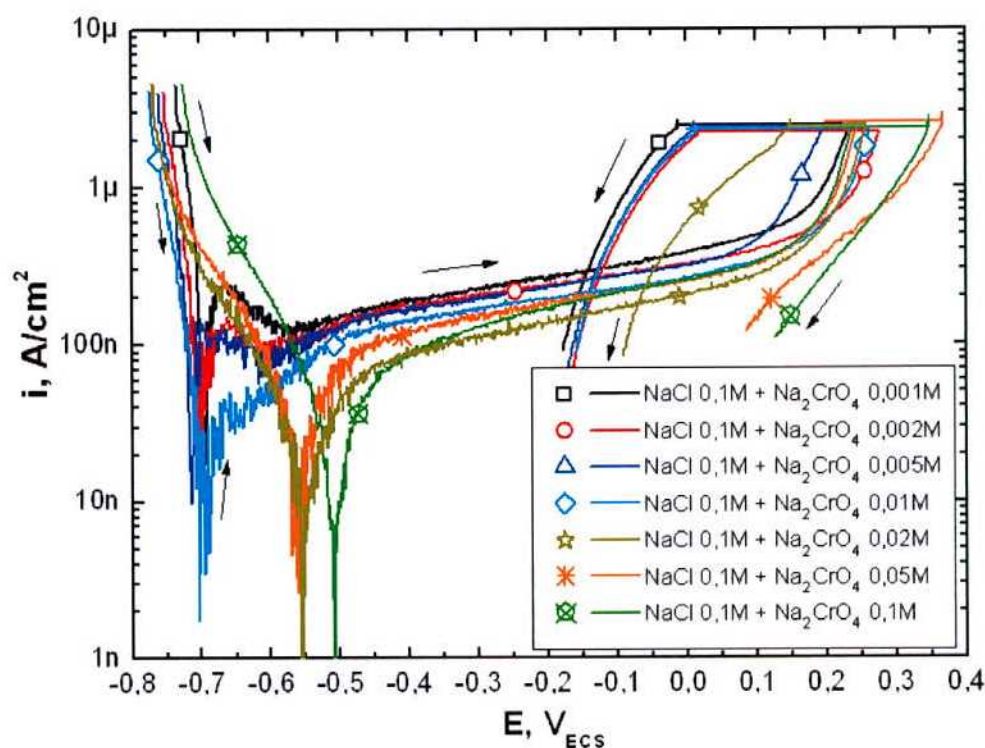


Figura 130. Curvas PD-GS-PD de la aleación 22 en soluciones acuosas desaireadas de NaCl 0,1M con diferentes adiciones de Na_2CrO_4 a 90°C

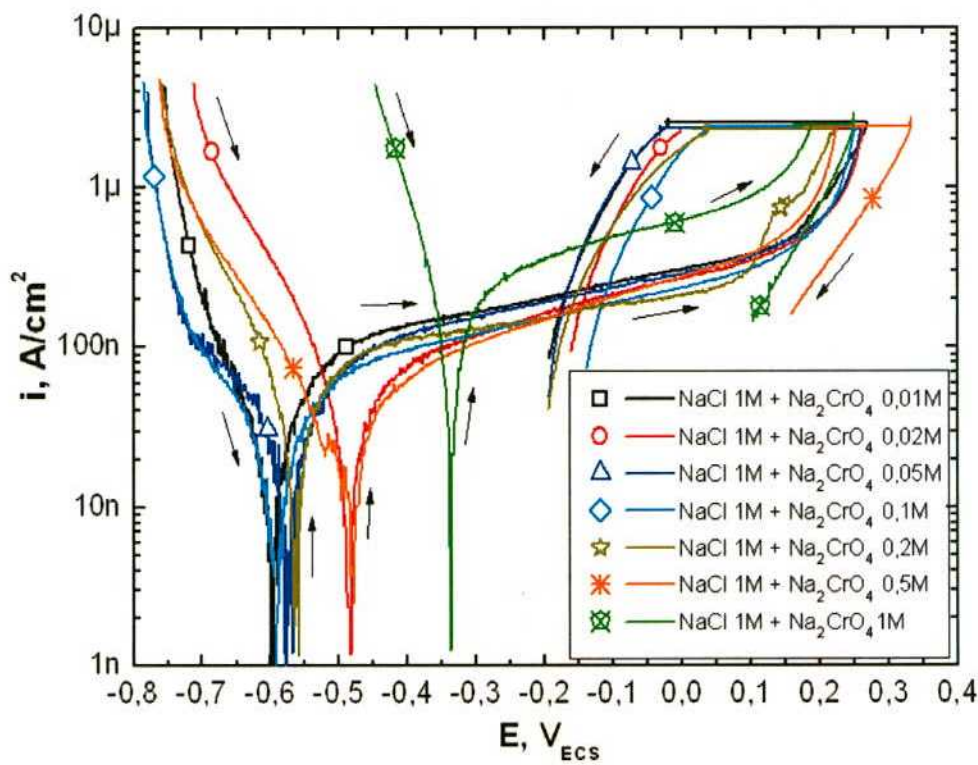


Figura 131. Curvas PD-GS-PD de la aleación 22 en soluciones acuosas desaireadas de NaCl 1M con diferentes adiciones de Na₂CrO₄ a 90°C

En la Figura 132 se muestra la evolución del potencial en el tiempo correspondiente a la etapa galvanostática (GS) de ensayos PD-GS-PD para la aleación 22 en soluciones acuosas desaireadas con concentraciones de cromatos menores a 0,1M y concentraciones de cloruros de 0,1M. Los valores del potencial inicial estuvieron en un intervalo entre 0,17 y 0,27 V_{ECS}. Se observó que la aleación 22, cuando estuvo expuesta a las concentraciones más bajas de cromatos, presentó una caída fuerte en el potencial durante los primeros 1000 segundos. Luego de este tiempo la caída de potencial no fue tan notoria (línea negra, azul, celeste y roja). Para exposiciones de la aleación en soluciones con concentraciones de cromato de 0,02M (línea verde) se observó que el potencial tuvo una leve caída durante todo el intervalo de tiempo. Todas las soluciones estudiadas con [CrO₄⁼] ≥ 0,05M (línea verde clara y naranja) que estuvieron en contacto con la aleación 22, presentaron un potencial que aumentaba a medida que transcurría el tiempo, llegando a valores por encima de 0,35 V_{ECS}.

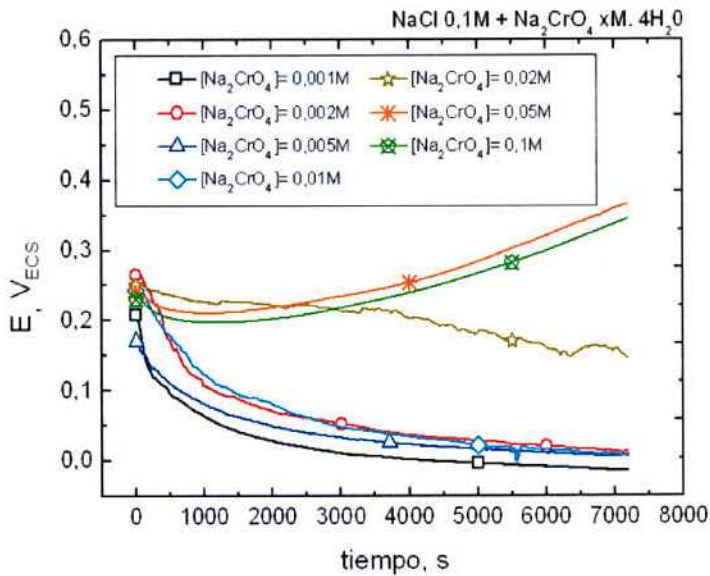


Figura 132. Evolución del potencial en el tiempo correspondiente a la etapa galvanostática (GS) de ensayos PD-GS-PD para la aleación 22 en soluciones acuosas desaireadas de NaCl 0,1M + Na₂CrO₄ xM. 4H₂O ($x \leq 0,1M$) a 90°C

En la Figura 133 se muestra la evolución del potencial en el tiempo correspondiente a la etapa galvanostática (GS) de ensayos PD-GS-PD para la aleación 22 en soluciones acuosas desaireadas con concentraciones de cromatos menores a 1M y concentraciones de cloruros de 1M. Los valores de potencial inicial estuvieron en un intervalo entre 0,19 y 0,25 V_{ECS} . Para exposiciones de la aleación 22 en soluciones con $[CrO_4^{2-}] < 0,5M$, se observó una caída del potencial en función del tiempo. En todas las soluciones estudiadas con una $[CrO_4^{2-}] \geq 0,05$ (línea verde clara y naranja) el potencial de corrosión aumentó a medida que transcurría el tiempo, llegando a valores por encima de $0,25V_{ECS}$.

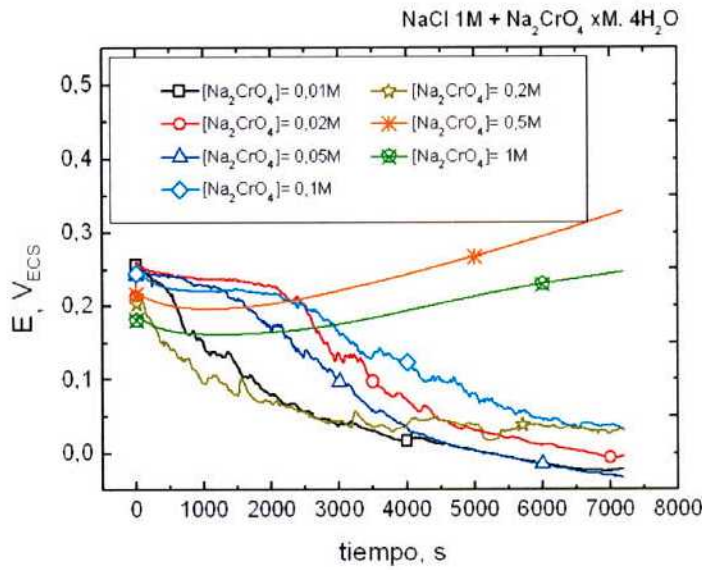


Figura 133. Evolución del potencial en el tiempo correspondiente a la etapa galvanostática (GS) de ensayos PD-GS-PD para la aleación 22 en soluciones acuosas desaireadas de NaCl 1M + Na₂CrO₄ xM. 4H₂O ($X \leq 0,1M$) a 90°C.

En la Figura 134 se muestran los potenciales de repasivación de la aleación 22 en función de la relación de concentraciones cromato/cloruro. Se definió el E_{CO} , como la intersección de dos barridos, de la etapa 1 y la etapa 3 según el método PD-GS-PD. Las concentraciones de cloruro en las soluciones fueron 0,1M y 1M. Un leve incremento de E_{CO} fue observado para un $R > 0,2$ indicando un posible efecto inhibidor. Se encontró la inhibición completa de la corrosión en rendijas para un $R_{CRIT} = 1$ para una concentración de cloruros de 0,1M y 1M, respectivamente.

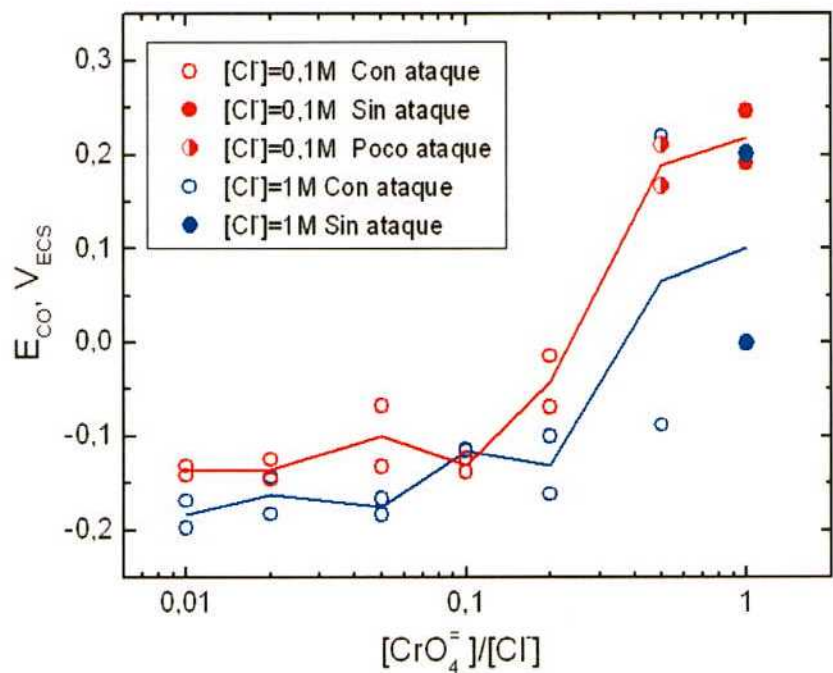


Figura 134. Potencial de repasivación (E_{CO}) en función de $R = [CrO_4^{2-}] / [Cl^-]$ para la aleación 22 a 90°C. De acuerdo con las observaciones de superficies en los microscopios óptico y MEB se definió: “Con ataque” a la presencia de corrosión en rendijas; “Poco ataque” a la presencia mínima de corrosión en rendijas; “Sin ataque” a la ausencia de corrosión en rendijas.

En las Figuras 135-136 se presentan imágenes de las probetas PCA luego de ensayos PD-GS-PD en soluciones de cloruros y cromatos a 90°C. En las Figuras 135a-135e y 136a-136e se aprecia la forma del ataque por corrosión en rendijas, el cual siempre se presentó debajo de los formadores de rendijas. No se apreció una disminución del ataque en las probetas de manera coherente relacionada con la concentración de cromatos. Para un $R = [CrO_4^{2-}] / [Cl^-] = 0,5$ se observó la inhibición casi total de la corrosión en rendijas de la aleación 22 para una $[Cl^-] = 0,1M$, ya que se presentó un leve ataque en uno de los dientes (Fig. 135f). Para un $R = [CrO_4^{2-}] / [Cl^-] = 1$ se observó la inhibición total de la corrosión en rendijas de la aleación 22 para una $[Cl^-] = 1M$ (Fig. 136g).



Figura 135. Imágenes de probetas PCA de la aleación 22 después de los ensayos PD-PS-PD en soluciones de cloruro 0,1M con diferentes concentraciones de Na_2CrO_4 desaireadas a 90°C.

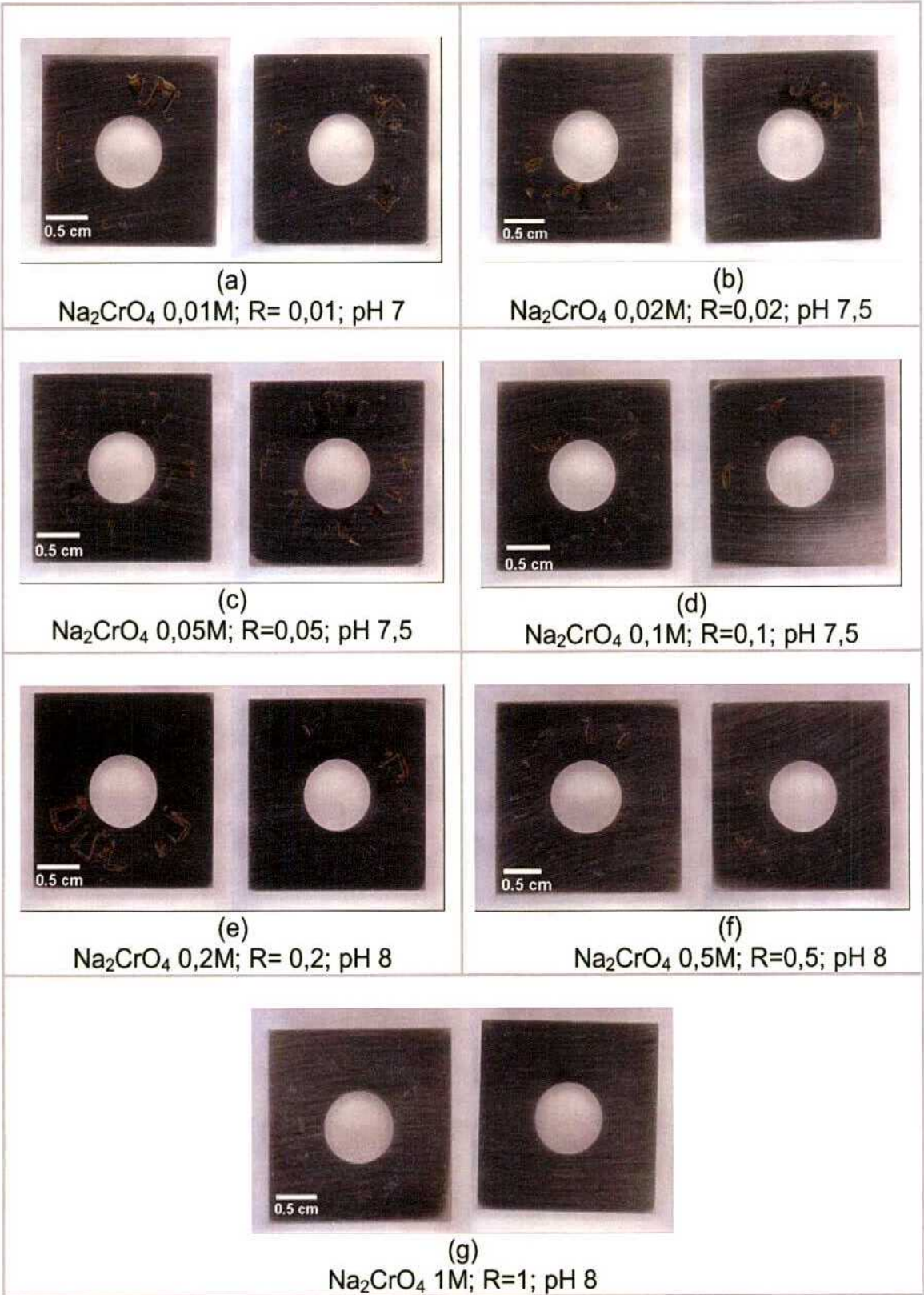
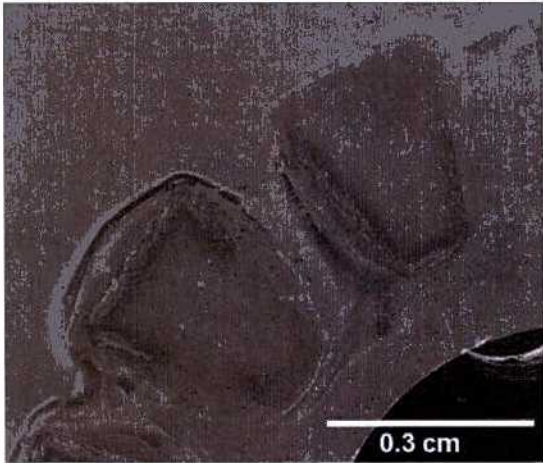


Figura 136. Imágenes de probetas PCA de la aleación 22 después de los ensayos PD-PS-PD en soluciones de cloruro 1M con diferentes concentraciones de Na_2CrO_4 desaireadas a 90°C.

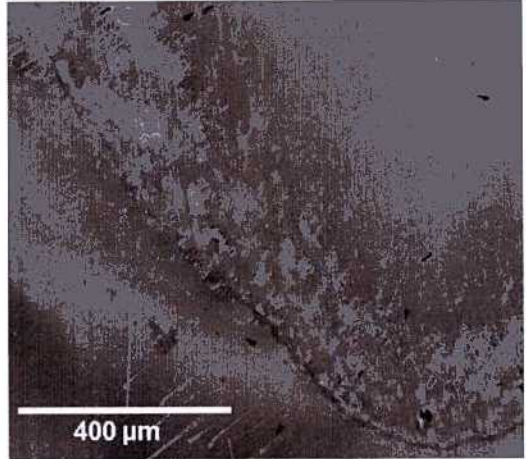
En las Figuras 137-138 se presentan imágenes de microscopio electrónico de barrido (MEB) de probetas PCA luego de ser sometidas a ensayos PD-GS-PD en diferentes soluciones de cloruros y cromatos, a 90°C. En las Figuras 137a, 137c, 137g, 137i, 137l, 138c, 138g, 138h, 138i se muestran algunos de los dientes parciales o totalmente atacados en cada uno de los medios estudiados. En las Figuras 137b, 137d, 137e, 137f, 137h, 137j,

137k, 137l, 137m, 138a, 138b, 138d, 138e, 138g, 138j se aprecian las zonas en las cuales se atacaron en forma diferencial los distintos planos cristalinos de modo tal que se reveló la estructura de granos del metal, acompañados junto con maclas y picaduras. También se distinguen algunos productos de corrosión. En las Figuras 137j y 137k llama la atención ciertas protuberancias alojadas sobre los productos de corrosión las cuales pueden corresponder a sales precipitadas. En Las Figuras 137n y 138k se observa que las probetas no sufrieron ningún ataque a las soluciones en las cuales estuvieron expuestas.



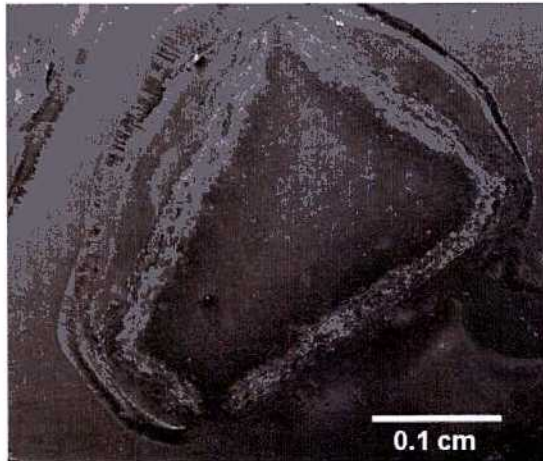
(a)

Na_2CrO_4 0,001M; R= 0,01; pH 6,5



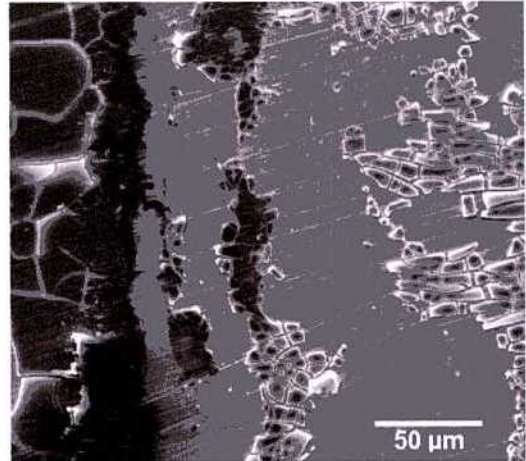
(b)

Na_2CrO_4 0,001M; R=0,01; pH 6,5



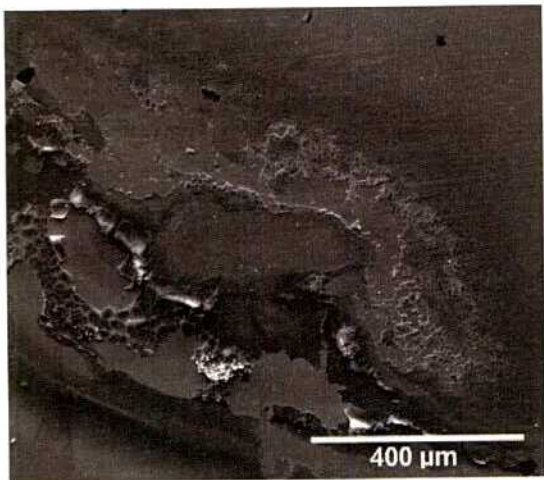
(c)

Na_2CrO_4 0,002M; R=0,02; pH 6,5



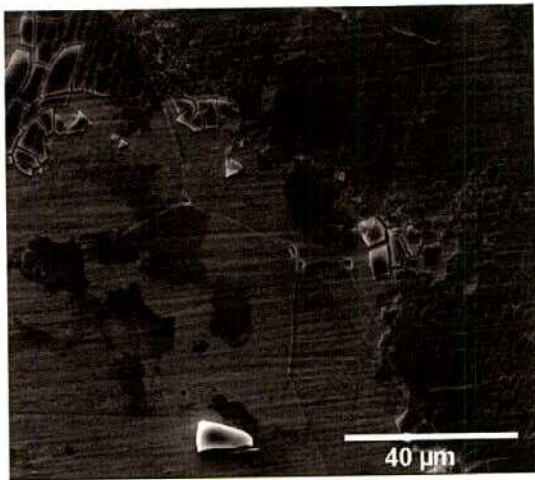
(d)

Na_2CrO_4 0,002M; R=0,02; pH 6,5



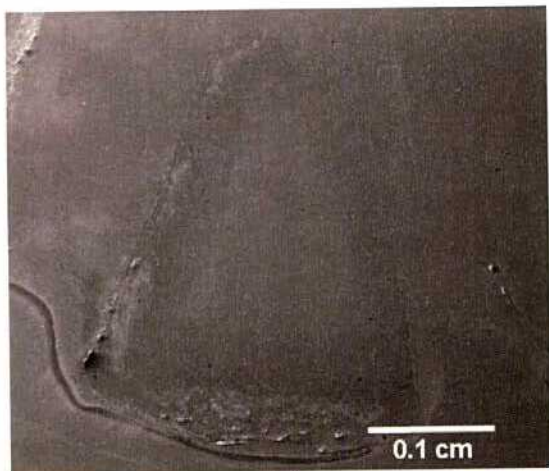
(e)

Na_2CrO_4 0,005M; R=0,05; pH 6,5



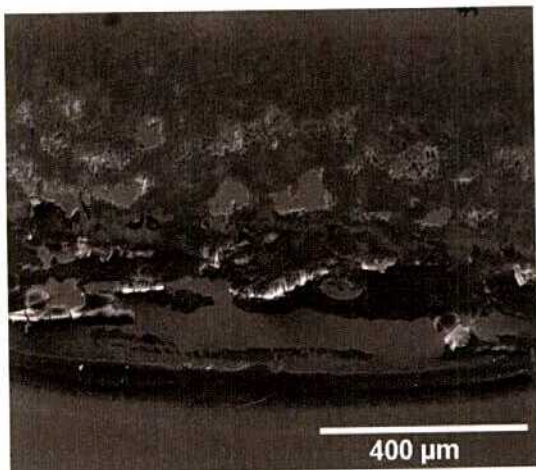
(f)

Na_2CrO_4 0,005M; R=0,05; pH 6,5



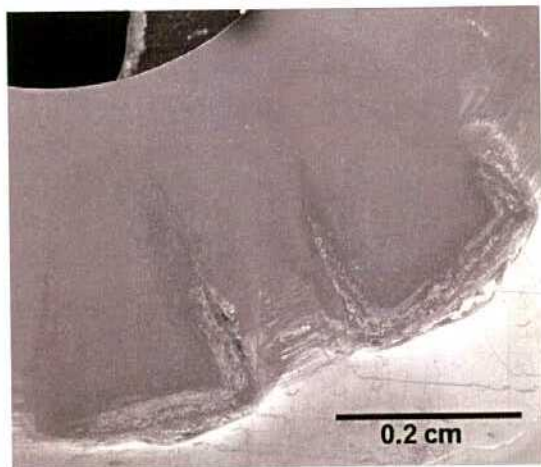
(g)

Na_2CrO_4 0,01M; R=0,1; pH 6,5



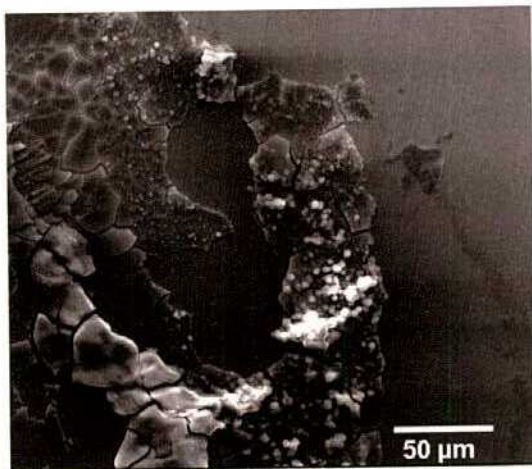
(h)

Na_2CrO_4 0,01M; R=0,1; pH 6,5



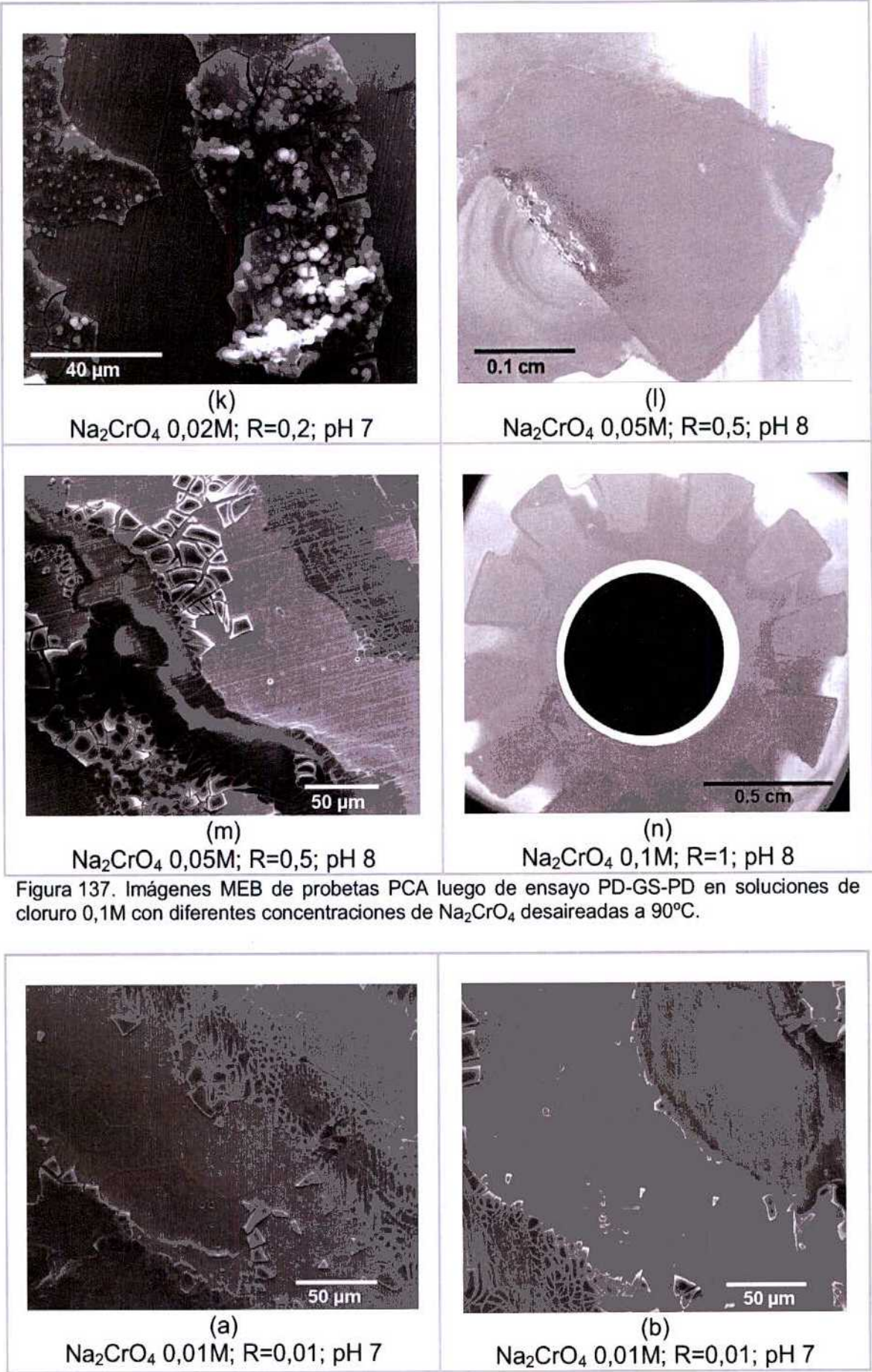
(i)

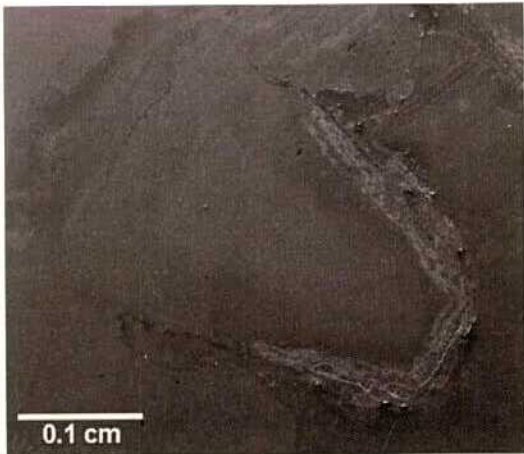
Na_2CrO_4 0,02M; R=0,2; pH 7



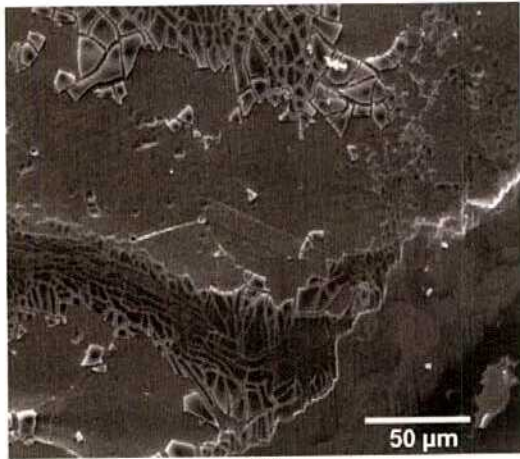
(j)

Na_2CrO_4 0,02M; R=0,2; pH 7

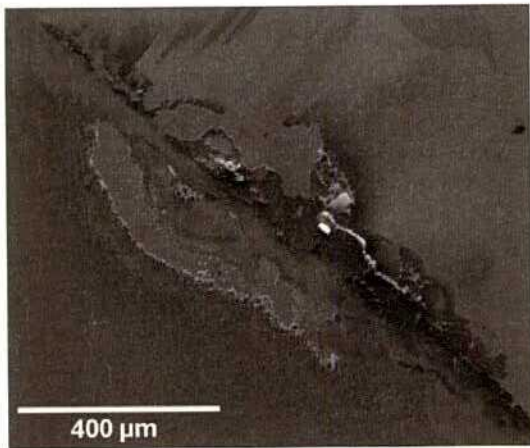




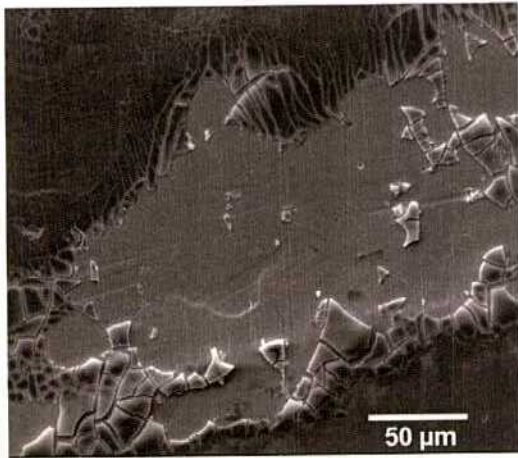
(c)
 Na_2CrO_4 0,02M; R=0,02; pH 7,5



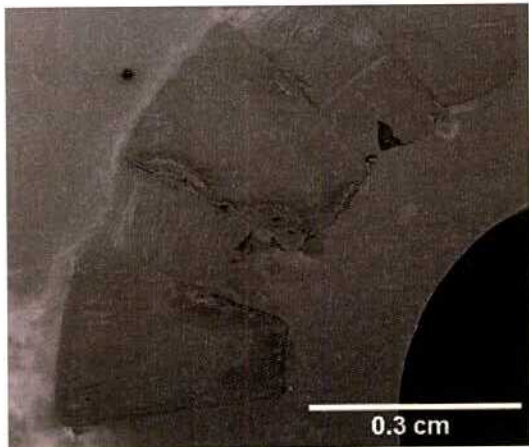
(d)
 Na_2CrO_4 0,02M; R=0,02; pH 7,5



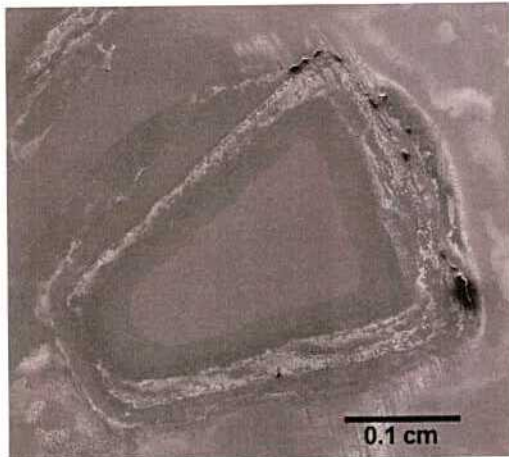
(e)
 Na_2CrO_4 0,05M; R=0,05; pH 7,5



(f)
 Na_2CrO_4 0,05M; R=0,05; pH 7,5



(g)
 Na_2CrO_4 0,1M; R=0,1; pH 7,5



(h)
 Na_2CrO_4 0,2M; R=0,2; pH 7,8

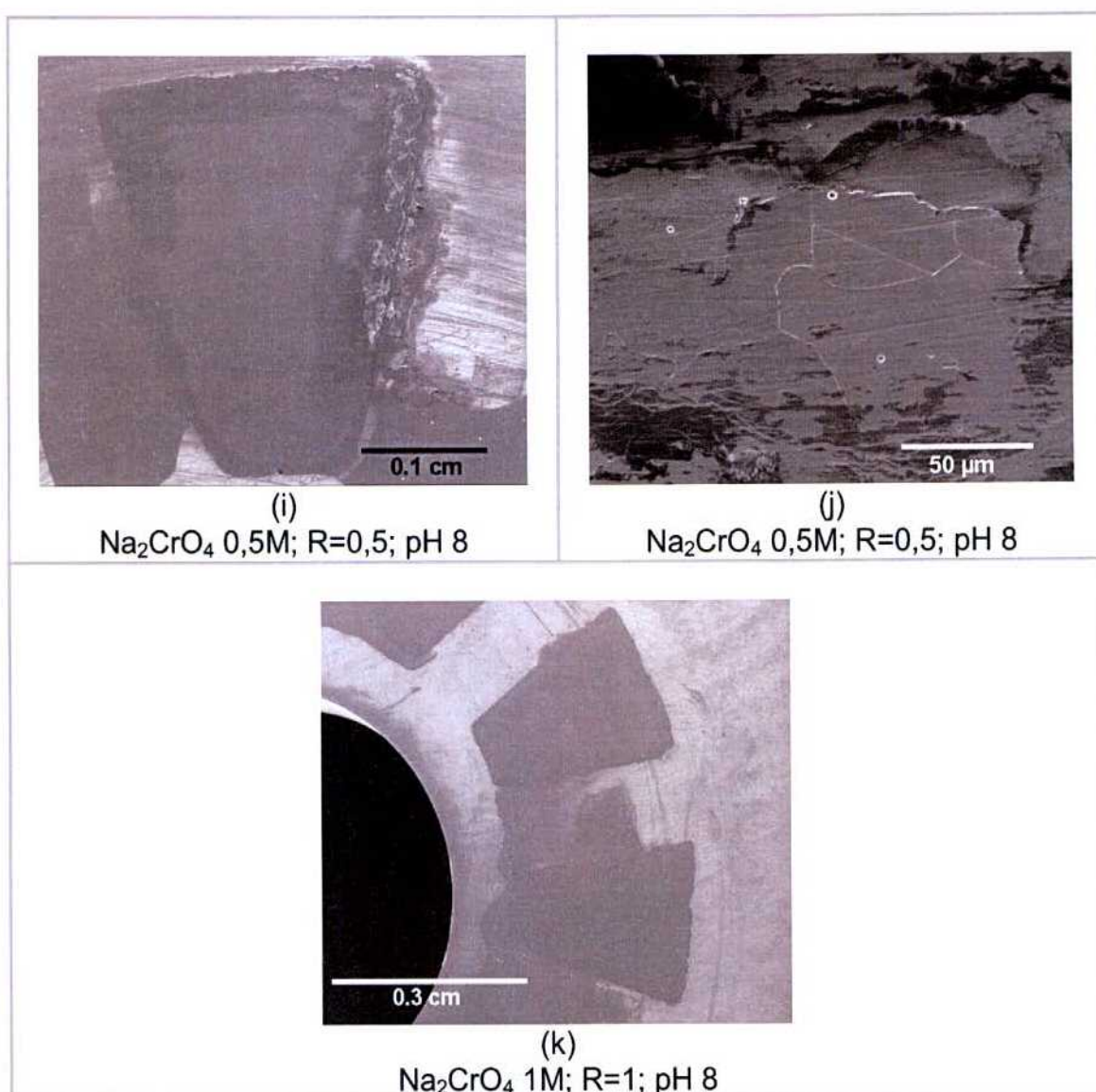


Figura 138. Imágenes MEB de probetas PCA luego de ensayo PD-GS-PD en soluciones de cloruro 1M con diferentes concentraciones de Na₂CrO₄ desaireadas a 90°C.

1.6.2 Corrosión generalizada

1.6.2.1 Seguimiento del potencial de corrosión

Se registró la variación del potencial de corrosión (E_{CORR}) en el tiempo de la aleación 22. El tiempo de seguimiento fue de 24 horas y los medios utilizados fueron soluciones de cloruro 0,1M y 1M con adiciones de cromato en las concentraciones más altas estudiadas a una temperatura de 90°C. Mientras se efectuaba el seguimiento del potencial de corrosión se realizó a la primera hora y a la hora 24 de sumergida la probeta en el medio, medidas de EIS a partir de las cuales se obtuvo el valor de la resistencia de polarización utilizado para el cálculo de la velocidad de corrosión generalizada. Estas medidas se describen en la sección 1.6.1.2.1.

La Figura 139 representa la variación del potencial de corrosión en el tiempo de la aleación 22, en contacto con soluciones de cloruro a diferentes

concentraciones de cromatos. En la gráfica se muestran los períodos de tiempo en los cuales se realizaron las mediciones de EIS. A la primera hora de inmersión, el potencial de corrosión más alto se observó en la solución que contenía NaCl 1M + Na₂CrO₄ 1M (línea roja), con un valor aproximado de 0,25 V_{ECS}. El potencial de corrosión más bajo se observó en la solución de NaCl 1M + Na₂CrO₄ 0,5M (línea verde) a la primera hora de inmersión, con un valor aproximado a -0,31 V_{ECS}. Para un tiempo de 24 horas de inmersión de la aleación, en todos los medios estudiados se observó una disminución en los valores de potencial de corrosión con respecto a los valores a la primera hora de inmersión. El potencial de corrosión más bajo a 24 horas se presentó cuando la aleación estuvo en contacto con una solución de NaCl 1M + Na₂CrO₄ 0,5M (línea verde) con un valor aproximado de -0,42 V_{ECS} y el potencial de corrosión más alto se presentó cuando la aleación estuvo en contacto con una solución de NaCl 0,1M + Na₂CrO₄ 0,05M (línea azul) con un valor aproximado de -0,33 V_{ECS}. No se observó una variación del pH al finalizar cada experiencia.

