15/12-42/08

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

Aleación C-22: una barrera resistente a la corrosión en contenedores de residuos nucleares de alta actividad (*)

por Mag. Ing. Martín A. Rodríguez

Director

Dr. Ricardo M. Carranza

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

República Argentina

2008

A mi mujer, Erica

A mi hija, Camila Inés

A mis padres, Susana y Miguel Ángel

AGRADECIMIENTOS

Deseo expresar mi reconocimiento y gratitud:

- Al Instituto de Tecnología "Profesor Jorge A. Sabato".
- A la Comisión Nacional de Energía Atómica y al Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas por la beca de doctorado.
- A la Comisión Nacional de Energía Atómica y a la Agencia Nacional de Promoción Científica y Tecnológica por la financiación del presente trabajo.
- Al Dr. Ricardo M. Carranza, director de esta tesis, por el apoyo recibido tanto en el desarrollo como en la redacción del presente trabajo.
- Al Dr. Raúl B. Rebak, quien facilitó gran parte del material utilizado en los ensayos de esta tesis, brindando su apoyo a la realización de este proyecto.
- A Mabel Giordano por la colaboración recibida en el trabajo experimental de la presente tesis.
- A todo el personal de la Unidad de Actividad Materiales del Centro Atómico Constituyentes y del Instituto de Tecnología "Profesor Jorge A. Sabato" por la colaboración recibida a lo largo del desarrollo de esta tesis.
- A mi mujer, Erica, por el apoyo constante recibido a lo largo de todo este proyecto.

La totalidad del trabajo experimental correspondiente a esta tesis fue realizado en la Unidad de Actividad Materiales del Centro Atómico Constituyentes durante el periodo Abril 2004 – Abril 2008.

RESUMEN

La aleación C-22 (Ni-22Cr-13Mo-3W) es una de las candidatas para la fabricación de contenedores de residuos nucleares de alta actividad. Los contenedores aislarán a los residuos de la biosfera por miles de años, por lo cual deben resistir la corrosión en las aguas subterráneas potencialmente en contacto con ellos. En la presente tesis se estudió la resistencia a la corrosión general y localizada de la aleación C-22 en condiciones ambientales de mayor agresividad a las esperadas en un repositorio geológico.

Se aplicaron técnicas electroquímicas: monitoreo del potencial de corrosión, amperometría, polarización potenciodinámica y espectroscopia de impedancia electroquímica; y técnicas no electroquímicas: gravimetría, microscopía óptica y electrónica de barrido y medición de la rugosidad. Se evaluó la resistencia a la corrosión de la aleación C-22 en soluciones de cloruros y/o fluoruros, a 90°C. Se utilizaron probetas en solución sólida (MA) y con precipitados en bordes de grano (TCP: envejecido de 10 horas a 760°C).

Las propiedades protectoras de la película pasiva de aleación C-22 se incrementaron con el potencial aplicado y el tiempo de polarización, lo cual se atribuyó al aumento de su espesor y a su envejecido, respectivamente. El envejecido afectó sus propiedades iónicas y electrónicas. La película pasiva se comportó como un semiconductor tipo n, cambiando a tipo p al aumentar el potencial. La corrosión en estado activo en soluciones de cloruros a 90°C, se observó para pH < 0,3 en medio aireado, y para pH < 1,7 en medio desaireado. La transición del estado activo al pasivo se caracterizó por cambios drásticos en la velocidad y el potencial de corrosión, la capacidad interfacial y el aspecto de la aleación.

El ion fluoruro resultó agresivo con respecto a la disolución pasiva y transpasiva de la aleación C-22, pero se comportó como un inhibidor débil de la corrosión en rendijas inducida por cloruros. La aleación C-22 en solución sólida (MA) y envejecida térmicamente (TCP) presentó un comportamiento similar frente a la corrosión general y localizada. En el estado activo en soluciones de cloruros, las probetas MA presentaron ataque cristalino, mientras que las TCP presentaron ataque preferencial en bordes de grano.

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. En la corrosión en rendijas, la severidad de las condiciones geométricas disminuye con la propagación. Los métodos que producen una mínima propagación son los más adecuados para determinar potenciales de repasivación de la corrosión en rendijas. Los potenciales de repasivación dependen de la severidad de las condiciones geométricas consideradas. El valor mínimo teórico corresponde al potencial de corrosión en la solución menos agresiva en la cual existe corrosión en estado activo. La ausencia de corrosión por picado en la aleación C-22 se atribuyó a la limitación en la densidad de corriente en la región ocluida a un máximo de 20 mA/cm^2. Las condiciones críticas para el inicio del picado no se alcanzaron a ningún potencial.

La aleación C-22 es un material muy promisorio para ser utilizado en la construcción de contenedores de residuos de alta actividad. Su versatilidad permite que pueda considerarse como candidata para repositorios tanto de medio oxidante como reductor.

ABSTRACT

Alloy C-22 (Ni-22Cr-13Mo-3W) is one of the candidates to fabricate high-level nuclear waste containers. The containers are designed to maintain isolation of the waste for several thousand years. In this period, the material must be resistant to corrosion in ground waters. The present work studied the general and localized corrosion resistance of Alloy C-22 in aggressive solutions.

Electrochemical techniques such as open circuit potential measurement, amperometry, potentiodynamic polarization and electrochemical impedance spectroscopy, and non-electrochemical techniques such as gravimetric tests, microscopic observation and roughness measurement were applied to study the corrosion behavior of Alloy C-22 in chioride and/or fluoride solutions at 90°C. Mill Annealed (MA) and thermally aged specimens (TCP: 10 hours at 760°C) were used.

Passive protective properties of the film formed on Alloy C-22 improved with applied potential and polarization time. This was attributed to the film thickness increase and the film aging. Aging modified ionic and electronic film properties. Passive film behaved as an n-type semiconductor changing to p-type with increasing potential. General corrosion was sustained in the active state in chloride solutions at 90°C, for pH < 0.3 solutions in aerated media, and for pH < 1.7 solutions in deaerated media. Transition from active to passive state was characterized by important changes in corrosion potential, corrosion rate, interfacial capacity and alloy appearance.

Fluoride ion was aggressive to passive and transpassive dissolution of Alloy C-22, but was a weak inhibitor of chloride-induced crevice corrosion. MA and TCP Alloy C-22 showed the same behavior regarding to general and localized corrosion. MA specimens suffered crystalline attack, while TCP specimens suffered intergranular attack when tested in low pH chioride solutions (in the active state).

Metastable pitting stabilization by crevice geometry was the initiation mechanism of crevice corrosion more consistent with experimental observations from the present work. In crevice corrosion, severity of geometrical conditions decreases with corrosion propagation. Those methods which involve minimal crevice corrosion propagation are the most accurate for repassivation potential determination. Repassivation potential values depend on severity of geometrical conditions. A minimum theoretical value is considered to be the open circuit potential in the least aggressive solution in which general corrosion in the active state is sustained. Absence of pitting corrosion in Alloy C-22 was attributed to a current density limitation in the occiuded region to a maximum value of 20 mA/cm^2. Thus, critical conditions for pitting corrosion onset were not reached at any potential.

Alloy C-22 is a very promising material as a candidate for high-level nuclear waste containers. Its versatility allows the use of this alloy for both reducing and oxidant geological repositories.

INDICE

INTRODUCCIÓN.....1
Referencias.....96
OBJETIVOS.....113
EXPERIMENTAL.....115
Referencias.....127
RESULTADOS.....129
Referencias.....248
DISCUSIÓN.....251
Referencias.....299
CONCLUSIONES.....307
PRODUCCIÓN CIENTÍFICA.....309

GLOSARIO

ADM *Accumulated Damage Model*
AEM *Analytic Electronic Microscopy*
AES *Auger Electron Spectroscopy*
AFM *Atomic Force Microscopy*
AGP Almacenamiento Geológico Profundo
ANDRA *Agence Nationale pour la Gestion des Déchets Radioactifs* / Agencia Nacional Francesa para la Gestión de Residuos Radiactivos
A_P Área pasiva
A_{REND} Área atacada por corrosión en rendijas
ARN Autoridad Regulatoria Nuclear
ASTM *American Society for Testing and Materials*
ASW *As Welded*
B Constante de Stern-Geary
BSW *Basic Saturated Water* / Agua Concentrada Basificada
BWR *Boiling Water Reactor*
C Capacidad
C_{AF} Capacidad de la constante de tiempos de altas frecuencias
C_{BF} Capacidad de la constante de tiempos de bajas frecuencias
CCT *Critical Crevice Temperature* / Temperatura Crítica de Corrosión en Rendijas
C_{DC} Capacidad de la doble capa eléctrica
CER *Contact Electric Resistance*
CG Combustibles Nucleares Gastados
C_H Capacidad de la doble capa de Helmholtz
C_M Capacidad medida
CNEA Comisión Nacional de Energía Atómica
C_P Capacidad de la película formada
CPE *Constant Phase Element* / Elemento de Fase Constante
CPP Curva de Polarización Potenciodinámica
CPT *Critical Pitting Temperature* / Temperatura Crítica de Picado
C_{SC} Capacidad de la región de carga espacial de un semiconductor
d_{MAX} penetración máxima de ataque por corrosión en rendijas
DOE *United States Department of Energy*
E Potencial
$E^{\cdot}_{CORR}$ Potencial de corrosión en la solución ácida de la región localizada
E_{20} Potencial de ruptura de la pasividad obtenido cuando la densidad de corriente en el barrido directo de potenciales es de 20 $\mu A/cm^2$
E_B Potencial de ruptura de la pasividad
E_C Nivel energético de la banda de conducción
E_{CO} Potencial de repasivación de *cross over*, obtenido en la intersección de los barridos de potenciales directo e inverso
E_{CORR} Potencial de corrosión ó de circuito abierto
E_{CORR}^{24h} Potencial de corrosión a las 24 horas de inmersión
$E_{CRÍT}$ Potencial crítico para la corrosión localizada
EDX *Energy Dispersive X-Ray Analysis* / Análisis Dispersivo en Energía
E_F Nivel energético de Fermi
$E_{FB\ corregido}$ Potencial de banda plana de un semiconductor corregido por el efecto de la capacidad de Helmholtz

E_{FB} Potencial de banda plana de un semiconductor
E_{FLADE} Potencial de Flade
E_G Energía del gap
E_{INH} Sobrepotencial debido a la presencia de inhibidores
EIS Electrochemical Impedance Spectroscopy / Espectroscopía de Impedancia Electroquímica
E_P Potencial de picado
E_R Potencial de repasivación
E_{R1} Potencial de repasivación obtenido cuando la densidad de corriente en el barrido inverso de potenciales disminuye por debajo de 1 $\mu A/cm^2$
E_{R2} Potencial de repasivación obtenido cuando la densidad de corriente en el barrido inverso de potenciales disminuye por debajo de 2 $\mu A/cm^2$
E_R^{MIN} *Potencial de repasivación mínimo*
E_{RP} Potencial de repasivación de la corrosión por picado
E_{RR} Potencial de repasivación de la corrosión en rendijas
E_{THE} *Potencial de repasivación obtenido por el método de Tsujikawa-Hisamatsu*
E_V Nivel energético de la banda de valencia
f frecuencia
FAP Factor Atómico Porcentual
fcc Fase cúbica centrada en las caras
g *Gap* / Apertura de rendija
GCM *General Corrosion Model*
GTAW *Gas Tungsten Arc Welding* / Soldadura con Electrodo Inerte de Tungsteno
HM *Heavy Metals* / Metales Pesados
HTA *High Temperature Aging* / Tratamiento Térmico a Alta Temperatura (173 horas a 700°C)
I Corriente
i Densidad de corriente
I+D Investigación y Desarrollo
IAEA *International Atomic Energy Agency* / Agencia Internacional de la Energía Atómica
i_{CORR} Densidad de corriente de corrosión
i_{LIM} Densidad de corriente límite
i_P Densidad de corriente en la zona pasiva
i_{PAS} Densidad de corriente de pasividad
i_{REND} Densidad de corriente de corrosión en la rendija
j *unidad imaginaria* ($\sqrt{-1}$)
J-13 Agua de pozo de *Yucca Mountain*
k Constante de Boltzmann
k Factor de conversión faradaico
Kel-F® Homopolímero de Policlorotrifluoroetileno
LEIS *Low Energy Ion Scattering Spectroscopy*
LLNL *Lawrence Livermore National Laboratory*
LRO *Long Range Ordering* / Ordenamiento de Largo Alcance
MA *Mill Annealed* / Recocido en Fábrica
MCA *Multiple Crevice Assembly*
MCM *Mixed-Conduction Model* / Modelo de Conducción Mixta
M_d Energía promedio de electrones *d* sobre el nivel de Fermi
MEB Microscopio Electrónico de Barrido