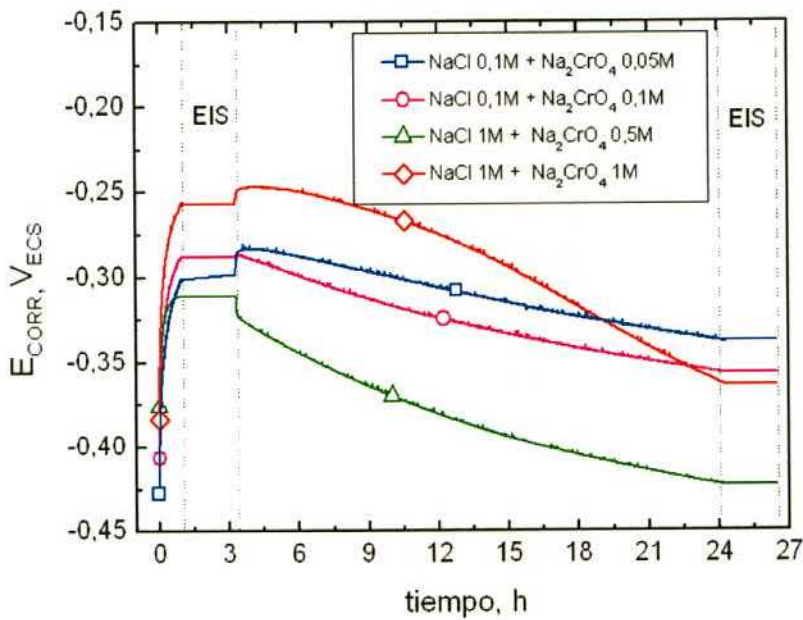
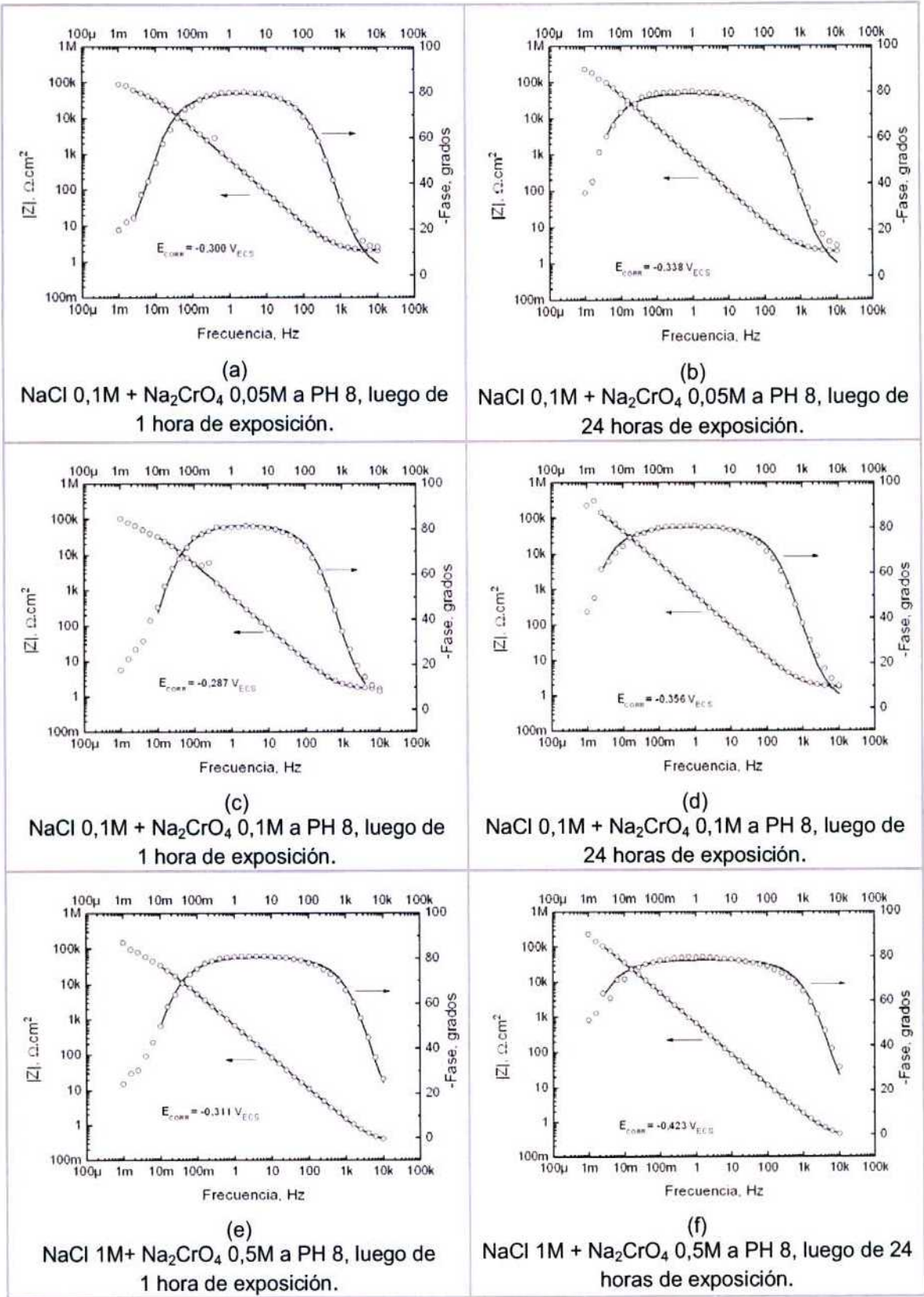


Figura 139. Variación de E_{CORR} en el tiempo para la aleación 22 en soluciones de NaCl con diferentes concentraciones de Na₂CrO₄, a 90°C, aireado.

1.6.2.2 Velocidad de corrosión

En la Figura 140 se muestran los diagramas de Bode para los ensayos de EIS (símbolos: datos experimentales; líneas: ajustes) para la aleación estudiada en soluciones de NaCl 0,1M y 1M con diferentes concentraciones de Na₂CrO₄. Se utilizaron circuitos eléctricos con una constante de tiempo (Tabla 1 cap. III procedimiento experimental). En general se observó un ajuste satisfactorio de los circuitos equivalentes propuestos a los resultados experimentales. La bondad del ajuste (determinada por el valor de chi-cuadrado resultó en la mayoría de los casos del orden de 10^{-3} , solo se presentó un caso donde el orden vario a 10^{-2} (Fig. 140c). Al finalizar las medidas en cada uno de los ensayos, las probetas presentaron una apariencia similar a la

observada al inicio de la experiencia. La metodología experimental utilizada se describió en la sección 1.1.2.2.



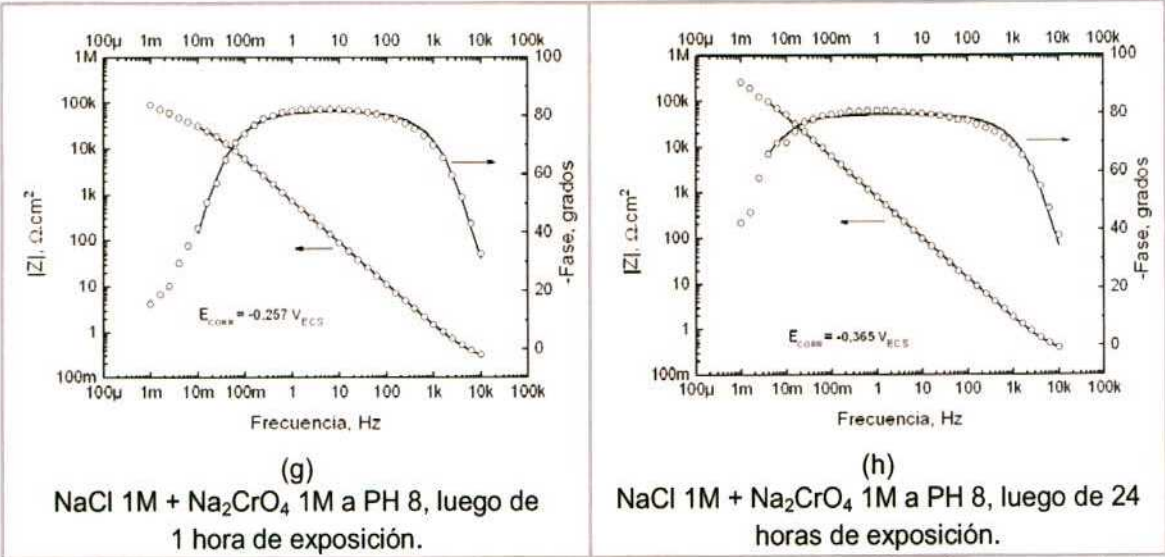


Figura 140. Diagramas de Bode correspondientes a mediciones de EIS sobre una probeta prismática de aleación 22 en soluciones aireadas naturalmente a 90°C.

En la Figura 141 se observan las velocidades de corrosión, en soluciones aireadas naturalmente, calculadas con el parámetro R_p , obtenido por medio del ajuste de circuitos equivalentes a los datos de EIS. Teniendo en cuenta las mediciones realizadas después de 1 hora de inmersión, la mayor velocidad de corrosión de la aleación 22 se observó en contacto con la solución de NaCl 1M + Na₂CrO₄ 1M, con un valor aproximado de 0,48 $\mu\text{m/año}$ y la menor velocidad de corrosión se de la aleación 22 se observó en contacto con la solución de NaCl 1M + Na₂CrO₄ 1M con un valor aproximado de 0,3 $\mu\text{m/año}$. Para un tiempo de 24 horas de inmersión la velocidad de corrosión de todas las probetas expuestas a las soluciones estudiadas presentaron resultados muy similares con valores por debajo de 0,1 $\mu\text{m/año}$, independientemente de la concentración de cromato.

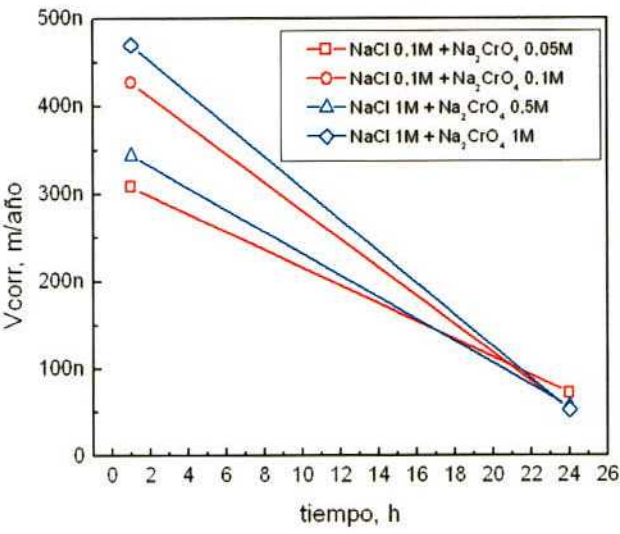


Figura 141. Velocidad de corrosión en función del tiempo de inmersión para soluciones de NaCl 0,1M y 1M con diferentes concentraciones de cromatos, en medios aireados, a 90°C.

1.6.2.3 Curvas de polarización

En la Figura 142 se presentan las curvas de polarización de la aleación 22 realizadas en soluciones desaireadas de NaCl 0,1M + Na₂CrO₄ 0,1M y NaCl 1M + Na₂CrO₄ 0,1M a 90°C, respectivamente. Ambas curvas de polarización presentan una región de pasividad donde la densidad de corriente se mantuvo relativamente constante y baja (alrededor de 0,3 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$) y una zona transpasiva en la cual al aumentar el potencial aplicado, la densidad de corriente anódica se incrementó rápidamente. Se identificó un pico anódico pronunciado que alcanzó una densidad de corriente de aproximadamente 20 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$, en un intervalo de potenciales de 0,3 a 0,4 V_{ECS}. Luego del pico anódico las curvas presentan una zona de potenciales donde la densidad de corriente disminuye lentamente, hasta llegar a un potencial de 0,7 V_{ECS} donde nuevamente las curvas presentan un aumento brusco en la densidad de corriente.

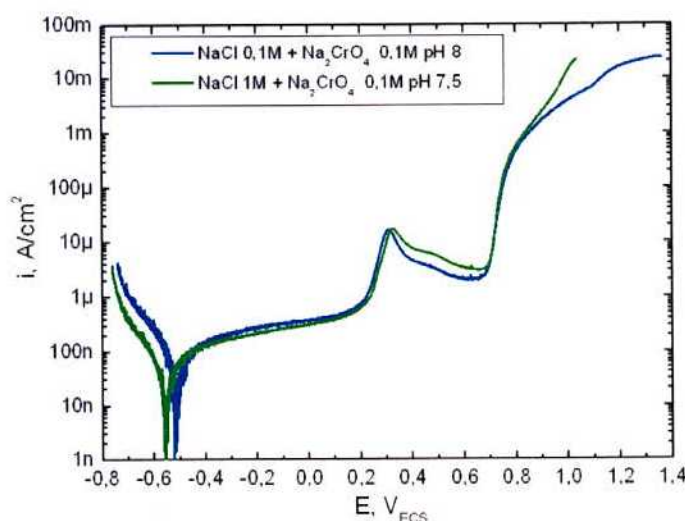


Figura 142. Curvas de polarización de la aleación 22 en NaCl 0,1M + Na₂CrO₄ 0,1M y NaCl 1M + Na₂CrO₄ 0,1M a 90°C.

1.7 Efecto del ion molibdato

Se realizó un estudio de la susceptibilidad a la corrosión en rendijas de la aleación 22, en soluciones acuosas de NaCl 0,1M y 1M con diferentes concentraciones de Na₂MoO₄ · 2H₂O. El cociente entre las concentraciones de molibdato y de cloruros, varió entre 0,01 y 1 ($R = [\text{MoO}_4^{2-}]/[\text{Cl}^-]$). La metodología experimental utilizada se describió en la sección 1.3.

1.7.1 Susceptibilidad a la corrosión en rendijas

En las Figuras 143-144 se muestran las curvas PD-GS-PD obtenidas para corrosión en rendijas, en soluciones de cloruros 0,1M y 1M con diferentes adiciones de molibdatos. En todos los casos se observó una región de pasividad donde la densidad de corriente se mantuvo relativamente constante en un valor de aproximadamente 0,6 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$, y por último una zona transpasiva en la cual al aumentar el potencial aplicado, la densidad de corriente anódica se incrementó significativamente. Se observó que los potenciales de corrosión

fueron mucho menores cuando la aleación 22 fue expuesta a las soluciones más concentradas en molibdatos. En la Figura 143 se observan unos picos muy pronunciados al comienzo de la etapa de pasividad para las soluciones de NaCl 0,1 M + Na₂MoO₄ 0,001M y NaCl 0,1 M + Na₂MoO₄ 0,002M; estos picos alcanzaron valores de densidad de corriente superiores a 1 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$. Los potenciales de repasivación más altos se presentaron para aquellas soluciones que contenían una mayor concentración de molibdatos, siendo más significativo para concentraciones de cloruro de 0,1M.

En la Figura 143 se observó que a partir de una concentración de molibdato mayor o igual a 0,02M se presentó una menor susceptibilidad a la corrosión en rendijas de la aleación, esto debido a que la histéresis entre los barridos potenciodinámicos de ida y de vuelta fue menor. Se presentaron algunos problemas de ruido, sin embargo dicha señal no afectó la validez de los ensayos. Se observó cuando la aleación fue expuesta en soluciones que contenían concentraciones 0,1M de molibdatos las corrientes del barrido de vuelta fueron menores que los del barrido de ida y por lo tanto no hubo cruce de curvas.

En la Figura 144 no se observó una disminución muy apreciable de la histéresis entre el barrido de vuelta y el barrido de ida, tanto en concentraciones bajas como altas de molibdatos en las soluciones estudiadas. Los pH de las soluciones estuvieron en un rango entre 5,5 y 8. No se observó una variación del pH al finalizar cada experiencia.

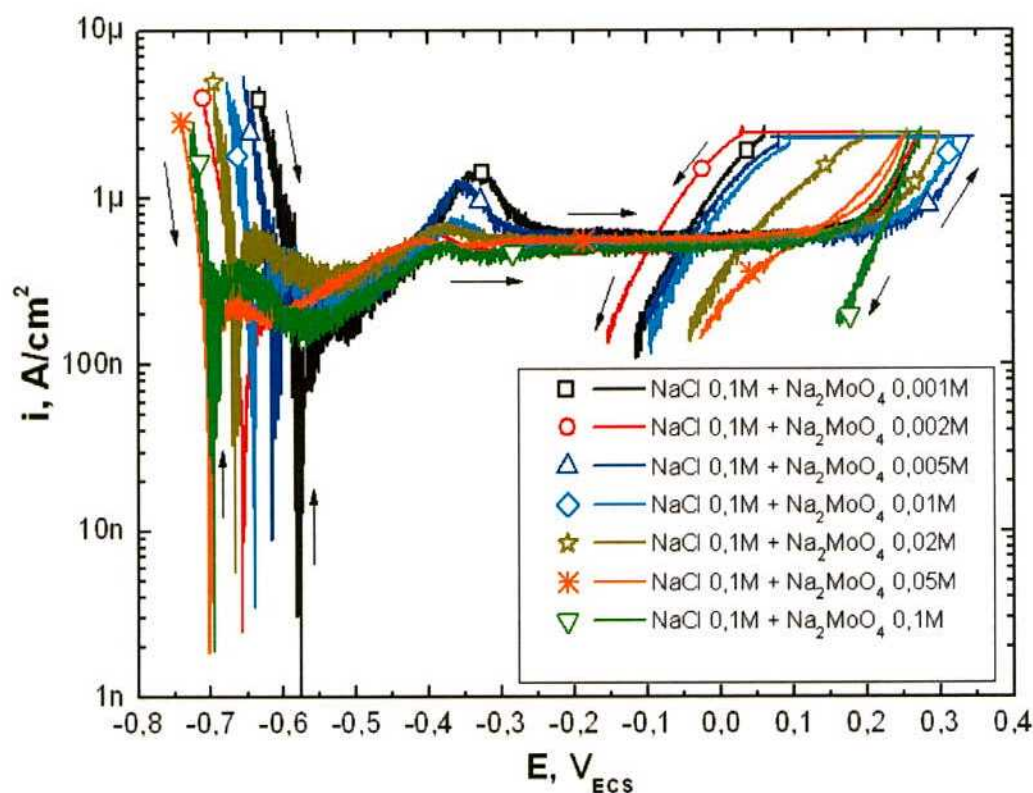


Figura 143. Curvas de PD-GS-PD de la aleación 22 en soluciones acuosas desaireadas de NaCl 0,1M con diferentes adiciones de Na₂MoO₄ a 90°C

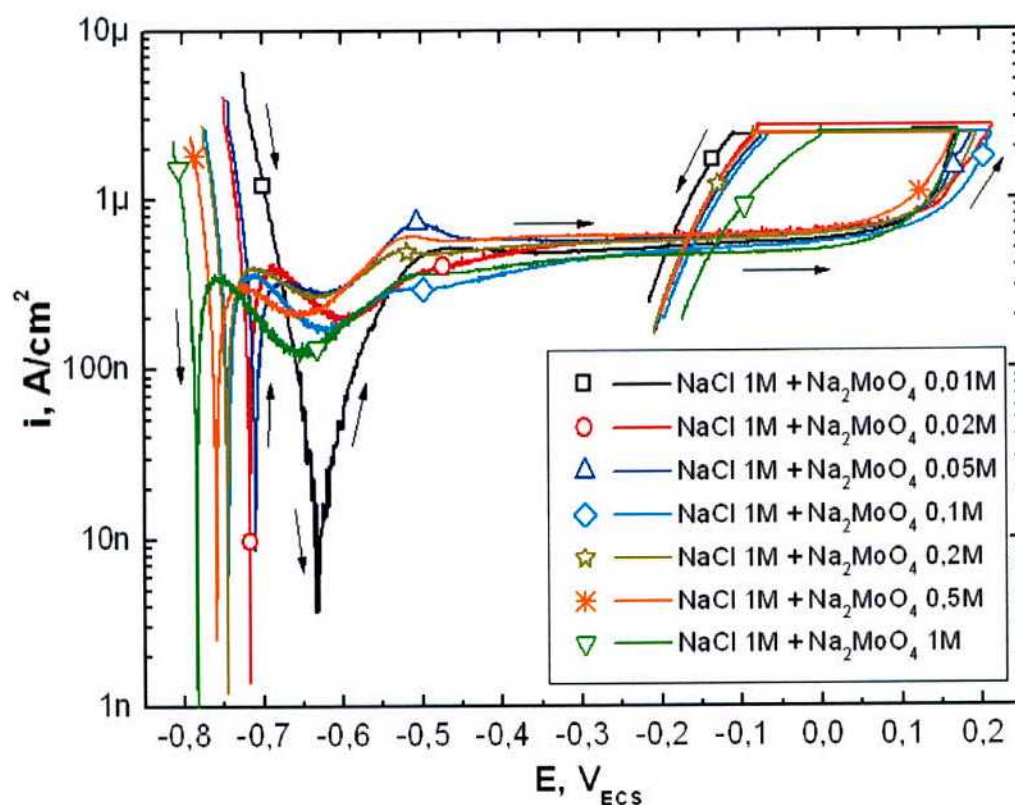


Figura 144. Curvas de PD-GS-PD de la aleación 22 en soluciones acuosas desaireadas de NaCl 1M con diferentes adiciones de Na_2MoO_4 a 90°C

En la Figura 145 se presenta la evolución del potencial en el tiempo correspondiente a la etapa galvanostática (GS) de ensayos PD-GS-PD para la aleación 22 en soluciones acuosas desaireadas con concentraciones de molibdatos menores a 0,1M y concentraciones de cloruros de 0,1M. Los valores del potencial inicial estuvieron en un intervalo entre 0,24 y 0,34 V_{ECS} . Cuando la aleación 22 estuvo expuesta a las concentraciones más bajas de molibdato, se presentó una fuerte caída en el potencial durante los primeros 2000 segundos. Luego transcurrido este tiempo dicha caída de potencial no fue tan notoria (línea negra, azul y roja). Para exposiciones de la aleación en soluciones con concentraciones de molibdato de 0,02M, se observó que el potencial se mantuvo constante hasta un tiempo aproximado de 4500 segundos. Sin embargo, a partir de ese momento el potencial disminuyó hasta llegar a un valor aproximado de 0,2 V_{ECS} . En todas las soluciones estudiadas con $[\text{MoO}_4^-] \geq 0,05\text{M}$ (línea verde y naranja), la aleación 22 presentó un potencial prácticamente constante, con un valor de aproximadamente 0,25 V_{ECS} durante todo el ensayo.

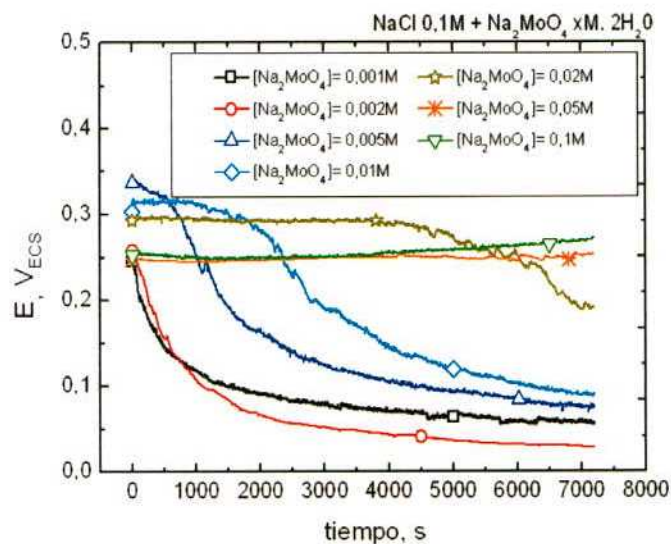


Figura 145. Evolución del potencial en el tiempo correspondiente a la etapa galvanostática (GS) de ensayos PD-GS-PD para la aleación 22 en soluciones acuosas desaireadas de NaCl 0,1M + Na₂MoO₄ xM . 2H₂O (x≤0.1M) a 90°C

En la Figura 146 se presenta la evolución del potencial en el tiempo correspondiente a la etapa galvanostática (GS) de ensayos PD-GS-PD para la aleación 22 en soluciones acuosas desaireadas con concentraciones de molibdatos menores a 1M y concentraciones de cloruros de 1M. Los valores del potencial inicial estuvieron en el intervalo de 0,14 a 0,20 V_{ECS}. Se observó una caída del potencial en función del tiempo, de la aleación 22 en todas las soluciones con diferentes concentraciones de molibdato. El mayor potencial final alcanzado se observó en la solución con [MoO₄⁼] = 1M, y su valor aproximado fue de 0,0 V_{ECS}.

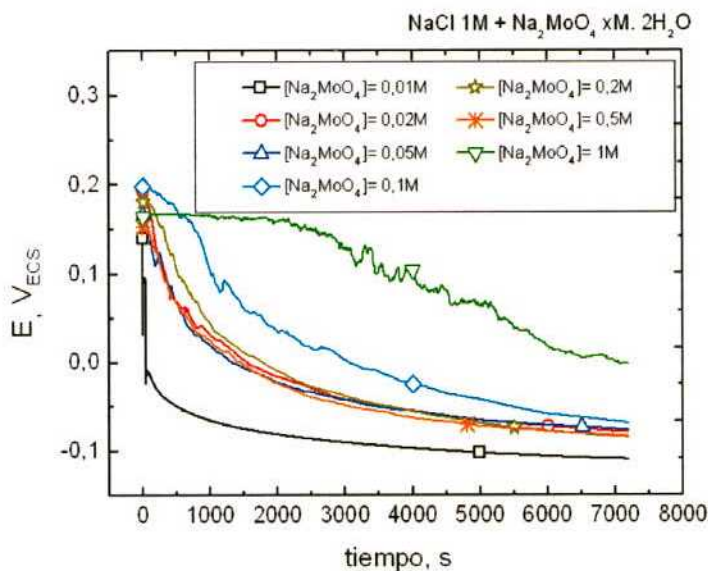


Figura 146. Evolución del potencial en el tiempo correspondiente a la etapa galvanostática (GS) de ensayos PD-GS-PD para la aleación 22 en soluciones acuosas desaireadas de NaCl 1M + Na₂MoO₄ xM . 2H₂O (x≤1M) a 90°C.

En la Figura 147 se muestran los potenciales de repasivación de la aleación 22 en función de la relación de concentraciones molibdato / cloruro. Se definió el E_{CO}, como la intersección de dos barridos, de la etapa 1 y la etapa

3 según el método PD-GS-PD. Las concentraciones de cloruro en las soluciones fueron 0,1M y 1M. Un incremento de E_{CO} fue observado desde un $R > 0,2$ para soluciones con concentraciones de cloruro de 0,1 M, indicando un posible efecto inhibitor. Los molibdatos fueron efectivos para la inhibición de la corrosión en rendijas sólo en soluciones de cloruros 0,1M. Se presentó la inhibición completa de la corrosión en rendijas para un $R_{CRIT} = 1$ y una concentración de cloruros de 0,1M. El valor de E_{CO} mostró una caída en un $R = 1$ para una concentración de cloruros de 0,1M, esto pudo ser debido al efecto adicional de reacciones catódicas relacionadas con la reducción de molibdatos sobre la aleación pasiva. No se pudo determinar un R_{CRIT} para una concentración de cloruros 1M, ya que no se observó la inhibición total de la corrosión en rendijas en las condiciones estudiadas.

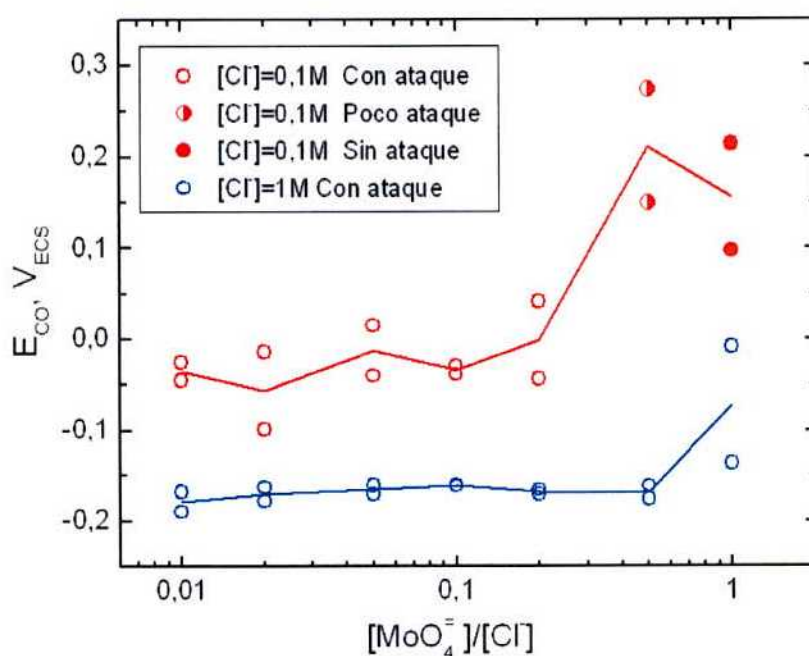


Figura 147. Potencial de repasivación (E_{CO}) en función de $R = [MoO_4^{2-}]/[Cl^-]$ para la aleación 22 a 90°C. De acuerdo con las observaciones de superficies en los microscopios óptico y MEB se definió: "Con ataque" a la presencia de corrosión en rendijas; "Poco ataque" a la presencia mínima de corrosión en rendijas; "Sin ataque" a la ausencia de corrosión en rendijas.

En las Figuras 148-149 se presentan imágenes de las probetas PCA luego de ensayos PD-GS-PD en soluciones de cloruros y molibdatos a 90°C. En las Figuras 148a-148e y 149a-149g, se visualiza el ataque que ha sufrido la aleación por corrosión en rendijas. Se puede observar que en ambos lados de las probetas se dibujan casi todos los dientes debido a que el ataque localizado se produjo debajo de éstos. Se apreció una disminución del ataque en las probetas cuando se aumentó la concentración de molibdatos. Para $R = [MoO_4^{2-}]/[Cl^-] = 0,5$ y $[Cl^-] = 0,1M$ se observó la inhibición casi total de la corrosión en rendijas de la aleación 22, ya que se presentó un leve ataque en uno de los dientes (Fig.148f). Para $R = [MoO_4^{2-}]/[Cl^-] = 1$ y $[Cl^-] = 0,1M$ se observó la inhibición total de la corrosión en rendijas de la aleación 22 (Fig. 148g). Todas las probetas de la aleación presentaron ataque por corrosión en rendijas cuando estuvieron expuestas con soluciones con $[Cl^-] = 1M$, independiente de la concentración de molibdato (Fig.149a-149g).

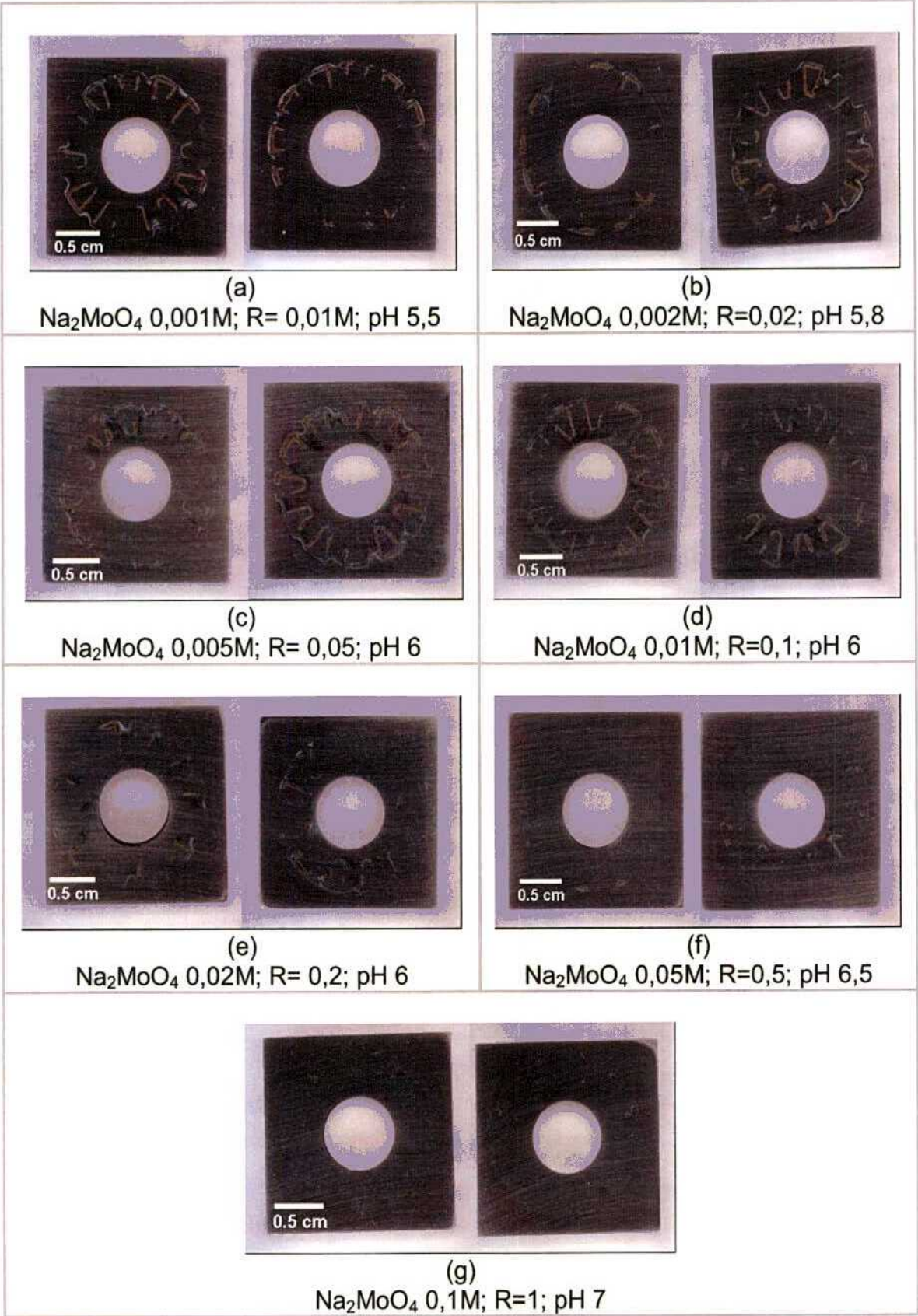


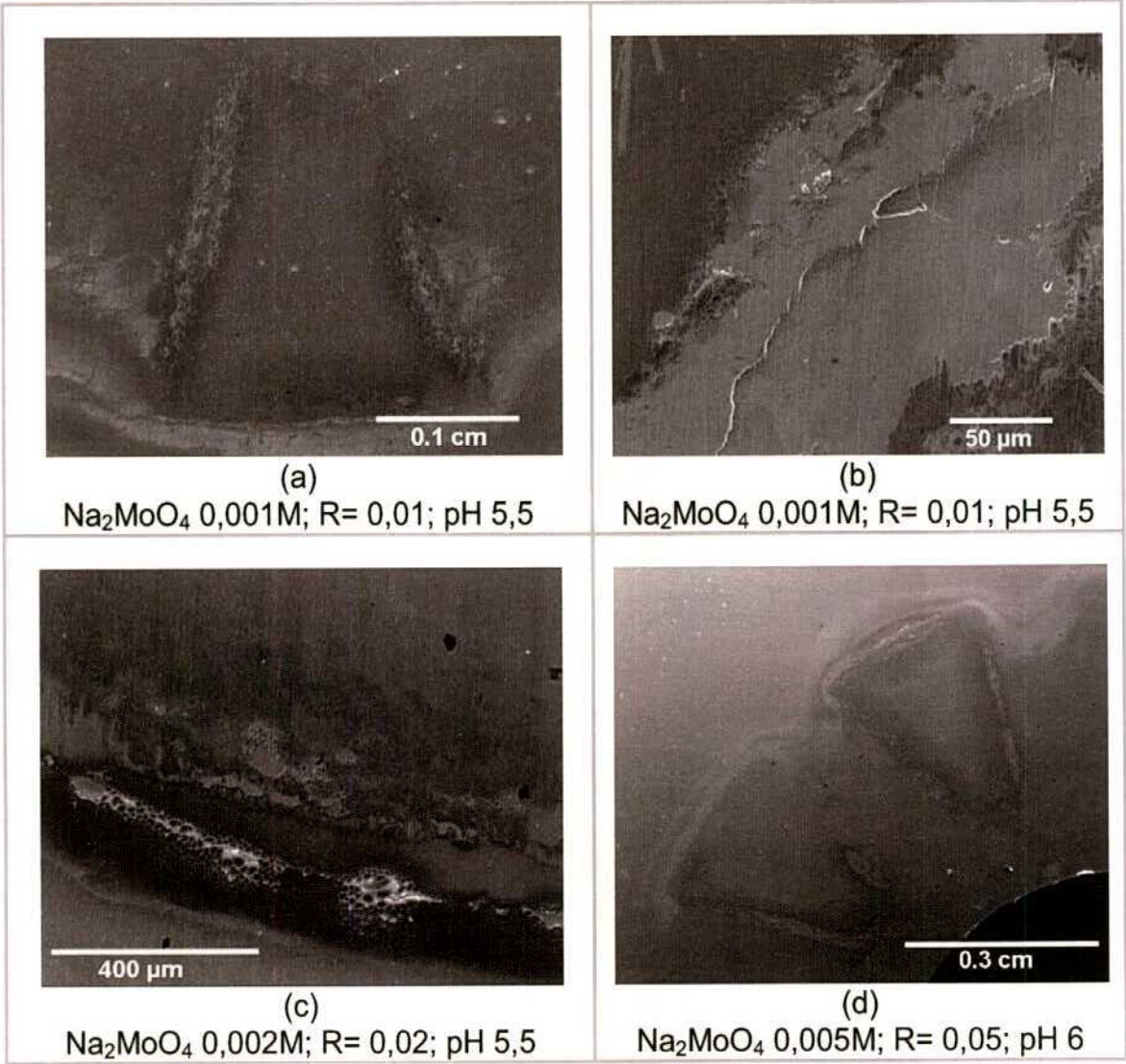
Figura 148. Imágenes de probetas PCA de la aleación 22 después de los ensayos PD-PS-PD en soluciones de cloruro 0,1M con diferentes concentraciones de Na_2MoO_4 desaireadas a 90°C.



Figura 149. Imágenes de probetas PCA de la aleación 22 después de los ensayos PD-PS-PD en soluciones de cloruro 1M con diferentes concentraciones de Na_2MoO_4 desaireadas a 90°C.

En las Figuras 150-151 se presentan imágenes de microscopio electrónico de barrido (MEB) de probetas PCA luego de ser sometidas a ensayos PD-GS-PD en diferentes soluciones de cloruros y molibdatos, a 90°C. En las Figuras 150a, 150d, 150f, 151a, 151d, 151f, 151j se muestran algunos

de los dientes parciales o totalmente atacados en cada uno de los medios estudiados. En las Figuras 150b, 150c, 150e, 150g, 151c, 151e, 151g, 151h, 151i, 151k se aprecian las zonas en las cuales se atacaron los distintos planos cristalinos de modo tal que se reveló la estructura de granos del metal, acompañados algunas maclas y productos de corrosión. Los diferentes bordes de grano se observaron tanto para bajas como para altas concentraciones de molibdato independientemente de la concentración de cloruros. En la Figura 151i se observó una gran zona de partículas de tamaño muy pequeño las cuales corresponden a sales precipitadas. En Las Figuras 150h-150i se observó que las probetas no sufrieron ningún ataque en las soluciones a las cuales fueron expuestas. Esto sólo se observó en $[Cl^-] = 0,1M$ con adiciones de molibdato mayores o iguales a $0,05M$.



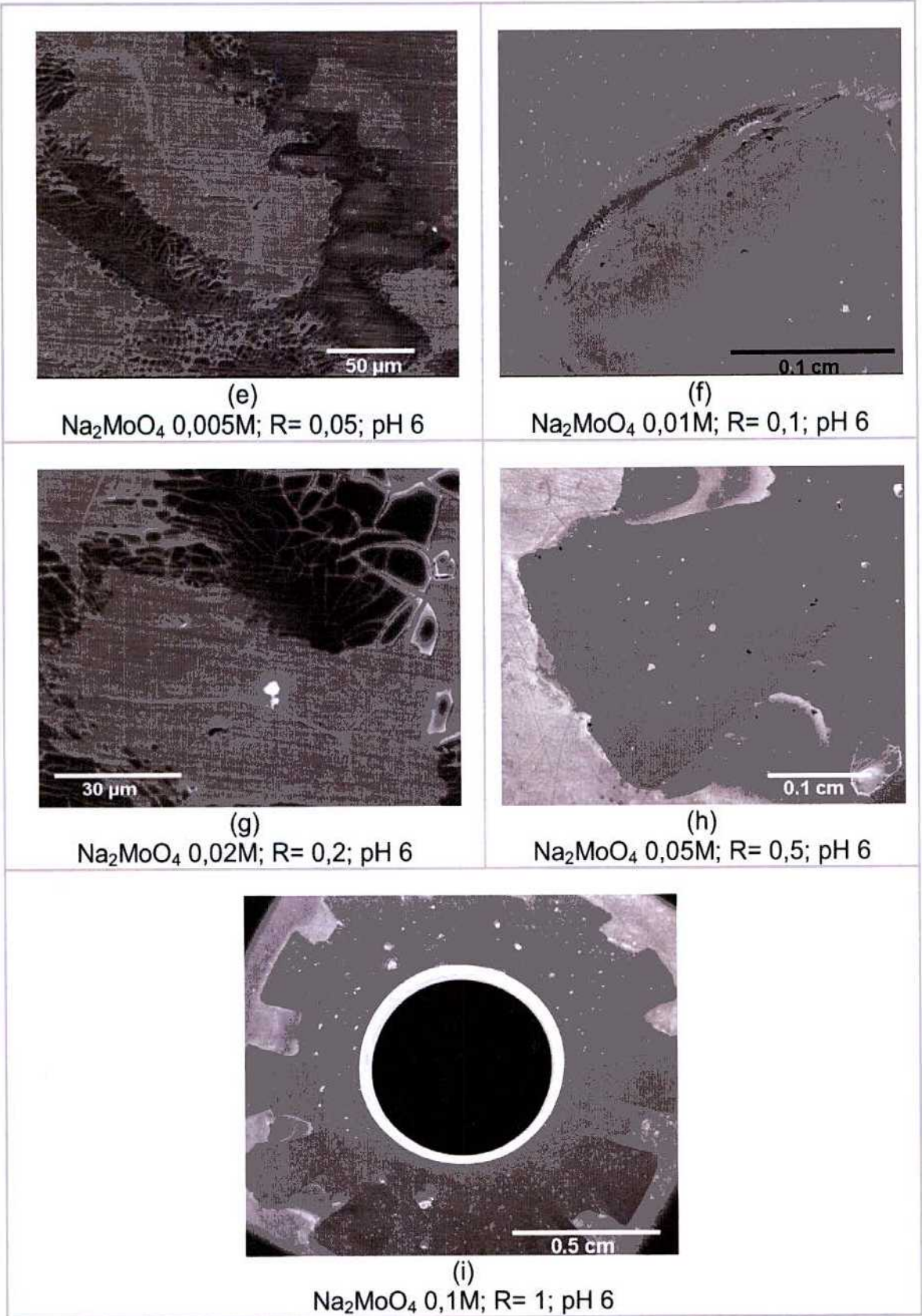
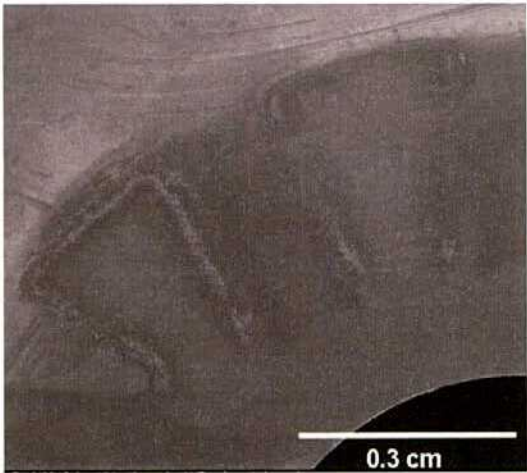
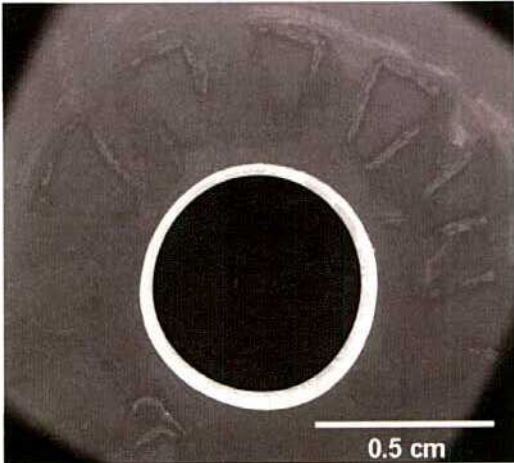


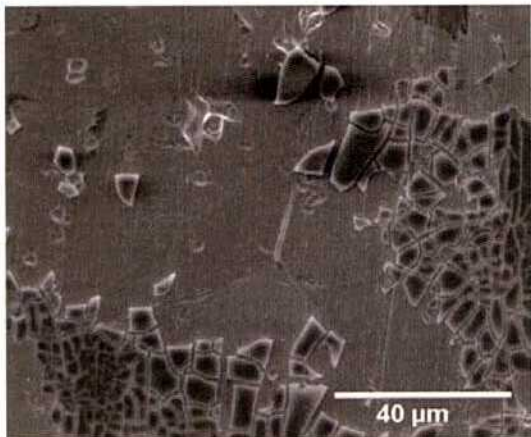
Figura 150. Imágenes MEB de probetas PCA luego de ensayo PD-GS-PD en soluciones de cloruro 0,1M con diferentes concentraciones de Na_2MoO_4 desaireadas a 90°C.



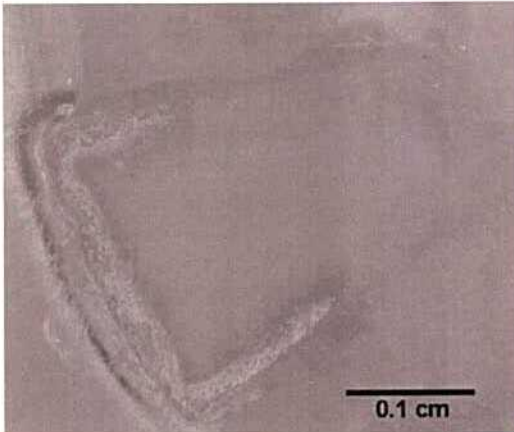
(a)
 Na_2MoO_4 0,01M; R= 0,01; pH 5,5



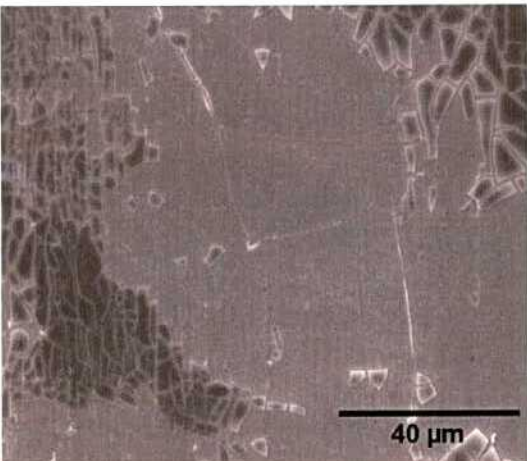
(b)
 Na_2MoO_4 0,02M; R= 0,02; pH 6



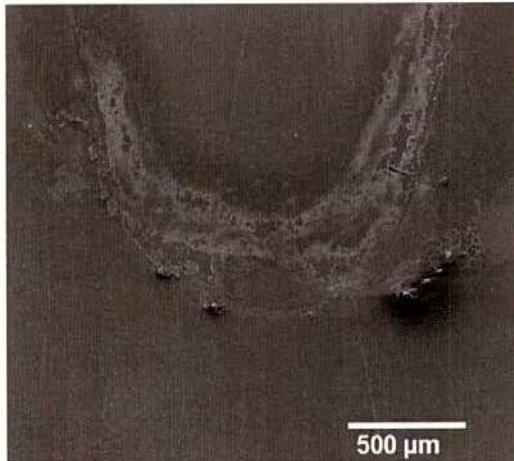
(c)
 Na_2MoO_4 0,02M; R= 0,02; pH 6



(d)
 Na_2MoO_4 0,05M; R= 0,05; pH 7



(e)
 Na_2MoO_4 0,05M; R= 0,05; pH 7



(f)
 Na_2MoO_4 0,1M; R= 0,1; pH 7

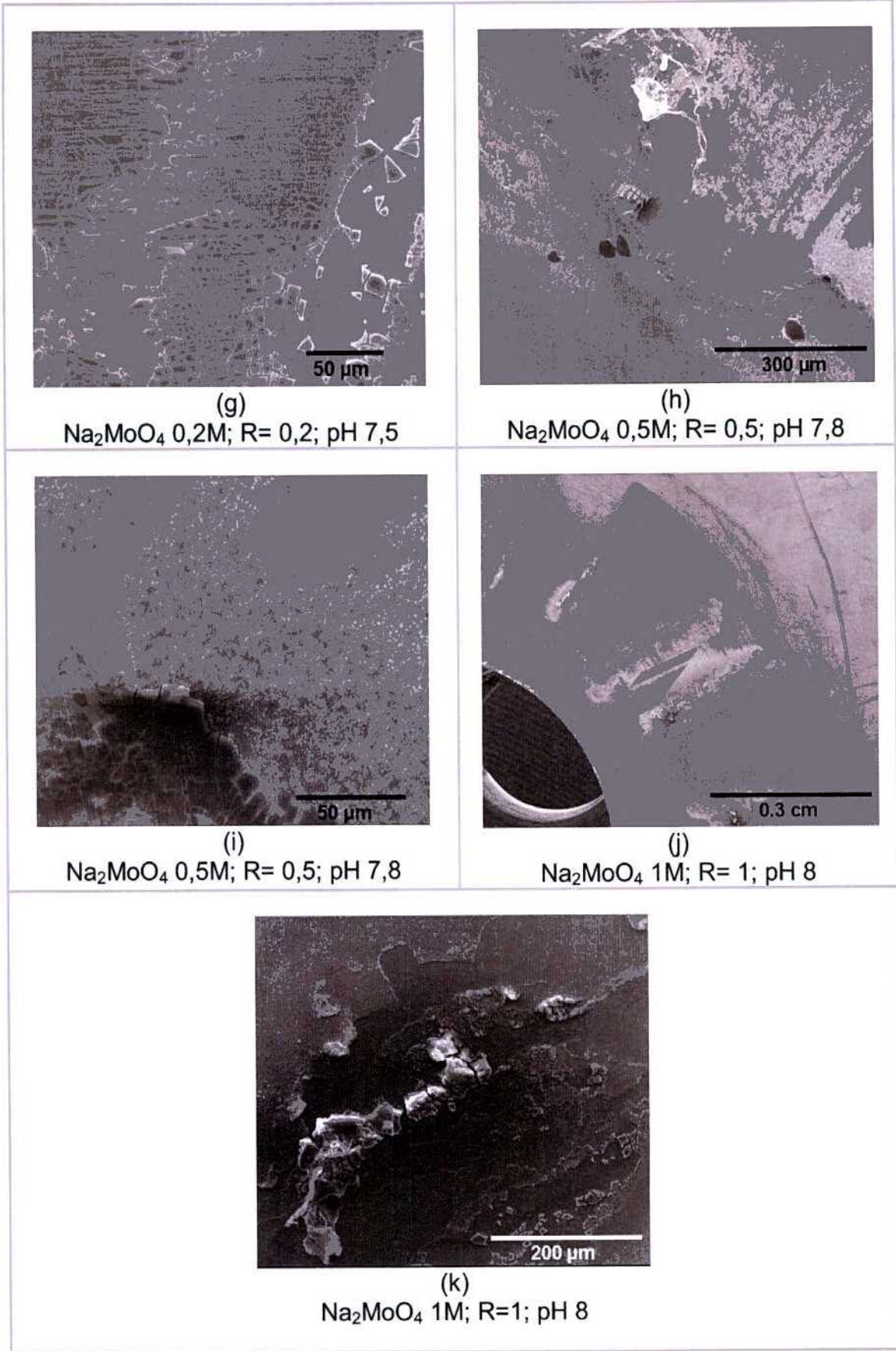


Figura 151. Imágenes MEB de probetas PCA luego de ensayo PD-GS-PD en soluciones de cloruro 1M con diferentes concentraciones de Na_2MoO_4 desaireadas a 90°C.

1.7.2 Corrosión generalizada

1.7.2.1 Seguimiento del potencial de corrosión

Se registró la variación del potencial de corrosión (E_{CORR}) en el tiempo de la aleación 22. El tiempo de seguimiento fue de 24 horas y los medios utilizados fueron soluciones de cloruro 0,1M y 1M con adiciones de molibdato en las concentraciones más altas estudiadas a una temperatura de 90°C. Mientras se efectuaba el seguimiento del potencial de corrosión se realizó a la primera hora y a la hora 24 de sumergida la probeta en el medio, medidas de EIS a partir de las cuales se obtuvo el valor de la resistencia de polarización utilizado para el cálculo de la velocidad de corrosión generalizada. Estas medidas se describen en la sección 1.7.1.2.2.

La Figura 152 representa la variación del potencial de corrosión en el tiempo de la aleación 22, en contacto con soluciones de cloruro a diferentes concentraciones de molibdatos. En la gráfica se muestra los períodos de tiempo en los cuales se realizaron las mediciones de EIS. Las mediciones registradas en los medios utilizados, muestran un aumento del potencial de corrosión en el tiempo. A la primera hora de inmersión, la aleación 22 presentó el potencial de corrosión más bajo. Esto se observó en la solución de NaCl 1M + Na₂MoO₄ 1M (línea roja). El valor de E_{CORR} fue de aproximadamente -0,34 V_{ECS}. El potencial de corrosión más alto de la aleación 22 a la primera hora de inmersión se presentó en la solución de NaCl 0,1M + Na₂MoO₄ 0,05M (línea azul) con un valor de aproximadamente -0,24 V_{ECS}.

Para un tiempo de 24 horas de inmersión de la aleación en todos los medios estudiados, no se presentó una variación importante con respecto a los valores de potencial de corrosión obtenidos a la primera hora. El potencial de corrosión más bajo a las 24 horas de inmersión se presentó la solución de NaCl 1M + Na₂MoO₄ 1M (línea roja), y su valor aproximado fue de -0,31 V_{ECS}. El potencial de corrosión más alto se presentó en la solución de NaCl 0,1M + Na₂MoO₄ 0,05M (línea azul), con un valor aproximado de -0,24 V_{ECS}.

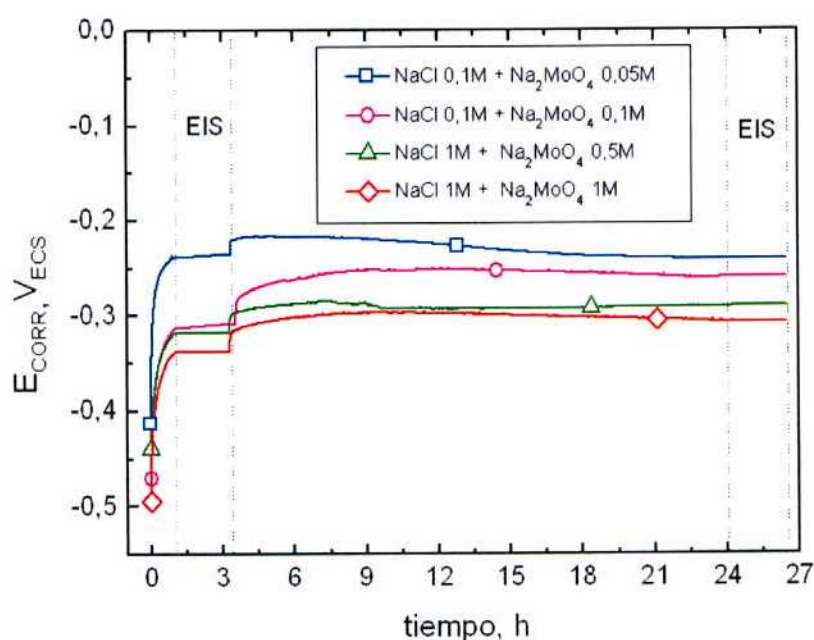
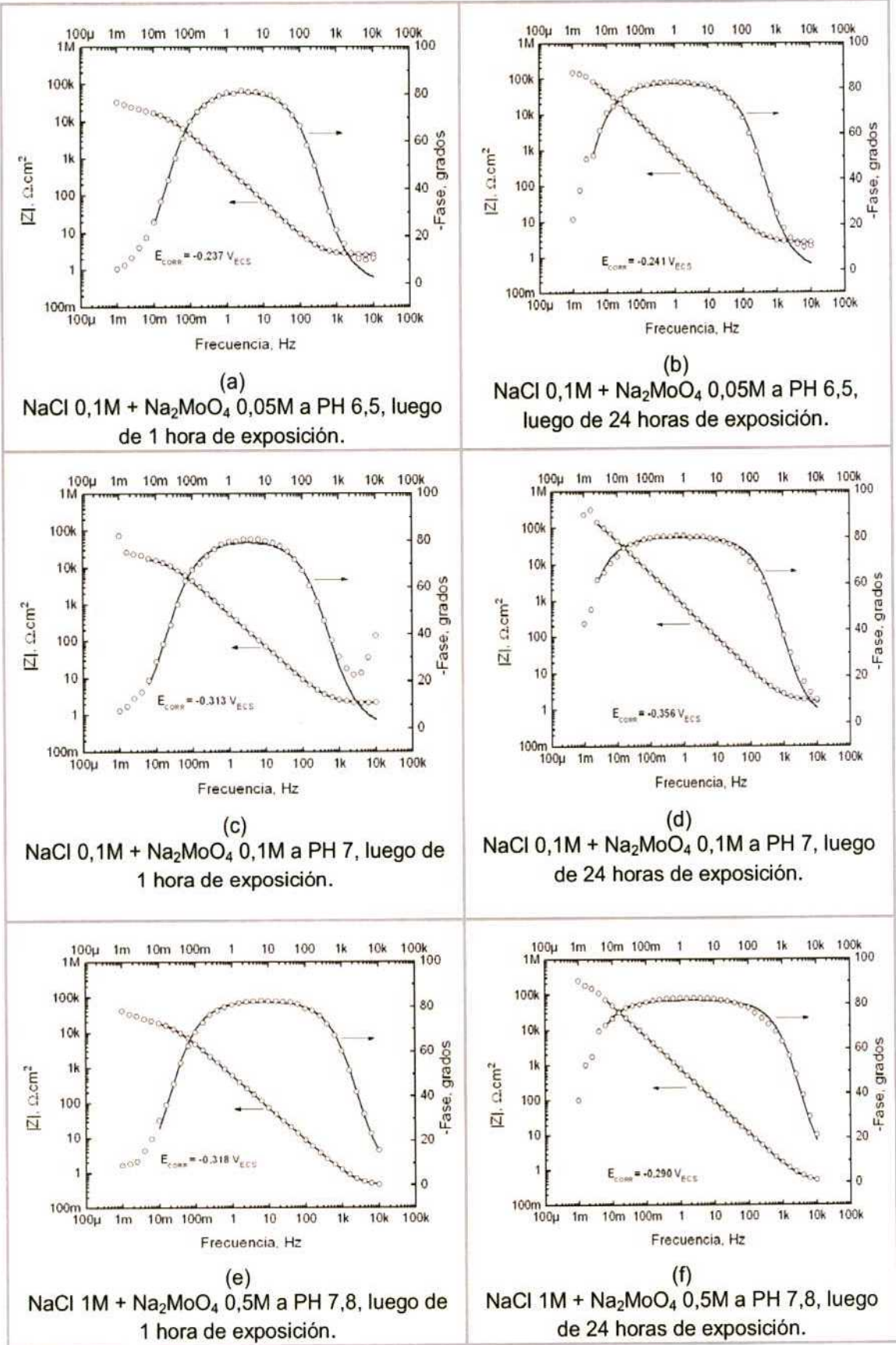


Figura 152. Variación de E_{CORR} en el tiempo para la aleación 22 en soluciones de NaCl con diferentes concentraciones de Na_2MoO_4 a 90°C, aireado.

1.7.2.2 Velocidad de corrosión

En las Figura 153 se muestran los diagramas de Bode para los ensayos de EIS (símbolos: datos experimentales; líneas: ajustes) para la aleación estudiada en soluciones de NaCl 0,1M y 1M con diferentes concentraciones de Na_2MoO_4 . Se utilizaron circuitos eléctricos con una constante de tiempo (Tabla 1 cap. III procedimiento experimental). Se observó un ajuste satisfactorio de los circuitos equivalentes propuestos a los resultados experimentales.

Se presentó un comportamiento diferente para el extremo de alta frecuencias cuando la aleación fue expuesta en una solución con concentración de NaCl 0,1M + Na_2MoO_4 0,1M como se aprecia en la Figura 153c, donde la bondad del ajuste resultó de 10^{-2} . Al finalizar las medidas en cada uno de los ensayos, las probetas presentaron una apariencia similar a la observada al inicio de la experiencia. La metodología experimental utilizada se describió en la sección 1.1.2.2.



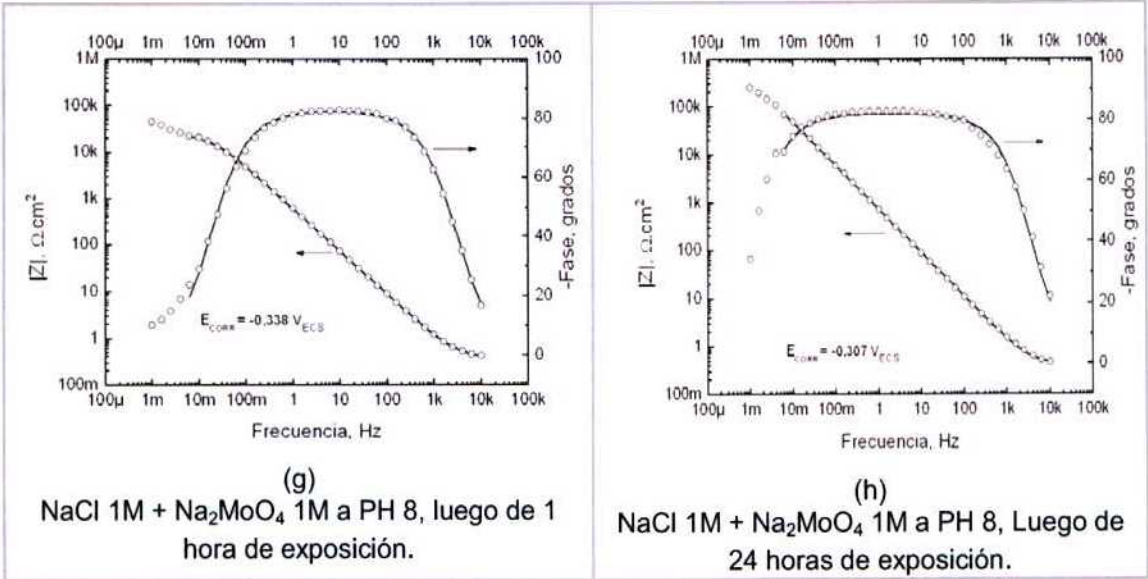


Figura 153. Diagramas de Bode correspondientes a mediciones de EIS sobre una probeta prismática de aleación 22 en soluciones aireadas naturalmente a 90°C.

En la Figura 154 se presentan las velocidades de corrosión, en soluciones aireadas naturalmente, calculadas con el parámetro R_p , obtenido por medio del ajuste de circuitos equivalentes a los datos de EIS. Teniendo en cuenta las mediciones realizadas después de 1 hora de inmersión, se obtuvieron velocidades de corrosión en un intervalo pequeño, donde la mayor velocidad de corrosión de la aleación 22 se observó en contacto en la solución de NaCl 0,1M + Na₂MoO₄ 0,1M, con un valor aproximado de 1,16 $\mu\text{m/año}$ y la menor velocidad de corrosión se de la aleación 22 se observó en contacto con la solución de NaCl 1M + Na₂MoO₄ 1M con un valor aproximado de 0,89 $\mu\text{m/año}$. Para un tiempo de 24 horas de inmersión, la velocidad de corrosión de la aleación 22 presentó valores por debajo de 0,2 $\mu\text{m/año}$, independientemente de las concentraciones de molibdato y cloruro.

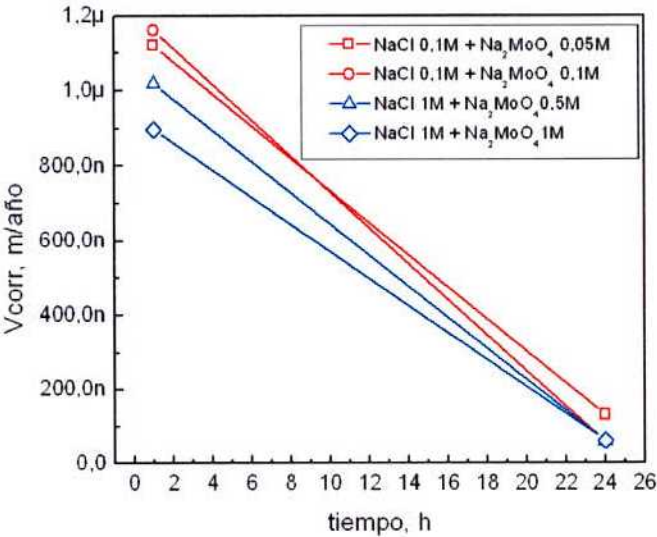


Figura 154. Velocidad de corrosión en función del tiempo de inmersión para soluciones de NaCl 0,1M y 1M con diferentes concentraciones de molibdatos, en medios aireados, a 90°C.

1.7.2.3 Curvas de polarización

En la Figura 155 se presentan las curvas de polarización de la aleación 22 realizadas en soluciones desaireadas de NaCl 0,1M + Na₂MoO₄ 0,1M y NaCl 1M + Na₂MoO₄ 0,1M a 90°C, respectivamente. Ambas curvas de polarización presentan una región de pasividad donde la densidad de corriente se mantuvo relativamente constante y fue de aproximadamente 1 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$, y por último una zona transpasaiva en la cual al aumentar el potencial aplicado, la densidad de corriente anódica se incrementó significativamente. Se identificó un pico anódico pronunciado que alcanzó una densidad de corriente de aproximadamente 40 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$, en un intervalo de potenciales de 0,2 a 0,4 V_{ECS}. Luego del pico anódico las curvas presentan una zona de potenciales donde la densidad de corriente se mantiene constante, hasta llegar a un potencial de 0,7 V_{ECS}, donde nuevamente las curvas presentan un aumento brusco en la densidad de corriente.

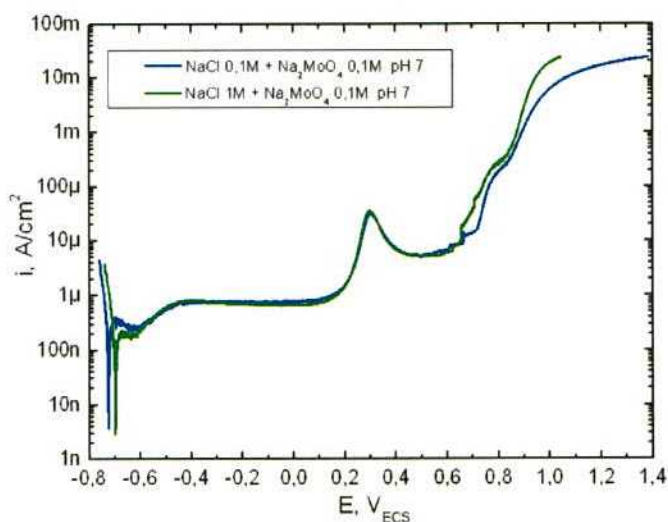


Figura 155. Curvas de polarización en NaCl 0,1M + Na₂MoO₄ 0,1M y NaCl 1M + Na₂MoO₄ 0,1M a 90°C.

1.8 Efecto del ion tungstato

Se realizó un estudio de la susceptibilidad a la corrosión en rendijas de la aleación 22, en soluciones acuosas de NaCl 0,1M y 1M con diferentes concentraciones de Na₂WO₄ · 2H₂O. El cociente entre las concentraciones de tungstato y de cloruro, varió entre 0,01 y 2 ($R = [\text{WO}_4^{2-}] / [\text{Cl}^-]$). La metodología experimental utilizada se describió en la sección 1.3.

1.8.1 Susceptibilidad a la corrosión en rendijas

En las Figuras 156-157 se muestran las curvas PD-GS-PD obtenidas para corrosión en rendijas, en soluciones de cloruros 0,1M y 1M con diferentes adiciones de tungstatos. En todos los casos se observó una región catódica inicial a potenciales más negativos que -0,5 V, una región de pasividad donde la densidad de corriente se mantuvo relativamente constante y baja en un valor aproximado de 0,5 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$, y una zona transpasaiva en la cual al aumentar el

potencial aplicado, la densidad de corriente anódica se incrementó significativamente. En la Figura 156 (NaCl 0,1M) se observó que a partir de una concentración de tungstato mayor o igual a 0,1M se presentó una menor histéresis entre el barrido potenciodinámico de ida y el de vuelta, lo cual se atribuyó a una menor susceptibilidad a la corrosión en rendijas en la aleación.

En la Figura 157 (NaCl 1M) se observó que a partir de una concentración de tungstato igual a 2M, el potencial de corrosión se desplazo hacia potenciales más positivos y además la histéresis entre los barrido potenciodinámico de ida y vuelta fue mucho menor comparado con la que presentó la aleación cuando esta fue expuesta a soluciones con menores concentraciones de tungstato. Los valores de pH en las soluciones estuvieron en un rango entre 6,8 y 11. No se observó una variación del pH al finalizar cada experiencia.

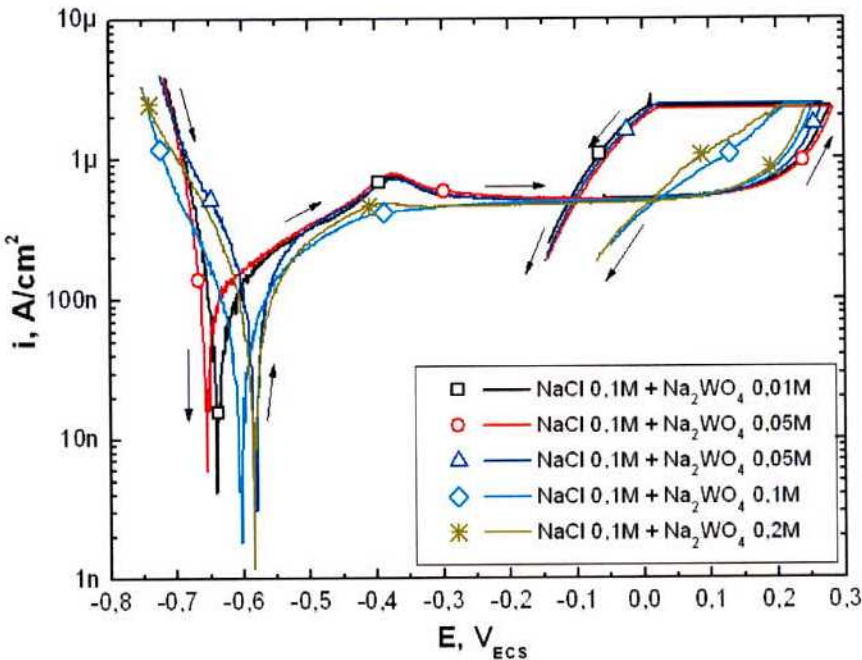


Figura 156. Curvas de PD-GS-PD de la aleación 22 en soluciones acuosas desaireadas de NaCl 0,1M con diferentes adiciones de Na_2WO_4 a 90°C

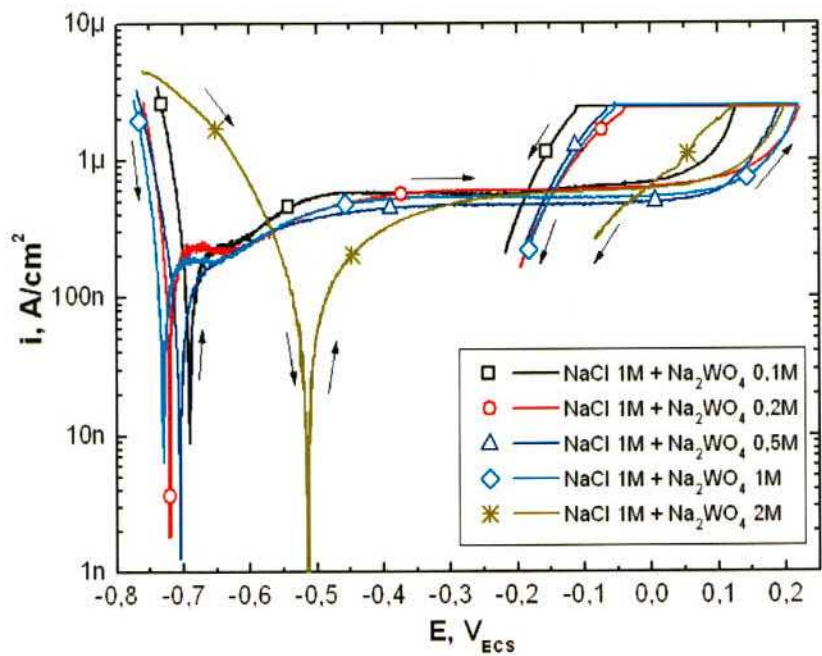


Figura 157. Curvas de PD-GS-PD de la aleación 22 en soluciones acuosas desaireadas de NaCl 1M con diferentes adiciones de Na₂WO₄ a 90°C

En la Figura 158 se muestra la evolución del potencial en el tiempo correspondiente a la etapa galvanostática (GS) de ensayos PD-GS-PD para la aleación 22 en soluciones acuosas desaireadas con concentraciones de tungstatos menores a 0,2M y concentraciones de cloruros de 0,1M. Los valores del potencial inicial estuvieron en un intervalo entre 0,24 y 0,28 V_{ECS}. Se observó que la aleación 22, cuando estuvo expuesta a las concentraciones más bajas de tungstato, presentó una fuerte caída en el potencial durante los primeros 2000 segundos. Luego de este tiempo la caída de potencial no fue tan notoria (línea negra, azul y roja). Para exposiciones de la aleación en soluciones con [WO₄⁼] ≥ 0,01M, se observó que el potencial presentó un descenso leve pero constante durante las 2 horas de exposición.

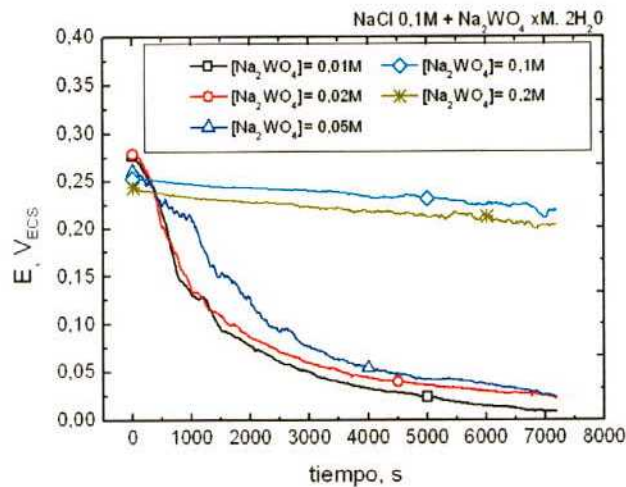


Figura 158. Evolución del potencial en el tiempo correspondiente a la etapa galvanostática (GS) de ensayos PD-GS-PD para la aleación 22 en soluciones acuosas desaireadas de NaCl 0,1M + Na₂WO₄ xM · 2H₂O (x≤0.2M) a 90°C

En la Figura 159 se muestra la evolución del potencial en el tiempo correspondiente a la etapa galvanostática (GS) de ensayos PD-GS-PD para la aleación 22 en soluciones acuosas desaireadas con concentraciones de tungstatos menores a 2M y concentraciones de cloruros de 1M. Los valores de potencial inicial estuvieron en un intervalo entre 0,10 y 0,22 V_{ECS} . Se observó una caída del potencial en función del tiempo, para todas las soluciones con diferentes concentraciones de tungstatos que fueron expuestas a la aleación 22. Para una $[WO_4^{2-}] = 2M$ se presentó la menor caída en el potencial con un valor aproximado de 0,1 V_{ECS} .

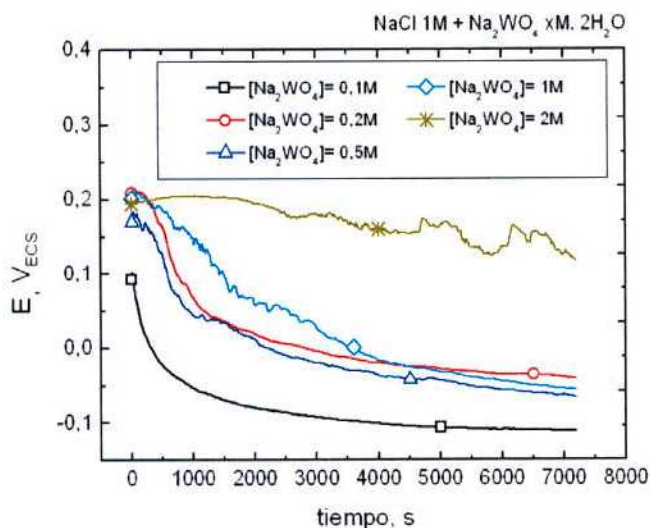


Figura 159. Evolución del potencial en el tiempo correspondiente a la etapa galvanostática (GS) de ensayos PD-GS-PD para la aleación 22 en soluciones acuosas desaireadas de NaCl 1M + Na₂WO₄ xM . 2H₂O ($x \leq 2M$) a 90°C.

En la Figura 160 se muestran los potenciales de repasivación de la aleación 22 en función de la relación de concentraciones tungstato/cloruro. Se definió el E_{CO} , como la intersección de dos barridos, de la etapa 1 y la etapa 3 según el método PD-GS-PD. Las concentraciones de cloruro en las soluciones fueron 0,1M y 1M. Un leve incremento de E_{CO} fue observado desde un $R > 1$ para soluciones con concentraciones de cloruro de 0,1 y 1M indicando un posible efecto inhibitorio. No se encontró un R_{CRIT} donde se llegara a la inhibición total de la corrosión en rendijas independientemente de la concentración de cloruros.

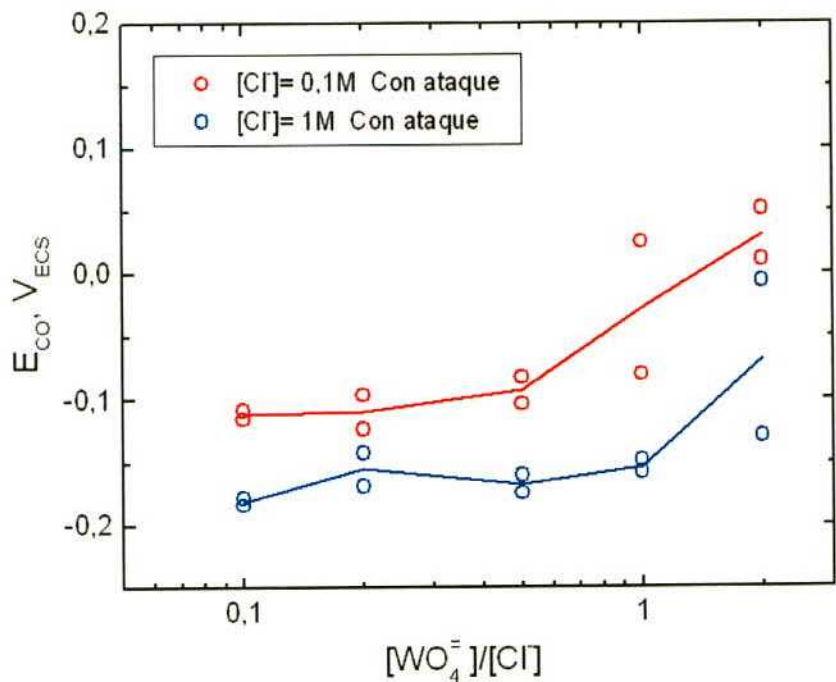
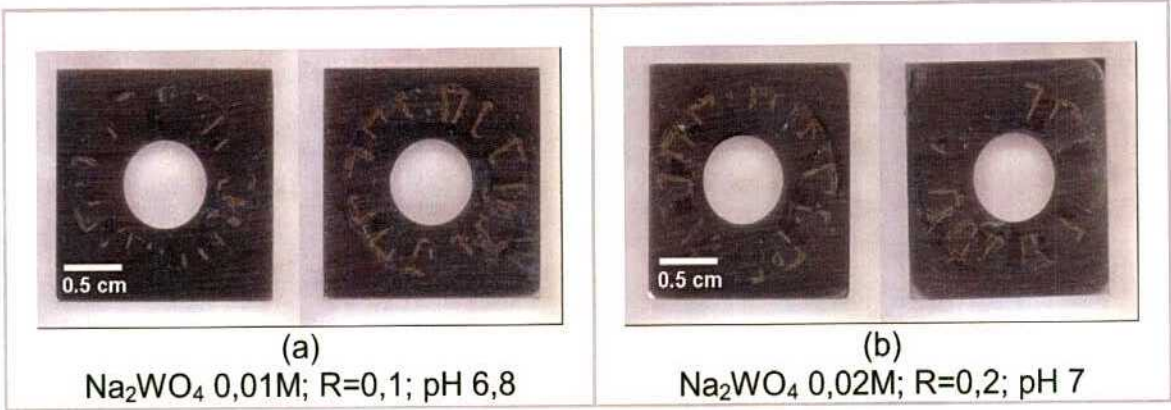


Figura 160. Potencial de repasivación (E_{CO}) en función de $R = [WO_4^{2-}]/[Cl^-]$ para la aleación 22 a 90°C. De acuerdo con las observaciones de superficies en los microscopios óptico y MEB se definió: “Con ataque” a la presencia de corrosión en rendijas.

En las Figuras 161-162 se presentan imágenes de las probetas PCA luego de ensayos PD-GS-PD en soluciones de cloruros y tungstatos a 90°C. Todas las probetas que fueron expuestas a las diferentes soluciones presentaron ataque por corrosión en rendijas, independiente de la concentración de cloruros. Se puede observar que en ambos lados de las probetas se dibujan casi todos los dientes debido a que el ataque localizado se produjo debajo de éstos. No se encontró una relación molar crítica (R_{CRIT}) donde se generara la inhibición de la corrosión en rendijas. Se observó una disminución del ataque en las probetas cuando se aumentó la concentración de tungstatos (Fig. 161e, 162e)



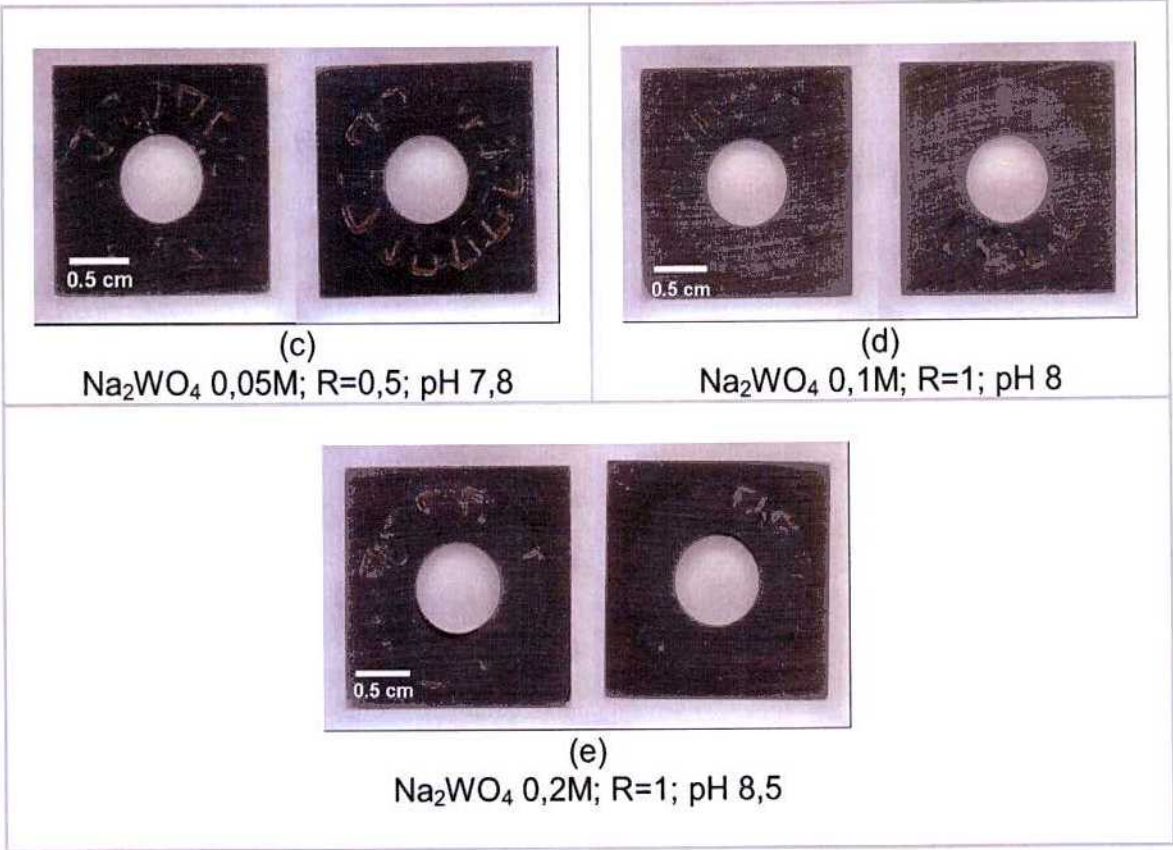
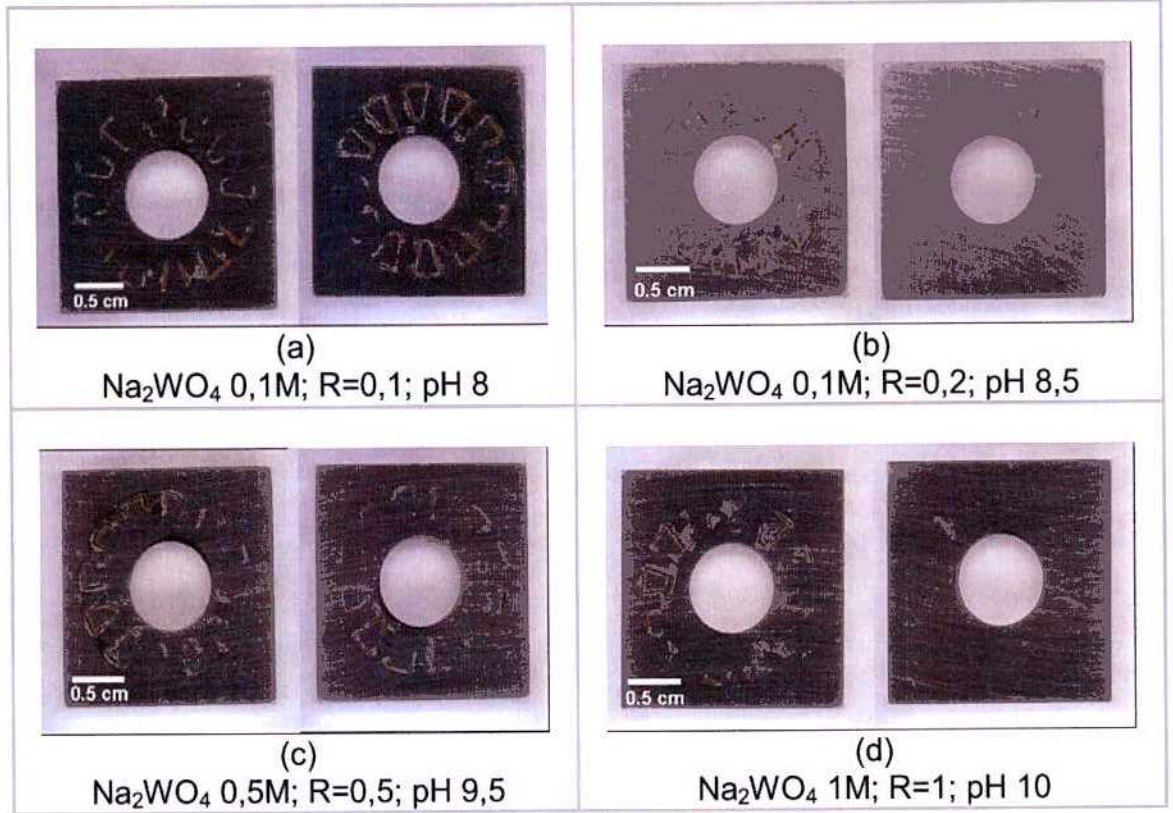
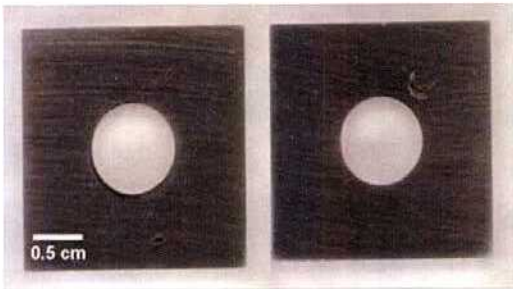


Figura 161. Imágenes de probetas PCA de la aleación 22 después de los ensayos PD-PS-PD en soluciones de cloruro 0,1M con diferentes concentraciones de Na_2WO_4 desaireadas a 90°C.