MEM Mercado Eléctrico Mayorista
MO Microscopio Óptico
MTAT Modo Térmico de Alta Temperatura
MTBT Modo Térmico de Baja Temperatura
MWe MegaWatts eléctricos
NA-SA Nucleoeléctrica Argentina Sociedad Anónima
N_D Densidad de donores de un semiconductor
N_V Concentración de vacancias electrónicas promedio
P Exponente del CPE
PCA *Prism Crevice Assembly*
P_{CR} Probabilidad de ocurrencia de corrosión en rendijas
PCTFE Policlorotrifluoroetileno
PDM *Point Defect Model* / Modelo de Defectos Puntuales
PE Peso Equivalente
PHACOMP *PHAse COMPutation algorithm*
pH_D pH de despasivación
PHWR *Pressurized Heavy Water Reactor*
PNGRR Programa Nacional de Gestión de Residuos Radiactivos
PRAMU Programa de Restitución Ambiental de la Minería del Uranio
PRE *Pitting Resistance Equivalent Number*
PREN *Pitting Resistance Equivaient Number*
Probetas ASW poseen una microestructura de solidificación de soldadura TIG
Probetas LRO obtenidas por recocido de 1000 horas a 538°C. Poseen una microestructura de solución sólida con dominios de fase ordenada
Probetas MA poseen una microestructura de solución sólida
Probetas TCP obtenidas por recocido de 10 horas a 760°C. Poseen una microestructura de cobertura completa de bordes de grano con precipitados
PTFE Politetrafluoroetileno (Teflon®)
PWR *Pressurized Water Reactor*
q Carga del electrón
R Resistencia
r_{CRIT} Relación crítica entre las concentraciones molares de cloruros e inhibidores
R_{CRIT} Relación crítica entre las concentraciones molares de inhibidores y cloruros
RHEED *Reflection High Energy Electron Diffraction*
R_P Resistencia de Polarización
RR Residuos Radiactivos
R_Ω Resistencia óhmica
SALI *Surface Analysis by Laser Ionization*
SAW *Simulated Acidified Water* / Agua Concentrada Acidificada
SCA *Single Crevice Assembly*
SCW *Simulated Concentrated Water* / Agua Concentrada Simulada
SIG Sistema de Información Geográfica
STM *Scanning Tunnel Microscopy*
T Factor preexponencial del CPE
T Temperatura
TCP *Topologically Closed Packed phases* / Fases topológicamente compactas
T_{CRIT} Temperatura crítica
THE *Tsujikawa-Hisamatsu Electrochemical* / Método de Tsujikawa-Hisamatsu

TIG *Tungsten Inert Gas Welding* / Soldadura con Electrodo Inerte de Tungsteno
t_{INC} *Tiempo de incubación para el inicio de la corrosión en rendijas*
TOF SIMS *Time-Of-Flight Secondary Ion Mass Spectrometry*
TTT Temperatura-Tiempo-Transformación
USDOE *United States Department of Energy*
v_B Velocidad de barrido de potenciales
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
x Camino de difusión
XANES *X-ray Absorption Near Edge Structure*
x_{CRIT} Camino de difusión crítico
x_{EF} Camino de difusión efectivo
XPS *X-ray Photoelectron Spectroscopy*
YMP *Yucca Mountain Project*
Z Impedancia
Z' Parte real de la impedancia
Z" Parte imaginaria de la impedancia
ZAC Zona Afectada por el Calor
β_A Pendiente de Tafel anódica
β_C Pendiente de Tafel catódica
$\Delta\varphi$ Caída de potencial óhmica
ε Constante dieléctrica
ε_0 Constante de permitividad en el vacío
η Sobrepotencial necesario para mantener las condiciones críticas en la región localizada
ρ Densidad de la aleación
τ *Constante de tiempo en el diagrama de impedancia*
τ Período de semidesintegración de un isótopo radiactivo
ω frecuencia angular
ω_m frecuencia angular para la cual la parte imaginaria de la impedancia presenta un máximo

INTRODUCCIÓN

1 Alternativas Energéticas 2
1.1 La Energía Nuclear 2
2 Residuos Radiactivos 3
2.1 Marco Legal y Regulatorio 4
2.2 Clasificación de Residuos Radiactivos 6
3 Disposición Final 8
3.1 Actividades Anteriores 9
3.2 Actividades Actuales 10
4 Almacenamiento Geológico Profundo 10
4.1 Repositorios Geológicos 12
4.2 Repositorio Geológico de Yucca Mountain 16
4.2.1 Degradación de los Contenedores 22
4.2.2 Composición de las Aguas Subterráneas 24
5 Aleaciones de Níquel 25
5.1 Aleaciones Ni-Cr-Mo 29
5.2 Aleación C-22 32
6 Procesos de Corrosión 33
6.1 Corrosión General o Uniforme 34
6.1.1 Pasividad 35
6.1.2 Pasividad de Aleaciones Resistentes a la Corrosión 51
6.1.3 Corrosión General de la Aleación C-22 61
6.1.4 Disolución Pasiva a Largo Plazo 66
6.2 Corrosión Localizada 70
6.2.1 Mecanismo de Acidificación Localizada 71
6.2.2 Mecanismos de Iniciación de la Corrosión en Rendijas 72
6.3 Corrosión en Rendijas de Aleaciones Resistentes a la Corrosión 77
6.3.1 Potenciales Críticos 78
6.3.2 Efecto del Molibdeno 82
6.4 Corrosión en Rendijas de la Aleación C-22 83
6.5 Fisuración Inducida por el Medio 88
6.6 Transformaciones de Fase en el Sistema Ni-Cr-Mo 89
7 Referencias 96

1 Alternativas Energéticas

Los pronósticos de analistas especializados indican que el consumo energético en el mundo continuará incrementándose, particularmente el de energía eléctrica. [1] Actualmente, el debate está centrado en la fuente que proveerá la electricidad. Estadísticas actuales a nivel mundial indican que los combustibles fósiles (carbón, petróleo y gas) contribuyen con un 63% de la producción eléctrica, la energía hidroeléctrica representa alrededor del 19%, la energía nuclear 17%, la geotérmica 0,3% mientras que las energías solar, eólica y biomasa contribuyen en conjunto con menos del 1%. [1] En Argentina, según datos del Mercado Eléctrico Mayorista (MEM), la generación eléctrica para el año 2005 fue 60,9% de origen termoeléctrico, 31,9% hidroeléctrico, y 7,2% nucleoeléctrico. [2] La capacidad instalada del MEM en ese mismo año fue 54,7% de origen termoeléctrico, 41,1% hidroeléctrico, y 4,2% nucleoeléctrico. El 54,7% de energía termoeléctrica se compone de 19,7% de turbinas de vapor, 9,3% de turbinas de gas y 27,4% de ciclos combinados. El combustible utilizado por el 90% de las plantas de generación térmica es gas natural. [2] Los países en desarrollo consumen actualmente menos de 100 kW-h por año y por persona, mientras que en países desarrollados se llega hasta 15000 kW-h. En Argentina el consumo es de aproximadamente 1500 kW-h por año y por persona. [1] La potencia instalada del sistema eléctrico es de aproximadamente 24000 MW. [2]

Los combustibles fósiles tienen importantes ventajas, como su bajo costo y facilidad de transporte; pero también grandes desventajas en términos de contaminación y efectos ambientales. [1] El dióxido de carbono (CO_2) emitido al quemar combustibles fósiles, es considerado una de las principales fuentes que contribuyen al recalentamiento global del planeta (efecto invernadero). Se ha planteado en diferentes conferencias internacionales (Río de Janeiro 1992, Kyoto 1997) la necesidad de reducir el uso de combustibles fósiles utilizando energías que no emitan CO_2. Estas energías pueden ser nuclear, hidroeléctrica o las llamadas fuentes de energía renovables (eólica, solar, geotérmica y biomasa). Sin embargo, las únicas fuentes de energía en gran escala, económicamente competitivas son las energías nuclear e hidroeléctrica. Los especialistas estiman que esta situación no habrá de revertirse en el mediano plazo. [1]

1.1 La Energía Nuclear

En la República Argentina la actividad nuclear comenzó formalmente en 1950 con la fundación de la Comisión Nacional de Energía Atómica (CNEA). Esta institución ha desarrollado desde entonces actividades de investigación y desarrollo, producción de radioisótopos, aplicaciones médicas e industriales, y las correspondientes a las del ciclo de combustible nuclear, incluyendo la operación de dos centrales nucleares. Actualmente la mayor parte de las actividades productivas del ciclo son llevadas a cabo por empresas estatales o mixtas con el sector privado. [3]

Las dos centrales nucleares en operación en nuestro país aportan actualmente el 8% de la energía eléctrica consumida en el país. La Central Nuclear Atucha I, de 360 MWe de potencia, entró en operación en 1974 y la

central de Embalse, de 640 MWe, en 1984. Ambas centrales nucleares son de tipo *Pressurized Heavy Water Reactor* (PHWR). [3] Las mismas son moderadas y refrigeradas con agua pesada. La central de Embalse consume elementos combustibles de uranio natural mientras que la central Atucha I desde hace algunos años utiliza elementos combustibles ligeramente enriquecidos en el isótopo U^{235} (0,85%). Existe una tercera central nuclear, Atucha II, aledaña a la primera y del mismo diseño, cuya potencia es de 720 MWe. Su construcción había sido suspendida en el año 1995, pero fue reanudada en el año 2005 debido a las necesidades energéticas del país. Actualmente su puesta en marcha está planificada para el año 2010. La operación de las centrales nucleares está a cargo de la empresa estatal Nucleoeléctrica Argentina Sociedad Anónima (NA-SA) desde 1994. [3]

Entre las principales ventajas de la opción nuclear cabe mencionarse la abundancia y el bajo costo del combustible (uranio). [1] Una de las objeciones a la generación de energía nucleoeléctrica es la relativa al manejo de los residuos radiactivos (RR). Sin embargo, no existe otra industria en la cual la gestión de residuos sea considerada con mayor responsabilidad. El volumen de residuos nucleares es extremadamente limitado, por lo tanto puede ser completamente aislado de la biósfera. Una planta nuclear de 1000 MWe produce aproximadamente 35 toneladas por año de elementos combustibles quemados. Si estos combustibles fueran reprocesados, el volumen sería de aproximadamente 2,5 m^3/año. El ciclo completo de combustible para esta planta (incluyendo desde la minería hasta la operación final) generaría además 200 m^3 de residuos de media actividad y 500 m^3 de residuos de baja actividad. [1]

2 Residuos Radiactivos

Los residuos radiactivos (RR) son materiales para los cuales no se prevé ningún uso ulterior y que contienen sustancias radiactivas con valores de actividad tales que exceden las restricciones de dosis establecidas por las normativas vigentes para su dispersión en el ambiente. [4]

Los residuos radiactivos se generan en diferentes procesos:

- 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 (ciclo cerrado)
  - Clausura de las instalaciones nucleares
- Producción de radioisótopos
- Aplicaciones médicas y en investigación
- Usos industriales

La gestión de residuos radiactivos consiste en desarrollar todas las actividades técnicas, económicas y administrativas necesarias para el manejo seguro de los mismos. Su objetivo es llevar a cabo estas acciones con un nivel adecuado de protección radiológica de las personas y de preservación del

ambiente tanto en el caso de las generaciones actuales como en el de las futuras. [3,5]

Las etapas principales de la gestión son:

- Recolección y transporte
- Caracterización y clasificación
- Tratamiento
- Acondicionamiento para disposición final
- Almacenamiento temporario o interino
- Disposición final

2.1 Marco Legal y Regulatorio

En la República Argentina la gestión de RR, como parte de la actividad nuclear está regida por el siguiente marco legal y regulatorio. [5]

- Ley Nacional Nº 24.804, "Ley de la Actividad Nuclear", Honorable Congreso Nacional (Publicada en el Boletín Oficial el día 23 de Abril de 1997). [6]
- Ley Nacional Nº 25.018, "Régimen de Gestión de Residuos Radiactivos", Honorable Congreso Nacional (Publicada en el Boletín Oficial el día 19 de Octubre de 1998). [7]
- Ley Nacional Nº 25.279, Ratifica la adhesión a la "Convención Conjunta sobre seguridad en la gestión del combustible gastado y sobre seguridad en la gestión de los desechos radiactivos", Honorable Congreso Nacional (Publicada en el Boletín Oficial el día 4 de Agosto de 2000). [8]
- Legislaciones provinciales y municipales.
- Normas regulatorias emitidas por la Autoridad Regulatoria Nuclear (ARN).