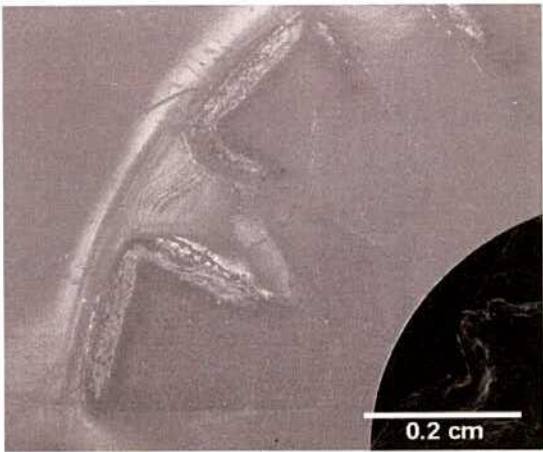




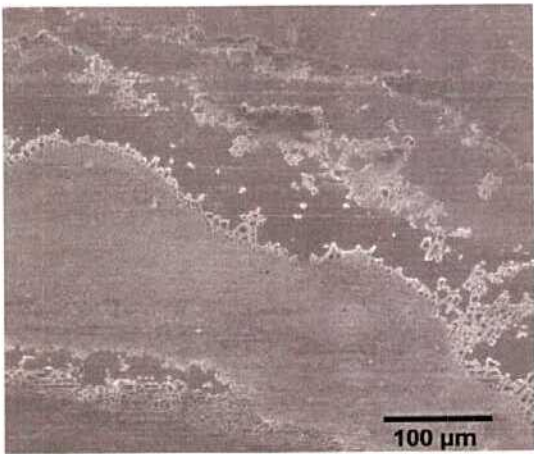
(e)
 Na_2WO_4 2M; R=2; pH 11

Figura 162. Imágenes de probetas PCA de la aleación 22 después de los ensayos PD-PS-PD en soluciones de cloruro 1M con diferentes concentraciones de Na_2WO_4 desaireadas a 90°C.

En las Figuras 163-164 se presentan imágenes de microscopio electrónico de barrido (MEB) de probetas PCA luego de ser sometidas a ensayos PD-GS-PD en diferentes soluciones de cloruros y tungstatos, a 90°C. Se puede apreciar el ataque localizado debajo de los formadores de rendijas (Fig. 163a, 163c, 163e, 163f, 163h, 164a, 164b, 164d, 164h). En las zonas atacadas se observó la estructura de granos del metal, junto con maclas (Fig. 163b, 163d, 163g, 164c, 164e, 164f, 164g, 164i). En las regiones adyacentes a las zonas atacadas se observaron productos de corrosión (Fig. 163d, 163g, 164c, 164e, 164g, 164i). En las probetas ensayadas en soluciones con alta concentración de tungstato se observaron precipitados en la región no ocluida (Fig. 164a, 164b, 164d).



(a)
 Na_2WO_4 0,01M; R=0,1; pH 6,8



(b)
 Na_2WO_4 0,01M; R=0,1; pH 6,8

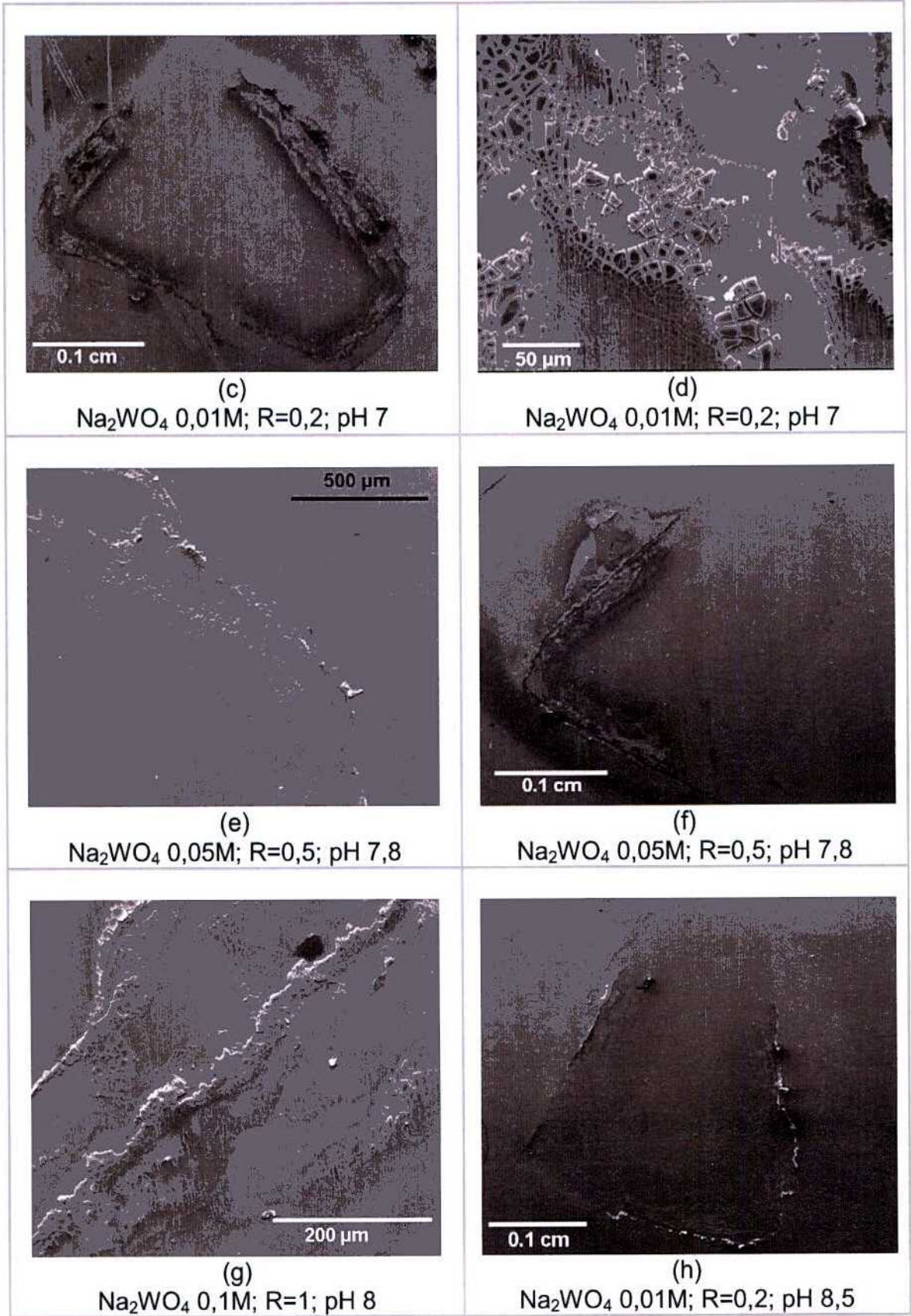
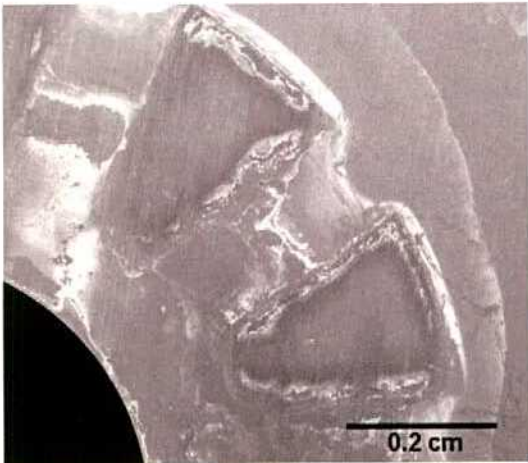
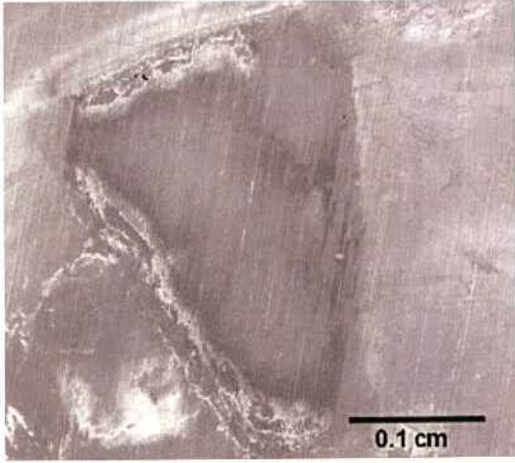


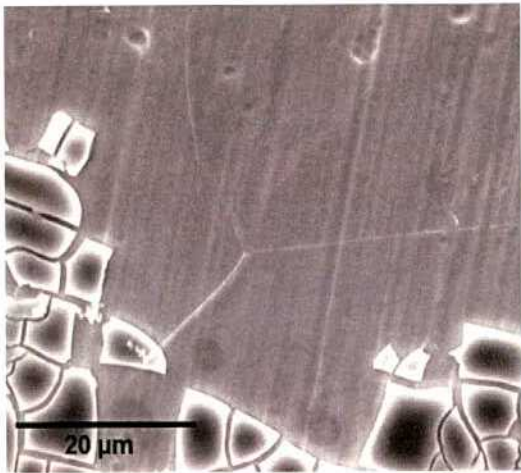
Figura 163. Imágenes MEB de probetas PCA luego de ensayo PD-GS-PD en soluciones de cloruro 0,1M con diferentes concentraciones de Na_2WO_4 desaireadas a 90°C.



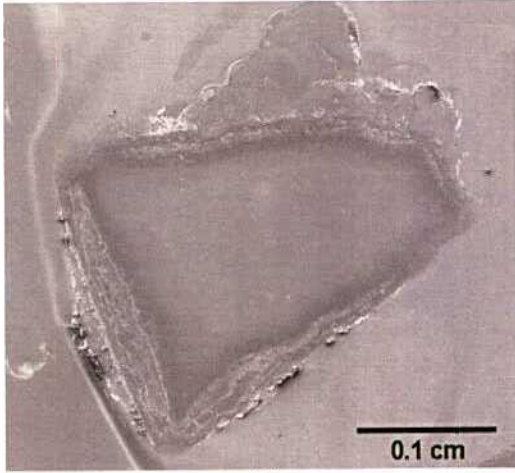
(a)
 Na_2WO_4 0,1M; R=0,1; pH 8



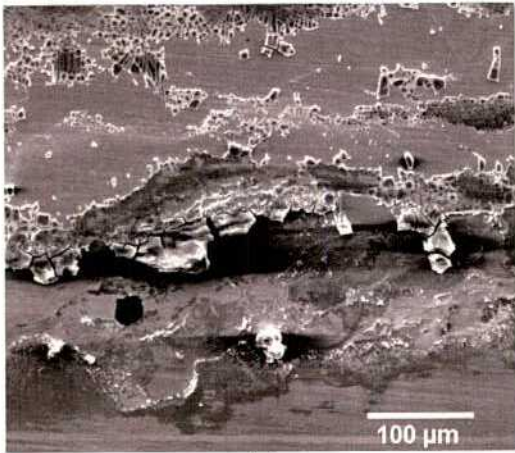
(b)
 Na_2WO_4 0,2M; R=0,2; pH 8,5



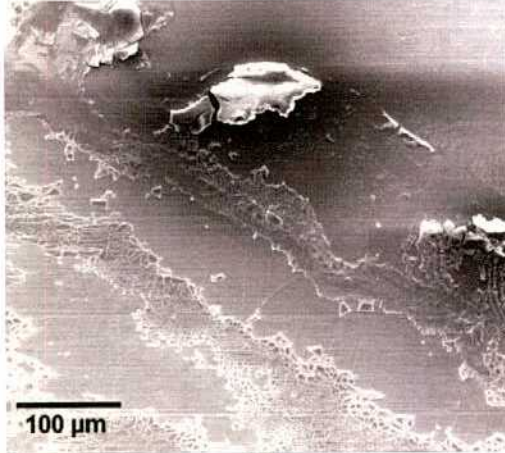
(c)
 Na_2WO_4 0,2M; R=0,2; pH 8,5



(d)
 Na_2WO_4 0,5M; R=0,5; pH 9,5



(e)
 Na_2WO_4 0,5M; R=0,5; pH 9,5



(f)
 Na_2WO_4 1M; R=1; pH 10

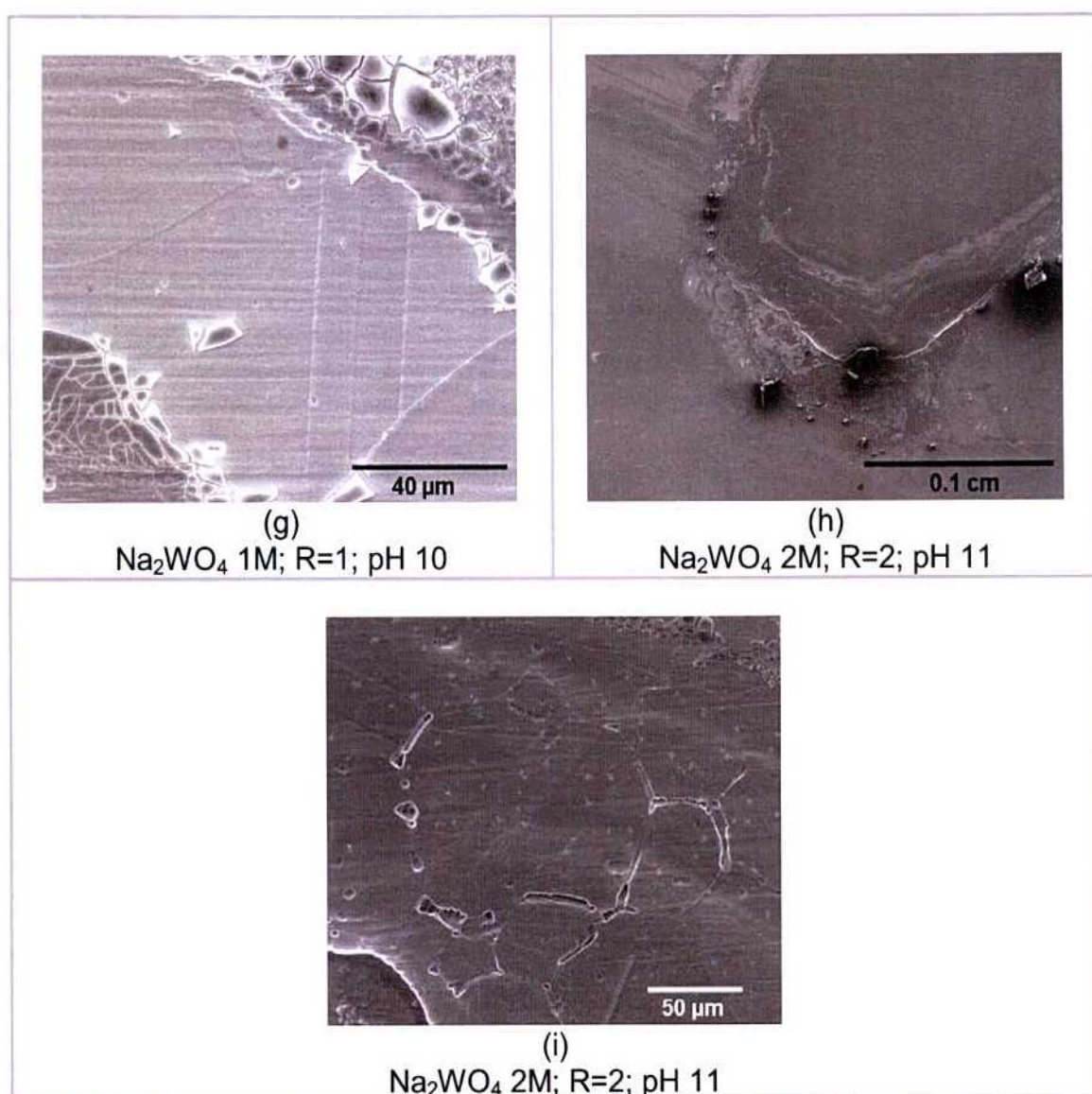


Figura 164. Imágenes MEB de probetas PCA luego de ensayo PD-GS-PD en soluciones de cloruro 1M con diferentes concentraciones de Na_2WO_4 desaireadas a 90°C.

1.8.2 Corrosión generalizada

1.8.2.1 Seguimiento del potencial de corrosión

Se registró la variación del potencial de corrosión (E_{CORR}) en el tiempo de la aleación 22. El tiempo de seguimiento fue de 24 horas y los medios utilizados fueron soluciones de cloruro 0,1M y 1M con adiciones de tungstato en las concentraciones más altas estudiadas, a una temperatura de 90°C. Mientras se efectuaba el seguimiento del potencial de corrosión se realizaron a la primera hora y a la hora 24 de sumergida la probeta en el medio, medidas de EIS a partir de las cuales se obtuvo el valor de la resistencia de polarización utilizado para el cálculo de la velocidad de corrosión generalizada. Estas medidas se describen en la sección 1.8.1.2.2.

La Figura 165 representa la variación del potencial de corrosión en el tiempo de la aleación 22, en contacto con soluciones de cloruro a diferentes concentraciones de tungstato. En la gráfica se muestra los períodos de tiempo

en los cuales se realizaron las mediciones de EIS. Las mediciones registradas en los medios utilizados, muestran un aumento del potencial de corrosión en el tiempo. A la primera hora de inmersión, la aleación 22 presentó el valor potencial de corrosión más bajo cuando estuvo expuesta a una solución de NaCl 1M + Na₂WO₄ 2M (línea roja). El mismo fue de aproximadamente -0,41 V_{ECS}. El potencial de corrosión más alto de la aleación 22 a la primera hora de inmersión, se presentó cuando ésta fue expuesta a una solución de NaCl 0,1M + Na₂WO₄ 0,1M (línea azul), y su valor fue de aproximadamente -0,28 V_{ECS}.

Para un tiempo de 24 horas de inmersión de la aleación 22, los valores de potencial de corrosión presentaron valores muy similares en cada uno de los medios estudiados, en comparación a los registrados en la primera hora. El potencial de corrosión más bajo se presentó cuando la aleación estuvo en contacto con la solución de NaCl 1M + Na₂WO₄ 2M (línea roja) con un valor aproximado de -0,40 V_{ECS}. El potencial de corrosión más alto se presentó cuando la aleación estuvo en contacto con una solución de NaCl 0,1M + Na₂WO₄ 0,1M (línea azul) con un valor aproximado de -0,30 V_{ECS}.

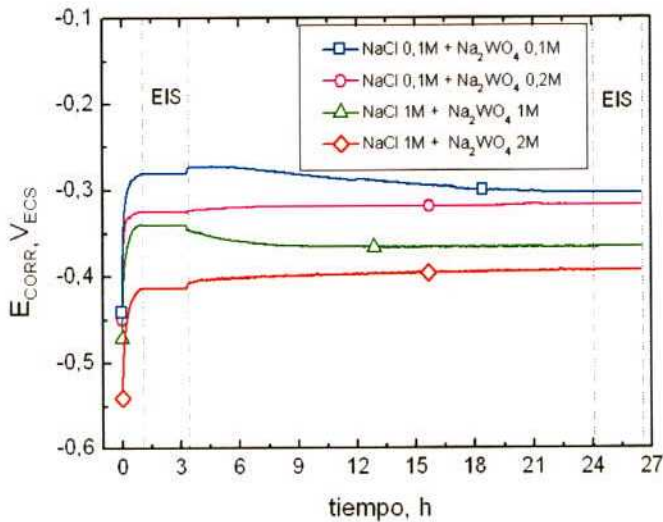


Figura 165. Variación de E_{CORR} en el tiempo para la aleación 22 en soluciones de NaCl con diferentes concentraciones de Na₂WO₄ · 2H₂O, a 90°C, aireado.

1.8.2.2 Velocidad de corrosión

En las Figura 166 se muestran los diagramas de Bode para los ensayos de EIS (símbolos: datos experimentales; líneas: ajustes) para la aleación estudiada en soluciones de NaCl 0,1M y 1M con diferentes concentraciones de Na₂WO₄. Se utilizaron circuitos eléctricos con una constante de tiempo (Tabla 1 cap. III procedimiento experimental). La bondad del ajuste determinada por el valor de chi-cuadrado resultó en todos los casos del orden de 10⁻³. Al finalizar las medidas en cada uno de los ensayos, las probetas presentaron una apariencia similar a la observada al inicio de la experiencia. La metodología experimental utilizada se describió en la sección 1.1.2.2

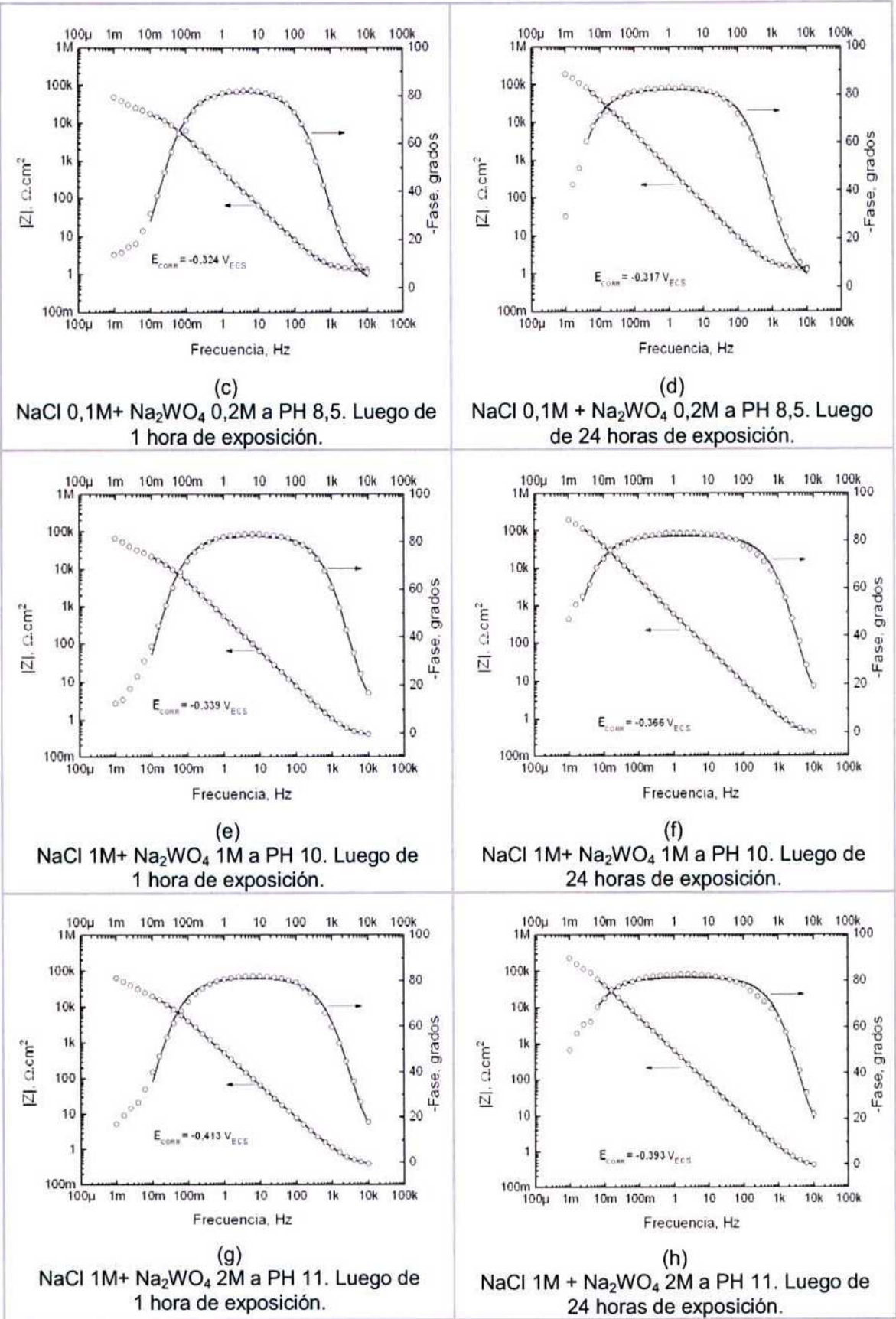


Figura 166. Diagramas de Bode correspondientes a mediciones de EIS sobre una probeta prismática de aleación 22 en soluciones aireadas naturalmente a 90°C.

En la Figura 167 se presentan las velocidades de corrosión, en soluciones aireadas naturalmente, calculadas con el parámetro R_p , obtenido por medio del ajuste de circuitos equivalentes a los datos de EIS. Teniendo en

cuenta las mediciones realizadas después de 1 hora de inmersión, se presentaron valores de velocidad de corrosión los cuales estuvieron en el intervalo de 0,8 a 1,2 $\mu\text{m/año}$. La mayor velocidad de corrosión de la aleación 22 se observó en la solución de NaCl 0,1M + Na_2WO_4 0,1M, con un valor aproximado de 1,2 $\mu\text{m/año}$ y la menor velocidad de corrosión de la aleación 22 se observó en las soluciones de NaCl 1M + Na_2WO_4 1M y NaCl 1M + Na_2WO_4 2M con un valor aproximado de 0,8 $\mu\text{m/año}$. Para un tiempo de 24 horas de inmersión, la velocidad de corrosión de la aleación 22 presentó valores muy similares en las diferentes soluciones, independientemente de la concentración de tungstato y cloruro. Las velocidades de corrosión luego de 24 horas de inmersión estuvieron por debajo de 0,2 $\mu\text{m/año}$. El comportamiento aleación 22 tanto a 1 como a 24 horas fue muy similar cuando ésta fue expuesta a soluciones que contenían una $[\text{Cl}] = 1\text{M}$.

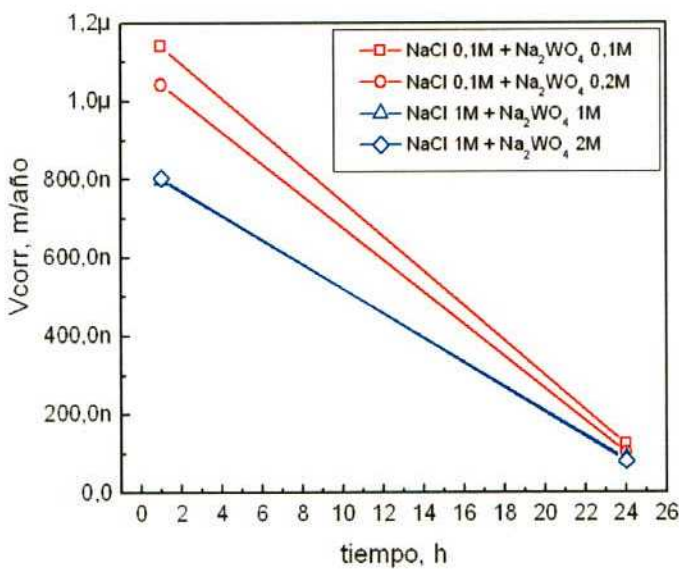


Figura 167. Velocidad de corrosión en función del tiempo de inmersión para soluciones de NaCl 0,1M y 1M con diferentes concentraciones de tungstatos, en medios aireados, a 90°C.

1.8.2.3 Curvas de polarización

En la Figura 168 se presentan las curvas de polarización de la aleación 22 realizadas en soluciones desaireadas de NaCl 0,1M + Na_2WO_4 0,1M y NaCl 1M + Na_2WO_4 0,1M a 90°C. Ambas curvas de polarización presentan una región de pasividad donde la densidad de corriente se mantuvo relativamente constante y baja (aproximadamente 0,5 $\mu\text{A/cm}^2$), y una zona transpasiva en la cual al aumentar el potencial aplicado, la densidad de corriente anódica se incrementó significativamente. Se identificó un pico anódico pronunciado que alcanzó una densidad de corriente de aproximadamente 30 $\mu\text{A/cm}^2$, en un intervalo de potenciales de 0,2 a 0,4 V_{ECS} . Luego del pico anódico las curvas presentaron una zona de potenciales donde la densidad de corriente disminuye lentamente, hasta llegar a un potencial aproximado de 0,7 V_{ECS} donde nuevamente las curvas presentaron un aumento brusco en la densidad de corriente.

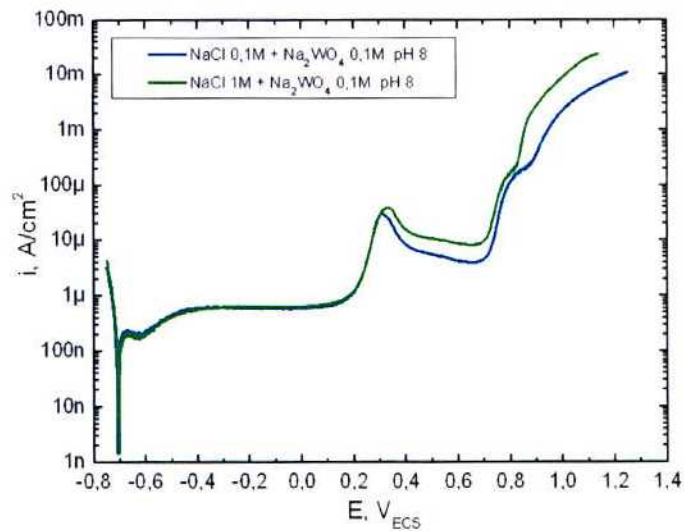


Figura 168. Curvas de polarización en NaCl 0,1M + Na₂WO₄ 0,1M y NaCl 1M + Na₂WO₄ 0,1M a 90°C.

2 Referencias.

1. J. R. Galvele y G. S. Duffó, Degradación de Materiales. Corrosión. Primera Edición, Jorge Baudino Ediciones, Instituto Sabato, Buenos Aires, 2006.
2. R. M. Carranza, C. M. Giordano, M. A. Rodríguez and R. B. Rebak, Effect of organic acid additions on the general and localized corrosion susceptibility of Alloy 22 in chloride solutions, Paper N°08578, Corrosion/08, NACE Intl., Houston, TX, 2008.
3. ZPlot for windows, Electrochemical Impedance Software Operational Manual, Version 2.6, chapter 8, Scriber Associates, inc, 2001.
4. A.K. Mishra and G.S. Frankel, "Crevice corrosion repassivation of alloy 22 in aggressive environments", Corrosion, pp. 836-844, 2008.
5. N. Sridhar, G. Tormoen, S. Hackney and A. Anderko. "Effect of Aging Treatments on the Repassivation Potential of Duplex Stainless Steel S32205", Corrosion, Vol. 65, N°10, pp. 650-662, October 2009.
6. R. M. Carranza, M. A. Rodríguez and R. B. Rebak, "Effect of fluoride ions on crevice corrosion and passive behavior of alloy 22 in hot chloride solutions", Corrosion, Vol. 63, No. 5, p. 480, 2007.
7. R. M. Carranza, M. A. Rodríguez and R. B. Rebak. "Environmental and geometrical conditions to sustain crevice corrosion in alloy 22", Paper N° 07581, Corrosion/07, NACE Intl., Houston, TX 2007.
8. ASTM G192-08, "Standard Test Method for Determining the Crevice Repassivation Potential of Corrosion-Resistant Alloys Using a Potentiodynamic-Galvanostatic-Potentiostatic Technique" in Annual Book of ASTM Standards, vol. 03.02 (West Conshohocken, PA: ASTM Intl., 2008).
9. R. B. Rebak, "Factors affecting the crevice corrosion susceptibility of Alloy 22", Paper N°05610, Corrosion/05, NACE Intl., Houston, TX, 2005.
10. Skoog y West. Fundamentos de Química Analítica. Editorial Reverté. Tomo I, II. España 1981.
11. Allison Geoscience Consultants, Inc., and Hydrogeologic, Inc., "MINTEQA2 for Windows Equilibrium Speciation Model, Version 1.5," User's Manual, Flowey Branch, Georgia, 2003.
12. P.K. Shukla, D.S Dunn, K.T. Chuang and O. Pensado. "Stress Corrosion Model For Alloy 22 In The Potential Yucca Mountain Repository Environment", Paper 06502, Corrosion/06 NACE Intl., Houston, TX, 2006.

Capítulo V

DISCUSIÓN

1	Corrosión localizada	278
1.1	Potenciales críticos para la corrosión en rendijas	278
1.2	Efecto de la composición de la solución en la corrosión en rendijas	282
1.2.1	Eficiencia de los inhibidores	282
1.2.2	Inhibidores eficientes	286
1.2.3	Inhibidores moderadamente eficientes	287
1.2.4	Inhibidores débiles	289
1.2.5	Poder inhibidor	290
1.2.6	Efecto de los cationes	291
1.3	Iniciación de la corrosión en rendijas	292
1.4	Mecanismos de iniciación de la corrosión en rendijas	300
1.5	Mecanismos de inhibición de la corrosión en rendijas	301
1.6	Morfología del ataque por corrosión en rendijas	306
1.7	Efecto de los formadores de rendija	307
1.8	Efecto de la geometría en corrosión localizada	308
1.9	Efecto del torque en los formadores de rendija	310
1.10	Efectos de la temperatura y el pH	310
2	Corrosión general	312
2.1	Efecto de la composición de la solución en la corrosión general	312
2.1.1	Potencial de corrosión	312
2.1.2	Velocidad de Corrosión	314
2.1.3	Picos anódicos	317
3	Referencias	322

1 Corrosión localizada

En esta sección se analizarán los diferentes resultados obtenidos referentes a la corrosión en rendijas de la aleación 22. Se discutirán los efectos de diferentes tipos de inhibidores, además de los potenciales críticos relacionados con la corrosión en rendijas de esta aleación. Se analizará la concordancia de las observaciones experimentales con los diferentes mecanismos que han sido propuestos para la iniciación e inhibición de la corrosión en rendijas. Se utilizará el modelo de acidificación localizada para el análisis de los resultados (Capítulo I -6.4.1.2).

1.1 Potenciales críticos para la corrosión en rendijas

Uno de los objetivos planteados en la presente tesis fue determinar potenciales críticos confiables por debajo de los cuales la aleación 22 se halle libre de sufrir corrosión en rendijas en soluciones de cloruro puro.

Se obtuvo una buena reproducibilidad en los ensayos a potencial constante, PD-GS-PS y PD-GS-PD del presente trabajo. Se obtuvieron, $E_{\text{PROT}}^{\text{PD-GS-PS}}$ (potencial por debajo del cual no se propaga la corrosión en rendijas) y un $E_{\text{PROT}}^{\text{PS}}$ (potencial por debajo del cual no se inicia la corrosión en rendijas) con un error de 10 mV (Fig. 34 y 40 en capítulo IV resultados). El uso de formadores de rendijas hechos de cerámica y envueltos en cinta de PTFE, junto con un torque aplicado de más de 2 N-m son los requisitos principales para la buena reproducibilidad de los ensayos de corrosión en rendijas en la aleación 22 [1]. Mientras que los formadores de rendijas hechos en PTFE deberían ser descartados debido a su baja reproducibilidad, como se discutirá posteriormente. [2] Se presentaron algunos problemas de ruido en los ensayos a potencial constante y PD-GS-PS realizados en CaCl_2 5M debido a la proximidad de los potenciales aplicados a E_{CORR} (Fig. 31 y 39 en capítulo IV, resultados). Sin embargo, dicha señal de ruido no afectó la validez de los ensayos.

La Figura 1 muestra los potenciales de repasivación y protección de la corrosión en rendijas definidos en el presente trabajo ($E_{\text{PROT}}^{\text{PS}}$, $E_{\text{PROT}}^{\text{PD-GS-PS}}$, $E_{\text{CO}}^{\text{PD-GS-PD}}$), y los potenciales de repasivación PPC [3], THE [4] y PD-PS-PD [2] ($E_{\text{CO}}^{\text{PPC}}$, $E_{\text{R}}^{\text{THE}}$ y $E_{\text{CO}}^{\text{PD-GS-PD}}$) que se encuentran en la literatura para la aleación 22, bajo las mismas condiciones experimentales.

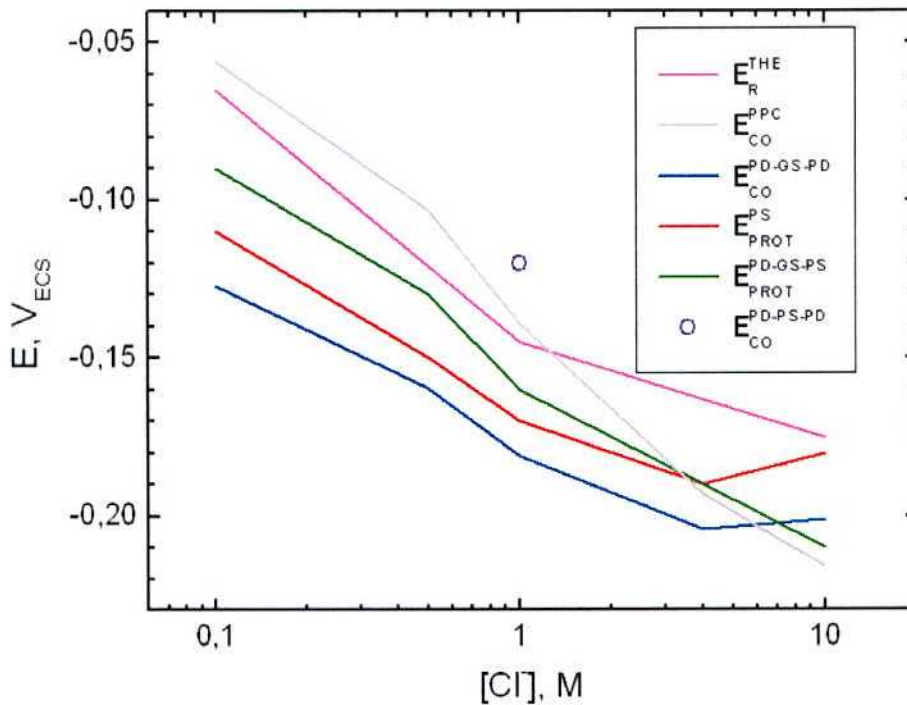


Figura 1 Potencial de repasivación obtenido mediante los Ensayos PD-GS-PD, ($E_{CO}^{PD-GS-PD}$), Potencial de protección para la propagación de la corrosión en rendijas ($E_{PROT}^{PD-GS-PS}$) y Potencial de protección para el inicio o estabilización de la corrosión en rendijas (E_{PROT}^{PS}) para la aleación 22 en soluciones de cloruro a 90°C. Los potenciales E_{CO}^{PPC} obtenido con el método PPC [3], $E_{CO}^{PD-PS-PD}$ obtenido con el método PD-PS-PD y E_R^{THE} obtenido con el método THE [4], se muestran con fines comparativos. [2]

El potencial de protección para el inicio de la corrosión en rendijas (E_{PROT}^{PS}) es un potencial limitante para la estabilización de la corrosión en rendijas. Este es el potencial más elevado para el cual no se inicia la corrosión en rendijas (ruptura de la pasividad). Mientras que el potencial de protección para la propagación de la corrosión en rendijas $E_{PROT}^{PD-GS-PS}$ es un potencial de repasivación. Una vez iniciada la corrosión en rendijas el ataque se detiene sólo para potenciales iguales o menores que el potencial de protección. La diferencia entre éstos no superó los 30 mV en los ensayos realizados en este trabajo. Esta similitud entre ambos potenciales indica que las diferencias reportadas en la bibliografía entre los potenciales de ruptura de la pasividad y de repasivación de la corrosión en rendijas, se deben a que los potenciales de ruptura por lo general no se determinan en condiciones estacionarias.[3] Si ambas mediciones se realizaran en estado estacionario no se esperarían diferencias (histéresis entre los barridos de ida y de vuelta) entre ambos potenciales críticos. $E_{PROT}^{PD-GS-PS}$ fue mayor que E_{PROT}^{PS} en las soluciones de cloruro menos concentradas. Ambos potenciales coincidieron para $[Cl^-] = 4M$, y para $[Cl^-] = 10M$ E_{PROT}^{PS} fue el más alto. Una conclusión importante que se deduce de la Figura 1 es que la corrosión en rendijas se puede estabilizar y propagar

hasta 40 mV por debajo de E_{CO}^{PPC} y E_R^{THE} , especialmente en soluciones de cloruro diluidas. Este hecho también se reporta en la literatura en ensayos de potencial constante para la aleación 22, en soluciones con 0,1M NaCl con adiciones de fluoruros a 90°C. [5]

Kehler y col. [6] afirman que el potencial de repasivación ($E_{R,CREV}$) es independiente de la carga asociada con el ataque de la corrosión en rendijas, en un rango de 4 a 5 órdenes de magnitud de carga, para las Aleaciones 625 y 22 en soluciones que contienen cloruro, a 95°C. Los resultados de *Evans y Rebak* [7] indican que E_R^{THE} aumenta lentamente con la carga de propagación para la aleación 22 en concentraciones de NaCl 0,005M a 1M, a 90°C. Los mismos autores informan un leve descenso de E_R^{THE} con la carga de propagación para la Aleación 22 en soluciones de cloruro 10M a 90°C. [7] *Carranza y col.* [1,8] informan un leve aumento de E_{CO}^{PPC} con la carga de propagación de la corrosión en rendijas para la aleación 22 en 1M NaCl a 90°C. En el presente trabajo, no se presentaron diferencias en $E_{CO}^{PD-GS-PD}$ para las cargas de propagación de 0,216 A.s y 2,16 A.s (Tabla 2 capítulo IV, resultados).

El efecto que tiene la magnitud de la propagación de la corrosión en rendijas tiene sobre el potencial de repasivación parece no tener importancia en los casos analizados. Sin embargo, para la aleación 22 en soluciones de cloruros y nitratos *Yilmaz y col.* [9] logran la repasivación espontánea de la corrosión en rendijas después de cierta propagación en ensayos a potencial constante. Esto indica que una gran magnitud de propagación de la corrosión en rendijas afectaría la determinación del potencial de repasivación.

Los trabajos reseñados indican que la precisión de un método para determinar el potencial de repasivación será mayor si minimiza la magnitud de la propagación de la corrosión en rendijas, previa a la repasivación. La propagación excesiva conduce a una disminución en la severidad de la rendija y a un aumento de la corriente catódica de reducción de protones. A consecuencia de esto, el potencial de repasivación determinado puede ser mayor que el real. [10]

En el caso de corrosión por picado de aleaciones inoxidables en soluciones de cloruro, *Thompson y Syrett* [11] proponen un potencial de picado único (E_U) que es igual a los valores más bajos del potencial de picado para periodos largos de incubación y que también es igual a los valores más altos del potencial de repasivación de picado, medido después del inicio incipiente del picado. Estos autores realizaron ensayos de potencial constante y PPC en acero inoxidable 317L y aleación G3 en soluciones de cloruro. Los resultados que obtuvieron muestran que el potencial de picado depende en gran medida, del tiempo de incubación; y el potencial de repasivación depende en gran medida, de la magnitud del ataque localizado producido. El inicio o la estabilización de la corrosión en rendijas de aleaciones inoxidables se produce más rápidamente al incrementar el potencial [8]. Sin embargo, en la presente tesis se observó que el potencial de repasivación ($E_{R,CREV}$) no se ve afectado de forma significativa por la propagación previa, como se mencionó anteriormente.

El comportamiento frente a la corrosión localizada de la aleación 22 en soluciones de cloruro muy concentradas puede ser diferente al que tiene en las soluciones más diluidas. $E_{\text{PROT}}^{\text{PS}}$ y $E_{\text{CO}}^{\text{PD-GS-PD}}$ aumentaron de forma inesperada cuando se cambió la concentración de cloruro de $[\text{Cl}^-] = 4\text{M}$ a $[\text{Cl}^-] = 10\text{M}$ (Fig. 1). $E_{\text{PROT}}^{\text{PD-GS-PS}}$ fue inferior a $E_{\text{PROT}}^{\text{PS}}$ sólo para $[\text{Cl}^-] = 10\text{M}$. Actualmente se desconoce la causa de dicho comportamiento.

Los potenciales de protección para el inicio ($E_{\text{PROT}}^{\text{PS}}$) y la propagación ($E_{\text{PROT}}^{\text{PD-GS-PS}}$) de la corrosión en rendijas definidos en la presente tesis son parámetros confiables que pueden utilizarse para realizar comparaciones con otras técnicas ya estandarizadas. El parámetro cuantitativamente más bajo debería utilizarse como un estimativo más conservador (que el potencial más alto), para el cual la aleación 22 no corre peligro de sufrir el inicio y/o la propagación de la corrosión en rendijas. $E_{\text{PROT}}^{\text{PS}}$ tiene como limitación el periodo de polarización de 24 horas. Sin embargo, no se han informado tiempos de incubación mayores a 24 horas [8,9]. $E_{\text{CO}}^{\text{PD-GS-PS}}$ tiene la limitación de la carga de propagación seleccionada (0.216 A.S). Como se discutió anteriormente, la dependencia de $E_{\text{R,CREV}}$ respecto de la cantidad de propagación no es tan importante como lo es en el caso de $E_{\text{R,PIC}}$ [12].

Los valores del potencial de repasivación obtenidos con el método PD-GS-PD fueron conservadores cuando se les comparó con $E_{\text{PROT}}^{\text{PD-GS-PS}}$ y $E_{\text{PROT}}^{\text{PS}}$ (Fig.1). El método PD-GS-PD también generó los valores más conservadores cuando se le comparó con los métodos PPC y THE para $[\text{Cl}^-]$ desde 0,1M a 4M. La posibilidad de propagación de la corrosión en rendijas a potenciales menores que $E_{\text{CO}}^{\text{PD-GS-PD}}$ sólo se observó para $[\text{Cl}^-] = 10\text{M}$. Sin embargo, esto se podría superar tomando un margen de seguridad adicional de varios milivoltios para soluciones concentradas de cloruro. La técnica PD-GS-PD es una modificación del método THE y sólo cambia la etapa de repasivación [13]. Se demostró que este nuevo método suministró valores reproducibles de potenciales de repasivación, además fue un método más conservador que el PPC y consumió menos tiempo que el método THE.

Recientemente *Anderko y col.* [14] realizaron un modelo computacional que permite predecir los potenciales de repasivación de aleaciones base níquel en ambientes acuosos que contienen cloruros a diferentes temperaturas. El modelo tiene en cuenta los efectos de la química y la temperatura sobre la repasivación de la corrosión en rendijas, además considera mecanismos de adsorción de iones y diferentes procesos de formación en la interfase metal-solución. En la Figura 2 se muestran los resultados de este modelo donde se comparan con los obtenidos en esta tesis. Las comparaciones se realizaron teniendo en cuenta las concentraciones utilizadas en este trabajo y no las actividades. Esto se debió a la dificultad para el cálculo de los coeficientes de actividad para altas concentraciones por medio de las ecuaciones de Debye-Hückel [15] o Truesdell-Jones [16], las cuales son válidas para concentraciones menores a 0,1M. En la Figura se nota una mayor discrepancia en los resultados a menores valores de actividad, asimismo se observa que los

potenciales de repasivación hallados en esta tesis siguen siendo mucho más conservadores.

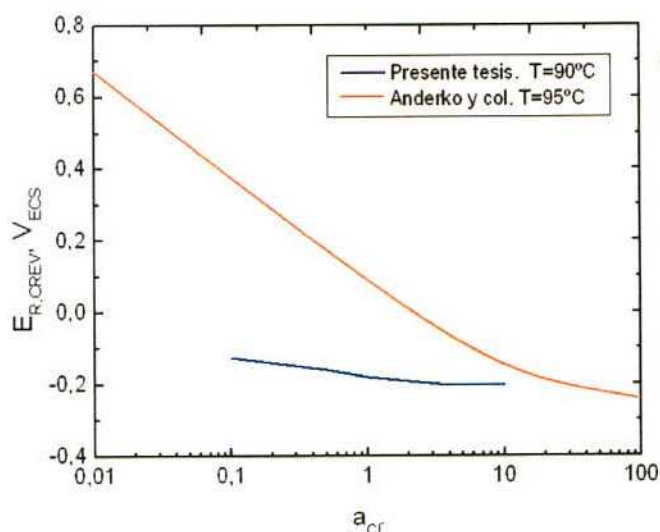


Figura 2. Potencial de repasivación de la aleación 22 en función de la actividad (Anderko) y la concentración de cloruro (presente tesis). Los potenciales de repasivación de la presente tesis se obtuvieron mediante la técnica PD-GS-PD. [14]

1.2 Efecto de la composición de la solución en la corrosión en rendijas

Entre los objetivos de la presente tesis se planteó determinar el efecto inhibitor y/o agresivo para la corrosión localizada (corrosión en rendijas) de los aniones nitrato, sulfato, silicato, oxhidrilo, ácido carbónico, bicarbonato, carbonato, cromato, molibdato y tungstato, en soluciones de cloruros a 90°C. Se espera que algunas de estas especies se encuentren presentes dentro de las aguas subterráneas y que, siendo el caso, las mismas puedan entrar potencialmente en contacto con el contenedor de residuos de nivel alto. Existen algunos oxianiones como es el caso de los cromatos, molibdatos y tungstatos que no necesariamente van a estar presentes dentro de la composición natural de las aguas subterráneas. Sin embargo, pueden llegar a estarlo si se produce una disolución transpasiva de la aleación.

1.2.1 Eficiencia de los inhibidores

Las Figuras 3 y 4 muestran los valores promedio de los potenciales de repasivación (E_{CO}) en función de la relación de concentraciones $R = [\text{Inhibidor}]/[\text{Cl}]$. Se consideraron tanto los resultados de esta tesis como algunos referenciados en la literatura. [3,17,18]. La Figura 3 corresponde a soluciones con $[\text{Cl}]=0,1\text{M}$ y la Figura 4 corresponde a soluciones con $[\text{Cl}]=1\text{M}$. Las formas de las curvas correspondientes a los diferentes inhibidores fueron similares. Para bajas concentraciones de cada inhibidor, hubo un efecto insignificante de inhibición o de incremento de E_{CO} . Un fuerte aumento del potencial de repasivación (E_{CO}) fue observado para las relaciones críticas molares (R_{CRIT}) donde se presentó la inhibición total de la corrosión en rendijas.

El análisis de las Figuras 3 y 4 permite una evaluación clara de la eficiencia de los inhibidores en relación a la corrosión en rendijas. Se observó que los aniones oxhidrilo, nitrato y fosfato son los más eficientes. Para altas concentraciones de cloruro el anión oxhidrilo fue particularmente el más eficiente (Fig 4). Los aniones fluoruro y tungstato fueron pocos eficientes, mientras que el ácido carbónico y el bicarbonato no fueron eficaces, es decir, no lograron inhibir la corrosión en rendijas bajo las condiciones en las cuales se realizaron los ensayos. Los aniones sulfato, carbonato, cromato y molibdato fueron unos inhibidores moderadamente eficientes de la corrosión en rendijas de la aleación 22.

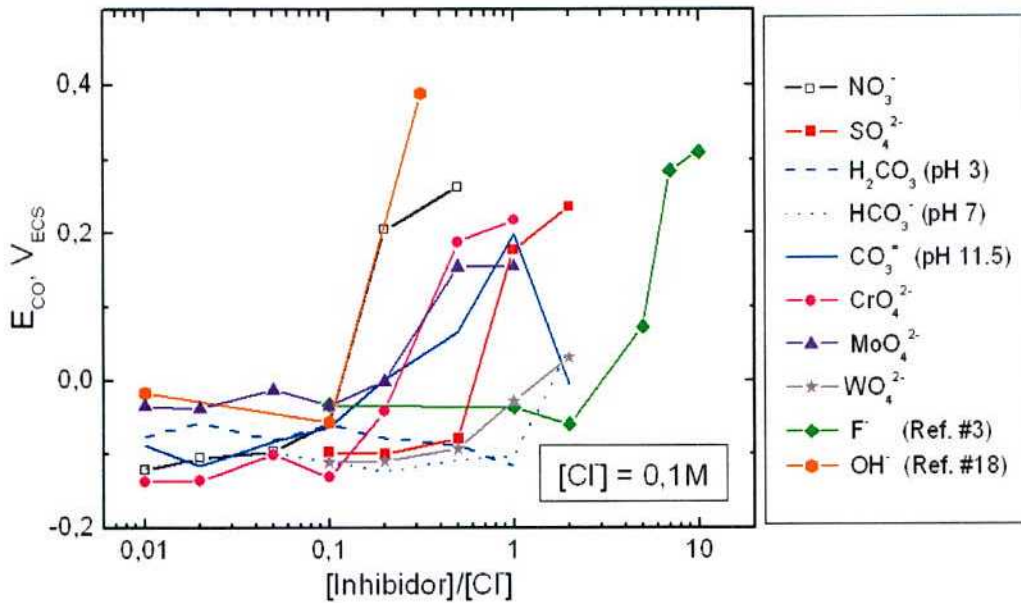


Figura 3. Potencial de repassivación (E_{CO}) en función de R , para la aleación 22 en soluciones de cloruro 0,1M con diferentes contenidos de inhibidores a 90°C. Fueron considerados resultados referenciados en la literatura. [3,18]

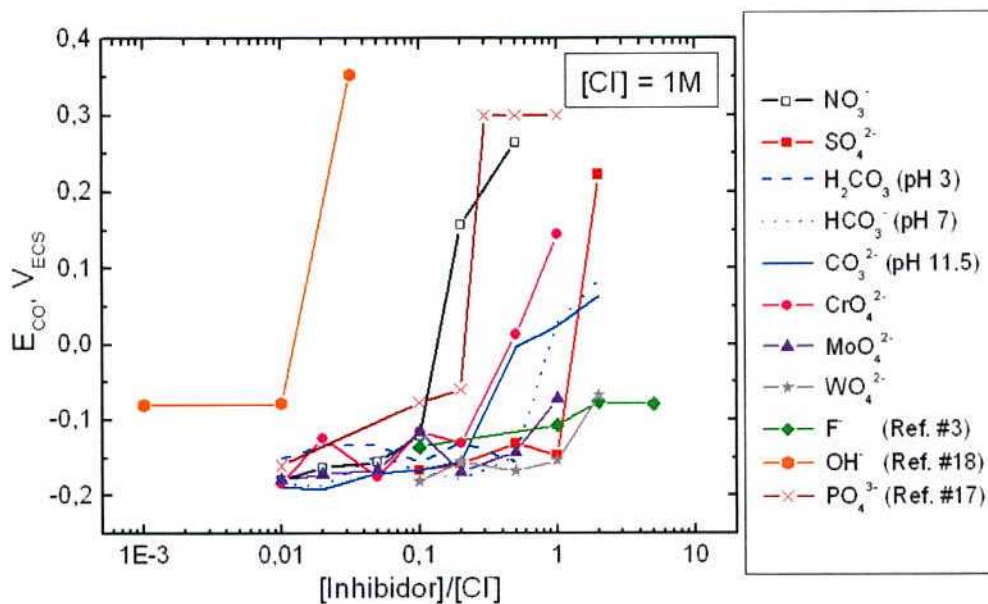


Figura 4. Potencial de repassivación (E_{CO}) en función de R , para la aleación 22 en soluciones de cloruro 1M con diferentes contenidos de inhibidores a 90°C. Fueron considerados resultados referenciados en la literatura. [3,17,18]

La Figura 5 muestra los R_{CRIT} de los diferentes inhibidores como una función de la concentración de cloruro ($[Cl^-]$) de la solución. La comparación también incluye datos de la literatura acerca de otros inhibidores que no fueron estudiados en la presente tesis. [3,17,18,19] Se aprecia que los ácidos orgánicos y el anión fluoruro son los inhibidores menos eficientes, debido a que se necesitó un $R > 2$ para que estos inhibidores fueran eficaces en soluciones de cloruro 0,1M. Sin embargo no se encontró una relación molar para concentraciones de cloruro 1M donde estos inhibidores fueran capaces de evitar el inicio de la corrosión en rendijas. Los valores de R_{CRIT} de los inhibidores estudiados en esta tesis variaron de 0,2 a 2. Como se había señalado anteriormente, tanto los iones oxhidrilo como los iones nitrato y fosfato fueron los inhibidores con un mejor desempeño, mientras que los iones sulfato, carbonato, cromato y molibdato son moderadamente buenos inhibidores. La eficiencia del anión oxhidrilo fue la única que aumento con el contenido de cloruros de la solución en comparación a las otras especies inhibidoras.

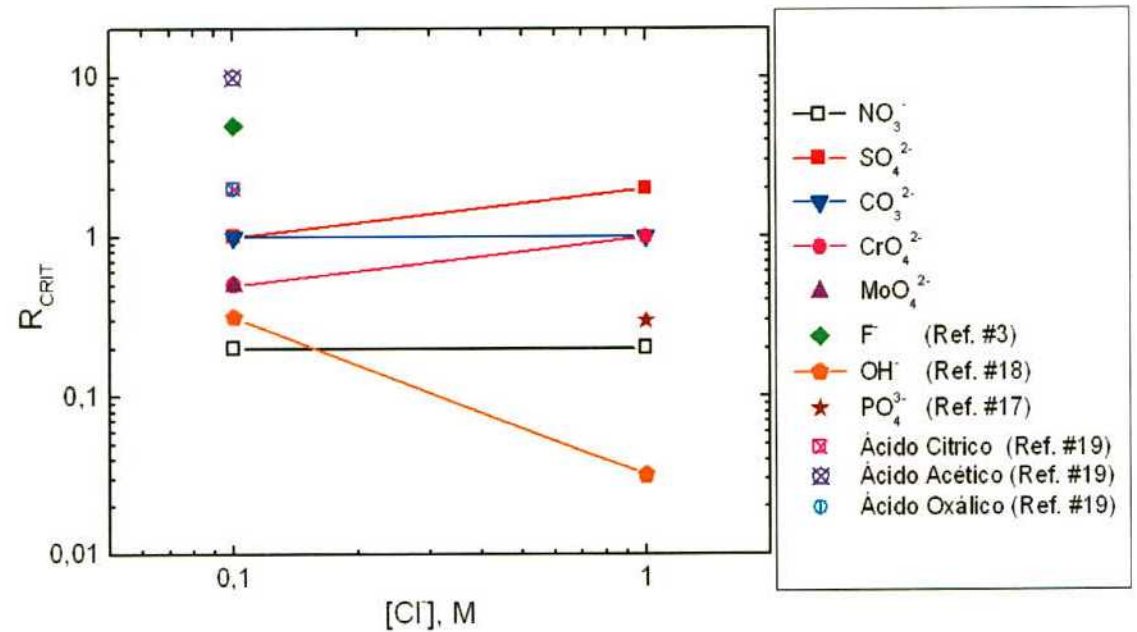


Figura 5. R_{CRIT} para diferentes inhibidores como una función de la concentración de cloruros de la solución para la aleación 22, a 90°C. Fueron considerados resultados referenciados en la literatura. [3,17,18,19].

Para valores de R inferiores a R_{CRIT} , se observó que E_{CO} aumentó linealmente con el logaritmo de R , de acuerdo a la Ecuación 1; donde A y B son constantes.

$$E_{CO} = A + B \log (R) \tag{1}$$

En las Figuras 6 y 7 se muestra la pendiente de la Ecuación 1 (B) correspondiente a los diferentes inhibidores. La comparación también incluye datos de la literatura acerca de otros inhibidores que no fueron estudiados en la presente tesis. [3,17,18,19]

Teniendo en cuenta ambas Figuras se observó que el H_2CO_3 es la especie que presenta el menor valor de pendiente, independientemente de la concentración de cloruros. Inhibidores como el tungstato y el carbonato, que son inhibidores poco eficientes, presentan altos valores pendientes mostrando también una independencia de la $[\text{Cl}^-]$. En lo referente a los inhibidores más eficientes podemos observar en la Figura 7 como el OH^- presenta uno de los valores más bajos en pendiente. Lo contrario ocurre para nitrato y fosfato (Fig. 6 y 7) que presentan valores de pendientes relativamente altos. Teniendo en cuenta el análisis anterior podemos afirmar que la pendiente para $R < R_{\text{CRIT}}$ no necesariamente está relacionada con la eficiencia del inhibidor, representada por R_{CRIT} .

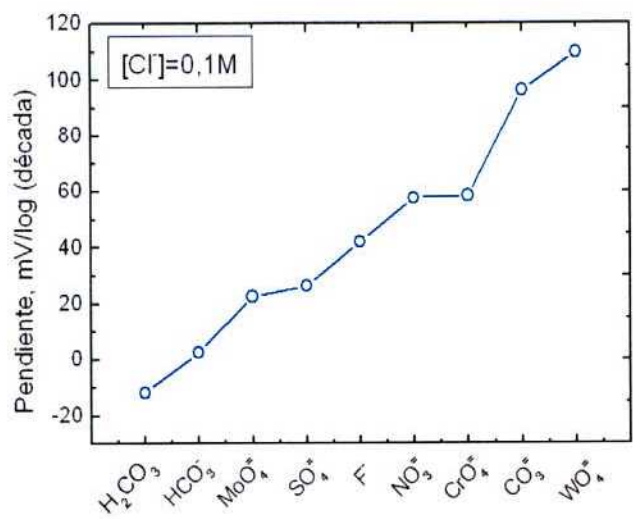


Figura 6. Pendiente de la Ecuación 1 en función de la especie inhibidora para $R < R_{\text{CRIT}}$ en soluciones que contienen una concentración de cloruro 0,1M. Fueron considerados resultados referenciados en la literatura. [3,17,18]

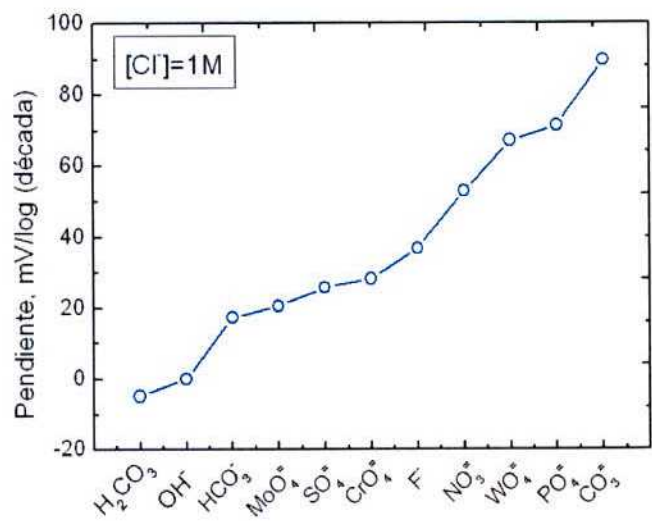


Figura 7. Pendiente de la Ecuación 1 en función de la especie inhibidora para $R < R_{\text{CRIT}}$ en soluciones que contienen una concentración de cloruro 1M. Fueron considerados resultados referenciados en la literatura. [3,17,18]

1.2.2 Inhibidores eficientes

El ion oxhidrilo es la principal especie pasivante y precursor de la película pasiva. De hecho, la película pasiva es formada por la desprotonación de oxhidrilos. Este anión también actúa como un neutralizante al efecto de los protones producidos por la hidrólisis del metal. En el presente trabajo se encontró una fuerte relación entre pH de la solución con la inhibición de la corrosión en rendijas en la aleación 22. La inhibición fue independiente de la concentración de cloruros, ya que el pH de inhibición fue de 12,5 para las tres concentraciones de cloruro realizadas (Fig. 4 y 5 en capítulo IV, resultados). Un pH de 12,5 se corresponde con $[\text{OH}^-] = 0,03\text{M}$. Los cálculos de los valores de R_{CRIT} para $[\text{Cl}^-] = 1\text{M}$, $0,1\text{M}$ y $0,01\text{M}$ son $R_{\text{CRIT}} = 0,03$, $0,3$ y 3 respectivamente. La falta de dependencia de la inhibición con respecto a la concentración de cloruros puede ser un indicativo de un mecanismo diferente por el cual el OH^- actúa comparado con otros oxianiones (Fig. 5). Estudios en picado muestran que el potencial de picado se incrementa con la concentración de OH^- en el rango alcalino de pH. [30] Estudios de *Wang y Newman* [20] en aceros inoxidables de la serie 300 muestran que la corrosión por picado es completamente inhibida por el ion oxhidrilo para R entre $0,03$ y $0,05$. Sin embargo, para la corrosión en rendijas de la aleación 22 en ambientes alcalinos, esta regla no es aplicable de acuerdo a los resultados obtenidos en este trabajo.

El nitrato es uno de los inhibidores más conocidos de la corrosión en rendijas de la aleación 22. [1,4,6,13,21-28] También es uno de los inhibidores más eficientes y estudiados de la corrosión en rendijas inducida por cloruros. En las condiciones estudiadas en la presente tesis se encontró un $R_{\text{CRIT}} = 0,2$, el cual es independiente de la concentración de cloruros. En la Figura 8 se muestra que estos resultados son concordantes con trabajos en nitratos de *Mishra y Frankel* [13]. *Dunn y col.* [26] reportaron en la aleación 22 relaciones críticas molares (R_{CRIT}) de $0,10$ y $0,12$ en soluciones de cloruros 4M y 8M a temperaturas de 80 y 95°C , respectivamente. Se ha indicado que el R_{CRIT} aumenta con el incremento de la temperatura. Como se mencionará luego en esta sección, la eficiencia del nitrato como inhibidor se debe a que actúa por cuatro mecanismos diferentes [28]

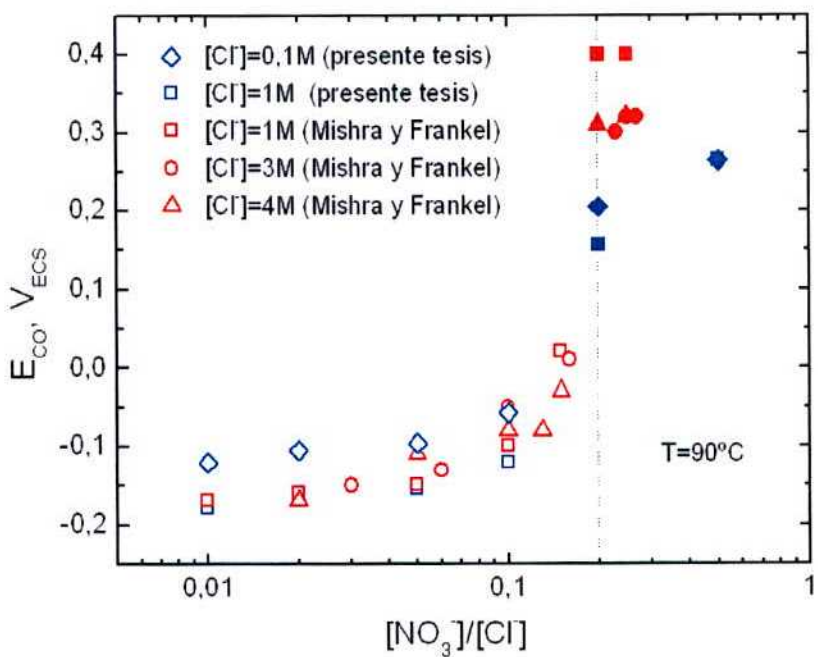


Figura 8. Potenciales de repasivación de la aleación 22 mediante la técnica PD-GS-PD en función de R, en soluciones de cloruros y nitratos a 90°C. Se comparan los resultados obtenidos en el presente trabajo con los resultados publicados por *Mishra y Frankel*. [13]: probetas PCA, formadores de rendijas cerámicos recubiertos de PTFE, torque 7,9 N.m. (Símbolos rellenos indican que no se presentó corrosión en rendijas).

El efecto de los iones fosfato como un inhibidor de la corrosión en rendijas ha sido recientemente estudiado. [17] Los resultados indican que este anión puede ser tan eficiente como el nitrato para inhibir la corrosión en rendijas de la aleación 22 (Fig 5). Es muy probable que el fosfato actúe de la misma forma que los iones nitrato.

1.2.3 Inhibidores moderadamente eficientes

El papel del sulfato como inhibidor también ha sido estudiado en detalle. [13, 26 ,29] Se informó sobre la inhibición total de la corrosión en rendijas de la aleación 22 para un R=0,4 y R=0,04, solamente en temperaturas por debajo de los 60°C.[29] *Dunn y col.* [26] informaron un efecto inhibidor del sulfato en soluciones de NaCl 0,5M a 95°C, pero no determinaron un R_{CRIT}. Estos autores reportaron valores de potencial de repasivación muy elevados, los cuales, como se discutirá más adelante, son debidos al tipo de formador de rendija utilizado y a la magnitud del torque aplicado. *Mishra y Frankel* [13] reportaron un R_{CRIT}=1,5 y un R_{CRIT}=0,8 en soluciones de cloruro 1M y 0,1M a 90°C, respectivamente. En la Figura 9 se comparan los valores de R, determinados en la presente tesis con relación a resultados encontrados en la bibliografía en condiciones similares.

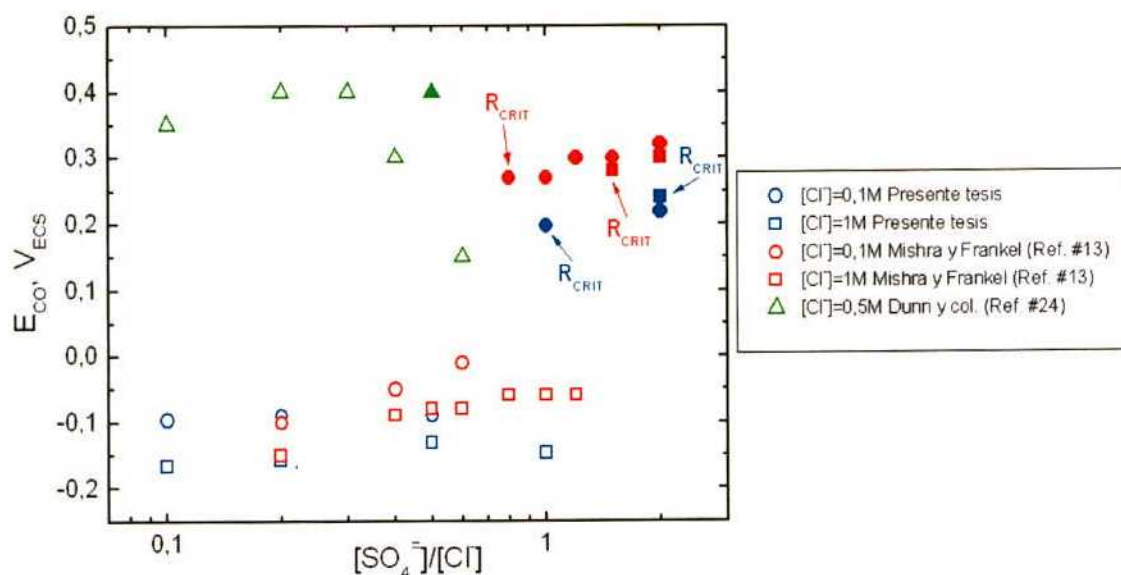


Figura 9. Potenciales de repasivación de la aleación 22 en función de R , en soluciones de cloruros y nitratos. Se comparan los resultados obtenidos en el presente trabajo con los resultados publicados por *Mishra y Frankel*. [13]: Técnica PD-GS-PD, probetas PCA, formadores de rendijas cerámicos recubiertos de PTFE, torque 7,9 N.m, temperatura 90°C. *Dunn y col.* [26]: Técnica PD-PS-PD, probetas PCA térmicamente envejecidas a 870°C durante 5 minutos, formadores de rendijas de PTFE torque 0.35 N.m, temperatura 95°C. (Símbolos rellenos indican que no se presentó corrosión en rendijas).

Los efectos del ácido carbónico, bicarbonato y carbonato como posibles inhibidores de la corrosión en rendijas en la aleación 22 han sido estudiados en menor medida. *Dunn y col.* [26] realizaron ensayos usando probetas de aleación 22 térmicamente envejecidas a 870°C durante 5 minutos en soluciones de NaCl 0,5M, con adiciones de carbonato o bicarbonato a 95°C. Ellos determinaron un $R_{CRIT}=0,05$ para carbonato y $R_{CRIT}=0,2$ para bicarbonato. En el presente trabajo, el pH de la solución fue fijado a 3,7 y 11,5 para estudiar en forma separada el efecto de las diferentes especies del equilibrio químico. Los resultados indicaron que el ion carbonato es la única especie capaz de inhibir la corrosión en rendijas de la aleación 22 en las condiciones estudiadas (Fig.117 capítulo IV, resultados). Por otra parte no se observó ningún efecto inhibitor a pH=3, donde predomina el ácido carbónico (Fig.87 capítulo IV resultados). Se encontró un $R_{CRIT}=1$ para el carbonato y éste fue independiente de la concentración de cloruro de la solución (Fig 5). Aunque los resultados de *Dunn y col.* [28] corresponden a probetas térmicamente envejecidas, hubo una gran discrepancia entre sus resultados y los del presente trabajo utilizando probetas sólo con tratamiento térmico de solubilizado en fábrica. Estas diferencias pueden atribuirse a la utilización de técnicas diferentes y la utilización por parte de *Dunn y col.* [28] de formadores de rendija de PTFE, de los cuales se obtienen valores más altos de potencial de repasivación. Tanto el ácido carbónico como el bicarbonato podrían ser potenciales inhibidores de la corrosión en rendijas de la aleación 22. Estas especies pueden secuestrar protones provenientes del ácido clorhídrico presente en la rendija. Valores más altos de R que los utilizados en el presente trabajo pueden ser necesarios para demostrar un efecto inhibitorio por parte del ácido carbónico y del bicarbonato, como es el caso de los fluoruros y los ácidos orgánicos. [3,19] No se realizaron ensayos con valores de R más altos por

razones de solubilidad. Se debería utilizar una concentración base de cloruros de 0,01 M o inferior.

No existe información sobre el efecto de los cromatos y molibdatos en cuanto a la susceptibilidad a la corrosión en rendijas de la aleación 22. Estos aniones pueden estar presentes en solución si la aleación se encuentra en un rango de potenciales transpasivos. Se encontró que tanto los iones cromatos como molibdatos se comportan como inhibidores moderadamente buenos de la corrosión en rendijas (Fig. 134 y 147 capítulo IV, resultados). Los iones cromatos presentaron un efecto inhibidor mucho más eficiente que los iones molibdatos. Se determinaron $R_{CRIT} = 1$ y $R_{CRIT} = 0,5$ para cromatos en soluciones de cloruro 1M y 0,1M, respectivamente. Para los iones molibdatos solamente se determinó un $R_{CRIT} = 0,5$ en soluciones de cloruro 0,1M. Sin embargo estos no fueron capaces de inhibir la corrosión en rendijas en soluciones de cloruro 1M. Considerando los oxianiones CrO_4^{2-} , MoO_4^{2-} y WO_4^{2-} , la eficiencia inhibitoria reportada de estas tres especies es $CrO_4^{2-} > MoO_4^{2-} > WO_4^{2-}$, [30] lo cual concuerda como se verá más adelante en la Fig. 10 con los resultados obtenidos en esta tesis.

1.2.4 Inhibidores débiles

Los ácidos orgánicos, los iones fluoruros y el ion tungstato se comportan como inhibidores débiles de la corrosión en rendijas inducida por cloruros de la aleación 22. [3,19] Los iones tungstato se pueden encontrar en solución si la aleación se encuentra en un rango de potenciales transpasivos, como se indicó anteriormente para el caso de los cromatos y molibdatos. En lo que se refiere a los iones silicatos, éstos parecen que no juegan ningún papel en la inhibición de la aleación 22, pero tampoco se detectó que fuesen perjudiciales (Fig.10 capítulo IV resultados). Sería esperable que los silicatos inhiban la corrosión en rendijas, si su equilibrio químico interfiere en el proceso de acidificación localizada. Sin embargo, la inhibición observada al aumentar el pH en el presente trabajo es completamente atribuible al incremento de la concentración de OH^- en solución. Recientemente en estudios sobre los efectos de partículas de sílice depositadas sobre un acero inoxidable AISI 304, bajo condiciones atmosféricas y en presencia de iones cloruro, demostró que la capa de sílice no afecta la iniciación de la corrosión por picado, pero si retrasa la propagación. [31,32]

La especie bicarbonato se podría incluir dentro del grupo de inhibidores débiles (Fig. 100 Capítulo IV Resultados). Este inhibidor se caracteriza por valores de R_{CRIT} altos. $R_{CRIT} \geq 2$ puede ser propuesto como límite. Este valor de R_{CRIT} puede depender de la temperatura y la concentración de cloruros. Como se mencionó previamente, no se pudo determinar R_{CRIT} para el bicarbonato. Se espera que esta especie sólo actúe por secuestro de protones provenientes de la solución de ácido clorhídrico formada en la rendija. Esto es debido a la baja constante de disociación del ácido respectivo comparada con la del ácido clorhídrico (Capítulo VIII, Apéndice).

1.2.5 Poder inhibidor

Basándose en los resultados de este trabajo y los reportados en la bibliografía [3,17,19] sobre la eficiencia de los inhibidores de la corrosión en rendijas de la aleación 22, se ha elaborado un ranking de eficiencia de las diferentes especies inhibidoras, como se muestra en la Figura 10. Se puede apreciar como los iones oxhidrilo poseen el mayor poder inhibidor, seguido por los iones nitrato. Los ácidos orgánicos y los fluoruros presentan las menores eficiencias de inhibición debido a las elevadas relaciones [inhibidor]/[cloruro] requeridas para una inhibición total de la corrosión en rendijas.

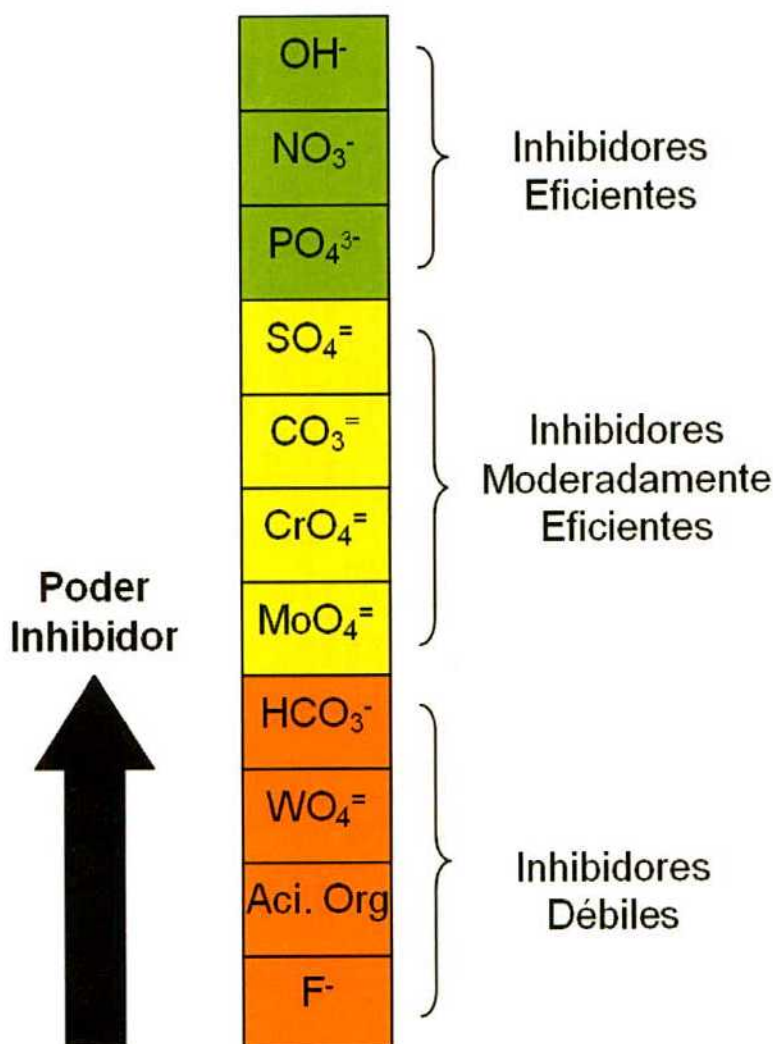


Figura 10. Poder inhibidor de la corrosión en rendijas de diferentes especies para la aleación 22 en soluciones de cloruro a 90°C. Las especies OH^- , NO_3^- , $\text{CO}_3^{=}$, $\text{CrO}_4^{=}$, $\text{MoO}_4^{=}$, HCO_3^- , $\text{WO}_4^{=}$, se estudiaron en este trabajo. La especie PO_4^{3-} [17], los ácidos orgánicos (Aci. Org) [19] y la especie F^- [3] están reportados en la bibliografía.

Leckie y Uhlig [33] informan la siguiente clasificación en orden creciente para inhibidores del picado de aceros inoxidables austeníticos en soluciones de cloruros: $\text{OH}^- > \text{NO}_3^- > \text{SO}_4^{=} > \text{ClO}_4^-$. Al igual que en el caso de la aleación 22, el poder inhibidor de las especies oxhidrilo y nitrato prevalece con respecto a las

otras especies inhibidoras. *Rozenfeld y Danilov* [34] informan la siguiente clasificación para aceros inoxidable en soluciones neutras: $\text{NO}_3^- > \text{ClO}_3^- > \text{ClO}_4^- > \text{CrO}_4^{2-} > \text{SO}_4^{2-}$. Sin embargo, SO_4^{2-} es más eficiente que CrO_4^{2-} en soluciones ácidas o alcalinas. La eficiencia de los inhibidores también depende de la temperatura. *Yashiro y col.* [35] reportan que para el acero inoxidable 304, la eficiencia de los inhibidores a 25°C es la siguiente: $\text{NO}_3^- > \text{MoO}_4^{2-} > \text{H}_2\text{PO}_4^- + \text{HPO}_4^{2-} (1/1) > \text{SO}_4^{2-}$. Sin embargo, a temperaturas de 75°C y 150°C, la eficiencia cambia: $\text{H}_2\text{PO}_4^- + \text{HPO}_4^{2-} (1/1) > \text{MoO}_4^{2-} > \text{NO}_3^- > \text{SO}_4^{2-} > \text{NO}_3^-$. *Zuo y col.* [36] informan otro ranking de inhibidores para el acero inoxidable 316L a 25°C: $\text{PO}_4^{3-} > \text{CrO}_4^{2-} > \text{SO}_4^{2-} > \text{NO}_3^-$. Se ha reportado que inhibidores eficientes para corrosión por picado en soluciones de cloruro, como NO_3^- y MoO_4^{2-} , son inefectivos en presencia de bromuros. [30]

De acuerdo a los resultados del presente trabajo y a lo reportado en la bibliografía, la eficiencia de los inhibidores depende de muchos factores, tales como la composición de la aleación, rango de potencial, pH de la solución, concentración del ion agresivo y temperatura.

1.2.6 Efecto de los cationes

Es importante comprender el efecto de los cationes en la susceptibilidad a la corrosión en rendijas de la aleación 22, teniendo en cuenta que ésta puede exponerse a aguas de origen subterráneo, donde predominan los cationes Ca^{2+} y Na^+ como ya se había hecho referencia en el Capítulo I. Sin embargo, se ha prestado poca atención en investigaciones al efecto de los cationes. En uno de los trabajos se evaluó el efecto del Na^+ vs Ca^{2+} sobre el potencial de repasivación en soluciones de cloruro y nitrato a 75°C y 90°C. [37,38] Los ensayos se realizaron mediante el método de polarización potenciodinámica (ASTM G-61) en diez soluciones con diferentes concentraciones de CaCl_2 o NaCl , que producían salmueras ricas en Ca^+ o en Na^+ , según el caso. Teniendo en cuenta las condiciones en que se realizaron los ensayos, fue reportado que el valor del potencial de repasivación de la aleación 22 no estuvo influenciado por el tipo de catión presente en la solución. [38]

Evans y col. [7,39] realizaron ensayos mediante el método THE para la determinación de los potenciales de repasivación de la aleación 22 en soluciones de cloruro 1M, usando diferentes tipos de sales (NaCl , MgCl_2 , KCl y CaCl_2). En la Tabla 1 se presentan los resultados de sus estudios. Los autores concluyeron que el potencial de repasivación no depende del tipo de catión presente en la solución. El valor del pH de la solución se ve influenciado muy poco por el tipo de catión (menos de una unidad de pH). Como se verá más adelante, *Carranza y col.* [1] encontraron que el valor del potencial de repasivación no depende del pH de la solución en un amplio rango de valores de pH.

ELECTROLITO	PH INICIAL	$E_{R,CREV} (V_{ECS})$
NaCl 1M	6,2	-0,504
NaCl 1M	6,2	-0,498
KCl 1M	5,4	-0,498
CaCl ₂ 0,5M	5,4	-0,496
MgCl ₂ 0,5M	5,8	-0,496

Tabla1. Efecto del catión sobre el potencial de repasivación de la corrosión en rendijas de la aleación 22 en soluciones de cloruro 1M desaireadas, utilizando el método THE. [37]

De acuerdo a lo anterior se puede esperar que los potenciales de repasivación y protección obtenidos en esta tesis donde hubo un cambio de catión, para aumentar la solubilidad y así la concentración del anión en solución sean valores confiables.

1.3 Iniciación de la corrosión en rendijas.

El avance de la corrosión en rendijas a un potencial constante se caracteriza por tres etapas que se ilustran en la Figura 11: etapa (1) incubación, etapa (2) propagación y etapa (3) repasivación. [9]. El incremento de la corriente total medida durante la propagación, se interpretó como el incremento del área atacada. La etapa de repasivación comienza cuando la corrosión en rendijas llega a una etapa crítica donde se detiene su propagación y comienza la recuperación y crecimiento nuevamente de la capa pasiva.

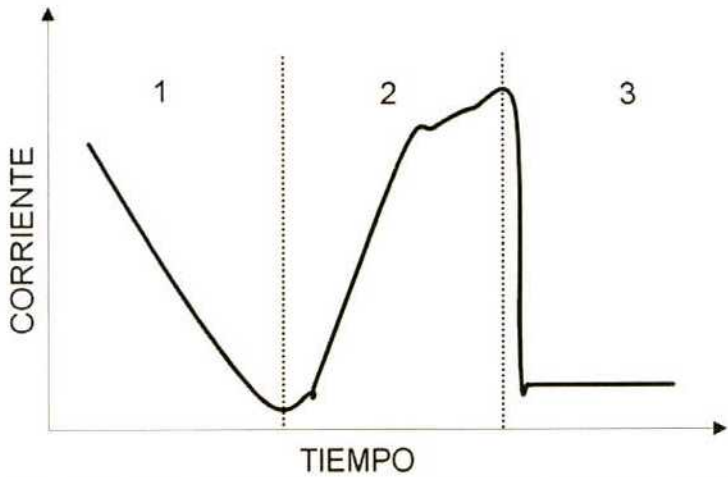


Figura 11. Corriente vs tiempo, para un ensayo genérico a potencial constante en una probeta de aleación 22 con formadores de rendijas, en un medio en el que sufre corrosión localizada.[1]

En la Figura 12 se representa el tiempo de incubación (t_{INC}) para el inicio de la corrosión en rendijas, en función del potencial aplicado por 24 horas, en soluciones de cloruro, a diferentes concentraciones, que son resultado del trabajo de la presente tesis. t_{INC} se definió en la intersección de las rectas correspondientes a los ajustes lineales de las curvas $\log(i)$ vs. $\log(t)$, en las etapas 1 y 2 como se ilustra en la Figura 13. (Datos obtenidos Fig. 23, 25, 27, 29 y 31 Capítulo IV, Resultados). Para potenciales mayores a $-0,07$ V y a una concentración de cloruros $0,1$ M, se presentó un tiempo de incubación mucho menor para el inicio de la corrosión en rendijas, comparado con potenciales más catódicos para los cuales el tiempo de incubación fue mucho mayor, con diferencias cercanas a 30000 segundos. Para los potenciales más bajos, se presentó un aumento del tiempo de incubación independientemente de la concentración de cloruros en la solución. No necesariamente el menor tiempo de incubación se presentó con la mayor concentración de cloruro, si no que éste dependió fundamentalmente del potencial aplicado.