La ley Nº 25.018 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 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. [7]

En su Artículo 10, la ley Nº 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.

La Ley establece la aplicación del principio "impacto ambiental tan bajo como sea posible" integrándose con programas complementarios de desarrollo sustentable en las comunidades directamente afectadas. [7]

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 RR cumpliendo con las normas establecidas por la ARN y toda la legislación vigente. El PNGRR ha elaborado un Plan Estratégico que contiene y considera todas las actividades necesarias para cumplir con las obligaciones prescriptas. Este plan ha sido aprobado por la CNEA y revisado por la ARN. El mismo deberá ser evaluado por las sucesivas instancias del Poder Ejecutivo Nacional para ser propuesto al Honorable Congreso Nacional para su revisión y posterior aprobación a través de la promulgación de una Ley Nacional. [3,5] Argentina es signataria de la "Convención Conjunta sobre la Seguridad en la Gestión de los Combustibles Gastados y sobre la Seguridad en la Gestión de los Desechos Radiactivos", compromiso ratificado mediante la Ley Nacional N° 25.279. [8] El PNGRR presenta el 15 de marzo de cada año el Informe al Honorable Congreso de la Nación [9] correspondiente a las actividades desarrolladas durante el ejercicio anterior, según lo prescripto por la Ley N° 25.018. [7] En la Fig. 1 se indica el esquema organizativo de la Gestión de Residuos Radiactivos y Combustibles Gastados [5]

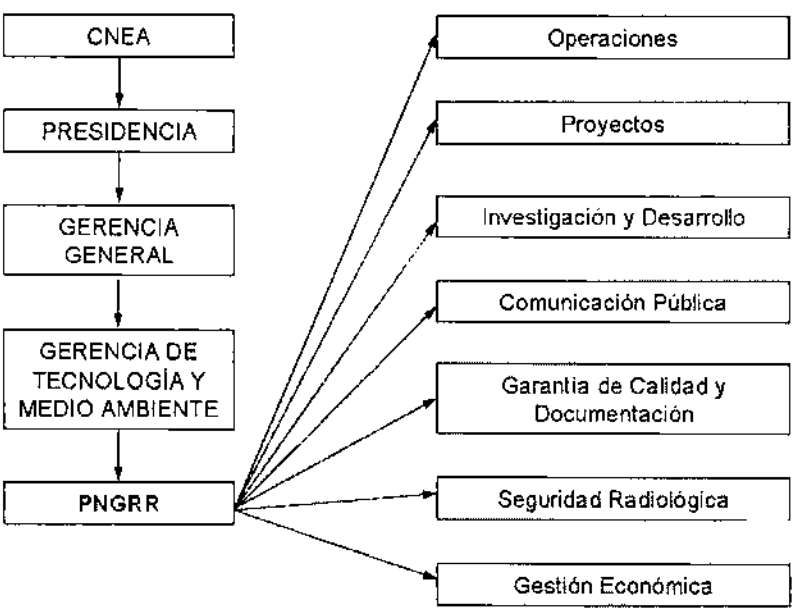


Figura 1: Organización de la gestión de residuos radiactivos y combustibles gastados [5]

2.2 Clasificación de Residuos Radiactivos

En Argentina se ha adoptado un criterio de clasificación basado en las soluciones a poner en práctica para lograr el confinamiento y aislamiento requerido en cada caso. [3,5] En la Tabla 1 se indica la clasificación adoptada.

Clase	Tipo	Características	Tiempo de aislamiento	Tecnología
B	Baja Actividad Períodos cortos (τ < 30 años)	Actividad β-γ baja Contenido α no significativo	50 años	Sistema Superficial con Mejoras de Ingeniería
M	Media Actividad Períodos cortos (τ < 30 años)	Actividad β-γ media Contenido α no significativo	300 años	Repositorio Monolítico de Hormigón Cercano a la Superficie
A	Baja Actividad Períodos largos (τ > 30 años)	Actividad β-γ baja Contenido α significativo	> 300 años	Repositorio Geológico Profundo
	Media Actividad Períodos largos (τ > 30 años)	Actividad β-γ media Contenido α significativo		
	Alta Actividad Períodos largos (τ > 30 años)	Actividad β-γ alta Contenido α significativo Emisión de calor significativa		

Tabla 1: Clasificación de residuos radiactivos en la República Argentina. [3,5] τ: período de semidesintegración de los isótopos radioactivos

Para el Sistema Superficial con Mejoras de Ingeniería se prevé un período de control institucional postclausura de 50 años, para el Repositorio Monolítico Cercano a la Superficie un período de 300 años, y ningún control institucional postclausura para el Repositorio Geológico Profundo. Para este último, el criterio de recuperabilidad será cuidadosamente evaluado cuando se defina su diseño conceptual. [3]

Debido a la diversidad de sus orígenes, los residuos de baja y media actividad poseen características físicas, químicas y radiológicas muy variadas que requieren el empleo de diferentes tecnologías de tratamiento y acondicionamiento para su disposición final.

La Tabla 2 indica la generación anual de residuos de baja y media actividad y de combustibles gastados en Argentina.

Generador	Baja Actividad	Media Actividad	Combustibles Gastados
Centrales Nucleares Atucha I y Embalse	50 m^3/año Acondicionados	15 m^3/año	130000 Kg HM/año
Restantes actividades nucleares	30 m^3/año	3 m^3/año	20 Kg HM/año
Desmantelamiento de Instalaciones Nucleares (*)	22000 m^3 (total)	3000 m^3 (total)	---------

Tabla 2: Generación de residuos radiactivos en Argentina [3]. (*) Incluyendo la central nuclear Atucha II, pero sin considerar el agua pesada de las tres centrales nucleares (~1000 m^3)

Los residuos de alta actividad se producen dentro del combustible de los reactores nucleares durante la generación de energía, como consecuencia de los procesos de fisión nuclear y de captura neutrónica. El combustible gastado (CG) que es descargado de un reactor nuclear contiene, además de los residuos de alta actividad, materiales fisionables aptos para fabricar nuevos combustibles nucleares. Es por esta razón que el CG es considerado un recurso energético estratégico de uso potencial. Los CG son almacenados en las propias centrales nucleares. En Atucha I los CG se almacenan en piletas hasta tanto sean transferidos a una futura instalación para almacenamiento interino en seco. Se prevé la transferencia de CG a silos de hormigón de construcción modular para el año 2015 aproximadamente. [5] En Embalse, los CG son almacenados en pileta durante los primeros seis años posteriores a su descarga del núcleo y luego transferidos a silos de hormigón para su almacenamiento interino en seco. El número actual de centrales nucleares en la Argentina no justifica un almacenamiento transitorio centralizado de los combustibles gastados. [3] La Tabla 3 presenta el inventario de los CG en las centrales nucleares argentinas y una estimación del acumulado al finalizar la vida útil de las tres centrales.

Central Nuclear	Almacenados (*) (Unidad)		Estimación al final de vida (sin extensión)		
	En piletas	En seco	Unidades	[ton HM]	Total [ton HM]
Atucha I	8967	-------	11790	1800 (1)	
Embalse	40877	57240	140160	2660 (2)	(1+2) → 4460
Atucha II	------	------	9420	1460 (3)	(1+2+3) → 5900

Tabla 3: Inventario de los combustibles gastados en las centrales nucleares [5]
(*) Situación al 31 de diciembre de 2004. ton HM: toneladas de metales pesados.

La gestión de CG de las centrales nucleares involucra diferentes etapas esquematizadas en la Fig. 2. [5] Los residuos de la minería del uranio constituyen por sus características una clase diferenciada, debido a su origen natural, grandes volúmenes y muy baja concentración de emisores alfa, por lo que deben ser tratados y dispuestos definitivamente en el mismo emplazamiento donde fueron generados. Existe en CNEA un proyecto denominado Restitución Ambiental de la Minería del Uranio (PRAMU), para la restitución ambiental de los sitios donde se desarrollaron este tipo de actividades. [3]



Figura 2: Gestión de combustibles gastados de las centrales nucleares [5]

3 Disposición Final

La Disposición Final es la etapa más importante de la gestión de RR y consiste en la ubicación de los residuos acondicionados en una instalación especificamente diseñada con un adecuado nivel de seguridad y sin intenciones de recuperación. [4] Su objetivo es aislar los RR de la biosfera durante el tiempo necesario para que su radiactividad haya decaído a un nivel tal que su eventual reingreso a la misma no implique riesgos para el ser humano ni efectos sobre el medio ambiente que no sean aceptables en el presente. La estrategia consiste en instalar los RR en sistemas de confinamiento (repositorios) específicamente licenciados por la ARN para tal fin, de manera de interponer entre los RR y el medio ambiente un sistema de barreras múltiples, redundantes e independientes, de modo que la falla de alguna de ellas no comprometa la seguridad del sistema de confinamiento. [5] Durante el período en que la barrera sirve de contención, los radionucleidos decaerán. El sistema de barreras se diseña de acuerdo con la opción de disposición final escogida y el tipo de residuo radiactivo de que se trate. [4]

El reprocesamiento de combustibles nucleares gastados (ciclo cerrado) se realiza con el objeto de recuperar materiales fisionables para su reciclo. En este proceso se separan los residuos de alta actividad, obteniéndose también residuos de media y baja actividad. [4] 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 CG 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 CG. En este caso los residuos nucleares de alta actividad son los propios CG. En cambio Francia, Japón, Gran Bretaña, Corea del Sur e India han optado por el reprocesamiento de CG, por lo cual los residuos nucleares de alta actividad

son obtenidos al separar el material fisionable de los CG. [10] Cualquiera sea la decisión, será necesario contar con un repositorio geológico profundo para la disposición final de los CG o de los residuos de alta actividad del reprocesamiento. [5]

Una nueva alternativa es la separación de actínidos y productos de fisión de período largo para luego efectuar la transmutación y así transformarlos en radionucleidos de períodos cortos. Sin embargo esta opción aun se halla en fase de investigación y desarrollo. [4]

El emplazamiento y la construcción de los repositorios para residuos de baja, media y alta actividad están fuertemente condicionados por factores económicos, políticos y sociales. [5] La ley Nº 25.018, en su Artículo 12, establece que al proponerse la necesidad de emplazamiento de instalaciones para la disposición final de RR de alta, media o baja actividad, las localizaciones deberán ser aprobadas previamente por medio de una ley provincial con acuerdo de la ARN. Para ello deberán realizarse los correspondientes estudios de factibilidad ambiental. [5]

En la Tabla 4 se presentan los eventos principales consignados en el Plan Estratégico referentes a la gestión de RR. [5]

2010	Definición del sitio del emplazamiento de los repositorios de baja y media actividad.
2020	Construcción y puesta en marcha del repositorio de baja actividad.
2023	Construcción y puesta en marcha del repositorio de media actividad.
2025	Definición del sitio del emplazamiento del repositorio de alta actividad.
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 4: Eventos principales en la gestión de residuos radiactivos. El cronograma es una estimación que se revisa periódicamente.

3.1 Actividades Anteriores

Entre los años 1980 y 1990 la CNEA realizó estudios de factibilidad para el emplazamiento de un repositorio geológico profundo. Para los primeros estudios se eligió una formación granítica situada en Sierra del Medio, cerca de Gastre, Chubut. Se realizaron perforaciones hasta 800 m de profundidad, desarrollándose varios estudios mediante: fotointerpretación, caracterizaciones geofísicas de la roca, análisis geomorfológicos e hidrogeológicos y estudios sísmicos. Se elaboró un diseño conceptual de la ingeniería del repositorio. Los estudios fueron interrumpidos en 1992 debido a la oposición pública. [5,11] Se concluyó que un programa de comunicación social eficiente debe ser parte fundamental de la gestión de residuos radiactivos. [11]

3.2 Actividades Actuales

El PNGRR lleva adelante una serie de proyectos y líneas permanentes para investigar y desarrollar nuevas técnicas de caracterización, nuevos procesos de tratamiento y acondicionamiento de residuos radiactivos y combustibles gastados, nuevos sistemas de almacenamiento, estudios de diferentes materiales para contenedores, estudios geológicos, estudios ambientales y modelado. Estas tareas son realizadas en parte por personal propio, y en otros casos acordando acciones en forma matricial con varios grupos de especialistas de la CNEA. [3]

Se están realizando estudios geológicos sobre diferentes alternativas para emplazamientos con el fin de organizar un Sistema de Información Geográfica (SIG). El mismo contempla la elaboración de bases de datos geológicas y geoquímicas, y el procesamiento e interpretación de imágenes satelitales. Para ello requiere la digitalización y georeferenciación de datos geológicos del país, el inventario de las cuencas o regiones geológicas con determinados tipos de rocas: granito, toba soldada (ignimbritas) y arcillas. La definición de los criterios de selección y exclusión para el relevamiento de áreas favorables se basa en criterios de sismicidad, hidrogeología, vulcanismo, tectónica, geomorfología, recursos, población y medio ambiente. [5]

La CNEA mantiene acuerdos de cooperación técnica con instituciones y agencias de otros países dedicadas a la temática de la gestión de los residuos radiactivos y los combustibles gastados. A través de estos acuerdos internacionales se realiza intercambio de experiencias e información técnica y capacitación y entrenamiento de profesionales argentinos en centros de excelencia e instalaciones especiales. Asimismo se ejecutan proyectos conjuntos de investigación y se recibe asistencia técnica en temas de especial interés para la CNEA. Cabe destacar el apoyo recibido de la *International Atomic Energy Agency* (IAEA) para facilitar estos intercambios, así como también la participación de profesionales de la CNEA en conferencias y cursos internacionales auspiciados por ese organismo internacional. De este modo la Argentina permanentemente cuenta con conocimiento actualizado del estado de arte a nivel internacional. [3] La CNEA participa en el Programa "*Training in and Demonstration of Waste Disposal Technologies in Underground Research Facilities – An IAEA Network of Centers of Excellence*". [5]

4 Almacenamiento Geológico Profundo

El Almacenamiento Geológico Profundo (AGP) en formaciones geológicas estables es la alternativa más firme en el ámbito mundial para la disposición final de residuos nucleares de alta actividad. [10,12-14] 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. [10,13] 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. [10,13] El resultado final de este sistema redundante debe ser la ausencia de impacto no

deseable sobre el hombre y el medio ambiente. Las barreras naturales deben contribuir al aislamiento de los residuos minimizando la cantidad de agua entrante al emplazamiento, y limitando el transporte de los residuos a través del sistema natural. [13] Las barreras ingenieriles son diseñadas específicamente para prolongar el aislamiento de los residuos dentro del depósito y limitar su potencial liberación. [13]

El AGP se fundamenta, en parte, en la existencia de análogos naturales. [15-18] Uno de los ejemplos más estudiados es el de los reactores nucleares naturales de Okio, Gabón. [16-18] En la década del 70, científicos franceses observaron que el mineral de uranio obtenido de las minas de Oklo contenía menos de la mitad de la cantidad normal del isótopo U^{235}. Estudios realizados revelaron que 1700 millones de años atrás un conjunto de reactores nucleares naturales pudieron haber funcionado en ese sitio. [16,17] Las condiciones para el funcionamiento de los reactores se alcanzaron debido al mayor porcentaje del isótopo U^{235} en ese momento geológico (~3% comparado con el 0,7% actual) y a la acción moderadora del agua que filtraba a través de las rocas. Los investigadores creen que los reactores de Oklo funcionaron en forma intermitente por un período de un millón de años. [16,17] Una vez que estos reactores finalizaron su actividad, los residuos generados permanecieron albergados en la misma formación geológica compuesta por granito, rocas sedimentarias y arcillas. Existe evidencia de que el plutonio generado por la actividad de los reactores no se desplazó más de unos pocos metros. [16] Este fenómeno observado, que no es reproducible en laboratorio debido a la escala temporal, brinda un fundamento sólido a la utilización de formaciones geológicas como barreras naturales de repositorios. Otros sitios estudiados como análogos naturales son la sierra Peña Blanca en México, Cigar Lake en Canadá, Palmottu en Finlandia, y El Berrocal en España. [15,18]

Las barreras ingenieriles 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. [19] 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. [19] Las barreras ingenieriles también incluyen a la propia forma química de los residuos acondicionados, y los materiales de relleno y sellado.

La utilización de materiales metálicos como barreras ingenieriles también se fundamenta en la existencia de análogos naturales y arqueológicos. [18,20-24] Meteoritos compuestos principalmente por hierro y níquel han resistido la atmósfera terrestre por periodos de entre 5000 y 100.000 años. [20] Recientemente se ha estudiado un mineral conocido como josefinita, de composición aproximada $Ni_{2,5}Fe$, como un análogo natural de la pasividad. [20] Este mineral ha sido hallado al sudoeste de Oregon, Estados Unidos, en forma de agregado metálico albergado por una roca madre. La josefinita está asociada con formaciones geológicas de una edad del orden del millón de años. Los estudios realizados indican que la pasividad es el fenómeno responsable de la longevidad de este material. [20] Los objetos más antiguos construidos por el hombre son artefactos de oro o cobre que datan de 9000 años. [20] Un análogo arqueológico muy estudiado es el pilar de Delhi,

India. [21,23] Se trata de un enorme pilar de hierro forjado, con una antigüedad de 1600 años, que ha resistido a la intemperie sin signos de deterioro. Su excelente resistencia a la corrosión atmosférica se atribuye a la presencia de cantidades relativamente altas de fósforo que catalizan la formación de δ-FeOOH, junto con una capa cristalina de fosfatos que constituyen una película protectora. [22,23] En Argentina se han hallado artefactos precolombinos de cobre y bronce de hasta 1000 años de antigüedad. [24] A partir de las pátinas formadas sobre los mismos se pudo estimar su velocidad de corrosión generalizada. En China se hallaron piezas de bronce de más de 3000 años de antigüedad. [24] Se han realizado numerosos estudios de objetos arqueológicos en los cuales se utilizaron las técnicas modernas disponibles para el estudio de materiales en la caracterización de los productos de corrosión formados. [21]

4.1 Repositorios Geológicos

Puede establecerse una clasificación del modelo de repositorio de acuerdo a las características del medio en contacto con los contenedores de residuos. [19]

- Repositorios en medio reductor: 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. La mayor parte de los repositorios se ubican en este grupo. [10] En la Fig. 3 se presenta un esquema del repositorio del modelo sueco.
- Repositorios en medio oxidante: se permite el acceso 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. [10,13,14] En la Fig. 4 se presenta un esquema del repositorio de *Yucca Mountain*.

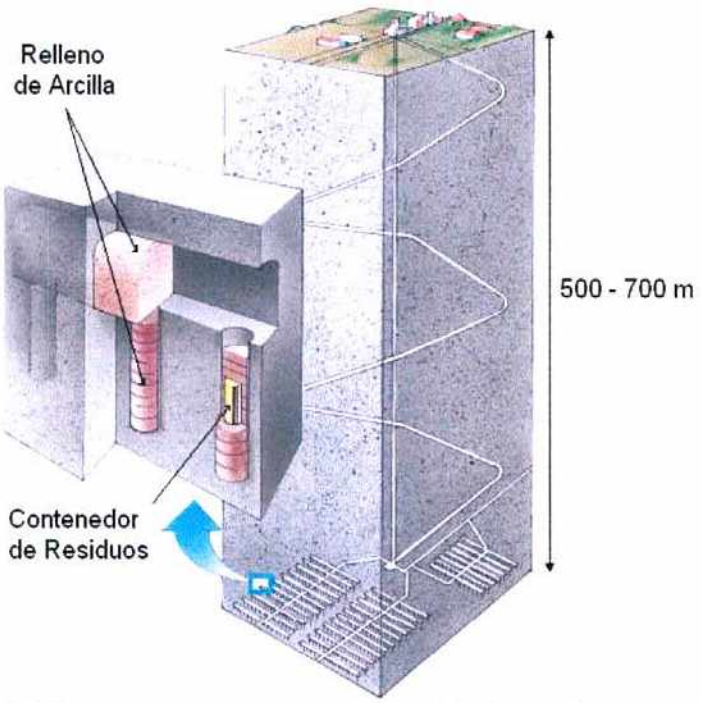


Figura 3 : Esquema correspondiente al modelo de repositorio sueco [10]

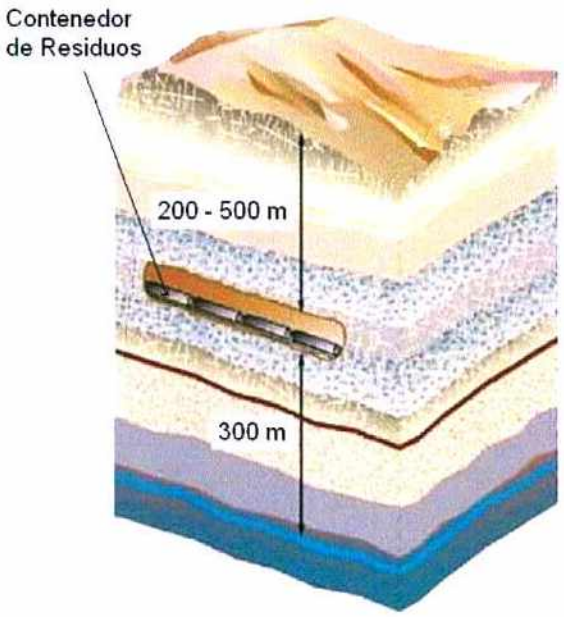


Figura 4: Esquema correspondiente al modelo de repositorio de *Yucca Mountain*, Nevada, Estados Unidos [10,13]

Las barreras ingenieriles se diseñan y construyen teniendo en cuenta el diseño de repositorio por el que se haya optado, considerando las características y la conexión con el sistema de barreras naturales. El diseño del repositorio determinará las condiciones de presión, temperatura, radiación, humedad y especies químicas presentes. [19] Aquellos países que ya han definido o predeterminado el tipo de formación geológica que albergará a los residuos, se hallan en mejores condiciones para definir el diseño de las barreras ingenieriles. Una de las decisiones más importantes es la elección del material de construcción del contenedor de residuos. Algunos países ya han predeterminado la barrera natural y el material de construcción de la(s) barrera(s) ingenieril(es) tal como se muestra en la Tabla 5.

País	Barrera Natural	Barrera Ingenieril
Estados Unidos	Toba volcánica	Aleación C-22 soportada por acero inoxidable 316 grado nuclear. Escudo protector de titanio grado 7
Francia	Arcilla ó Roca granítica	Acero al carbono, acero inoxidable ó aleación Ni-Cr-Mo
Alemania	Sal ó Roca sedimentaria	Acero al carbono
Japón	Roca sedimentaria	Titanio y acero al carbono
Canadá	Roca granítica	Cobre ó titanio
Finlandia	Roca granítica	Cobre
Suecia	Roca granítica	Cobre
Bélgica	Arcilla	Acero inoxidable
España	Arcilla ó Roca granítica	Acero al carbono
Suiza	Arcilla ó Roca granítica	Acero al carbono

Tabla 5: Ejemplos de barreras naturales e ingenieriles predeterminadas por algunos países. [10,25]

Los materiales metálicos considerados para la construcción de barreras ingenieriles se pueden clasificar en dos grupos de acuerdo a su resistencia a la corrosión. La clasificación tiene en cuenta, en forma implícita o explícita, el medio en que el material presta servicio. [19,25]

- Materiales consumibles o activos: sufren corrosión generalizada en forma lenta y predecible. Se requieren espesores de pared importantes para alcanzar la vida útil de diseño. Consecuentemente, proveen los requerimientos estructurales. En este grupo se hallan los aceros al carbono, los aceros de baja aleación, las fundiciones de hierro y el cobre en medios oxidantes.
- Materiales no consumibles: son materiales muy resistentes o inmunes a la corrosión. Requieren un espesor de pared menor, pero generalmente deben ser soportados estructuralmente por otros materiales. Incluyen a materiales termodinámicamente inmunes a la corrosión, como el cobre en medios reductores libres de agentes complejantes. También incluyen a los materiales pasivos, que son termodinámicamente inestables pero cinéticamente estables. Estos poseen velocidades de corrosión generalizada muy bajas, pero pueden ser susceptibles a diferentes fenómenos de corrosión localizada. En este grupo se hallan los aceros inoxidables austeníticos, las aleaciones de Ni-Cr-Mo y las aleaciones de titanio.