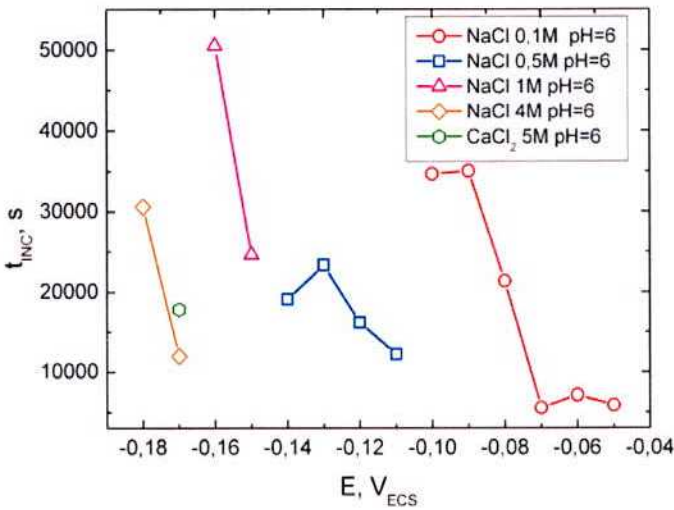


Figura 12. Tiempo de incubación de la corrosión en rendijas de la aleación 22 en función del potencial aplicado en soluciones de cloruro a diferentes concentraciones y a una temperatura de 90°C

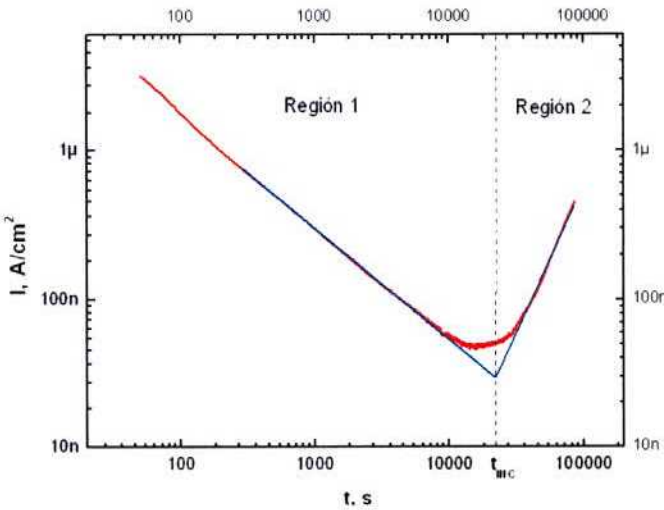


Figura 13. Curva potencioestática a un potencial aplicado de $-0,15 V_{ECS}$, en probetas PCA sumergidas en NaCl 1M pH 6, desaireado a 90°C . Se presentan los ajustes lineales utilizados para la determinación del tiempo de incubación (t_{INC}) para el inicio de la corrosión en rendijas.

La susceptibilidad a la corrosión localizada de un metal está determinada por su comportamiento en la solución ácida de la rendija. [40,41] La ecuación propuesta por *Galvele* [40] para el potencial de picado se ha utilizado para evaluar la existencia de un potencial crítico por debajo del cual la corrosión en rendijas no sea posible. En este caso corresponde al potencial de repasivación ($E_{R,CREV}$). La Ecuación 2 considera las contribuciones de las cuales se compone dicho potencial crítico.

$$E_{R,CREV} = E_{CORR}^* + \eta + \Delta\phi + E_{INH} \quad (2)$$

Donde E_{CORR}^* es el potencial de corrosión en el medio acidificado dentro de la rendija, η es la polarización necesaria para obtener una densidad de corriente lo suficientemente alta para mantener una acidificación crítica dentro de la rendija, $\Delta\phi = IR$ es la caída de potencial dentro de la rendija (I es la corriente circulante y R es la resistencia óhmica) y un aporte debido a la presencia de inhibidores E_{INH} . $E_{R,CREV}$ puede ser asimilado a E_{CO} determinado en el presente trabajo en soluciones de NaCl a diferentes concentraciones mediante el método PD-GS-PD. Teniendo en cuenta lo anterior, la Ecuación 2 se puede expresar como:

$$E_{CO} = E_{CORR}^* + \eta + \Delta\phi + E_{INH} \quad (3)$$

En la Figura 14 se presenta esquemáticamente el efecto de la concentración de cloruros $[Cl^-]$ en el seno de la solución sobre la curva de polarización de la aleación en la solución de la rendija a un valor de pH 6. En la Figura 14 se indica un valor arbitrario de $i_{REND}^{CRIT} = 1 \text{ mA/cm}^2$. i_{REND}^{CRIT} es el valor crítico de la densidad de corriente de corrosión en rendijas (i_{REND}) a partir del cual se estabiliza la corrosión en rendijas. i_{REND}^{CRIT} debe satisfacer la Ecuación 4 para la rendija. La Ecuación 4 establece las condiciones de ocurrencia de la corrosión localizada, de acuerdo al modelo de acidificación localizada; donde x es el camino de difusión, i es la densidad de corriente y el subíndice CRIT se refiere al valor crítico del producto xi .

$$xi > (xi)_{CRIT} \quad (4)$$

La disminución de la concentración de cloruros en el medio simula cualitativamente en aumento de la resistividad de la solución. A medida que $[Cl^-]$ disminuye el potencial de iniciación de la corrosión en rendijas esperado es mayor. Aunque los valores de densidad de corriente de corrosión en rendijas no son tan altos como en la corrosión por picado, existe una contribución debida al campo eléctrico dentro de la rendija ($\Delta\phi$) que es función de la concentración de cloruros. *Carranza y col.* [8] encontraron que la densidad de corriente de corrosión en rendijas es una función del potencial aplicado. Estos autores encontraron que el intervalo de i_{REND} parte de $40 \mu\text{A/cm}^2$ a 20 mA/cm^2 . Valores tan bajos explican la ausencia de corrosión por picado en la aleación 22 a cualquier potencial hasta temperaturas cercanas a las de ebullición. *He y Dunn* [42] informan $i_{REND} = 0,1\text{--}4 \text{ mA/cm}^2$ para la aleación 22 en NaCl 5M, a

95°C. Los autores indican potenciales de propagación de la corrosión en rendijas entre -0,222 V_{ECS} y -0,153 V_{ECS}.

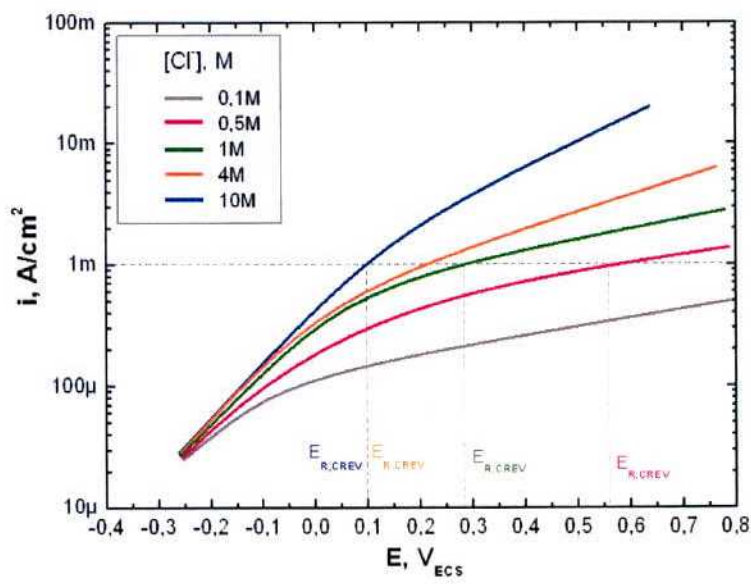


Figura 14. Esquema de la densidad de corriente de corrosión en rendijas (i_{REND}) en función del potencial para la aleación 22 en soluciones con concentraciones de cloruros.

La sensibilidad de $E_{R,CREV}$, al modificarse la concentración de cloruros de la solución, está dada por la pendiente (B) de la Ecuación (5). [40] Esta relación es la usualmente hallada para potenciales de picado y de repasivación de aleaciones resistentes a la corrosión, en función de la concentración de cloruros. [41]

$$E_{R,CREV} = A - B \cdot \log[Cl^-] \quad (5)$$

Para picado a temperatura ambiente se ha indicado un valor teórico de B de 0,059 V/dec. [40] A 90°C, el valor correspondiente es 0,072 V/dec. *Dunn y col.* [26] informan un valor de 0,156 V/dec utilizando formadores de rendija de PTFE, mientras que *Rebak y Rodríguez* [10,22] informan valores de 0,100 V/dec y 0,065 V/dec, respectivamente en formadores de cerámica revestidos con cinta de PTFE. En el presente trabajo se obtuvo $B = 0,039$ V/dec para soluciones de cloruros a concentraciones entre 0,1M-10M, a 90°C con formadores de rendijas cerámicos revestidos con cinta de PTFE (Fig.15). Las diferencias en los resultados en relación a los valores de B se deben principalmente a los formadores de rendijas utilizados, debido a que entre más severos estos conducen a potenciales de repasivación menos sensibles a la variación en la agresividad del medio. También pueden estar afectados por las técnicas utilizadas.

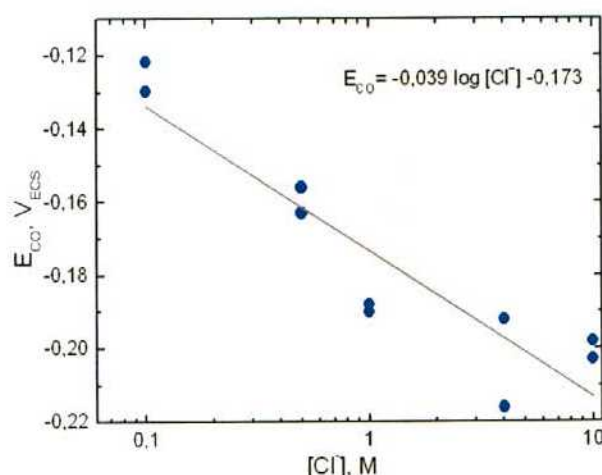


Figura 15. Efecto de la concentración de cloruros sobre el potencial de repasivación de la aleación 22 en solución de NaCl (1,10) a pH 6 y 90°C. Los potenciales de repasivación corresponden a mediciones realizadas por la técnica PD-GS-PD (Capítulo IV Resultados Fig.42-43).

De acuerdo a la Ecuación 3, la presencia de un inhibidor en soluciones de cloruro debe producir un aumento de E_{CO} . Teniendo en cuenta lo anterior el aumento de E_{CO} observado en el presente trabajo por la presencia de inhibidores concuerda con lo encontrado por Galvele [40]. Este mismo autor afirma que la adición de OH^- o aniones de ácidos débiles incrementa el valor crítico de x.i, el cual produce a su vez un incremento de η . En la Figura 16 se muestra esquemáticamente este efecto sobre la curva de polarización de la aleación en presencia de un inhibidor en la solución. Se observa claramente que la presencia de un inhibidor genera un aumento de la densidad de corriente crítica para la estabilización de la corrosión en rendijas y por tanto un aumento de potencial de repasivación. Este aumento dependerá de la eficiencia del inhibidor.

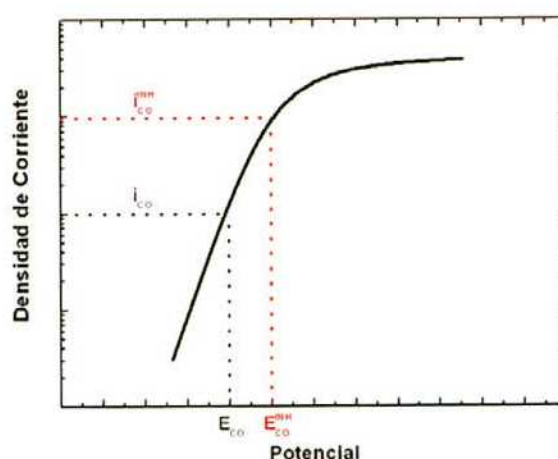


Figura 16. Curva de polarización de la aleación en la solución de la rendija, donde se muestra el efecto del aumento valor crítico x.i. por la presencia de inhibidores. E_{CO}^{INH} es el potencial de repasivación en presencia de un inhibidor .

En el contexto del modelo de acidificación localizada (Ecuación 3), se ha propuesto que un inhibidor puede actuar aumentando alguna de las contribuciones del potencial de repasivación: [30]

- El incremento de E_{CORR}^* puede ser causado por el aumento de la fuerza oxidante de la solución. Es posible que este sea el caso de los iones nitrato, cromato, molibdato, tungstato, fosfato entre otros.
- El incremento de η se debe a un aumento en la polarización necesaria para mantener la acidificación crítica en la rendija (x.i). Muchos inhibidores pueden actuar de esta manera con una amplia variedad de efectividad.
- El incremento de $\Delta\phi$ estaría controlado por la formación de una película de sal resistiva sobre la superficie de la aleación. Este puede ser el caso de los iones nitrato y fosfato, entre otros. También el incremento del valor crítico (x.i) conduce a un aumento indirecto de $\Delta\phi$.

La presencia de inhibidores modifica la curva de polarización de la aleación en la picadura o rendija debido a la supresión de la corriente anódica evitando el desarrollo de un ambiente químico crítico con un pH bajo y una alta concentración de cloruros. El aumento de E_{CORR}^* por la presencia de inhibidores es efectivo para aumentar el potencial de repasivación de la corrosión en rendijas, así como se muestra esquemáticamente en la Figura 17. Sin embargo el incremento del potencial de repasivación de corrosión en rendijas no sólo puede ser causado por el desplazamiento de la curva anódica hacia potenciales más altos, sino también por el incremento de la velocidad de las reacciones catódicas en la rendija. En este último caso, la curva anódica no sería necesariamente modificada.

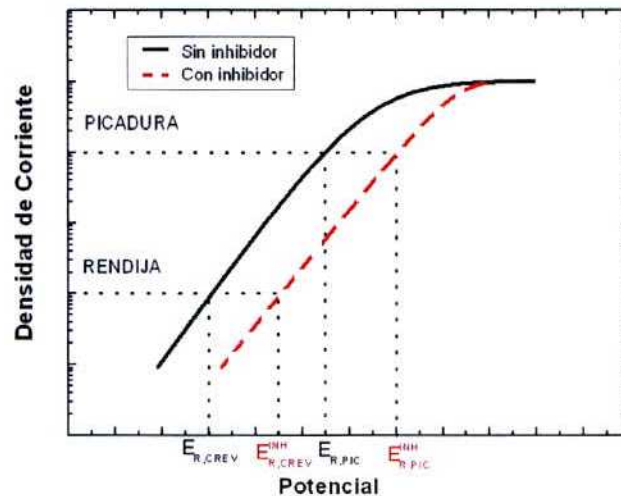


Figura 17. Esquema del Efecto del incremento de E_{CORR}^* sobre la curva de polarización para la aleación 22 en la solución de la picadura y rendija en presencia de un inhibidor. Adaptado de [30]

Los aumentos de η y $\Delta\phi$ tienen un efecto significativo sobre el potencial de repasivación en corrosión por picado, sin embargo no afectan de manera considerable a la corrosión en rendijas. Esto se debe a las bajas densidades de corriente que se alcanzan para este tipo de corrosión localizada (Figs. 18 y 19). Esta distinción puede explicar porqué el efecto de la mayoría de inhibidores sobre la corrosión en rendijas es generalmente leve o nula por debajo de R_{CRIT} (Fig. 3 y 4).

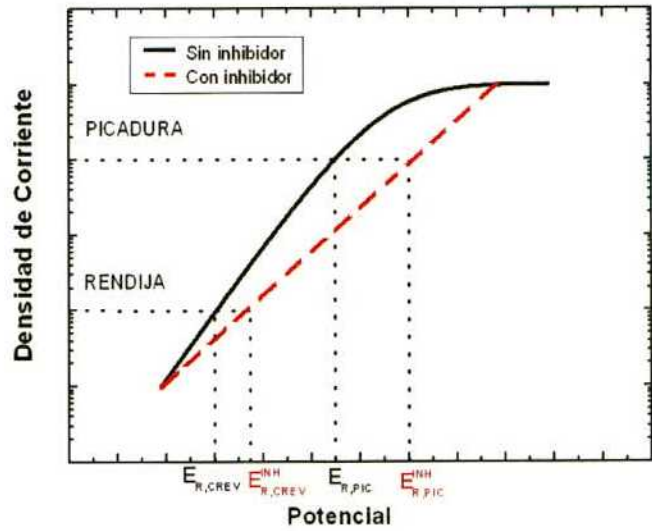


Figura 18. Esquema del Efecto del incremento de η sobre la curva de polarización para la aleación 22 en la solución de la picadura y rendija en presencia de un inhibidor. Adaptado de [30].

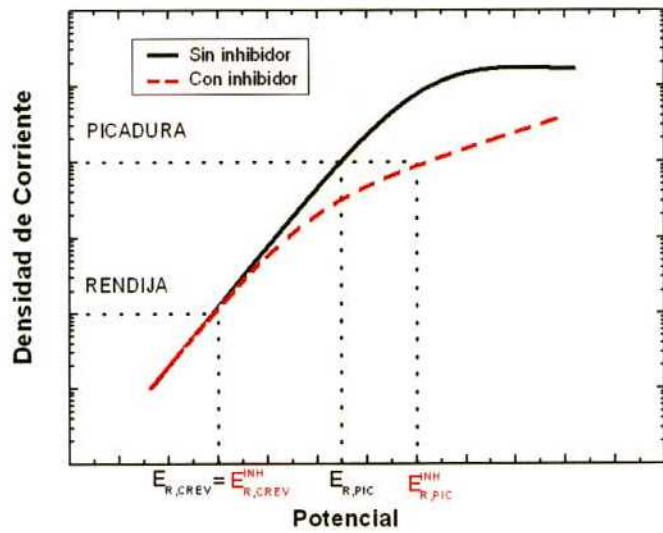


Figura 19. Esquema del Efecto del incremento de $\Delta\phi$ sobre la curva de polarización para la aleación 22 en la solución de la picadura y rendija en presencia de un inhibidor. Adaptado de [30].

En la Figura 20 se muestra esquemáticamente el efecto de un inhibidor cuando se aumentan las tres contribuciones (E_{CORR}^* , η y $\Delta\phi$) al mismo tiempo

para la aleación 22. Se puede observar como para el picado este aumento lleva a que el potencial de repasivación varíe hacia potenciales mucho más positivos comparado al potencial de repasivación para corrosión en rendijas, el cual se ve menos afectado.

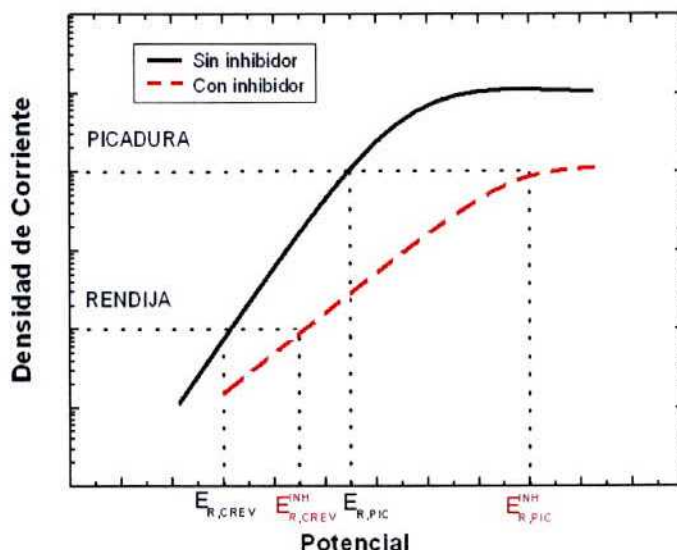


Figura 20. Esquema del efecto del aumento de E_{CORR}^* , η y $\Delta\phi$ sobre la curva de polarización para la aleación 22 en la solución de la picadura y rendija en presencia de un inhibidor. Adaptado de [30].

Generalmente, ha sido aceptado que el mecanismo de iniciación de la corrosión en rendijas de la aleación 22 en soluciones que contienen cloruro es el mismo que para otro tipo de aleaciones que contienen cromo. [28,43,44] En primer lugar hay una separación entre las zonas anódicas y catódicas de corrosión. La disolución del metal ocurre principalmente en la rendija. Las condiciones de acidez en la rendija se establecen como consecuencia de la hidrólisis de los cationes metálicos disueltos. Para contrarrestar la carga positiva de esos cationes, los aniones cloruro migran desde el seno de la solución hacia la rendija. [40] Las hidrólisis de cationes metálicos produce la formación de ácido clorhídrico y por consiguiente una reducción drástica en el pH en el interior de la rendija. La concentración de ácido clorhídrico puede alcanzar 3M, lo que puede ocasionar un aumento significativo en la velocidad de corrosión a altas temperaturas. [8,28] Para soluciones de $pH < 0$, el cloruro produce un aumento importante en el coeficiente de actividad del protón. [45] A consecuencia de esto, el pH en rendijas de aleaciones resistentes a la corrosión es mucho menor al predicho termodinámicamente, considerando sólo hidrólisis de cationes metálicos. [43] Debido a la alta concentración de especies en la rendija, se espera la precipitación de sales, especialmente cloruros de los cationes metálicos. Estas podrían bloquear el paso de cationes desde el metal a la solución de la rendija, estableciendo un control cinético por difusión. Algunos investigadores proponen un control cinético óhmico, determinado por las características y el espesor de la sal precipitada. [46] Otros autores han reportado evidencias de un control cinético- mixto (óhmico-transferencia de carga). [47] La etapa controlante de la cinética del proceso corrosivo depende del sistema de estudio y del potencial aplicado.

1.4 Mecanismos de iniciación de la corrosión en rendijas

Teniendo en cuenta los resultados obtenidos en la presente tesis, se analizará la consistencia de los diferentes mecanismos propuestos para la iniciación de la corrosión en rendijas, los cuales fueron desarrollados en el Capítulo I.

El primer mecanismo que se desarrolló en la introducción de esta tesis fue el mecanismo de disolución pasiva, en el cual se postula una ruptura de la capa protectora como consecuencia de la disolución pasiva del material y la posterior hidrólisis de los cationes metálicos. En la literatura se ha comparado el efecto de diferentes inhibidores sobre la densidad de corriente de pasividad y se ha encontrado que la densidad de corriente de pasividad aumenta al disminuir el pH de la solución. [41] Estudios de *Lloyd y col.* [48] muestran que los altos contenidos de cromo en la aleación 22 son los responsables de las bajas corrientes de pasividad. Estudios en níquel indicaron que la corriente de pasividad está determinada por el carácter de los defectos presentes en el óxido en conjunto con la agresividad de la solución. [49] Resultados obtenidos en el presente trabajo muestran como los iones oxhidrilo, nitrato, sulfato, carbonato, cromato y molibdato pudieron inhibir la corrosión en rendijas (capítulo IV, Resultados). Pero al mismo tiempo, altas concentraciones de carbonato produjeron un aumento de la densidad de corriente de pasividad (Figs. 112, 113 Capítulo IV, Resultados). Un comportamiento similar fue reportado en soluciones de fluoruros [10]. La observación de un aumento de la densidad de corriente de pasividad al aumentar la concentración de un inhibidor eficaz a esas concentraciones, indicaría que este mecanismo no es operativo en el sistema estudiado.

En el segundo mecanismo, el de caída óhmica (*IR drop*), se afirma que la caída de potencial dentro de la rendija es capaz de forzar al potencial de la región pasiva hacia la región activa. Para que la corrosión en rendijas ocurra la caída óhmica debe ser mayor que la diferencia entre el potencial de la superficie exterior a la rendija y el correspondiente a la transición activo / pasiva. Teniendo en cuenta esto, el mecanismo estará restringido a sistemas en los cuales se detecta una transición activo / pasiva. Según estudios de *Rodríguez* [10], la aleación 22 sólo presenta una transición activo/pasiva en soluciones de cloruros con $\text{pH} < 1,7$, a 90°C . Por lo tanto, este mecanismo no sería operativo en las condiciones ambientales estudiadas en este trabajo.

El tercer mecanismo se focaliza en la estabilización del picado metaestable por la geometría de la rendija. Según observaciones que se realizaron en el presente trabajo, este mecanismo es el más consistente en cuanto a la iniciación de la corrosión en rendijas. *Kehler y Scully* [50] afirman que para el inicio de la corrosión en rendijas se deben producir una cierta cantidad de eventos metaestables, en intervalos de tiempo y de espacio determinados. La probabilidad de que esto ocurra es mayor para mayores potenciales, lo cual explicaría la funcionalidad del tiempo de incubación con el potencial (Fig. 12). *Laycock y col.* [47] concluyeron que la estabilización del picado metaestable es el mecanismo más adecuado para explicar la iniciación de la corrosión en rendijas en aceros inoxidables.

El cuarto y último mecanismo de corrosión en rendijas hace referencia a aquellos de metales que contienen inclusiones de MnS. Debido a que la aleación 22 no posee inclusiones de MnS, este mecanismo no es aplicable.

1.5 Mecanismos de inhibición de la corrosión en rendijas

Cualquier proceso que tienda a limitar la producción o la presencia de ácido clorhídrico en la rendija puede ayudar a inhibir el proceso de corrosión en rendijas. La palabra inhibición es generalmente asociada con la desactivación de los procesos de corrosión en rendijas mediante la presencia de especies químicas presentes en el electrolito. Una cantidad mínima de la especie benéfica puede ser necesaria para que la inhibición se produzca.

La primera explicación dada a los fenómenos de inhibición se relaciona con la adsorción competitiva de los inhibidores y los iones cloruro sobre la superficie del metal. [51,33,34] Sin embargo, estas especies deberán llegar a la superficie por migración antes de que se puedan adsorber. Los aniones migran hacia la superficie de la aleación bajo la influencia de un campo eléctrico creado por el exceso de cationes metálicos dentro de la rendija. Los aniones con mayores cargas, serán preferentemente acumulados en la interfase metal/solución. [40] Las propiedades químicas, la conductividad iónica y los coeficientes de difusión de las especies son importantes para determinar sus habilidades para llegar a la superficie de la aleación. [36,52] La conductividad iónica depende de la movilidad de los portadores de carga (iones), la valencia, la concentración, además de los coeficientes de difusión y la carga de la especie. Ciertos factores incrementan la conductividad como es el caso de impurezas y vacancias además de la temperatura que al elevarse aumenta la velocidad de difusión de la especie. El descenso de la conductividad iónica con la concentración se debe a la pérdida de movilidad que sufren los iones al aumentar la concentración. [53] Otro factor que puede afectar la fuerza de un inhibidor, es el tamaño de la especie inhibidora. Es importante determinar si las especies inhibidoras son capaces de penetrar a través de la capa de óxido bajo influencia de un campo eléctrico. Si esto es posible los inhibidores con radios iónicos más pequeños podrían pasar a través de la capa de óxido y su acción se produciría en el interior de la misma. Por el contrario si el tamaño de los inhibidores es demasiado grande, la acción de éstos se limita en las interacciones en la superficie de la película de óxido. [54]

De acuerdo a *Rebak* [28], existen cuatro mecanismos por los cuales operan los diferentes inhibidores:

1. Estabilización de la película pasiva de Cr_2O_3 , manteniendo las condiciones oxidantes en la rendija.
2. Reducción del inhibidor en la rendija consumiendo protones.
3. Disminución de la velocidad de corrosión general en la rendija.
4. Secuestro de H^+ libres en la rendija, debido a una constante de disociación menor del correspondiente ácido con respecto a la del HCl.

Teniendo en cuenta los resultados obtenidos, los mecanismos y consideraciones propuestos anteriormente, se analizarán los posibles mecanismos de inhibición de cada uno de los diferentes inhibidores anódicos que se utilizaron en este trabajo.

El ion oxhidrilo es la principal especie pasivante. Este anión actúa como captor de los protones producidos por la hidrólisis del metal. El mecanismo de inhibición del oxhidrilo al parecer es diferente en comparación con otro tipo de inhibidores, ya que este no depende de la concentración de cloruros. El ion oxhidrilo es el único que muestra un coeficiente de difusión mucho mayor al resto de las especies, lo que llevaría a pensar que el proceso de migración sería mucho más rápido que para otras especies. (Capítulo VIII, apéndice 1.1) Además presenta el radio iónico más pequeño para las especies inhibidoras estudiadas en el presente trabajo. (Capítulo VIII, apéndice 1.2).

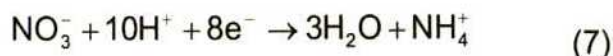
En una solución de pH bajo de una rendija en proceso de corrosión, la presencia de nitrato formará ácido nítrico y se promoverá la pasivación de la aleación 22 por medio de la reposición de la capa de óxido de cromo que fue destruida por el ácido clorhídrico. De acuerdo a *Rebak* [28], la efectividad de este oxianión se fundamenta en que actúa por los cuatro mecanismos descritos anteriormente:

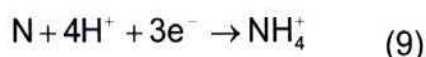
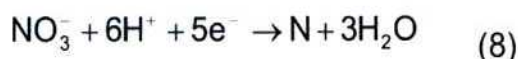
- Mantiene las condiciones oxidantes en la rendija, estabilizando la película pasiva de Cr_2O_3 .
- se reduce consumiendo protones mediante la siguiente ecuación: [55]



- disminuye la velocidad de corrosión general de la aleación en estado activo dentro de la rendija.
- secuestra protones libres debido a su menor constante de disociación respecto del HCl.

El ion nitrato presentó un $R_{\text{CRIT}}=0,2$ para promover la inhibición total de la corrosión en rendijas (Fig. 3,4) en las condiciones estudiadas en el presente trabajo. Estudios de *Yashiro* [35] indican que el NO_3^- es el inhibidor más efectivo en condiciones oxidantes (altos potenciales anódicos). Los efectos a potenciales bajos se han atribuido a diferentes mecanismos. *Newman col.* [56] postulan un enriquecimiento de la superficie de átomos de nitrógeno en lugares débiles. De esta manera el efecto del ion nitrato sería similar a la del nitrógeno aleado. Los iones nitrato también pueden reducirse a amoníaco o nitrógeno, consumiendo protones y produciendo agua según se muestra en las ecuaciones 7 y 8. La reducción de nitratos a nitrógeno ha sido confirmada en otros sistemas. [29] El nitrógeno puede bloquear los sitios de disolución sobre la superficie, o ser reducido aún más y producir amoníaco, con consumo de protones (Ecuación 9).



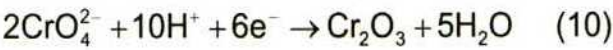


A diferencia del nitrato que actúa mediante los cuatro mecanismos de inhibición propuestos por *Rebak*, existen otros aniones los cuales podrían utilizar sólo uno o dos mecanismos, reduciendo su efectividad de inhibición. Uno de estos iones es el sulfato (SO_4^{2-}) el cual no es tan buen inhibidor como el nitrato. El ácido sulfúrico se comporta como un ácido no oxidante, excepto para concentraciones muy altas de ácido. Por lo tanto, para promover condiciones oxidantes en la rendija y estabilizar el Cr_2O_3 , debe hallarse en concentraciones apreciables. Sin embargo, el ácido sulfúrico posee una segunda constante de disociación mucho menor que la primera, lo cual puede reducir la acidez en la rendija (Capítulo VIII, apéndice 1.3). Se afirma que en aceros inoxidable el HSO_4^- se adsorbe más fuertemente que el SO_4^{2-} . Sin embargo, no se observa inhibición en soluciones ácidas donde predomina HSO_4^- . [35] Teóricamente los sulfatos pueden reducirse a sulfuros y azufre, sin embargo en la práctica se ha encontrado que estas reacciones son altamente irreversibles. Los sulfatos no pueden reducirse en medios acuosos a bajas temperaturas, y son completamente inactivos e inertes bajo estas condiciones. [57] La eficacia de la inhibición de los iones sulfato disminuye con la temperatura, lo cual se interpreta como una disminución en la velocidad de adsorción. [58] Los iones sulfato son capaces de acumularse preferentemente en la interfase metal solución por migración debido a su mayor carga con respecto al ion cloruro. El ion sulfato presentó un $R_{\text{CRIT}}=2$ para promover la inhibición total de la corrosión en rendijas en las condiciones estudiadas en el presente trabajo (Fig. 3,4).

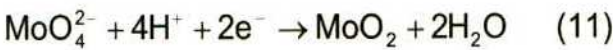
El dióxido de carbono (CO_2), el ácido carbónico (H_2CO_3), el bicarbonato (HCO_3^-) y el carbonato (CO_3^{2-}) son las formas del carbono termodinámicamente estables en presencia de agua y soluciones acuosas, tanto en ausencia y en presencia de oxígeno y agentes oxidantes. Estas especies pueden reducirse a carbono y a varias sustancias orgánicas. [57] Los iones bicarbonato y carbonato, probablemente pueden reducir la agresividad de la solución formada en la rendija (reduciendo la presencia de HCl) mediante la combinación con los protones generados por la hidrólisis de los cationes del metal, manteniendo el pH por encima de valores que son agresivos para la destrucción de la película pasiva de Cr_2O_3 . La ventaja de los iones carbonato con respecto a los iones bicarbonato puede estar relacionada con una mayor capacidad en secuestrar protones provenientes del ácido clorhídrico presente en la rendija debido al pH, además de que estos poseen una mayor carga por lo que serán preferentemente acumulados en la interfase metal/solución según lo reportado por *Galvele* [40]. Por tanto, se puede predecir que la especie (CO_3^{2-}) sea un inhibidor más eficiente que la especie (HCO_3^-). Este mismo análisis se podría aplicar en fosfatos a las especies PO_4^{3-} y HPO_4^{2-} .

Cromatos, molibdatos y tungstatos pueden promover un ambiente oxidante en el interior de la rendija. El cromato es capaz de reducirse a estados

de oxidación más bajos, consumiendo protones en este proceso mediante la siguiente reacción.



Ilevbare y Burstein [54] concluyeron que los iones cromato reducen la nucleación del picado estable y metaestable en aceros inoxidable, disminuyendo la cantidad y la magnitud de estos eventos. El ion cromato es un oxidante más fuerte que el molibdato. En el caso de soluciones con molibdato, el porcentaje de reducción del ion molibdato depende del pH y la temperatura. Es más significativo a valores inferiores a pH 4. [58] El MoO_4^{2-} puede reducir la acidez local en los sitios en los que reaccionan de acuerdo a las Ecuación 11.



Como se ha argumentado anteriormente, la naturaleza de los iones varía con el pH, de tal manera que un dominio de estabilidad se puede atribuir a cada uno de ellos como se observa en Tabla 2.

pH	ION
$6 < \text{pH} < 14$	MoO_4^{2-}
$4,5 < \text{pH} < 6$	$\text{Mo}_3\text{O}_{11}^{4-}$
$1,5 < \text{pH} < 4,5$	$\text{Mo}_6\text{O}_{21}^{6-}$
$0,9 < \text{pH} < 1,5$	$\text{Mo}_{12}\text{O}_{41}^{10-}$
$\text{pH} \sim 0,9$	$\text{Mo}_{24}\text{O}_{78}^{12-}$

Tabla 2.Dominio de estabilidad de los lones de molibdeno según el pH [57]

Los modelos que explican el efecto beneficioso del molibdeno como aleante pueden dividirse dos grupos: los modelos que asumen que el Mo incorporado en la capa pasiva es el responsable de mejorar las propiedades protectoras, y los modelos que asumen que el Mo influye en la cinética de los procesos de activación dentro de la picadura o rendija. En el primer grupo, se propone que el molibdeno se incorpora en la película como Mo^{+4} , Mo^{6+} y Mo^0 . Esta película posee una estructura bicapa con una capa selectiva interna aniónica y una capa selectiva externa catiónica (Fig. 21). La capa selectiva catiónica de iones de Mo inhibe el ingreso de iones Cl^- y el egreso de cationes. [41]

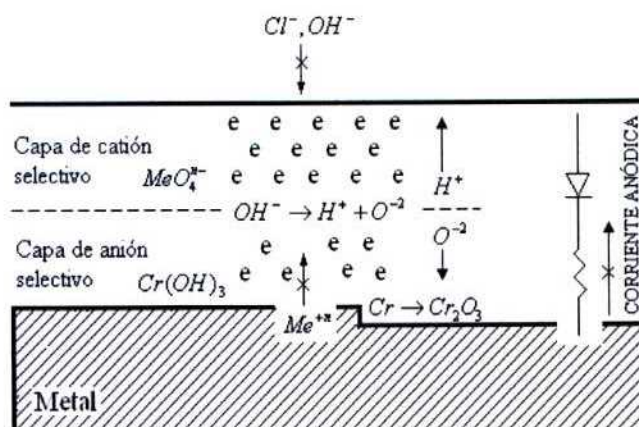


Figura 21. Película pasiva bicapa según el modelo en el que se asume que el Mo incorporado en la capa pasiva es la responsable de mejorar las propiedades protectoras [41].

En el segundo modelo, se postula que el Mo se involucra en los procesos de disolución anódica y repasivación en la rendija (o picadura); es decir, el molibdeno reduce la velocidad de disolución anódica en el estado activo, incrementa E_{CORR} en solución ácida y aumenta el potencial crítico para el inicio de la corrosión localizada. [41]

Sugimoto y Sawada [59] indicaron que la mayor resistencia al picado de los aceros inoxidables conteniendo Mo se debe a la adsorción de iones MoO_4^{2-} , que se hallan concentrados en las picaduras, durante la etapa inicial del picado. *Ilevbare y Burstein* [54] concluyeron que los iones molibdatos reducen la nucleación del picado estable en aceros inoxidables. Los mismos autores [60] hallaron un efecto similar de la adición de Mo como aleante. *Lillard y col.* [45] informaron que la adición de iones MoO_4^{2-} a la solución tiene un efecto similar al del Mo presente en la aleación. *Galvele y col.* [61] han señalado que el Mo actúa fundamentalmente reduciendo la velocidad de propagación de la corrosión localizada. Estos autores asociaron el efecto del Mo con la reducción de la velocidad de disolución química de la película salina ($CrCl_3$) formada sobre las picaduras. Se ha propuesto como mecanismo de inhibición la deposición de los productos de reducción Cr_2O_3 y MoO_2 (Ec. 10 y 11). El Mo ha sido detectado en un rango de estados de oxidación (Mo^0 , Mo^{4+} , Mo^{5+} y Mo^{6+}) en películas pasivas de aleaciones Ni-Cr-Mo. [81] La adición de MoO_4^{2-} a agua de mar redujo la velocidad de propagación de la corrosión en rendijas en la aleación 625. [45] *Zadorozne* [62] comparó tres aleaciones base níquel (C-22, C-22HS y HYBRID-BC1) con diferente contenido de molibdeno y concluyó que el aumento del contenido de este elemento en las diferentes aleaciones, produce un ennoblecimiento del potencial de repasivación y con ello, el aumento de la resistencia a la corrosión localizada.

El tungsteno, a pH bajos, se pueden encontrar tanto como WO_3^{2-} , o como $W_2O_5^{2-}$, los cuales pueden ayudar a mitigar el proceso de corrosión. [57] *Rabaçal y Vieira* [63] informaron que tanto el molibdato como el tungstato son inhibidores de la corrosión de los aceros inoxidables, aunque el tungstato es menos eficiente. *Gluszek y col.* [64] encontraron que las propiedades de la

película pasiva en un acero inoxidable ferrítico cambiaban significativamente con la exposición en soluciones de cromato, molibdato o tungstato. El espesor y el contenido de oxígeno de la película aumenta con el poder oxidante de las especies en el siguiente orden, $\text{CrO}_4^{2-} > \text{MoO}_4^{2-} > \text{WO}_4^{2-}$.

Rodríguez [10] en estudios con fluoruros identificó que el mecanismo de inhibición se presentaba por el secuestro de H^+ libres en la rendija, debido a la constante de disociación menor del HF ($\text{pK}_a = 3,45$) con respecto al HCl ($\text{pK}_a = -8$), por lo cual la acidificación localizada del medio estaría limitada. Carranza y col. [19] encontraron que las diferencias en el poder inhibitor de los ácidos orgánicos no dependían de las constantes de disociación, capacidades buffer y tamaño molecular.

1.6 Morfología del ataque por corrosión en rendijas

En relación al ataque por corrosión en rendijas que sufrió la aleación 22 en los diferentes medios electrolíticos estudiados de la presente tesis, no se encontraron diferencias significativas. En probetas sin tratamiento térmico adicional al de fábrica (MA) en la zona atacada por corrosión en rendijas se observó la estructura de granos de la aleación, dado que los diferentes planos cristalinos se atacaron en forma diferencial. Se observaron algunas picaduras y maclas en las zonas atacadas por corrosión en rendijas.

El ataque por corrosión en rendijas observado luego de ensayos PPC en soluciones de cloruros con adiciones de silicatos, se produjo en zonas adyacentes no cubiertas por los dientes de los formadores de rendijas (Figs. 13a, 13c Capítulo IV, Resultados). Sin embargo, este fenómeno no ocurrió cuando se evaluó por esta misma técnica en soluciones de NaCl a $\text{pH} > 11$. Por tanto este fenómeno puede estar relacionado con la concentración de iones silicato en dichos medios. Para soluciones de cloruros a pH básicos se encontró un ataque de tipo cristalino sin productos de corrosión (*shiny crystalline*) (Figs. 8a, 8b, 8h, 8j Capítulo IV, Resultados). [19] Rodríguez [10] encontró ataque intergranular en probetas TCP (*Topologically Close Packed Phases*) las cuales tuvieron un tratamiento térmico por 10 horas a 760°C . El autor afirma que ese tipo de ataque se generó debido a la heterogeneidad metalúrgica introducida por la presencia de precipitados en bordes de grano y por sus zonas adyacentes.

Para el caso donde se utilizó la técnica PD-GS-PD, el ataque siempre se produjo debajo de los formadores de rendija, en todos los casos (Fig. 57, 58, 71, 72, 90, 91, 104, 105, 121, 122, 137, 138, 150, 151, 163, 164 Capítulo IV, Resultados). Cabe aclarar que la técnica PPC produce una mayor profundidad de ataque que la PD-GS-PD, debido a que se alcanzan mayores corrientes y se agrega al ataque por corrosión en rendijas la disolución transpasiva. La composición de los productos de corrosión no fue evaluada en la presente tesis. Sin embargo, según la bibliografía dicha composición es rica en Mo y W, y pobre en Ni y Cr, con respecto a la composición de la aleación. [10]

1.7 Efecto de los formadores de rendija

En la Figura 22 se presenta una comparación de los potenciales de repasivación en función de la concentración de cloruros, obtenidos en el presente trabajo con los obtenidos por otros autores y referenciados en la bibliografía. En todos los casos se halló una relación del tipo indicado en la Ecuación (5, la cual se describió en la sección 1.3.

El ajuste realizado por *Rodríguez* [10] y *Rebak y col.* [22] surge de los valores de potenciales de repasivación obtenidos por la técnica PPC, utilizando formadores de rendija cerámicos recubiertos con PTFE y un torque aplicado de 7,9 N.m. *Dunn y col.* [26] utilizan el método PD-PS-PD propuesto por *Cragnolino* [65], formadores de rendija de PTFE y un torque aplicado de 0,35 N.m. En la presente tesis se utilizó la técnica PD-GS-PD [13], formadores de rendija cerámicos recubiertos con PTFE y un torque aplicado de 5 N.m.