Gras agrupó a los distintos materiales candidatos de acuerdo a los posibles modos de falla considerados (Tabla 6). [25]

Materiales	Posibles modos de ataque
Aceros al carbono Aceros de baja aleación Fundiciones de hierro	Corrosión general Corrosión por picado Corrosión en rendijas Corrosión bajo tensión Corrosión microbiológica
Cobre	Corrosión general Corrosión por picado Corrosión en rendijas Corrosión bajo tensión
Titanio Aleaciones de titanio	Corrosión en rendijas Fragilización por hidrógeno
Aceros inoxidables austeníticos Aleaciones de Ni-Cr-Mo	Corrosión por picado Corrosión en rendijas Corrosión bajo tensión Corrosión microbiológica

Tabla 6: Materiales considerados en la construcción de la barrera ingenieril agrupados de acuerdo a los posibles modos de ataque. [25]

La vida útil proyectada para los distintos materiales es de 10^5-10^6 años para el cobre en medio reductor, y entre 500 y 10000 años para el resto de los materiales. [25,26] El acero al carbono tiene la ventaja de proveer tanto la resistencia a la corrosión como la resistencia mecánica. En cambio el cobre, posee mayor resistencia a la corrosión pero baja resistencia mecánica. Por lo tanto debe ser soportado con otro material o utilizarse espesores muy grandes. El uso de grandes espesores de aleaciones titanio o de Ni-Cr-Mo está condicionado por factores económicos, por lo que las mismas son generalmente soportadas por otros materiales [19] Es importante señalar que la radiación puede causar la formación de peróxidos por radiólisis del agua. [13] En estas condiciones el medio en contacto con el contenedor no sería reductor sino moderadamente oxidante, con las consecuentes implicancias en los mecanismos deterioro de los materiales. [25]

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. [27]

En el contexto descrito anteriormente resulta necesario evaluar la factibilidad del uso de las diferentes aleaciones candidatas para la construcción de los contenedores de residuos, especialmente en lo que respecta a su resistencia a la corrosión en aguas subterráneas. La propuesta del grupo Corrosión de CNEA es estudiar la degradación de los diferentes materiales que son actualmente propuestos para la construcción de los contenedores con el objeto de seleccionar en el futuro los materiales del modelo argentino. [19] Este tipo de estudios requiere la obtención de gran cantidad de datos experimentales para realizar una extrapolación a largo plazo de los resultados. En trabajos previos del grupo se estudió el comportamiento frente a la

corrosión del plomo y sus aleaciones, del acero al carbono [19] y más recientemente, de la aleación C–22 (Ni–22Cr–13Mo–3W). [28] La presente tesis de doctorado es una continuación del trabajo realizado durante la tesis de maestría. [28] El objetivo es adquirir conocimientos sobre la cinética de corrosión de la aleación C–22 en medios que simulen las condiciones de las aguas subterráneas potencialmente en contacto con los contenedores de residuos nucleares de alta actividad, o en condiciones aún más agresivas.

4.2 Repositorio Geológico de Yucca Mountain

En el presente trabajo se recogerá la experiencia acumulada en el proyecto *Yucca Mountain* (YMP) del Departamento de Energía (DOE) de los Estados Unidos. [13,14] La aleación C-22, estudiada en esta tesis, es la actual candidata del modelo de repositorio de YMP para la construcción de la pared resistente a la corrosión de los contenedores de residuos. El grupo Corrosión de CNEA mantuvo una colaboración con el *Lawrence Livermore National Laboratory* (LLNL), California, Estados Unidos que dió lugar a una tesis de maestría [28], numerosas publicaciones internacionales [29-42], presentaciones a congresos [43-61] y una estadía en dicho laboratorio. [62]

El DOE es la institución responsable por la elección del sitio, el diseño, el licenciamiento, la construcción, la operación y el cierre del repositorio geológico para residuos nucleares de alta actividad. [13] También se encarga en forma integral de la gestión de residuos radiactivos en Estados Unidos. [12] YMP es uno de los proyectos de repositorio más avanzados a nivel mundial. [10,13] 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 alta actividad. El repositorio será utilizado para inmovilizar 70.000 toneladas de residuos [13]. 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 [12,13]. Una gran cantidad de estudios científicos e ingenieriles se llevaron a cabo para evaluar la factibilidad de la construcción del repositorio. Estas investigaciones incluyeron estudios de caracterización geológicos, hidrológicos y geoquímicos, así como también la evolución de estas características en el tiempo. Una de los principales desafíos es cuantificar y reducir las incertezas de los análisis y modelados inherentes a una proyección de 10.000 años. [13]

Yucca Mountain se halla en el desierto de Nevada, 160 km al noroeste de Las Vegas. Esta formación consiste en una cordillera que se extiende a lo largo de 40 km. La misma se formó entre 11 y 14 millones de años atrás como consecuencia de una serie de erupciones volcánicas. [13] La toba volcánica resultante está compuesta principalmente de sílice polimórfica (SiO_2) y feldespatos ($KAlSi_3O_8$, $NaAlSi_3O_8$), y consiste esencialmente en una roca volcánica conocida como *rhyolite*, cuya composición química es similar a la del granito. [63] La presencia de zeolitas, alúminosilicatos hidratados con tendencia adsorber iones, resulta ventajosa dado que podrían adsorber los radionucleidos potencialmente liberados. La roca que albergue al repositorio debe ser lo suficientemente estable para soportar excavaciones y debe ser capaz de absorber el calor generado por el decaimiento de los residuos

radiactivos. La formación geológica de *Yucca Mountain* posee estas características. 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. [13]

Las napas de agua se sitúan a 500-800 m por debajo de la superficie de las montañas. La zona comprendida entre la superficie y las napas de agua se denomina zona insaturada. El repositorio se instalará en ladera de la montaña, en la zona insaturada, a 200-500 m por debajo de la superficie y a un promedio de 300 m por encima de las napas de agua [13]. La profundidad debe ser suficiente para que se pueda prevenir la exposición de los residuos al ambiente y desalentar la intrusión del hombre. La gran profundidad de las napas y el considerable espesor de la zona insaturada de *Yucca Mountain* son el resultado de una baja tasa anual de lluvias (190 mm/año) y de una alta tasa de evaporación y transpiración (el proceso por el cual el vapor de agua pasa desde el suelo hacia las plantas y luego al aire). Una característica importante del acuífero de *Yucca Mountain* es que se halla aislado. 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. [63]

Las barreras naturales en *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. [13]

La radiactividad de los residuos nucleares disminuye en el tiempo y en ese proceso se libera energía en forma de calor. [10] Este calor podría afectar procesos térmicos, hidrológicos, químicos y mecánicos en las instalaciones del emplazamiento y en la formación rocosa que lo alberga. Por otra parte, la roca volcánica contiene una serie de fallas, por lo cual los túneles se hallan en equilibrio con el aire ambiente exterior. En consecuencia, 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 soluciones concentradas sobre la superficie de los contenedores. [63] Si la temperatura de los contenedores se mantiene por encima al punto de ebullición del agua, la cantidad de humedad en contacto con los contenedores estaría limitada. Sin embargo, temperaturas menores podrían reducir el impacto sobre las propiedades geoquímicas de las rocas, disminuyendo las complejidades en el modelado de los efectos térmicos. [13,63]

El funcionamiento del repositorio será monitoreado por un período de 25-300 años desde su puesta en operación. Las futuras generaciones deberán decidir el momento de su clausura definitiva en ese período de tiempo. Los contenedores deben diseñarse para soportar las condiciones de este período preclausura, más una vida útil posclausura de 10000 años. [63]

El diseño del repositorio prevé cierta flexibilidad para poder manejarse en un rango de modos térmicos de operación. [13] La temperatura en la superficie de los contenedores y la humedad ambiente pueden variarse durante el período preclausura. Se consideran dos modos térmicos de operación límites. La evolución en el tiempo de la temperatura en la superficie de los contenedores y de la humedad relativa del ambiente se presenta en la Figura 5, para los modos térmicos de operación limites. El modo térmico de baja temperatura (MTBT) prevé una temperatura pico de ~85°C en la superficie de

los contenedores al finalizar el período de ventilación y un posterior decaimiento hasta ~50°C al llegar a los 10000 años. El modo térmico de alta temperatura (MTAT) prevé una temperatura pico de 160-180°C en un período de ventilación más corto, que decae hasta ~90°C a los 1000 años y a ~55°C a los 5000 años. [63] No obstante, en el diseño se consideran picos de hasta 350°C. [13] El modo de operación térmico escogido dependerá de los estudios en curso respecto a la corrosión de los materiales y a las incertezas asociadas con los procesos térmicos, mecánicos e hidrológicos acoplados en las rocas circundantes. El modo térmico elegido determinará parámetros de diseño tales como el espaciado de los contenedores en los túneles, la carga térmica efectiva de cada contenedor, el espaciado entre túneles, el período de ventilación, etc. [63] De acuerdo al modo térmico seleccionado el área subsuperficial requerida para la construcción del repositorio puede variar entre 450 hectáreas (MTAT) y 1000 hectáreas (MTBT) aproximadamente. [13]

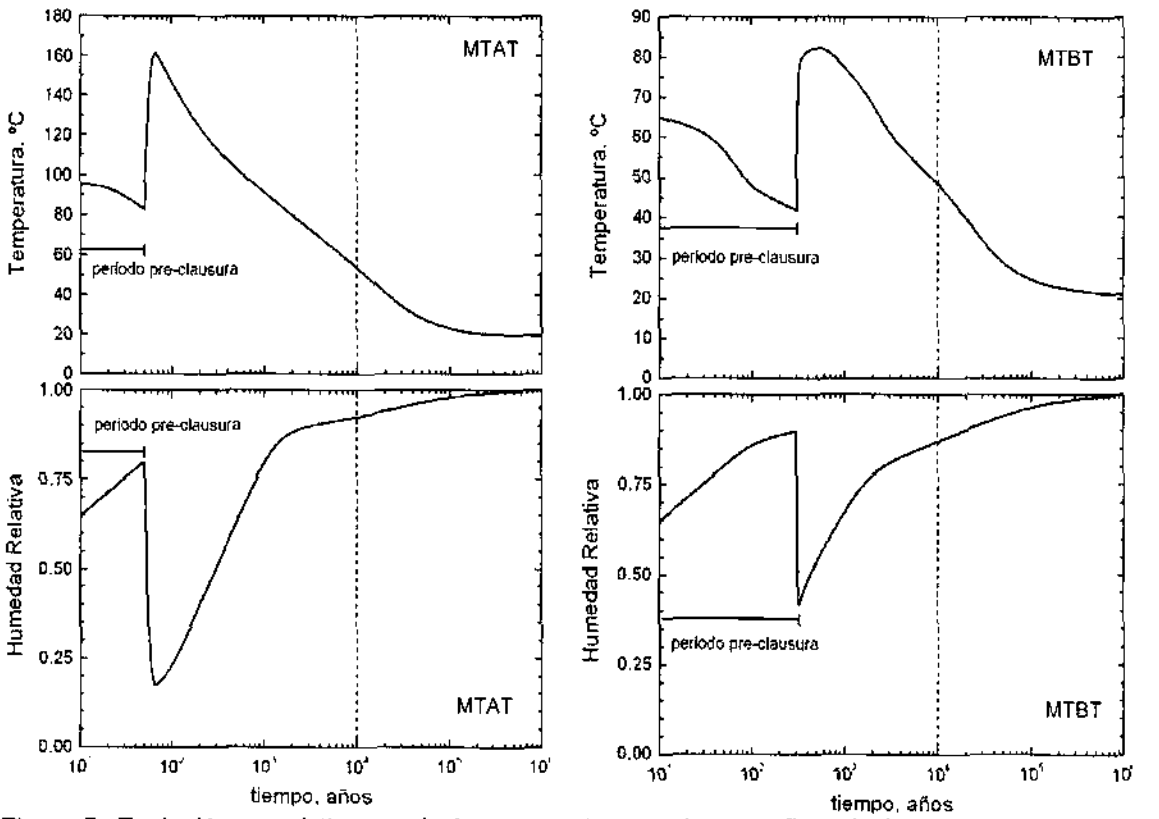


Figura 5: Evolución en el tiempo de la temperatura en la superficie de los contenedores de residuos y de la humedad relativa del ambiente en los modos térmicos de alta (MTAT) y de baja temperatura (MTBT). Se indican los correspondientes períodos preclausura del repositorio para cada caso y en línea de puntos los 10000 años correspondientes a la vida útil de diseño de los contenedores. [13]

El contenedor de residuos consiste en un recipiente cilíndrico de doble pared. [63,64] La pared externa provee la resistencia a la corrosión. Para su construcción se ha seleccionado a la aleación C-22 de la familia Ni-Cr-Mo. 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). Aunque el mismo posee muy buena resistencia a la corrosión, YMP no lo considera una barrera frente a la corrosión. De modo tal que la vida útil requerida de 10000 años la debe aportar sólo la pared externa, según requisitos de diseño. [13] El espesor proyectado

de la pared interna es de 5 cm y el de la pared externa de 2-2,5 cm. Los contenedores se sellarán con una tapa exterior de doble pared de aleación C-22 y una pared interior de acero inoxidable 316 en cada extremo. Las tapas serán soldadas utilizando un dispositivo operado en forma remota, y cada una de las soldaduras será inspeccionada. La unión se realizará mediante soldadura con electrodo no consumible de tungsteno protegido con gas inerte (conocida como GTAW o TIG). En la Figura 6 se presenta un esquema del diseño del contenedor.

El tamaño de los contenedores y la configuración interna varían de acuerdo al tipo de residuo que se va a alojar en los mismos. El diseño de los contenedores es similar en todos los casos. En la Figura 7 se presentan diferentes tipos de contenedores.

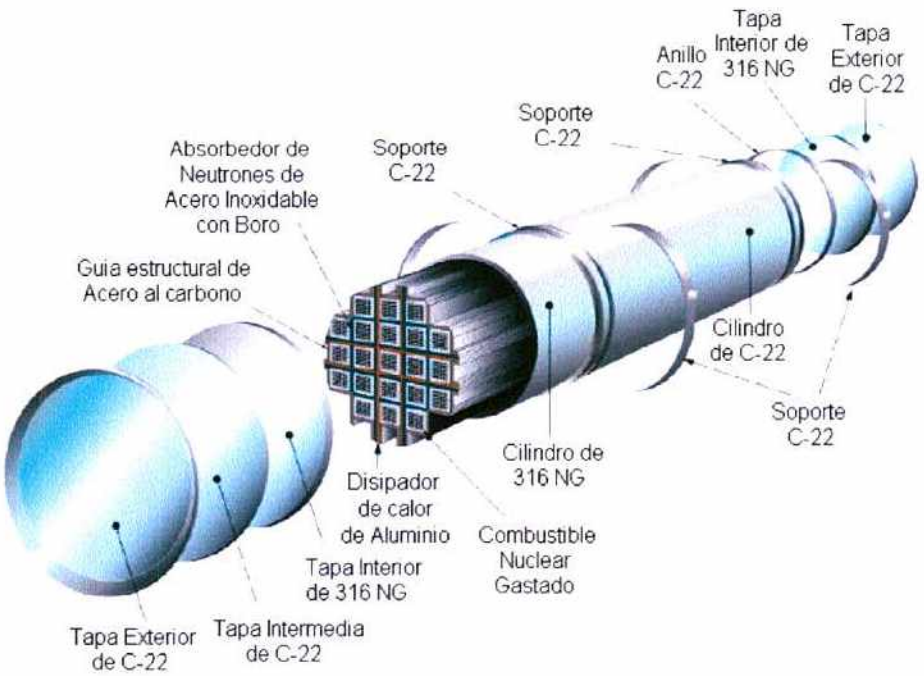


Figura 6: Esquema del contenedor de residuos de *Yucca Mountain*. [13]

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. Esto se observa en la Figura 8 para un prototipo. Las tapas superiores serán soldadas en celdas calientes ubicadas en el sitio del repositorio luego de ser cargados los residuos. Se realizarán tratamientos térmicos postsoldadura para relevar las posibles tensiones residuales de tracción. A la tapa intermedia de C-22 se le realizará un tratamiento de *laser peening* y a la tapa exterior de C-22 se le realizará un tratamiento de solubilización por inducción localizada. Estos procesos provocan una capa superficial sometida a tensiones residuales de compresión. Ambos procedimientos están siendo evaluados en prototipos con resultados prometedores. [63] Una imagen del prototipo terminado se presenta en la Figura 9.

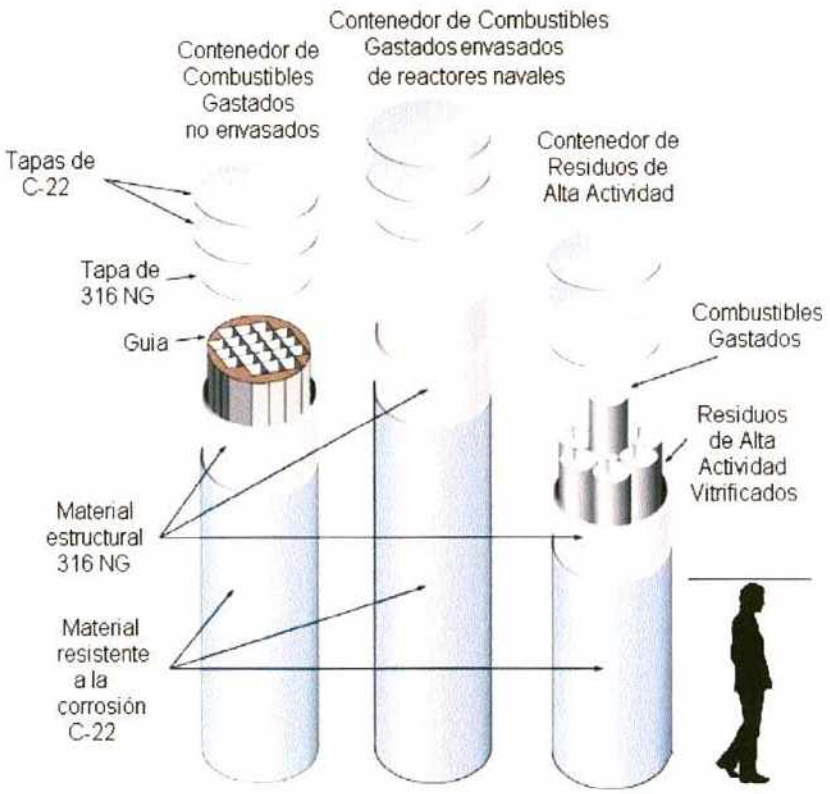


Figura 7: Esquema de diferentes tipos contenedores de residuos. Comparación con el tamaño de una persona. [13,63]



Figura 8: El prototipo de contenedor de residuos es retirado del horno (izquierda) en el cual se le realizó un tratamiento de solubilización a 1150ºC y posteriormente es enfriado en agua (derecha). [63]



Figura 9: Fotografía del prototipo de contenedor de residuos terminado, luego del tratamiento de solubilización y de la soldadura de las tapas superiores. La altura del prototipo es aproximadamente un cuarto de la altura real del contenedor. [63]

Dentro de los contenedores se introducirán los combustibles nucleares gastados debidamente acondicionados con materiales absorbedores de neutrones. Los elementos combustibles serán acomodados en una guía estructural de acero al carbono. 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, el diseño actual prevé la colocación de escudos protectores de titanio grado 7 (G7). El titanio aportará tanto la resistencia mecánica como la resistencia a la corrosión. [63,64] Los escudos se colocarán sobre los contenedores con el objeto de evitar que el agua proveniente de filtraciones entre en contacto con los mismos. Cumplirán funciones estructurales en caso de derrumbes en los túneles. El conjunto compuesto por los contenedores, los escudos y soportes constituyen las barreras ingenieriles del repositorio de *Yucca Mountain*. [13] En la Figura 10 se presenta un esquema del sistema de barreras ingenieriles emplazado en un túnel del repositorio.

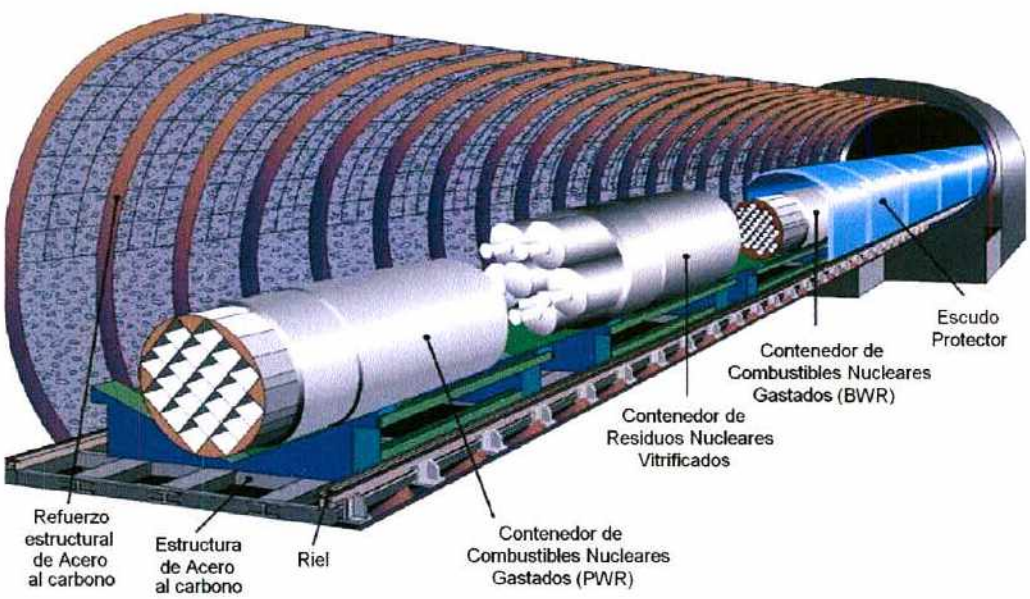


Figura 10: Esquema del sistema de barreras ingenieriles emplazado en un túnel del repositorio. Se presentan diferentes cortes en los que se observan el escudo protector, la doble pared del contenedor y el tipo de residuo almacenado. BWR: *Boiling Water Reactor*. PWR: *Pressurized Water Reactor*. [13]

La aleación C-22 y el titanio G7 se hallan entre los materiales más resistentes a la corrosión en soluciones concentradas a altas temperaturas. La selección del material de la barrera resistente a la corrosión evolucionó en el tiempo en una serie de candidatos cada vez más resistentes: acero inoxidable 316L, Incoloy 825, Inconel 625, Hastelloy C-22. [65-67] Los materiales seleccionados deben ser fácilmente fabricables, soldables e inspeccionables. [26,63] Los costos de la aleación C-22 y del titanio G7 son aproximadamente 3 y 9 veces mayores, con respecto a los del acero inoxidable 316. [68]

En síntesis, de acuerdo a YMP, el repositorio geológico de *Yucca Mountain* puede ser descrito en térmicos de cinco atributos claves que aseguran su buen desempeño en el largo plazo: [13]

1. Limitación de la cantidad de agua que ingresa al emplazamiento del repositorio.
2. Prolongada vida útil de los contenedores de residuos y los escudos de protección.
3. Liberación limitada de los radioisótopos confinados por las barreras ingenieriles.
4. Retardo y dilución de los radioisótopos dados por las barreras naturales.
5. Dosis media anual reducida de radiación, considerando potenciales eventos perjudiciales.