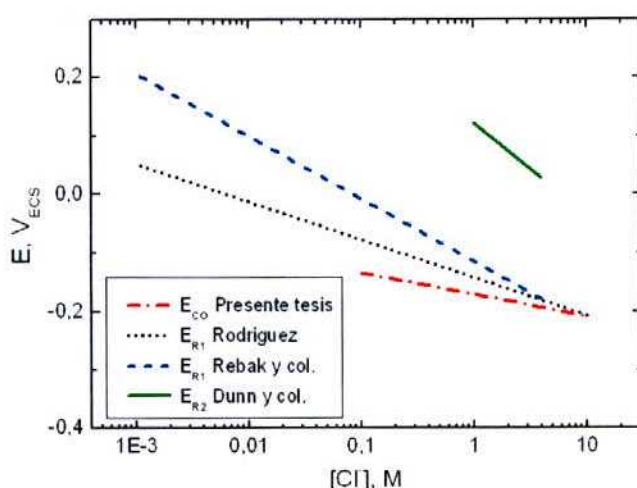


Figura 22. Potencial de repasivación de la aleación 22 en soluciones de cloruros a 90°C en función de la concentración de cloruros. Se comparan los ajustes obtenidos en el presente trabajo con los de otros autores. *Rodríguez* [10]: Probetas PCA, formadores de rendijas cerámicos recubiertos con PTFE, torque 7,9 N.m; *Rebak y col.* [22]: probetas PCA y MCA, MA y ASW, formadores de rendijas cerámicos recubiertos de PTFE, torque 7,9 N.m. *Dunn y col.* [26]: probetas MCA y PCA, MA, formadores de rendijas de PTFE, torque 0,35 N.m.

Los potenciales de repasivación a bajas concentraciones obtenidos en el presente trabajo fueron más bajos que los reportados por *Rodríguez* [10] y *Rebak y col.* [22], sin embargo esto no se observó para altas concentraciones donde los resultados fueron muy similares y por tanto consistentes a los reportados por los autores antes mencionados. Los potenciales de repasivación obtenidos por *Dunn y col.* [26] son significativamente más elevados. Esta discrepancia puede atribuirse fundamentalmente al tipo de formador de rendija y a la técnica electroquímica utilizada por *Dunn y col.* [26].

El estudio del efecto de variables como el material de los formadores de rendija, la geometría y el torque, son fundamentales para lograr una mejor comprensión de la corrosión en rendijas. [41] La severidad de las rendijas que pudieran formarse sobre el contenedor de residuos es el factor menos estudiado. La posibilidad de que la corrosión en rendijas ocurra, depende fuertemente de la severidad de la rendija que se forme. Las condiciones de severidad de una rendija no dependen de las variables electroquímicas

usualmente estudiadas en los ensayos de corrosión de metales. Se reporta que el material de construcción de los formadores de rendijas y el torque aplicado a los mismos afectan significativamente los resultados de los ensayos de susceptibilidad. [22] Muchos de los estudios de corrosión en rendijas de la aleación 22, utilizan formadores de rendijas artificiales. Estos formadores son fabricados generalmente de material cerámico o de teflón (PTFE). Diferentes torques son aplicados a los formadores de rendijas para obtener una rendija estrecha. Sin embargo, la profundidad y la apertura de la rendija obtenida no han sido nunca cuantificadas. [22] Se ha argumentado que los formadores de rendijas de material cerámico envueltos en cinta PTFE, son mejores que los formadores de rendijas de PTFE. [3,4,22] Los formadores de rendija de PTFE presenta una deformación plástica a bajas tensiones, lo cual impide que se le apliquen torques elevados. Por otra parte, el PTFE es capaz de relajar tensiones a deformación constante. Estas características hacen que las rendijas así formadas tengan una menor severidad que las obtenidas con formadores de rendijas de material cerámico revestido en PTFE. [10]

Shan y Payer [66] realizaron una comparación sistemática de los formadores de rendijas cerámicos y poliméricos. Concluyeron que el tipo de formador de rendija que genera las condiciones más severas es el fabricado de material cerámico, cubierto con cinta de PTFE. También se han utilizado formadores de rendijas metálicos pero éstos han sido menos efectivos que los formadores tipo cerámico. [10]

1.8 Efecto de la geometría en corrosión localizada

En el modelo de acidificación localizada la geometría de una picadura o rendija unidimensional se caracteriza mediante el camino de difusión (x). [55,40] En esquemas bidimensionales aparece otra variable que es la apertura de la cavidad (g). En corrosión en rendijas la apertura de la cavidad y el camino de difusión definen la geometría de la rendija y las relaciones x^2/g y x/g son los parámetros más utilizados como factores de escala para correlacionar la geometría de la zona ocluida. [41] Una extensión del modelo de acidificación localizada a una representación bidimensional implica el reemplazo del camino de difusión (x) por un camino de difusión efectivo (x_{EF}), según el factor de escala controlante. Por simplicidad se puede utilizar x/g .

La Figura 23 muestra esquemáticamente la evolución de las variables geométricas en un proceso de corrosión por picado y corrosión en rendijas a medida que se propaga la corrosión localizada. En un proceso de corrosión por picado la penetración aumenta el camino de difusión (x), mientras que en un proceso de corrosión en rendijas, la penetración tiende a reducir el camino de difusión efectivo ($x_{EF} = x/g$). [40] Por otra parte, se necesita superar un valor crítico del factor $x.i$ o ($x_{EF}.i$) para que haya corrosión localizada. [40] El efecto del grado de propagación del ataque en los potenciales de repasivación correspondientes es contrario para la corrosión por picado y en rendijas [8]. El efecto cuantitativo de la propagación de la corrosión en rendijas sobre el potencial de repasivación ($E_{R,CREV}$), depende del perfil de ataque dentro de la rendija. Este perfil modifica la apertura de la cavidad (g), afectando el

transporte de masa dentro de la rendija. Según lo descrito anteriormente se puede afirmar que el efecto de la propagación de la corrosión en rendijas sobre el potencial de repasivación podría ser importante sólo para altas cargas de propagación, donde la apertura de la cavidad aumenta. Por tanto, el método PD-GS-PD evaluado en la presente tesis posee la ventaja de producir una propagación de menor magnitud en comparación al método PPC, lo cual se refleja en las diferencias obtenidas en los potenciales de repasivación de ambos métodos (Fig 1).

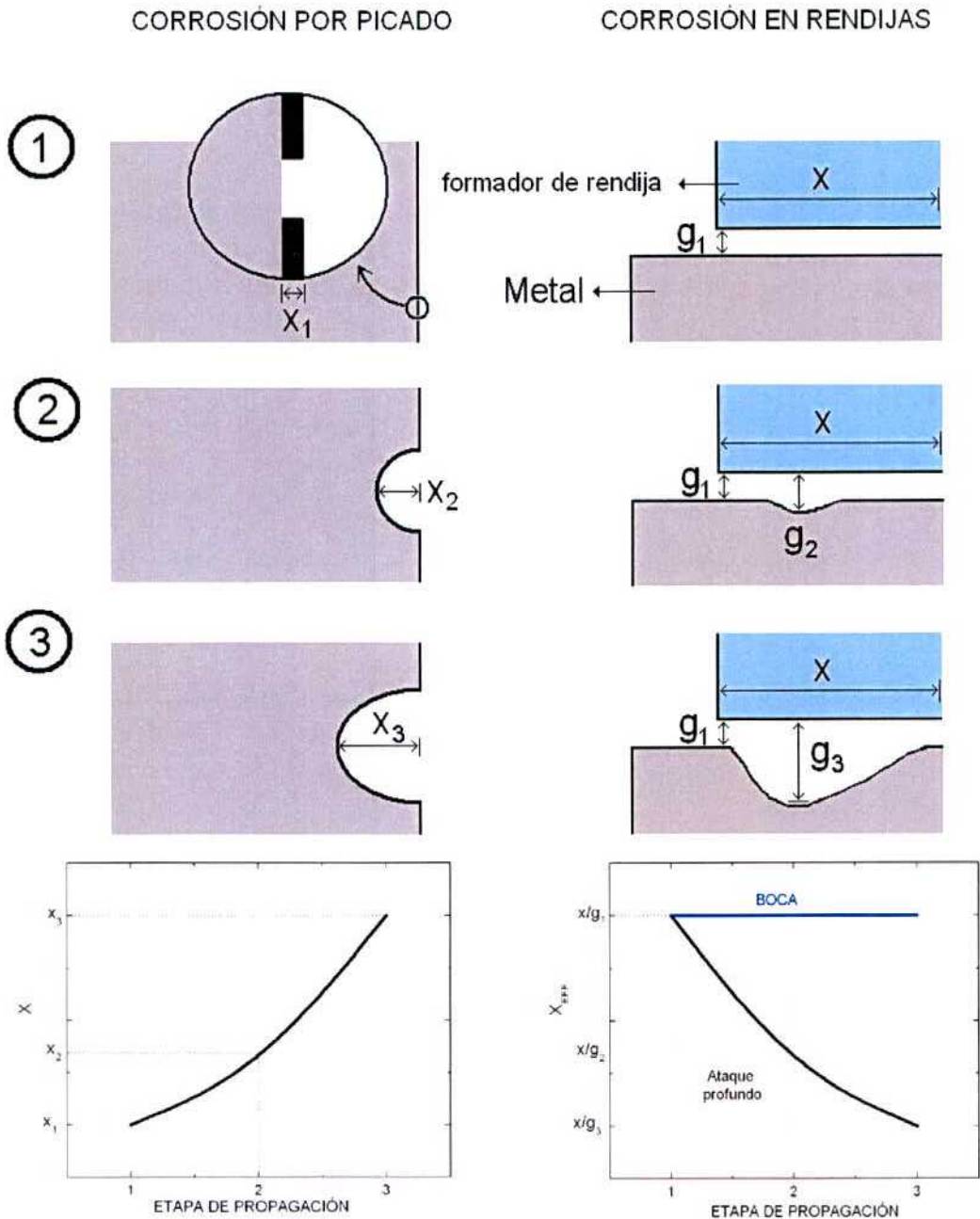


Figura 23. Esquema del avance de la corrosión localizada por picado (sólo picaduras profundas) y por corrosión en rendijas. Se presenta una secuencia correspondiente a las etapas de (1) incubación y de (2)-(3) propagación. x y g son la longitud y la apertura (*gap*) del camino de difusión respectivamente. [67]

1.9 Efecto del torque en los formadores de rendija

En lo referente al torque aplicado, Akashi y col. [68] estudiaron el efecto de éste sobre el potencial de repasivación en un acero inoxidable AISI 304 en soluciones de cloruro de sodio usando como formador de rendija un material polimérico termoplástico. Los autores encontraron que cuando se aplica un torque demasiado bajo, el potencial de repasivación ($E_{R,CREV}$) tiende a ser excesivamente alto, pero para un torque más elevado de 0,98 N.m la medición se estabiliza. Esta misma tendencia se observó para la aleación 22 en probetas expuestas a una solución de NaCl 1M a 90°C con formadores de rendija, pero en este caso $E_{R,CREV}$ se estabilizó a un torque más elevado de 3,4 N.m. [1]

Giordano y col. [2] estudiaron el efecto del torque sobre el potencial de repasivación de la aleación 22 en soluciones de NaCl 1M a 90°C. Los estudios se realizaron por diferentes técnicas y con formadores de rendija de PTFE macizo y cerámicos envueltos en cinta de PTFE [24]. En la Figura 24 se presenta el potencial de repasivación en función del torque aplicado. Los autores afirman que los potenciales de repasivación obtenidos por diferentes métodos no dependen del torque aplicado para torques superiores que 2 N.m. La aplicación de torques más bajos que 2 N.m parece afectar la reproducibilidad de los resultados. Los valores de $E_{R,CREV}$ obtenidos por la técnica PD-GS-PD fueron los más conservadores independientemente del torque aplicado, lo que ratifica los resultados obtenidos en este trabajo a un torque de 5 N.m.

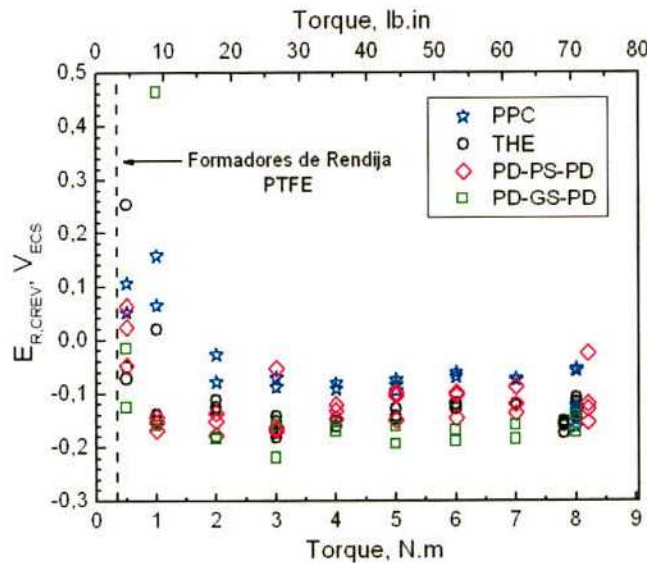


Figura 24. Potencial de repasivación de la aleación 22 como una función del torque aplicado en soluciones de NaCl 1M a 90°C. [2]

1.10 Efectos de la temperatura y el pH

La temperatura de la solución electrolítica es un factor fundamental para el control de la susceptibilidad a la corrosión en rendijas de la aleación 22. El potencial de repasivación está fuertemente afectado por la temperatura. [2,4,21,22,24,69,70,71]. Se ha reportado que existe una relación aproximadamente lineal entre el potencial de repasivación y la temperatura, es

decir, el potencial de repasivación disminuye al aumentar la temperatura. [1,22] En esta tesis se trabajó con una temperatura de 90°C para garantizar una condición crítica para la iniciación de la corrosión en rendijas. *Mishra y col.* [13] indicaron que 60°C puede ser considerada la temperatura de protección (T_{PROT}) para la aleación 22 en NaCl 1M. *Evans y col.* [4] Reportaron un decrecimiento lineal del potencial de repasivación ($E_{\text{R,CREV}}$) con la temperatura para la aleación 22 en soluciones de CaCl_2 5M usando la técnica THE y formadores de rendijas cerámicos. No obstante, cuando estos autores realizaron exactamente los mismos ensayos utilizando la técnica PPC, el potencial de repasivación también decreció, pero no linealmente en el rango estudiado de temperatura. Esta discrepancia puede ser debida a los métodos experimentales estudiados y a la dispersión de los resultados. *Dunn y col.* [72], utilizando formadores de rendija de PTFE, reportaron que el potencial de repasivación para la aleación 22 en NaCl 1M decrece aproximadamente desde 220 mV_{ECS} a una temperatura de 80°C hasta -200mV_{ECS} a una temperatura de 150°C. Similarmente, en soluciones de NaCl 4M, el potencial de repasivación decrece aproximadamente desde 120 mV_{ECS} a una temperatura de 80°C hasta -200mV_{ECS} a una temperatura de 150°C. *Gray y col.* [69] encontraron que a temperaturas entre 50°C y 90°C las velocidades de corrosión de la aleación 22 se incrementan linealmente con el aumento de la temperatura, a velocidades que dependen del pH del sistema. La temperatura en la superficie de los contenedores de residuos decaerá en el tiempo. La misma dependerá de la carga térmica dentro de los contenedores y de parámetros de diseño del repositorio. [73].

El efecto del pH muchas veces es difícil de evaluar, debido a que otros factores más importantes, como la concentración de cloruros y la temperatura influyen fuertemente sobre su valor. *Brossia y col.* [74] reportaron potenciales de repasivación entre pH 6 y 8 en función de la concentración de cloruro. Esto se realizó para diferentes tipos de condiciones metalúrgicas de la aleación 22, por lo que una comparación de la influencia del pH no fue posible. *Kehler y col.* [6] encontraron para la aleación 22 y la aleación 625 que los potenciales críticos para la corrosión en rendijas (E_{20} , $E_{\text{R,CREV}}$) son independientes del pH, bajo las mismas condiciones para valores entre 2,75 a 7,75. *Carranza y col.* [19] midieron el potencial de repasivación (E_{CO}) usando la técnica PPC en soluciones de NaCl 1M partiendo de un pH 6 a un pH 1. Los autores no encontraron variación alguna de este parámetro con el pH en el intervalo estudiado (Fig. 25). En esta misma Figura se muestra como comparación los potenciales de repasivación determinados en esta tesis (Fig 4. Capítulo IV, Resultados) para valores de pH entre 11 y 12,5 en soluciones de NaCl 1M a 90°C. Según esta comparación, el único potencial de repasivación en el cual se observó alguna variación fue para un pH = 12,5 el cual corresponde al pH de inhibición de la corrosión en rendijas de la aleación 22. Al parecer el valor del pH en el seno de la solución no afecta los valores de los potenciales de repasivación. Sin embargo, éstos se pueden ver afectados por un cambio en el pH en la solución agresiva en el interior de la rendija. [23] Desde un punto de vista teórico, se ha propuesto como valor mínimo para el potencial de repasivación para la corrosión en rendijas al menor potencial de corrosión de la aleación 22 en soluciones de ácido clorhídrico, esperadas dentro de las rendijas, en las cuales la aleación sufre corrosión en estado activo. [1,8,10]

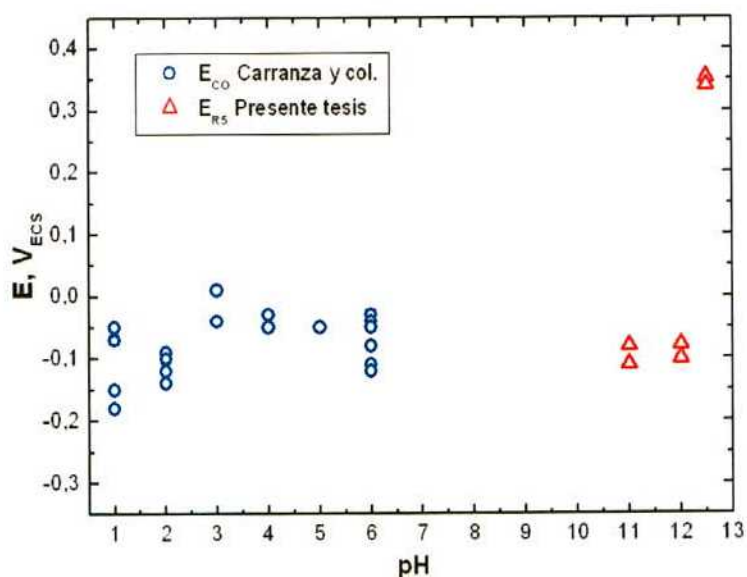


Figura 25. Potenciales de repasivación en función del pH para la aleación 22 en soluciones de NaCl 1M a 90°C. Se comparan valores de E_{CO} reportados por Carranza y col. [19] y valores de E_{RS} de la presente tesis.

2 Corrosión general

En la presente sección se analizarán los resultados obtenidos referentes a la corrosión general de la aleación 22, en los estados pasivo y transpasivo. Se compararán los resultados referentes a potenciales y velocidades de corrosión en diferentes medios.

2.1 Efecto de la composición de la solución en la corrosión general

Referente al comportamiento a la corrosión generalizada de la aleación 22, frente a los diferentes aniones estudiados en la presente tesis, se pudo observar que en algunos casos éstos presentaron comportamientos diferentes los cuales pueden influir en el desempeño de la aleación.

2.1.1 Potencial de corrosión

Una de las particularidades en el comportamiento de la aleación 22, es el aumento considerable del potencial de corrosión a través del tiempo, lo cual se atribuye al aumento del espesor de la película pasiva [75], en especial de la barrera interna. Este fenómeno se conoce como ennoblecimiento inducido por la pasividad e indica un mejoramiento de la pasividad al aumentar el potencial. De acuerdo a las mediciones realizadas en esta tesis (Fig. 26) se detectaron aumentos en el potencial de corrosión de entre 0,018 V y 0,534 V en las condiciones estudiadas. Sin embargo, cuando la aleación fue expuesta a una solución de NaCl 1M + Na₂CrO₄ 0,5M, el potencial de corrosión a las 24 horas fue menor que el inicial con un $\Delta E = -0,048$ V. Esto pudo ser debido a un efecto adicional de alguna reacción catódica relacionada con la reducción de

cromatos sobre la aleación pasiva. Los mayores potenciales de corrosión a 24 horas se presentaron en soluciones de cloruro con ácido carbónico (pH 3) con $R=[H_2CO_3]/[Cl^-]=0,5$. Los potenciales de corrosión más bajos a 24 horas corresponden a las soluciones con valores de pH más altos. Seguimientos del potencial de corrosión de la aleación 22 en soluciones que contienen mezclas de cloruros y nitratos a 90°C por períodos extensos entre 4 a 5 meses indican aumentos entre 0,240 V y 0,410 V. [76] *Rodríguez* [77] encontró aumentos de potencial de corrosión de entre 0,174 V y 0,470 V a 24 horas de inmersión en soluciones de NaCl 1M, NaF saturado y NaCl 0,5M + NaF 0,5M la 90°C. *Bellanger y col.* [78] encontraron que los potenciales de corrosión aumentan con la temperatura en soluciones de Na_2SO_4 a pH 3. En mediciones por periodos de varios años en soluciones multiiónicas se han detectado aumentos en el potencial de corrosión mayores a 0,500 V. El potencial de corrosión no debería exceder el potencial de repasivación ni el potencial de inicio de la etapa transpasiva, para que la aleación se halle segura de no sufrir algún tipo de daño. [75,79] El potencial de corrosión estará determinado por el poder oxidante del medio en contacto con el contenedor además de la cinética de las reacciones anódicas y catódicas sobre la superficie de la aleación. El comportamiento del potencial de corrosión para tiempos más largos es un punto muy importante a tener en cuenta, si se considera la prolongada vida útil requerida para un contenedor de residuos de nivel alto.

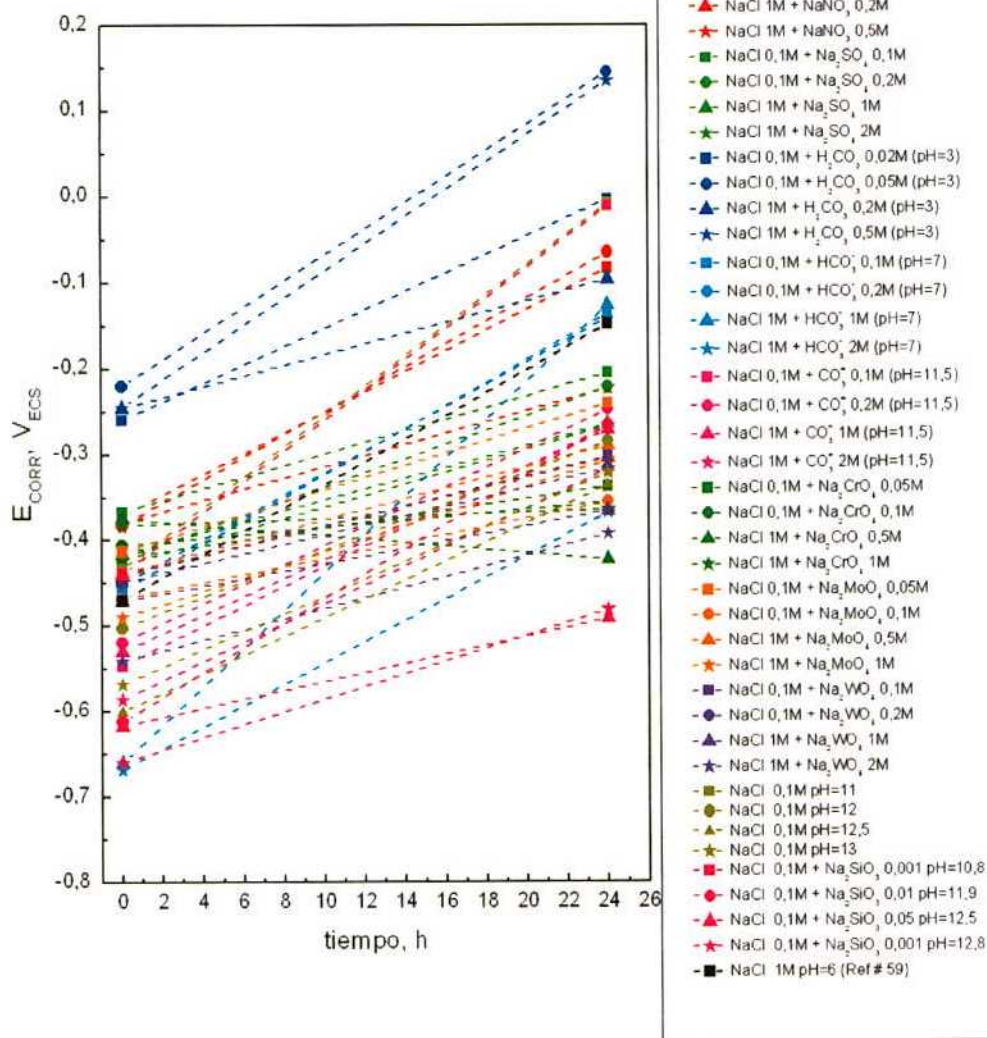


Figura 26. Comparación de la variación de E_{CORR} en el tiempo para la aleación 22 en soluciones de NaCl puras con diferente pH y de NaCl con diferentes concentraciones de diversos aniones a 90°C, en medio aireado.

2.1.2 Velocidad de Corrosión

Se encontraron velocidades de corrosión general después de 24 horas de inmersión relativamente bajas, del orden de 0,1 $\mu\text{m/año}$ (Figs. 27 y 28). Estas velocidades fueron independientes de variables ambientales tales como el pH, y la concentración de aniones. Las velocidades de corrosión determinadas a la primera hora de inmersión oscilaron entre 0,3 y 3 $\mu\text{m/año}$ (Fig. 27). Las mayores velocidades de corrosión tanto a 1 hora como a 24 horas se presentaron cuando la aleación 22 estuvo en contacto en algunas concentraciones con bicarbonatos y carbonatos (Figs. 108 y 126 Capítulo IV, Resultados). Los resultados obtenidos (Fig. 19 Capítulo IV, Resultados) sugieren que los silicatos ayudan a acelerar el proceso de pasivación, pero no se espera que ningún efecto a largo plazo. *Ilevbare* [29] encontró una disminución significativa de la velocidad de corrosión para las soluciones que contenían sulfatos en relación a las soluciones de cloruro puras a temperaturas

de 75°C y 90°C. *Carranza y col.* [19,80] estudiaron el efecto de algunos ácidos débiles sobre la velocidad de corrosión de la aleación 22 encontrando valores desde 0,1 a 24 $\mu\text{m/año}$ en un tiempo de 24 horas. Estos mismos autores concluyeron que el agregado de ácido oxálico incrementa significativamente la velocidad de corrosión en la aleación 22 en comparación con las velocidades de corrosión obtenidas en soluciones de NaCl puras al mismo pH. Una mayor velocidad de corrosión generalizada se debe a un mayor poder complejante de Mo, Cr y Ni. [81] *Rodríguez y col.* [82,83] determinaron para la aleación 22 a una temperatura de 90°C valores de velocidades de corrosión del orden de 0,4 $\mu\text{m/año}$ para tiempos de inmersión de 24 horas en soluciones de cloruros con agregados de fluoruros a pH 6 y 9.

Lloyd y col. [48,81] indican que al aumentar el potencial de pasividad se incrementa el espesor de la película pasiva y ocurren cambios químicos en su composición. De acuerdo a estos autores, la insensibilidad de la velocidad de corrosión con las variables ambientales, indica que la tasa de generación de la película pasiva es mayor a la de su disolución química. La película pasiva formada sobre la aleación 22 posee una estructura de dos capas. La capa interna o capa barrera, rica en Cr_2O_3 , es la responsable de la pasividad. La capa externa está enriquecida en óxidos e hidróxidos de Ni, Mo y W. [81,48] *Devine* [84], afirma que la composición de la capa externa está determinada por la solubilidad de los óxidos e hidróxidos formados en el medio corrosivo. La misma depende fundamentalmente de la composición de la aleación y del pH de la solución. La resistencia a la disolución química de la película pasiva determinará la velocidad de corrosión general de la aleación. Esta resistencia depende de las propiedades físicas y químicas de la película. Las variables ambientales que afectan estas propiedades son el pH, la temperatura y los aniones en solución. [10] Según *Gray y col.* [69], el mecanismo de disolución pasiva de la aleación 22 en presencia de cloruros se basa en la adsorción de Cl^- en la superficie de la película, formando complejos solubles con los cationes.

De acuerdo a los resultados obtenidos en los ensayos de EIS en medios que predominaba la especie H_2CO_3 (Fig. 93a, 93e, 93g Capítulo IV, Resultados), se observaron dos constantes de tiempo asociadas con valores bajos de pH, bajos potenciales de corrosión y cortos tiempos de inmersión. En cambio, se observó una única constante de tiempo en los restantes medios utilizados en la región de plena pasividad. Esta única constante de tiempo en la región de plena pasividad contiene información sobre la película pasiva, mientras que es más difícil explicar la influencia de la película pasiva sobre las constantes de tiempo obtenidas a potenciales más catódicos, como es el caso de las soluciones con contenidos de H_2CO_3 . *Rodríguez* [10] encontró la presencia de dos y tres constantes de tiempo en el diagrama de Bode para la aleación 22 en soluciones de NaCl pH 6 y 90° C a potenciales catódicos. *Gray y col.* [85] Informan que los diagramas de impedancia en soluciones de HCl de pH -0,5, -0,25, 0 y 1, presentan dos constantes de tiempo. Atribuyen la constante de tiempo de altas frecuencias a la contribución de la película pasiva, y la de bajas frecuencias a los procesos de transferencia de carga en las interfases aleación / película y película / solución.

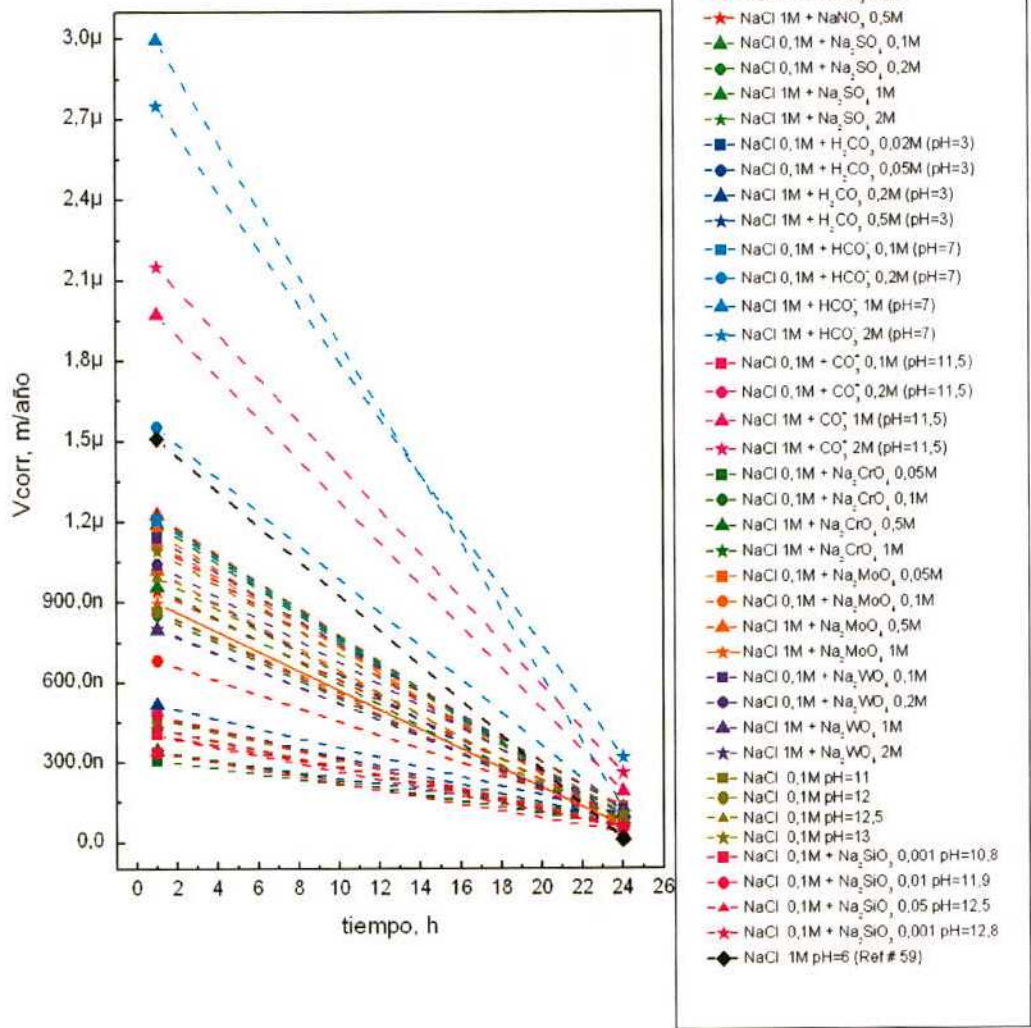


Figura 27. Comparación de la variación de V_{CORR} en el tiempo para la aleación 22 en soluciones de NaCl puras con diferentes pH y de NaCl con diferentes concentraciones de diversos aniones a 90°C, en medio aireado.

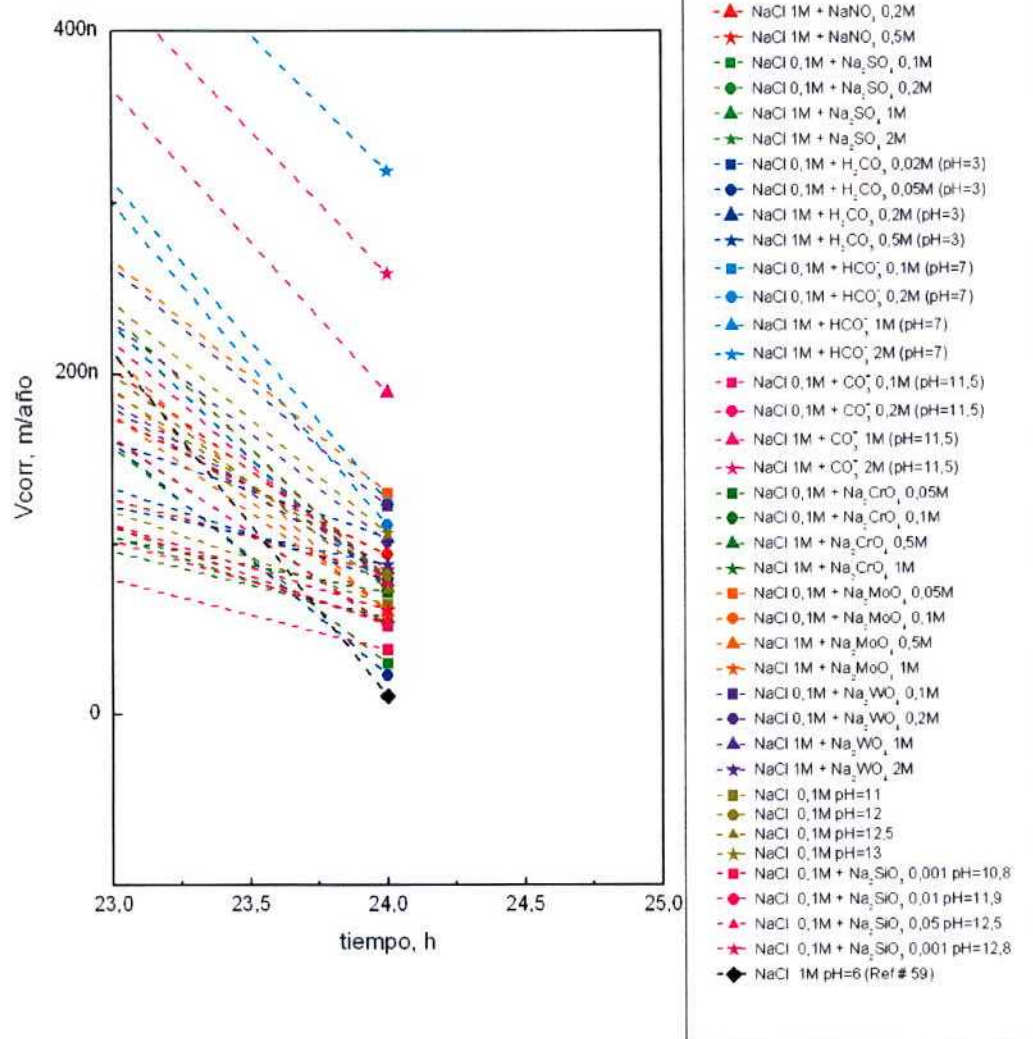


Figura 28. Comparación de la variación de V_{CORR} a 24 horas para la aleación 22 en soluciones de NaCl puras con diferentes pH y de NaCl con diferentes concentraciones de diversos aniones a 90°C, en medio aireado.

2.1.3 Picos anódicos

El comportamiento pasivo de la aleación fue similar en los diferentes medios estudiados. Sin embargo, en la zona transpasiva se presentó una disminución de la corriente (pico anódico) cuando la aleación fue expuesta a diferentes medios (Fig. 20, 62, 76, 109, 127, 142, 155, 168 Capítulo IV, Resultados). En la Figura 29 se muestra el potencial del pico (correspondiente al máximo de corriente) en función del pH, para diversos medios donde se presentó el pico anódico. Se observa claramente como a un pH de 11,5 para soluciones de cloruro que contienen carbonato el potencial correspondiente al máximo de este pico es mucho menor que para los valores de pH correspondientes a las demás soluciones. Para un valor de pH constante, los picos de transpasividad variaron dependiendo el tipo de anión presente en la solución. El mayor E_{PICO} se encontró cuando la aleación estuvo expuesta a una

solución de NaCl 0,1M + Na₂SO₄ 0,1M, con un valor aproximado de 0,55 V_{ECS}. Sin embargo, a esta misma concentración de Na₂SO₄ pero con una mayor concentración de NaCl, no se presentó ningún pico anódico (Fig. 76 capítulo IV, Resultados). El E_{PICO} aumenta monótonamente con el incremento de los iones bicarbonato y carbonato en concentraciones de cloruro 1M (Fig. 110, 128 Capítulo IV, Resultados) Rodríguez [77] encontró la presencia de un pico de transpasividad para la aleación 22 en soluciones de NaF_(SAT) y NaCl 0,5M + NaF 0,5M en diversas condiciones microestructurales. Reportó E_{PICO} > 0,6 V_{ECS} para soluciones de NaCl 0,5M + NaF 0,5 a 90°C y un pH=6. Zadorozne [62] encontró la presencia de un pico anódico en la aleación HYBRID-BC1 (Tabla 4, Capítulo I) cuando ésta fue expuesta a una solución de NaCl 1M a 90°C. Según el autor, esto puede estar relacionado a la transpasividad del molibdeno, ya que para las aleaciones con mayor contenido de Mo el pico se presenta mucho más definido.

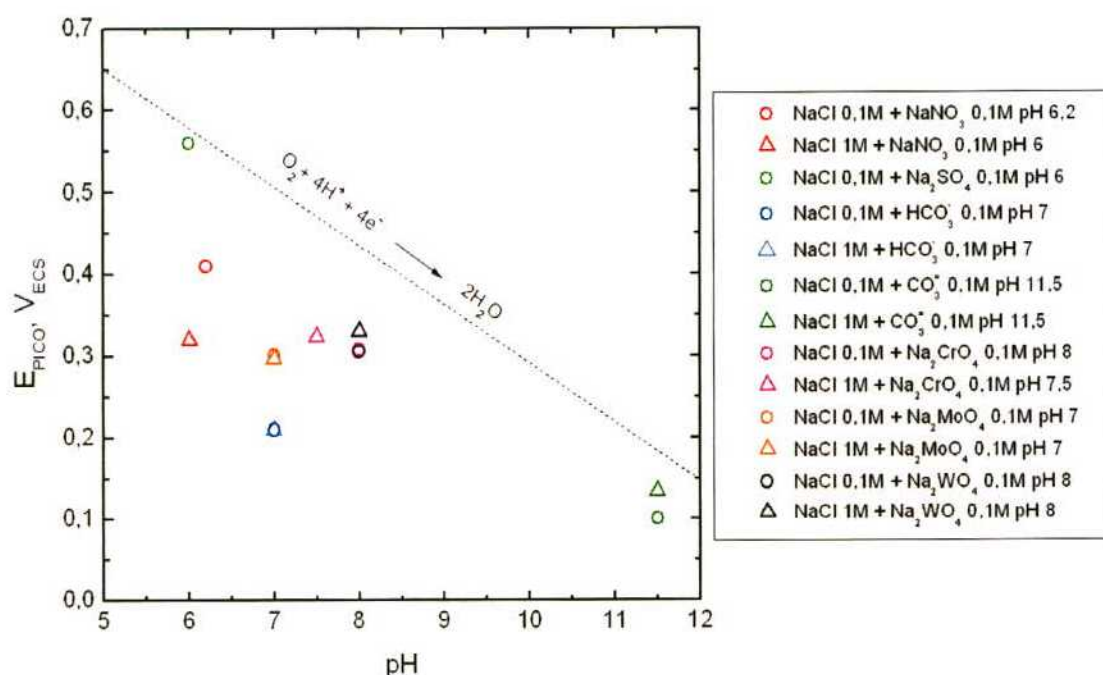


Figura 29. Potenciales correspondientes al pico anódico (E_{PICO}) en función del pH, para la aleación 22 en soluciones de cloruro con adiciones de diferentes aniones, a 90°C.

La presencia de un pico anódico a un valor de potencial de 250 mV_{ECS} aproximadamente, está sujeta a un cambio en el estado de oxidación o a la disolución preferencial de los elementos de la aleación. En la Figura 30 se muestra el diagrama de Pourbaix para el cromo a 90°C, donde se representan los potenciales de pico correspondientes al máximo de corriente para diversos medios donde se presentó el pico anódico. Se observa como los valores de potenciales de pico de las diferentes soluciones se encuentran por encima de la zona de pasividad (Cr₂O₃). Considerando que la barrera interna del Cr₂O₃ en la película de óxido es la responsable de la pasividad de la aleación, si ésta se destruyera se perdería la pasividad del metal. Sin embargo, la película de óxido es estable en soluciones que contienen bicarbonatos, carbonatos y tungstatos como lo indica la existencia de una débil pasividad secundaria que se da a potenciales superiores a 350 mV_{ECS} (Fig. 109, 127, 168 Capítulo IV,

Resultados). Lo anterior sugiere que el pico anódico detectado no puede asociarse con un cambio de oxidación del cromo que destruyese la barrera interna.

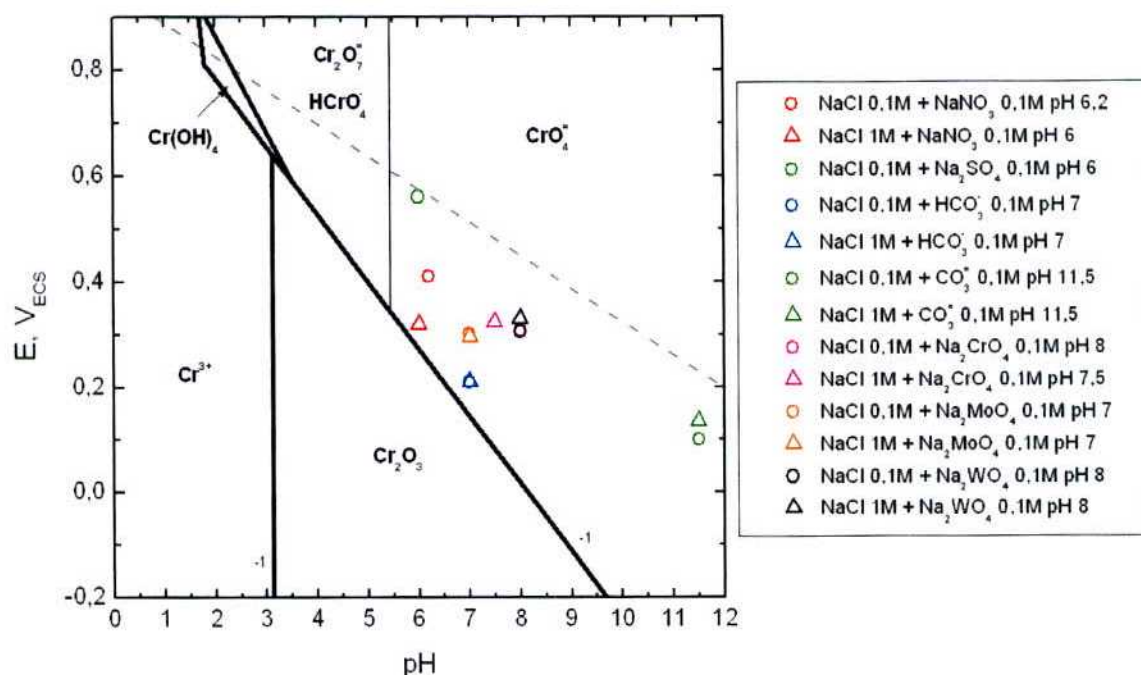


Figura 30. Diagrama de Pourbaix para el cromo (considerando Cr_2O_3) en agua pura a 90°C . Los símbolos representan los potenciales máximos de pico anódico (E_{PICO}) en función del pH, para la aleación 22 en contacto con soluciones de cloruro con adiciones de diferentes aniones, a 90°C . El número -1 indica el logaritmo de la concentración de las especies que contienen Cr. Se representa en línea de trazo la reacción de evolución del oxígeno.