4.2.1 Degradación de los Contenedores

YMP ha desarrollado un modelo integral 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 de corrosión se utiliza como entrada para un código de cálculo de degradación de los contenedores. El código utiliza el método Monte Cario para calcular un rango de tiempos de penetración esperados para la aleación C-22 y el titanio G7, a partir de los diferentes mecanismos de corrosión considerados. Los resultados de este código son utilizados como entrada por otro código de cálculo, el código de evaluación total del desempeño del sistema. Este último provee estimaciones de la dosis de radiación en los límites del repositorio en función del tiempo, con determinados niveles de confianza. Estas estimaciones son comparadas con las requeridas por las normas vigentes. [63]

El modelo integral de corrosión se presenta en forma esquemática en la Figura 11. Se consideran los factores metalúrgicos y ambientales que afectan la integridad de los contenedores de residuos. [63]

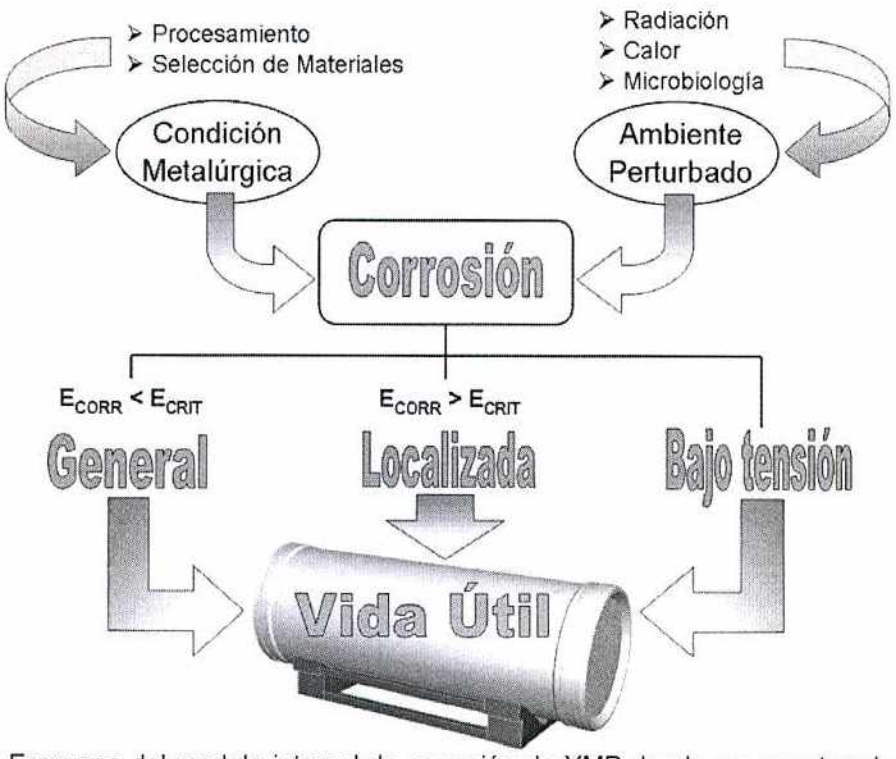


Figura 11: Esquema del modelo integral de corrosión de YMP donde se muestran los factores que afectan la integridad de los contenedores de residuos. [63]

En el modelo integral de corrosión se consideran los factores metalúrgicos y ambientales que influencian los mecanismos de deterioro. La selección de materiales y su procesamiento hasta conformar los contenedores van a determinar la condición metalúrgica de los mismos en servicio. Son de particular importancia los procesos de soldadura y relevamiento de tensiones postsoldadura. El ambiente en contacto con los contenedores será perturbado por la disipación de calor y por la emisión de radiación de los residuos. El modelo considera el rango total de soluciones concentradas que se puedan formar en el tiempo y tiene en cuenta el potencial efecto de los microbios en la alteración del ambiente, en lo respectivo a la corrosión general y localizada. 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 probabilidad de falla por corrosión bajo tensión también es considerada en el modelo. El modelo considera que este modo de falla puede ocurrir si sobre la superficie del material existen esfuerzos de tracción que superan un valor umbral, o bien si existen concentradores de tensiones debido a algún defecto en la soldadura, de modo tal que se exceda el valor umbral del factor de concentración de tensiones. El contenedor de residuos y el escudo protector serán relevados de tensiones de tracción antes de depositarse en el repositorio. El evento más probable que se considera que puede producir tensiones sobre los materiales es la caída de rocas desde los túneles. Esto afectaría mayormente al escudo protector, ya que el contenedor se halla cubierto por este. [63]

La descripción del problema de la durabilidad de los contenedores adoptada por YMP no difiere substancialmente del criterio adoptado por otros países en los que se consideran materiales pasivos como barreras ingenieriles. [25] Japón, Francia y Bélgica utilizan el mismo criterio para

determinar la posibilidad de ocurrencia de corrosión localizada ($E_{CORR} > E_{CRIT}$). [21,25]

En el caso de los repositorios de medio reductor en los que se consideran materiales consumibles o cobre (termodinámicamente estable), la durabilidad de la barrera ingenieril está vinculada con el mantenimiento de condiciones ambientales reductoras. Para esto es fundamental evitar la presencia de oxigeno u otro agente oxidante. [19,25] En la disposición final en formaciones de rocas cristalinas o arcillosas se prevé un escenario de dos etapas. [25] En la primera etapa posterior a la clausura el medio en contacto con los contenedores es oxidante. Esto se debe a que el material de relleno se satura con agua que posee oxígeno disuelto. Lentamente, el oxígeno se consume debido a la corrosión de los contenedores y a la oxidación de otros minerales presentes. Este período puede extenderse por 100 años aproximadamente. La segunda etapa comienza una vez agotado el oxígeno. Aquí el medio en contacto con los contenedores es reductor. La reacción catódica predominante es la reducción del agua. La radiación gama proveniente de los residuos de alta actividad puede modificar las condiciones redox del medio debido a la radiólisis del agua, que produce la formación de peróxidos. El efecto de este fenómeno depende del espesor de la pared del contenedor y del tiempo. Su influencia es importante para espesores pequeños. [25]

La aplicación del criterio $E_{CORR} > E_{CRIT}$ en el modelo de YMP junto con los mecanismos de degradación considerados para la aleación C-22 serán abordados con mayor detalle en secciones posteriores. La aleación C-22 también es un material seleccionado como candidato para la barrera ingenieril de contenedores en repositorios de medio reductor. ANDRA, el organismo encargado de la gestión de residuos radiactivos en Francia, incluye a la aleación C-22 entre sus candidatos. [21,25].

4.2.2 Composición de las Aguas Subterráneas

Aunque *Yucca Mountain* está situada en una región árida y desértica con una tasa anual de lluvias muy baja, no puede descartarse la filtración de una fracción del agua de las precipitaciones (~5%) hacia los túneles del repositorio. La toba volcánica contiene 10-20% de agua en sus poros. Además, existen sitios con agua estancada ubicados en niveles superiores a los planificados para los túneles. Por lo tanto, no puede excluirse la posibilidad de que cierta cantidad de agua pueda entrar en contacto con los contenedores. [13,63] El medio en contacto con los contenedores podría ser una delgada película de líquido formada por condensación del agua sobre la superficie metálica, que eventualmente pudiera estar cubierta por sales higroscópicas. 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 cloruros, nitratos, sulfatos, fluoruros y bicarbonatos, y de los cationes sodio, potasio, calcio y magnesio. También se halló sílice disuelta. [63] Como se explicó anteriormente, estas soluciones diluidas, se concentrarán por evaporación. 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 7 presenta la composición del agua subterránea de las napas (denominada J-13) y del agua proveniente de los poros en las rocas de la zona insaturada [13,63,69-71]. Además se indica la composición de diferentes tipos de soluciones concentradas preparadas en laboratorio que se creen representativas de los medios potencialmente en contacto con los contenedores. La composición de estos medios podría alterarse debido a la actividad microbiana (hongos y bacterias) y a la radiólisis del agua por efecto de la radiación (formación de peróxidos). [13,63]

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	70000	0	107171	<2,2
$SiO_{2(aq)}$	61,1	46	~40	~40	9038	52

Tabla 7: Composición de soluciones potencialmente el contacto con el contenedor de residuos de *Yucca Mountain* (mg/L) [63,69].

Las aguas subterráneas pueden considerarse como medios benignos desde el punto de vista de la corrosión de los contenedores. [26] Particularmente, la concentración de nitratos es relativamente alta, siendo esta especie un efectivo inhibidor de la corrosión. En aplicaciones industriales, los rangos de vida útil requeridos son varios órdenes de magnitud menores a los considerados en el aislamiento de residuos nucleares. [21] Por eso se utilizan materiales menos resistentes para manipular soluciones multiiónicas, como por ejemplo aceros inoxidables. Existía poca información sobre el comportamiento de la aleación C-22 en estas soluciones previamente a su designación como material candidato del YMP. [69]

Además de las especies naturalmente presentes en el ambiente del repositorio, deben considerarse las que pueden introducirse durante el proceso de construcción de los túneles y durante el período de ventilación preclausura. Se espera, por ejemplo, la presencia de iones de hierro en solución debido a la degradación de los soportes y rieles de acero al carbono. [63]

5 Aleaciones de Níquel

Las aleaciones comerciales de níquel se pueden clasificar en dos grandes grupos. [72,73]

- Aleaciones para alta temperatura (*Heat resistant / High temperature alloys*): 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 (*Corrosion resistant alloys*): 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. Las aleaciones de níquel consideradas candidatas como barreras ingenieriles en repositorios pertenecen a este grupo. [25]

Desde el punto de vista electroquímico el níquel es más noble que el hierro y además puede ser aleado con mayores proporciones de otros elementos sin la precipitación de segundas fases. [73-77] Estableciendo una jerarquía 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. Se ubican debajo de materiales exóticos como el tantalio. Un esquema se observa en la Figura 12. [78] Comúnmente se utilizan en medios agresivos tales como ácidos inorgánicos y en presencia de cloruros, en los cuales muchos aceros inoxidables son susceptibles a la corrosión bajo tensión, el picado y la corrosión en rendijas. Las aleaciones de circonio y de titanio presentan un comportamiento similar pero no toleran ciertas especies tales como fluoruros. [78]



Figura 12: Jerarquía de las aleaciones resistentes a la corrosión [78].

Las aleaciones de níquel se han clasificado en seis grupos principales de acuerdo al medio en el que se utilizan. En la Tabla 8 se presenta esta clasificación. [78] Los términos oxidante y reductor se refieren a la naturaleza de la reacción catódica. En medios reductores (ejemplos: HCl, HF y H_2SO_4 diluido) la reacción catódica es la evolución de hidrógeno. En medios oxidantes (ejemplos: HNO_3 y H_2SO_4 concentrado) la reacción catódica es alguna otra que se desarrolla a mayores potenciales.

Grupo	Medios
Ni	Alcalinos (soluciones cáusticas)
Ni-Cu	Ácidos reductores (HF y HCl)
Ni-Mo	Ácidos reductores (HF y HCl)
Ni-Fe-Cr	Ácidos oxidantes (HNO_3)
Ni-Cr-Si	Ácidos súper-oxidantes (H_2SO_4 concentrado)
Ni-Cr-Mo	Medios alcalinos y todo tipo de ácidos (muy versátiles)

Tabla 8: Clasificación de las aleaciones de níquel de acuerdo al medio en que se utilizan [78].

La matriz de níquel provee compatibilidad metalúrgica con una gran variedad de aleantes. También aporta estabilidad térmica y fabricabilidad,

dado que estabiliza la fase austenítica. El níquel posee una excelente resistencia a la corrosión en álcalis concentrados y un muy buen desempeño en ácidos reductores. Aporta a las aleaciones su buena resistencia a la corrosión bajo tensión en medios que contienen cloruros. [65,75,77] Los aleantes que se adicionan al níquel cumplen con diferentes funciones específicas. Las funciones más importantes se presentan en la Tabla 9. [65,74,75,77,78]

Aleante	Funciones
Cr	Mejoramiento de la pasividad por formación de una película rica en cromo. Provee resistencia a la corrosión en medios oxidantes. Mejora la resistencia a la corrosión localizada.
Cu	Ennoblecimiento del níquel en condiciones activas. Mejora la pasividad en ácidos reductores. Degrada la estabilidad térmica de las aleaciones Ni-Cr-Mo a elevadas temperaturas.
Mo, W	Ennoblecimiento del níquel en condiciones activas y endurecimiento por solución sólida debido a su mayor tamaño atómico. Proveen resistencia a la corrosión en medios reductores. Mejoran la resistencia a la corrosión localizada y a la corrosión bajo tensión en cloruros. W sería menos eficiente que Mo según algunos autores. [75] Pueden estabilizar la formación de intermetálicos.
Co	Mejora la resistencia mecánica por lo que se adiciona a aleaciones para alta temperatura. Mejora la trabajabilidad. Presente como impureza en algunas aleaciones. Como sus propiedades son similares a las del Ni se puede tolerar un importante contenido de Co como impureza.
Si	Formación de película seudopasiva rica en silicio, en medios súperoxidantes en los cuales las películas ricas en cromo no pueden mantener la pasividad. Se requiere un contenido mayor al 4%. Puede deteriorar la resistencia a la corrosión en determinados medios.
Nb, Ta, Ti	Endurecimiento por solución sólida debido a su mayor tamaño atómico. Se adicionan como estabilizadores de carburos. Mejoran la resistencia a la corrosión intergranular y al ataque preferencial en la zona afectada por el calor en procesos de soldadura.
Fe	Se adiciona para reducir costos. Degrada la resistencia a la corrosión. Promueve la formación de fases μ y σ que degradan las propiedades mecánicas. Provee compatibilidad metalúrgica con algunos aleantes. Influencia en la formación de la película pasiva.
N	Mejora la resistencia a la corrosión localizada, la estabilidad térmica y las propiedades mecánicas. Estabiliza la fase austenítica, siendo un económico substituto del níquel. Su uso en aleaciones de níquel no es tan frecuente como en aceros inoxidables.
C	Mejora las propiedades mecánicas a altas temperaturas. Sin embargo, cuando se halla en concentraciones mayores a 0,02% disminuye la resistencia a la corrosión localizada y la estabilidad térmica.