Realizando un análisis para el diagrama de Pourbaix del molibdeno similar al realizado para el cromo en relación a los potenciales de pico correspondiente al máximo de corriente para diversos medios (Fig.31). Se observó como los valores de potenciales de pico de las diferentes soluciones se encuentran igualmente como en el caso del cromo, por encima de la zona de pasividad (MoO_2). Según datos termodinámicos que se ilustran en las Figuras 30 y 31 indican que la oxidación del Mo^{4+} a Mo^{6+} se produce a menores potenciales que la oxidación del Cr^{3+} a Cr^{6+} [57]. Miyagusuku y Devine [86] estudiaron el comportamiento electroquímico de la aleación 22, y lo confrontaron con el comportamiento de los elementos puros, cromo y molibdeno. Este trabajo indica que la disolución transpasiva del molibdeno ocurre a menores potenciales que la del cromo. Considerando que esto se mantiene para mayores valores de pH, el pico anódico observado en la aleación 22 para las distintas soluciones evaluadas podría atribuirse al molibdeno. Experiencias electroquímicas en compañía de análisis de superficies llevadas a cabo en la solución SCW (Tabla 2, Capítulo I, Introducción) bajo un $\text{pH}=11$ y temperaturas de 60°C , y 90°C , indican que el pronunciado pico anódico hallado entre $0,200 V_{\text{ECS}}$ y $0,400 V_{\text{ECS}}$ se debe a la oxidación del Mo^{4+} a Mo^{6+} dentro de la película pasiva [75].

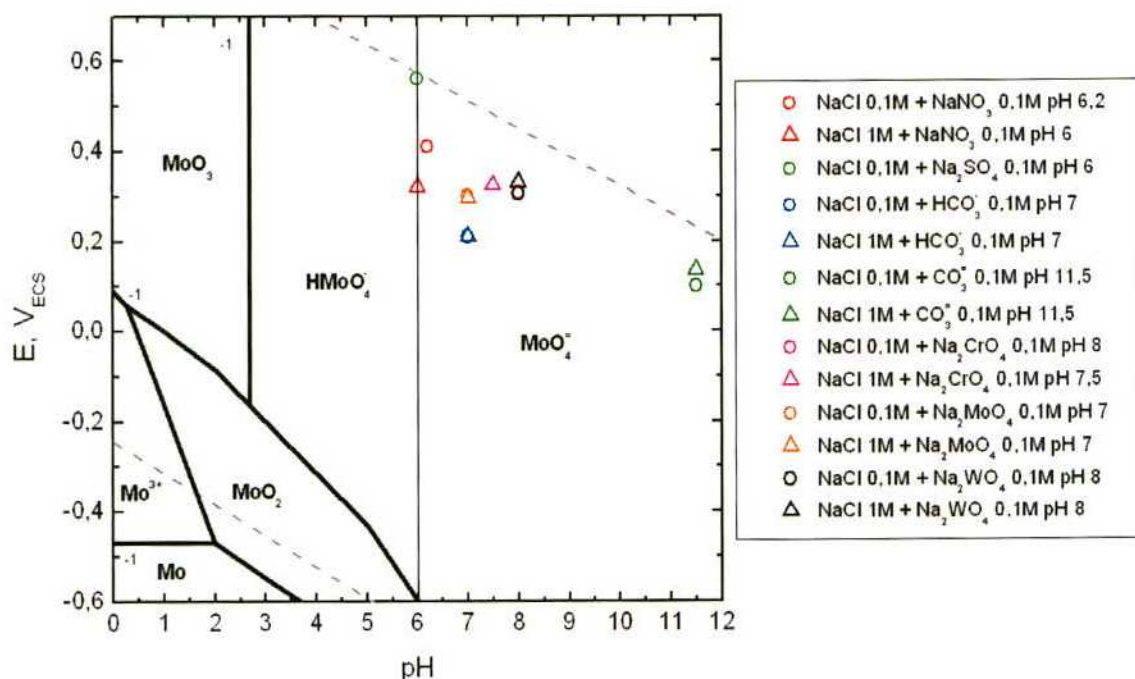


Figura 31. Diagrama de Pourbaix para el molibdeno en agua pura a 90°C. Los símbolos representan los potenciales máximos de pico anódico (E_{PICO}) en función del pH, para la aleación 22 en contacto con soluciones de cloruro con adiciones de diferentes aniones, a 90°C. El número -1 indica el logaritmo de la concentración de las especies que contienen Mo. Se representan en líneas de trazo las reacciones de evolución del hidrógeno y oxígeno, que marcan el rango de estabilidad del agua.

La densidad de corriente en el punto más alto del pico (I_{PICO}) corresponde a la solución que contiene la especie HCO_3^- (Fig. 32). Se observó que I_{PICO} aumenta a medida que se incrementa la concentración de cloruro en las soluciones, manteniendo la misma concentración de la especie inhibidora estudiada. Estos resultados son consistentes a los de *Shukla y Chiang* [87,88] que encontraron la misma dependencia I_{PICO} con la concentración de cloruros en soluciones de bicarbonato a 90°C. Estos mismos autores afirman que la presencia de un pico de corriente anódica en las curvas de polarización está directamente relacionada con las condiciones electroquímicas que pueden promover la corrosión bajo tensión. Análisis de superficie indican que la concentración de cromo en la película de óxido formada en la solución que contiene HCO_3^- fue significativamente menor en comparación a aquellas películas pasivas formadas por soluciones que no contienen HCO_3^- . [89] Estudios recientes de *Zadorozne* [90] en aleaciones base níquel revelaron que la aleación 22 en soluciones de bicarbonato 1,148M muestran la presencia de un pico anódico entre 0,2 y 0,4 V_{ECS} a temperaturas de 25, 60, 75 y 90°C. Sin embargo este mismo estudio bajo las mismas condiciones se realizó en la aleación 201 (99,5Ni-0,23Mn-0,11Fe) y solo mostró la presencia del pico anódico a 0,2 V_{ECS} para una temperatura de 90°C. Con lo anterior podemos decir que el pico anódico detectado no puede asociarse con un cambio de oxidación del níquel.

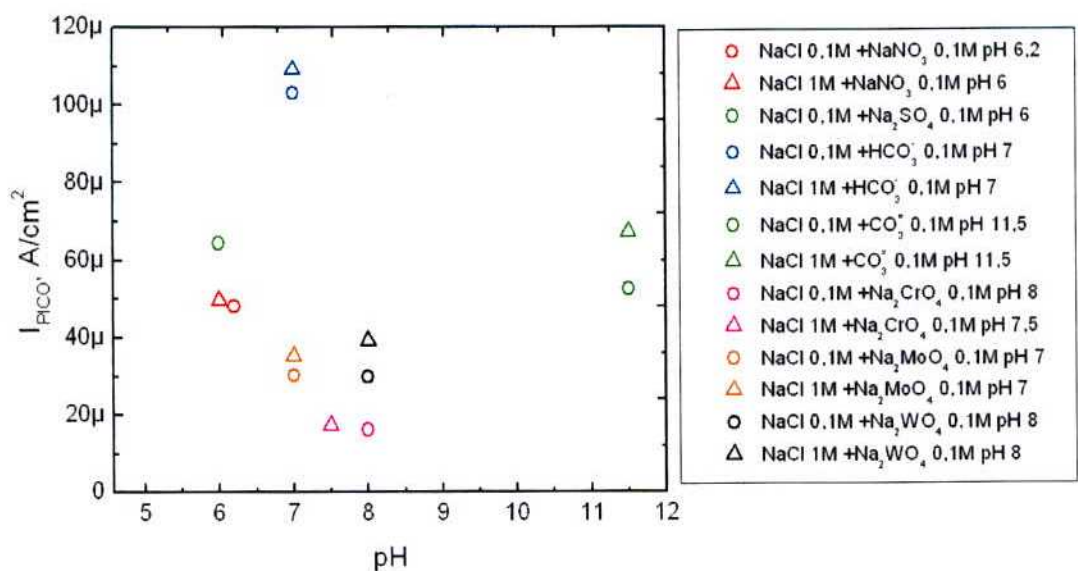


Figura 32. Densidades de corriente máxima de pico anódico (I_{PICO}) en función del pH para la aleación 22 en contacto con soluciones de cloruro con adiciones de diferentes aniones a 90°C.

De acuerdo a los datos obtenidos en las mediciones realizadas en esta tesis y a las referencias halladas en la literatura, los picos anódicos hallados podrían atribuirse a un cambio de oxidación del molibdeno.

Recomendaciones para trabajos futuros

Para completar el estudio de inhibición se recomienda realizar ensayos de corrosión en rendijas en mezclas de aniones, con el fin evaluar el efecto sinérgico que puedan tener sobre la inhibición causada por iones nitrato. Complementariamente se podría estudiar el efecto que todos estos medios tienen sobre la corrosión general de la aleación 22.

Es importante estudiar el efecto de la temperatura sobre la eficiencia de los diferentes inhibidores. Esto puede aportar información sobre los diferentes mecanismos que operan.

La extensión del estudio de los inhibidores a otras aleaciones de la familia Ni-Cr-Mo y aceros inoxidables permitiría evaluar posibles efectos sinérgicos entre los aleantes y los inhibidores.

3 Referencias

- 1.R. M. Carranza, M. A. Rodríguez and R. B. Rebak, Enviromental and metallurgical variables affecting crevice corrosion susceptibility of alloy 22. Paper 08580, Corrosion/2008, NACE Intl. Houston, TX, 2008.
- 2.C. M. Giordano, M. Rincón Ortiz, M. A. Rodríguez, R. M. Carranza, R. B. Rebak, Crevice corrosion testing methods for measuring the repassivation potential of alloy 22. Corrosion Engineering Science and Technology, Vol. 46, Nº 2, p. 129-133, April 2011.
- 3.R. M. Carranza, M. A. Rodríguez and R. B. Rebak, Effect of fluoride ions on crevice corrosion and passive behavior of alloy 22 in hot chloride solutions. Corrosion, Vol. 63, No. 5, p. 480, 2007.
- 4.K. J. Evans, A. Yilmaz, S. D. Day, L. L. Wong, J. C. Estill and R. B. Rebak. Using Electrochemical Methods to Determine Alloy 22's Crevice Corrosion Repassivation Potential. Journal of Metals, p. 56 January, 2005.
- 5.R. M. Carranza, M. A. Rodríguez and R. B. Rebak in Scientific Basis for Nuclear Waste Management XXXII, edited by N. C. Hyatt, D. A. Pickett and R. B. Rebak, Materials Research Society. Res. Soc. Symp. Proc. Volume 1124, Warrendale, PA, MRS Paper 1124-Q09-08, 2009.
- 6.B. A. Kehler, G. O. Ilevbare and J. R. Scully, Crevice corrosion stabilization and repassivation behavior of alloy 625 and alloy 22, Corrosion Vol. 57, Nº12, pp. 1042-1065, 2001.
- 7.K. J. Evans and R. B. Rebak. Repassivation potential of alloy 22 in chloride plus nitrate solutions using the potentiodynamic-galvanostatic-potentiostatic method Journal of ASTM International, Vol. 4, Nº 9, Paper ID JA101230, 2007.
- 8.R. M. Carranza, M. A. Rodríguez and R. B. Rebak. Enviromental and geometrical conditions to sustain crevice corrosion in alloy 22. Paper Nº 07581, Corrosion/07, NACE Intl., Houston, TX, 2007.
- 9.A. Yilmaz, P. Pasupathi and R. B. Rebak, Paper PVP2005-71174, ASME Pressure Vessels and Piping Conference, 17-21 July 2005, Denver, CO, ed. ASME, New York, NY, 2005.
- 10.Martín A. Rodríguez, Aleación C-22: una barrera resistente a la corrosión en contenedores de residuos nucleares de alta actividad. Tesis de Doctorado, Instituto de Tecnología "Prof. Jorge A. Sabato", Universidad Nacional de General San Martín, Argentina, 2008.
- 11.N. G. Thompson and B. C. Syrett, Relationship between conventional pitting and protection potentials and new, unique pitting potential, Corrosion, Vol. 48, Nº8, p. 649, 1992.
- 12.N. Sridhar and G. A. Cragolino, Applicability of repassivation potential for long-term prediction of localized corrosion of alloy 825 and type 316L stainless steel, Corrosion, Vol. 49, Nº 11, p. 885, 1993.
- 13.A. K. Mishra and G. S. Frankel, Crevice corrosion repassivation of alloy 22 in aggressive environments, Corrosion Vol. 64, Nº 11, p. 836, 2008.
- 14.A. Anderko, N. Sridhar, M.A. Jakab, G. Tormoen. A general model for the repassivation potential as a function of multiple aqueous species. 2. Effect of oxyanions an localized Corrosion of Fe-Ni-Cr-Mo-W-N alloys. Corrosion Science 50, 2008.
- 15.D.A. Skoog, D.M. West. Fundamentos de Química Analítica. Octava Edición. Capítulo 10. Pag. 271. Editorial Thomsom, 2005.

- 16.W.M. White, Geochemistry, Chapter 4: Applications of Thermodynamics To The Herat. Page 150. October 1, 2009.
- 17.M. Miyagusuku, R. M. Carranza, and R. B. Rebak, Paper 10238, The Effect of phosphate ions on corrosion behavior of alloy 22. Corrosion/2010, NACE Intl. Houston, TX, 2010.
- 18.R. M. Carranza, M. Rincón Ortiz , M. A. Rodríguez, and R. B. Rebak, Corrosion resistance of Alloy 22 in chloride and silicate solutions, to be presented at 14th International Conference on Environmental Degradation of Materials in Nuclear Power Systems-Water Reactors, August 23-27, ANS, Virginia Beach, VA, 2009.
- 19.R. M. Carranza, C. Mabel Giordano, M. A. Rodríguez and R. B. Rebak, Effect of organic acid additions on the general and localized corrosion susceptibility of alloy 22 in chloride solutions. Paper 08578, Corrosion/2008, NACE Intl. Houston, TX, 2008.
20. S. Wang, R.C Newman, Crevice corrosion of type 316L stainless steel in alkaline chloride solution. Corrosion 60,Nº 5, p. 448-454, May 2004.
- 21.G. M. Gordon, F.N speller award lecture: Corrosion considerations related to permanent disposal of high-level radioactive waste. Corrosion, Vol. 58, Nº 10, p. 811, 2002.
- 22.R. B. Rebak, Factors affecting the crevice corrosion susceptibility of Alloy 22, Paper Nº05610, Corrosion/05, NACE Intl., Houston, TX, 2005.
- 23.R. M. Carranza, The crevice corrosion of alloy 22 in the yucca mountain nuclear waste repository. Journal of Metals, p. 58, January 2008.
- 24.D. S. Dunn, Y.-M. Pan, K. Chiang, L. Yang, G. A. Cragolino and X. He, The localized corrosion Resistance and Mechanical properties of alloy 22 waste package outer containers. Journal of Metals, p. 49, January 2005.
- 25.D. S. Dunn and C. S. Brossia, Assessment of passive and localized corrosion process for alloy 22 as a high-level nuclear waste container material, Paper 02548, Corrosion/2002, NACE Intl., Houston, TX, 2002.
- 26.D. S. Dunn, Y. -M. Pan, L. Yang and G. A. Cragolino, Localized susceptibility of alloy 22 in chloride solutions: part 1 – mill-annealed condition, Corrosion Vol. 61, Nº 11, pp. 1078-1085, 2005.
- 27.D.S. Dunn, L. Yang, C. Wu, and G.A. Cragolino, Effect on inhibiting on the localized corrosion susceptibility of waste package container materials, Materials Research Society Symposium Proceeding p. CC1.7.1, Vol. 824, 2004.
- 28.R. B. Rebak, Mechanisms of Inhibition of Crevice Corrosion in Alloy 22, Paper 0985-NN08-04, Scientific Basis for Nuclear Waste Management XXX in Boston, (Materials Research Society) 27 November to 01 December, 2006.
- 29.G.O. Ilevare, Effect on sulfate on the passive and Crevice Corrosion properties of alloy 22 in 4M Sodium Chloride, Corrosion Vol. 62, Nº 4, p. 340 April, 2006.
30. M.A. Rodríguez, Inhibition of localized corrosion in chromium containing stainless alloys, enviado a Corrosion Reviews, 2011.
- 31.Eiji Tadaa, and G. S. Frankel, Electrochemical behavior of AISI 304SS with particulate silica coating in 0,1M NaCl, Journal of the Electrochemical Society, 154 (6) C312-C317, 2007.
- 32.Eiji Tadaa, and G. S. Frankel, Effects of particulate silica coatings on localized corrosion behavior of AISI 304SS under atmospheric corrosion conditions, Journal of the Electrochemical Society, 154 (6) C318-C325, 2007.

- 33.H. P. Leckie, H. H. Uhlig, Environmental factors affecting the critical potential for pitting in 18-8 stainless steel, *Journal of The Electrochemical Society*, 113: p. 1261, 1966.
- 34.I. L. Rozenfeld, J. S. Danilov, *Corrosion Science*, 7: p. 129, 1967
- 35.H. Yashiro, A. Oyama, K. Tanno, Effects of temperature and potential on the inhibitive action of oxacid salts for pitting in high-temperature chloride solutions, *Corrosion*, Vol.53 pag. 290-297, 2007.
36. Y. Zuo, H.Wang, J. Zhao, J. Xiong, The effects of some anions on metastable pitting of 316L stainless steel. *Corrosion Science*, 44: p. 13-24, 2002.
- 37.R.M Carranza and R. B. Rebak, Anionic and Cationic Effects on the Crevice Corrosion Susceptibility of Alloy 22, Vol. 1193, p. 569-576 *Scientific Basis for Nuclear Waste Management XXXIII*, (Materials Research Society) July 2009.
- 38.R. B. Rebak, G.O Ilevbare, R.M Carranza, *Scientific Basis for Nuclear Waste Management XXXI*, Vol. 1107, p. 527-535 (Materials Research Society, 2008: Warrendale, PA).
- 39.ASTM International, Standard G192, Volume 03.02 "Corrosion of Metals" (ASTM 2008: West Conshohocken, PA).
- 40.J. R. Galvele, Transport processes and the mechanism of pitting of metals, *Journal of The Electrochemical Society*, Vol. 123, N° 4, pp. 464-474, 1976.
- 41.Z. Szklarska-Smialowska, *Pitting and Crevice Corrosion*, NACE Intl, 2005.
- 42.X. He and D.S Dunn. Crevice Corrosion Penetration Rates of Alloy 22 in Chloride-Containing Waters. *Corrosion*. Vol. 63, N° 2, 2007.
- 43.A. J. Sedriks, *Corrosion of Stainless Steels*, P.117 (John Wiley & sons, 1996: New York, NY).
- 44.M. G. Fontana, *Corrosion Engineering*, 3rd edition P.53 (McGraw-Hill, 1986: New York, NY).
- 45.R. S. Lillard, M. P. Jurinski and J. R. Scully, Crevice corrosion of alloy 625 in chlorinated ASTM artificial ocean water, *Corrosion* Vol. 50, N°4, pp. 251-265, 1994.
- 46.J. L. Luo and M. B. Ives, Pit Propagation of Nickel Molybdenum Alloys, *Journal of The Electrochemical Society*, Vol. 144, N° 11, pp. 3907-3913, 1997.
- 47.N. J. Laycock, J. Stewart and R. C. Newman, The initiation of crevice corrosion in stainless steels, *Corrosion Science* Vol. 39, N°10-11, pp. 1791-1809, 1997.
- 48.A. C. Lloyd, D. W. Shoesmith, N. S. MacIntyre and J. J. Noël, Effects of temperature and potential on the passive corrosion properties of alloy C22 and C276, *Journal of the Electrochemical Society*, Vol. 150, Issue 4, pp. B120-B130, 2003.
- 49.B. MacDougall. Role the oxide defects in the anodic oxidation of Nickel. *Journal of the Electrochemical Society*, Vol.127, N° 4, pp. 789-795, 1980.
- 50.B. A. Kehler and J. R. Scully, Role of metastable pitting in crevices on crevice corrosion stabilization in alloys 625 and 22, *Corrosion* Vol. 61, N°7, pp. 665-684, 2005.
- 51.S. Matsuda, H.H. Uhlig, Effect of pH, sulfates, and Chlorides on behavior of sodium chromate and nitrite as passivators for steel, *Journal of The Electrochemical Society*, 111 (1964) p. 156.

- 52.G. O. Ilevbare, K. J. King, S. R. Gordon, H. A. Elayat, G. E. Gdowski, T. S. E. Gdowski, *Journal of The Electrochemical Society*. 152, B547, 2005.
- 53.D. R. Askeland, *Ciencia e ingeniería de los materiales*, Tercera Edición, Thomson editores, México, 1998.
- 54.G. O. Ilevbare and G. T. Burstein, The inhibition of pitting corrosion of stainless steels by chromate and molybdate ions, *Corrosion Science* Vol. 45, pp. 1545-1569, 2003.
- 55.J.R. Galvele y G.S. Duffó, "Degradación de Materiales –I. Corrosion", Primera Edición, Jorge Baudino Ediciones, Instituto Sabato, UNSAM-CNEA, Buenos Aires, 2006.
- 56.R. C. Newman, T. Shahrabi, The effect of alloyed nitrogen or dissolved nitrate ions on the anodic behaviour of austenitic stainless steel in hydrochloric acid. *Corrosion Science*. 27 : p. 827, 1987
- 57.M. Pourbaix, *Atlas of Electrochemical equilibria in aqueous solutions*. NACE Intl., 1974.
- 58.M. Ürgen, A. F. Çakir, The effect of molybdate ions on the temperature dependent pitting potential of austenitic stainless steel in neutral chloride solutions, *Corrosion Science*, 32: p. 841, 1991.
- 59.K. Sugimoto and Y. Sawada, The role of alloyed molybdenum in austenitic stainless steels in the inhibition of pitting in neutral halide solutions, *Corrosion* Vol. 32, N°9, pp. 347-352, 1976.
- 60.G. O. Ilevbare and G. T. Burstein, The role of alloyed molybdenum in the inhibition of pitting corrosion of stainless steels, *Corrosion Science* Vol. 43, pp. 485-513, 2001.
- 61.J. R. Galvele, J. B. Lumsden, and R. W. Staehle, Effect of Molybdenum on the Pitting Potential of High Purity 18% Cr Ferritic Stainless Steels, *Journal of the Electrochemical Society* Vol. 125, N°8, pp. 1204-1208, 1978.
- 62.Natalia S. Zadorozne, Martín A. Rodríguez, Nacéra S. Meck, Ricardo M. Carranza and Raúl B. Rebak. Corrosion resistance of Ni-Cr-Mo alloys in different metallurgical conditions. Paper 10236, corrosion/2010, NACE Intl. Houston, TX, 2010.
- 63.C. Rabaçal Alentejano and I. Vieira Aoki, Localized corrosion inhibition of 304 stainless steel in pure water by oxyanions tungstate and molybdate, *Electrochimica Acta* Vol. 49, pp. 2779-2785, 2004.
- 64.J. Gluszek, G. B. Freeman, J. Baron, and J. Kubicki, Effect of composition modification of passive films formed in ferric stainless steel on resistance to pitting, *Corrosion* 41, p. 527-532, 1985.
- 65.G. A. Cragolino, D. S. Dunn, Y. -M. Pan and O. Pensado, Corrosion processes affecting the performance of alloy 22 as a high-level radioactive waste container material, in *Scientific Basis for Nuclear Waste Management XXIV*. K. P. Hart and G. R. Lumpkin, Eds. Materials Research Society Warrendale, PA. Symposium Proceedings, Vol. 663, 2001.
- 66.X. Shan, J.H. Payer, comparison of ceramic and polymer crevice formers on the crevice corrosion behaviour of Ni-Cr-Mo alloy C-22, Paper 07582, Corrosion/07, Houston, TX:NACE International, 2007.
- 67.M. Rincón Ortiz, M.A. Rodríguez, R.M. Carranza, R.B. Rebak. Determination of the crevice corrosion stabilization and repassivation potentials of a corrosion resistant alloy, *NACE* Vol. 66 No. 10, 2010.
- 68.M. Akashi. G. Nakayama. T. Fukuda, Initiation criteria for crevice corrosion of titanium alloy used for HLW disposal overpack, Paper N°158, Corrosion/98, Houston, TX:NACE International 1998.

69. J. J. Gray, J. R. Hayes, G. E. Gdowski, B. E. Viani and C. A. Orme, Influence of Solution pH, Anion Concentration, and Temperature on the Corrosion Properties of Alloy 22, *Journal of the Electrochemical Society* Vol. 153, N° 3 pp. B61-B67, 2006.
70. K. J. Evans and R. B. Rebak, Passivity of alloy 22 in concentrated electrolytes. Effect of temperature and solution composition, in *Corrosion Science. A retrospective and current status in honor of R. P. Frankenthal*, *Journal of the Electrochemical Society*, Pennington, NJ, Vol. 2002-13, pp. 344-354, 2002.
71. R. B. Rebak and J. C. Estill, Review of corrosion modes for alloy 22 regarding lifetime expectancy of nuclear waste containers, in *Fall Meeting of the Materials Research Society*, Boston (MA), Volume 757, Paper II4.1, 2-6 December 2002.
72. D. S. Dunn, L. Yang, Y-M. Pan, and G. A. Cragnolino, Localized susceptibility of alloy 22 in chloride solutions. *Corrosion 2003 (NACE International)*, Paper 03697: Houston, TX, 2003.
73. Yucca Mountain Science and Engineering Report, U. S. Department of Energy, Office of Civilian Radioactive Waste Management, DOE/RW-0539, Las Vegas, NV, May 2001.
74. C. S. Brossia, L. Browning, D. S. Dunn, O. C. Moghissi, O. Pensado and L. Yang. " Effect of Environment on the Corrosion of Waste Package and Drip Shield Materials," Publication of the Center for Nuclear Waste Regulatory Analyses (CNWRA 2001-03), September 2001.
75. Waste Package Material Performance Peer Review Panel, Las Vegas, Nevada, United States Department of energy, 2002.
76. J. C. Estill, G. A. Hust and R. B. Rebak. Long Term Corrosion Potential behavior of alloy 22 in Yucca Mountain relevant environments. Paper 03688, *Corrosion/2003*, NACE Intl, Houston, TX, 2003.
77. Martín A. Rodríguez, Cinética de corrosión de la aleación Ni-22Cr-13Mo-3W como material estructural de contenedores de residuos radiactivos nucleares de alta actividad. Tesis de Maestría, Instituto de Tecnología "Prof. Jorge A. Sabato", Universidad Nacional de General San Martín, Argentina, 2004.
78. G. Bellanger, J. J. Rameau. Behaviour of Hastelloy C22 Steel in Sulphate Solutions at pH 3 and Low Temperatures. *Journal of Materials Science* 31, p. 2097-2108 ,1996.
79. A. A. Sagués and C. A. W. Di Bella, eds. Proceeding from and international workshop on long-term passive behavior July 19, 20, Arlington, VA. USNWTRB, December 2001.
80. R. M. Carranza, M. A. Rodríguez, C. M. Giordano y R. B. Rebak, Effect of Weak Acid Additions on the General and Localized Corrosion Susceptibility of Alloy 22 in Chloride Solutions, 2007 MRS Fall Meeting, Symposium: Scientific Basis for Nuclear Waste Management XXXI, Materials Research Society, Sheffield, UK, 16-23 de September de 2007.
81. A. C. Lloyd, J. J. Noël, S. McIntyre, D. W. Shoesmith, Cr, Mo and W alloying additions in Ni and their effect on passivity, *Electrochimica Acta* 49, pp 3015-3027, 2004.
82. M. A. Rodríguez, R. M. Carranza and R. B. Rebak, Effect of fluoride ions on the anodic behavior of mill annealed and thermally aged alloy 22, Paper N°04700, *Corrosion/04*, NACE Intl., Houston, TX, 2004.
83. M. A. Rodríguez, R. M. Carranza, S. D. Day and R. B. Rebak, Crevice corrosion susceptibility of alloy 22 in fluoride and chloride containing environments, Paper N°05599, *Corrosion/05*, NACE Intl., Houston, TX, 2005.

- 84.**T. M. Devine Jr. in Waste package materials performance peer review, A compilation of special topic reports, compiled and edited by F. M. G. Wong and J. H. Prayer, May 31, (Topic 9), 2002.
- 85.**J. J. Gray and C. A. Orme, Electrochemical impedance spectroscopy study of the passive films of Alloy 22 in low pH nitrate and chloride environments, *Electrochimica Acta* Vol. 52, pp. 2370-2375, 2007.
- 86.**M. Miyagusuku and T. M. Devine, "In situ Investigation of the passivation of alloy C-22 and the passive film formed on alloy C-22 in acidic electrolytes at room temperature and at 90°C", Paper 07586, Corrosion NACE, 2007.
- 87.**P. K. Shukla, D. S. Dunn, K. T. Chiang and O. Pensado. "Stress Corrosion Model For Alloy 22 In The Potential Yucca Mountain Repository Enviroment. Paper 06502. Corrosion NACE Expo 2006. USA.
- 88.**K. T. Chiang, D. S. Dunn, and G. A. Cragolino, "Effect of Groundwater Chemistry on Stress Corrosion Cracking " Paper N°05463, Corrosion/2005, NACE International, Houston, Texas, 2005.
- 89.**K. T. Chiang, D. S. Dunn, and G. A. Cragolino, The combined Effect of Bicarbonate And Chloride Ions On The Stress Corrosion Cracking Susceptibility of alloy 22. Paper 06506, Corrosion/2006, 2006.
- 90.**Natalia S. Zadorozne, Ricardo M. Carranza, C. Mabel Giordano, Raúl B. Rebak, Comportamiento anódico de aleaciones base níquel en medios conteniendo bicarbonato. Trabajo presentado en el 11° congreso binacional de metalurgia y de materiales SAM/CONAMET, 18 al 21 de Octubre de 2011-Rosario, Argentina 2011.

Capítulo VI

CONCLUSIONES

El análisis de los resultados obtenidos de las experiencias en relación a la corrosión generalizada y en rendijas de la aleación 22 en soluciones de cloruros y mezclas de cloruros con diferentes oxianiones a 90°C, condujo a las siguientes conclusiones.

- Los valores de potencial de repasivación ($E_{CO}^{PD-GS-PD}$) de la aleación 22 en soluciones con $[Cl^-]$ de 0,1M a 4M obtenidos con el método PD-GS-PD fueron los más conservadores.
- La posibilidad de propagación de corrosión en rendijas por debajo de $E_{CO}^{PD-GS-PD}$ fue observada sólo para $[Cl^-] = 10M$. Esto se supera tomando un margen de seguridad adicional de varios mV para soluciones concentradas de cloruro.
- Se comprobó que las técnicas utilizadas (potencial constante, PD-GS-PS y PD-GS-PD) conducen a valores más conservadores de $E_{R,CREV}$ que la técnica PPC.
- Se obtuvieron mediante la técnica PD-GS-PD valores muy reproducibles de $E_{R,CREV}$ consumiendo un menor tiempo que otros métodos.
- Se observó inhibición de la corrosión en rendijas de la aleación 22 en soluciones que contienen cloruro para $pH \geq 12,5$.
- Las especies consideradas se clasificaron en tres grupos de acuerdo con sus valores de R_{CRIT} : (A) inhibidores eficaces, como oxhidrilo y nitrato ($R_{CRIT} \leq 0,2$); (B) inhibidores moderadamente eficaces, tales como, sulfato, carbonato, cromato y molibdato ($2 > R_{CRIT} > 0,3$) y (C) inhibidores débiles, tales como bicarbonato y tungstato ($R_{CRIT} \geq 2$).
- La eficiencia de los inhibidores se asume dependiente de la cantidad de mecanismos actuando simultáneamente para inhibir la corrosión en rendijas: 1) Estabilización de la película pasiva de Cr_2O_3 , manteniendo las condiciones oxidantes en la rendija. 2) Reducción del inhibidor en la rendija consumiendo protones. 3) Disminución de la velocidad de corrosión general en la rendija. 4) Secuestro de H^+ libres en la rendija, debido a una constante de disociación menor del correspondiente ácido con respecto a la del HCl.
- No hubo efecto inhibidor atribuible a la presencia de silicatos, debido a que este efecto se atribuyó exclusivamente al pH de la solución.
- El mecanismo de inhibición del oxhidrilo es ciertamente diferente en comparación con otros tipos de inhibidores, ya que este no depende de la concentración de cloruros.
- La posibilidad de que ocurra corrosión en rendijas en la aleación 22 depende primordialmente de que se presenten un conjunto de condiciones ambientales. De las variables ambientales, las más relevantes son la temperatura, la concentración de cloruros, la presencia de inhibidores, el potencial y la severidad de las rendijas formadas sobre

el contenedor. La concentración de cloruros, y de iones en general, dependerá de la composición de las aguas subterráneas, y de su evolución en el tiempo de acuerdo a los procesos fisicoquímicos que ocurran.

- La estabilización del picado metaestable por la geometría de la rendija es el mecanismo de iniciación de la corrosión en rendijas más consistente con las observaciones experimentales realizadas en la presente tesis.
- Los potenciales de corrosión (E_{CORR}) exhibieron una tendencia a aumentar con el transcurrir del tiempo, lo cual se asoció con un mejoramiento de la pasividad.
- Las velocidades de corrosión generalizada obtenida en los diferentes medios a 90°C a 24 horas estuvieron entre 0,04 $\mu\text{m/año}$ y 0,32 $\mu\text{m/año}$. Estos valores son relativamente bajos si se considera una velocidad de corrosión constante.
- Los picos anódicos encontrados podrían atribuirse a un cambio en el estado de oxidación del molibdeno dentro de la película pasiva. Es aconsejable que la Aleación no llegue en condiciones de servicio a estos potenciales de transpasividad.
- Se encontró que E_{PICO} depende primordialmente del pH, mientras que I_{PICO} depende tanto de la especie como de la concentración de cloruros.
- La aleación 22 es un buen candidato para ser utilizado como barrera protectora a la corrosión general y localizada (corrosión en rendijas) en los contenedores de residuos de nivel alto, debido a su versatilidad y buen comportamiento frente a diferentes especies presentes en las aguas subterráneas.

COMISION NACIONAL DE ENERGIA ATOMICA
CENTRO DE INFORMACION CAC

Capítulo VII

PRODUCCIÓN CIENTÍFICA

Publicaciones en revistas internacionales.

- M. Rincón Ortiz, M. A. Rodríguez, R. M. Carranza and R.B. Rebak. Efficiency of inhibitors for chloride-induced crevice corrosion of Alloy 22, aceptado para su publicación en : Scientific Basis for Nuclear Waste Management XXXV, Editors: R.M.Carranza, G.S. Duffó and R.B. Rebak, (Materials Research Society, Warrendale, PA). 2012.
- C. M. Giordano, M. Rincón Ortiz, M.A .Rodríguez, R.M. Carranza, R.B Rebak. Crevice corrosion testing methods for measuring the repassivation potential of alloy 22. Corrosion Engineering Science and Technology. 2011, VOL 46 N° 2 129-133(5), Print ISSN:1478-422X, Online ISSN: 1743-2782, Institute of Materials, Minerals and Mining, An official journal of the European Federation of Corrosion, London. DOI 10.1179/1743278210Y.0000000014.
- M. Rincón Ortiz, M.A. Rodríguez, R.M. Carranza, R.B. Rebak. Efficiency of Inhibitors of Chloride-Induced Crevice Corrosion of a Ni-Cr-Mo alloy. Paper N° 11204, Corrosion/11, NACE International, 2011, Houston, TX, pp. 1-12. ISBN: 11204 2011 CP.
- M. Rincón Ortiz, M.A Rodríguez, R.M Carranza, R.B. Rebak. Determination of Crevice Corrosion Susceptibility of Alloy 22 Using Different Electrochemical Techniques Scientific Basis for Nuclear Waste Management XXXIV, Editors: K.L. Smith, S. Kroeker, B. Uberuaga, K.R. Whittle, Volume 1265, paper AA09-10. (Materials Research Society, 2010: Warrendale, PA). ISBN: 978-1-60511-
- M. Rincón Ortiz, M.A. Rodríguez, R.M. Carranza, R.B. Rebak. Determination of the crevice corrosion stabilization and repassivation potentials of a corrosion resistant alloy, Corrosion, The Journal of Science and Engineering, 66/10 (2010) 105002-1/12. ISSN: 0010-9312. Houston, TX USA..
- M. Rincón Ortiz, M.A Rodríguez, R.M Carranza, R.B Rebak. Crevice Corrosion repassivation of alloy 22 in chloride solutions. Paper N° 10237 Corrosion/2010, NACE International, 2010, Houston, TX, pp. 1-28. ISBN: 10237 2010 CP.

Presentaciones a congresos nacionales e internacionales.

- M. Rincón Ortiz, M. A. Rodríguez, R. M. Carranza and R.B. Rebak. Efficiency of inhibitors for chloride-induced crevice corrosion of Alloy 22, XXXV International Symposium "Scientific Basis for Nuclear Waste Management", Materials Research Society, Buenos Aires, Argentina, October 2-7, 2011.
- M. Rincón Ortiz, M.A. Rodríguez, R.M.Carranza, R.B. Rebak, Corrosión de la aleación 22 en soluciones de cloruros y nitratos, XXXVII Reunión Anual de la AATN, Buenos Aires, 22 al 26 de noviembre (2010).
- M. Rincón Ortiz, M.A. Rodríguez, R.M. Carranza, R.B. Rebak. Determinación de los potenciales de protección y repasivación de la corrosión en rendijas en una superaleación de níquel M. XI IBEROMET-SAM/CONAMET 2010N, Viña del Mar, Chile, Noviembre 02-05 de 2010.

- M. Rincón Ortiz, M.A. Rodríguez, R.M. Carranza, R.B. Rebak. Determinación del potencial de repasivación de la corrosión en rendijas de la aleación 22 en soluciones de cloruros, XXXVI Reunión Anual de la AATN, Buenos Aires, 16 al 20 de noviembre (2009).
- M. Rincón Ortiz, R.M. Carranza, M.A. Rodríguez, R.B. Rebak. Resistencia a la corrosión de la Aleación 22 en soluciones de cloruros y silicatos, , aceptado en 9º Congreso de Metalurgia y Materiales SAM/CONAMET 2009, Buenos Aires, 19 al 23 de octubre de 2009.
- R. M. Carranza, M. Rincón Ortiz, M. A. Rodríguez, R. B. Rebak, Corrosion resistance of Alloy 22 in chloride and silicate solutions. 14th International Conference on Environmental Degradation of Materials in Nuclear Power Systems-Water Reactors, August 23 - 27, Virginia Beach, Virginia, USA (2009).
- M. Rincón Ortiz R.M. Carranza, M.A. Rodríguez, R.B. Rebak, Resistencia a la corrosión de la Aleación 22 en soluciones de cloruros y silicatos, XXXV Reunión Anual de la AATN, Buenos Aires, 10 al 14 de noviembre (2008).

Capítulo VIII

APÉNDICE

1 Propiedades de ácidos y especies iónicas

1.1 Valores de conductividad iónica y coeficientes de difusión de especies.

ESPECIE	CONDUCTIVIDAD IÓNICA $10^{-4} (\text{s m}^2 \text{mol}^{-1})$	COEFICIENTE DE DIFUSIÓN $10^{-5} (\text{cm}^2 \text{s}^{-1})$
Cl^-	76,31	2,032
Br^-	78,1	2,080
F^-	55,4	1,475
ClO_3^-	64,6	1,720
ClO_4^-	67,3	1,792
HF_2^-	75	1,997
OH^-	198	5,273
$\text{CO}_3^{=}$	69,3	0,923
$\frac{1}{2} \text{HCO}_3^{=}$	44,5	1,185
NO_3^-	71,42	1,902
$\frac{1}{2} \text{SO}_4^{=}$	80,0	1,065
HSO_4^-	52	1,385
HS^-	65	1,731
$\frac{1}{3} \text{PO}_4^{3-}$	92,8	0,824
$\frac{1}{2} \text{HPO}_4^{=}$	57	0,759
H_2PO_4^-	36	0,959
$\frac{1}{2} \text{CrO}_4^{=}$	85	1,132
$\frac{1}{2} \text{MoO}_4^{=}$	74,5	1,984

$\frac{1}{2} \text{ WO}_4^=$	69	0,919
Acetato ⁻	40.9	1,089
$\frac{1}{3}$ Citrato ³⁻	70.2	0,623
Formato ⁻	54.6	1,454
$\frac{1}{2}$ Oxalato ²⁻	74.11	0,987

Tabla1. Conductividades iónicas y coeficientes de difusión [1]

1.2 Radios iónicos de especies

ESPECIE	RADIO IÓNICO (PM)
Cl ⁻	181
OH ⁻	182
CO ₃ ⁼	185
NO ₃ ⁻	189
BO ₃ ³⁻	191
SO ₄ ⁼	230
PO ₄ ³⁻	238
CrO ₄ ⁼	240
MoO ₄ ⁼	254
WO ₄ ⁼	258

Radios iónicos de especies [2,3] pm= 10⁻¹² m (picómetro)

1.3 Constantes de disociación de ácidos

ÁCIDO	PKA ₁	PKA ₂	PKA ₃	PKA ₄	KA ₁
HCl	-8				10 ⁸
H ₂ SO ₄	-3	1,99			10 ³
HNO ₃	-2				10 ²
H ₃ PO ₄	2,12	7,21	12,67		7,6 X 10 ⁻³
HF	3,45				3,5 X 10 ⁻⁴
H ₂ CO ₃	6,37	10,25			4,3X 10 ⁻⁷
H ₃ BO ₃	9,23				5,9 X10 ⁻¹⁰
H ₂ S	6,88	14,15			1,3X 10 ⁻⁷
H ₂ CrO ₄	0,74	6,49			1,8X10 ⁻¹
H ₄ SiO ₄	9,9	11,8	12	12	1,2 X10 ⁻¹⁰
OXÁLICO	1,23	4,19			5,9 X 10 ⁻²
ACÉTICO	4,74				1,8 X 10 ⁻⁵
FÓRMICO	3,75				1,8 X 10 ⁻⁴

Tabla 2. Constantes de disociación de ácidos [1,4]

2 Referencias

- 1.CRC Handbook of Chemistry and Physics, 70th Edition, R.C Weast Editor-in-chief (CRC press, Inc., Boca Raton, FL 1989).
- 2.R. B. Heslop and K. Jones, Inorganic Chemistry: A Guide to Advanced Study,Elsevier, Amsterdam, p. 1231976.
- 3.G. O. Ilevbare, G. T. Burstein, The inhibition of pitting corrosion of stainless steel by chromate and molybdate ions, Corrosion. Science. 45, p. 1545, 2003.
- 4.R. B. Rebak, Mechanisms of Inhibition of Crevice Corrosion in Alloy 22, Paper 0985-NN08-04, Scientific Basis for Nuclear Waste Management XXX in Boston, MA, 27 November to 01 December 2006.