Tabla 9: Efecto de los aleantes que se adicionan al níquel [65,74,75,77,78].

La mayoría de las aleaciones de níquel presentan una microestructura de solución sólida con una sola fase cúbica centrada en las caras (fcc), del tipo de la austenita (γ: gama) en los aceros inoxidables. Como consecuencia de esto, estas aleaciones poseen excelente ductilidad, maleabilidad y trabajabilidad. [72] A temperaturas mayores a 1000°C, la matriz de níquel puede mantener en solución sólida grandes cantidades de elementos tales como cromo y molibdeno. Esta microestructura se puede "congelar" (*freeze-in*) y conservar a temperatura ambiente mediante un enfriamiento rápido en agua (*water quenching*). Debido a la inestabilidad termodinámica, la precipitación de segundas fases es posible cuando estas aleaciones se someten a elevadas temperaturas, por ejemplo durante un proceso de soldadura. La cinética de

formación de segundas fases depende del sobrealeado y del contenido de elementos minoritarios como carbono y silicio. Las proporciones de estos elementos se mantienen en niveles bajos en aleaciones fabricadas por proceso continuo. En el caso de las fundiciones, se requiere cierto contenido de silicio para proveer fluidez en la colada. [79]

Para evaluar el desempeño de las aleaciones resistentes a la corrosión y escoger entre distintas candidatas para una aplicación industrial específica, usualmente se realizan ensayos normalizados. [72,80] En algunos casos se prefiere realizar un ensayo directamente en el equipo. La norma ASTM G 4 brinda una guía para realizar ese tipo de ensayos. [81] La susceptibilidad a la corrosión localizada (picado, en rendijas e intergranular) se puede evaluar mediante ensayos electroquímicos o de inmersión. Los ensayos de inmersión se utilizan para evaluar las temperaturas críticas de picado (CPT: *Critical Pitting Temperature*) y de corrosión en rendijas (CPT: *Critical Crevice Temperature*). Estas son las temperaturas mínimas a las cuales una aleación puede sufrir picado o corrosión en rendijas cuando es expuesta a la presencia de cloruros en condiciones oxidantes. Para evaluar CPT y CCT se utiliza comúnmente la norma ASTM G 48 que consiste en la inmersión de probetas con y sin formadores de rendijas en 6% $FeCl_3$ a diferentes temperaturas. [81] La norma ASTM G 28 describe dos ensayos de inmersión (métodos A y B) bajo condiciones oxidantes. [81]

- Método A (*Streicher test*): inmersión en 50% H_2SO_4 + 42g/L $Fe_2(SO_4)_3$ a ebullición (120°C). Se utiliza para evaluar la resistencia a la corrosión general en un medio ácido oxidante. Puede causar corrosión intergranular en aleaciones sensibilizadas.
- Método B: inmersión en 23% H_2SO_4 + 1,2% HCl + 1% $FeCl_3$ + 1% $CuCl_2$ a ebullición (105°C). Se utiliza para evaluar la resistencia a la corrosión localizada en un medio ácido oxidante con cloruros.

En la industria se utilizan además dos variaciones de los ensayos descriptos en ASTM G 48, conocidos como *green-death* y *yellow-death tests*. [72]

- *Green-death test*: inmersión en 11,5% H_2SO_4 + 1,2% HCl + 1% $FeCl_3$ + 1% $CuCl_2$ a ebullición.
- *Yellow-death test*: inmersión en 4% NaCl + 0,1% $Fe_2(SO_4)_3$ + 0,01% HCl a ebullición.

Ensayos de inmersión en 2,5% HCl (u otras concentraciones) se utilizan para evaluar la resistencia a la corrosión general en un medio ácido reductor. [72,79] Para las concentraciones de las especies químicas, todos los porcentajes consignados son en peso.

También se utilizan ensayos electroquímicos para evaluar la susceptibilidad de las aleaciones de níquel a la corrosión localizada. La norma ASTM G 61 describe el ensayo de polarización potenciodinámica cíclica, y la norma ASTM G 150 describe un ensayo a potencial constante en el cual se eleva la temperatura hasta que ocurre la corrosión por picado de la aleación. [81]

La susceptibilidad a la corrosión bajo tensión se puede evaluar utilizando la norma ASTM G 36, que describe un ensayo de inmersión de probetas bajo deformación constante (*U-bends*). [81] También se utilizan ensayos de tracción lenta, a velocidad de deformación constante, bajo control potenciostático. [72]

5.1 Aleaciones Ni-Cr-Mo

El desarrollo y la difusión de los aceros inoxidables comenzaron en la primera década del siglo XX. Muchas de las necesidades industriales en la actualidad son satisfechas por los aceros inoxidables de la serie 300. [82] Desde aquella época, ha existido una creciente demanda de materiales que puedan satisfacer requerimientos de mayores presiones, temperaturas y ambientes cada vez más corrosivos en las industrias de procesos químicos y petroquímicos. La mayor limitación de la serie 300 de aceros inoxidables es su sensibilidad a la corrosión localizada y a la corrosión bajo tensión en soluciones de cloruros. Esto ha impulsado a numerosos laboratorios de investigación a la búsqueda de nuevos materiales que puedan satisfacer las crecientes demandas. Se han desarrollado aleaciones en base hierro con cantidades crecientes de níquel, cromo y molibdeno; y aleaciones en base níquel con adiciones tales como cromo, molibdeno, tungsteno, hierro y cobre [82].

El estudio de las aleaciones del sistema Ni-Cr-Mo comenzó en la década del 30. [75,82] La familia de aleaciones 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. [75,76] La versatilidad del sistema Ni-Cr-Mo frente a la corrosión se debe al excelente desempeño del níquel en soluciones alcalinas calientes, la resistencia a los medios oxidantes aportada por el cromo, y la resistencia a los medios reductores aportada por el molibdeno. El molibdeno también aporta excelentes propiedades frente a la corrosión localizada. [74-76,82-84] En la Tabla 10 se presenta la composición de algunas aleaciones del sistema Ni-Cr-Mo.

Aleación	Cr	Mo	W	Fe	Ti	V	Mn	C	Si	Otros
C[(*)]	15	16	4	5	-	$0,35^{M}$	$1,0^{M}$	$0,08^{M}$	$1,0^{M}$	-
625	21	9	-	5	$0,4^{M}$	-	$0,05^{M}$	$0,01^{M}$	$0,08^{M}$	3,7 Nb+Ta
C-276	16	16	4	5	-	$0,35^{M}$	$1,0^{M}$	$0,01^{M}$	$0,08^{M}$	2,5 Co^{M}
C-4	16	16	-	3^{M}	$0,7^{M}$	-	$1,0^{M}$	$0,01^{M}$	$0,08^{M}$	2 Co^{M}
C-22	22	13	3	3	-	$0,35^{M}$	$0,05^{M}$	$0,01^{M}$	$0,08^{M}$	2,5 Co^{M}
C-2000	23	16	-	-	-	$0,35^{M}$	$0,05^{M}$	$0,01^{M}$	$0,08^{M}$	1,6 Cu
59	23	16	-	1	-	$0,35^{M}$	$0,05^{M}$	$0,01^{M}$	$0,08^{M}$	-
686	21	16	4	5	-	$0,35^{M}$	$0,05^{M}$	$0,01^{M}$	$0,08^{M}$	-
MAT 21	19	19	-	1^{M}	-	-	$0,05^{M}$	$0,01^{M}$	$0,08^{M}$	1,8 Ta

Tabla 10: Composición química porcentual en peso de aleaciones del sistema Ni-Cr-Mo [72,75-78,82]. El porcentaje de níquel en cada caso es el necesario para completar el 100%. M: porcentaje máximo permitido. [(*)] La aleación C es obsoleta y no se comercializa actualmente.

La aleación C, actualmente obsoleta, fue la aleación resistente a la corrosión más versátil disponible hasta mediados de la década del 60. Se comercializó con el nombre de Hastelloy C. 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 [75,76,82,83]. En esas condiciones, la aleación presentaba fallas en medios oxidantes, ácidos o en presencia de haluros. Aunque este problema

se puede superar mediante un tratamiento térmico de solubilización de carburos postsoldadura, esto puede resultar impracticable en ciertas ocasiones. En medios muy oxidantes, la aleación C presentaba altas velocidades de corrosión general debido a que su contenido de cromo no es suficiente para mantener la pasividad. Desde la implementación de esta aleación se desarrollaron avances en los procesos de fabricación. El contenido de carbono se pudo reducir a un valor nominal de 0,05% en peso mediante el burbujeo de oxígeno en la colada, lo cual hizo posible la producción de grandes cantidades de aleación por proceso continuo. [75,76,82,83]

La aleación 625, conocida comercialmente como Inconel 625, se desarrolló en la década del 50 y fue introducida al mercado en la década siguiente. Se incrementó el contenido de cromo con respecto a la aleación C, lo que permitió superar las limitaciones de ésta en medios severamente oxidantes. [75] Se introdujo niobio (también llamado columbio) como estabilizante frente el ataque intergranular. Esto permitió utilizar a la aleación 625 sin necesidad de un tratamiento térmico de solubilización postsoldadura. Sin embargo el contenido de molibdeno se redujo respecto al de la aleación C, por lo que este material no resulto tan versátil en condiciones reductoras. La aleación 625 también tiene aplicaciones a altas temperaturas. [75]

Para solucionar el inconveniente producido por los altos contenidos de carbono y silicio en la aleación C, investigadores de BASF desarrollaron la aleación C-276, en la cual los porcentajes en peso de estos aleantes se limitaron a 0,01% C y 0,08% Si. [82,83]. La fabricación industrial de esta aleación fue posible gracias al advenimiento de una nueva tecnología de fusión, la decarburización argón-oxigeno. Este material se introdujo en el mercado a mediados de la década del 60. 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. El material resultó susceptible a la precipitación de estos compuestos intermetálicos del tipo fase μ cuando era expuesto a temperaturas en el rango de 650°C a 1100°C. [75,76,82,83]

La formación de fase μ reduce la resistencia a la corrosión de estas aleaciones y también su resistencia mecánica [73,75,82,83]. El desarrollo de una aleación térmicamente más estable se produjo debido a los avances en el conocimiento de la relación que existe entre la formación de dichos intermetálicos y la concentración de electrones (vacancias electrónicas), junto con la aplicación de simulación por computadoras [82,83]. Esta nueva aleación de mayor estabilidad térmica se denominó C-4 y se introdujo en el mercado a principios de la década del 70. La misma posee un contenido reducido de hierro y no contiene tungsteno. En la aleación C-4 la precipitación de fase μ no se produce luego de 100 horas de exposición en el rango de 650°C a 1100°C. La precipitación de carburos secundarios también se redujo debido a mejoramientos en el control de la fusión y la estabilización por titanio. [73,75,82,83]

A pesar de su versatilidad, las aleaciones C-276 y C-4 poseen una limitada resistencia en medios ácidos oxidantes. [82,83] Además, la aleación C-276 presenta una pobre estabilidad térmica. Si bien la aleación C-4 supera este inconveniente, su carencia de tungsteno la hace más susceptible al ataque localizado. Para el desarrollo de una nueva generación de aleaciones de esta

familia fue necesario un mejor conocimiento de los roles específicos de cada aleante. Así se desarrolló una aleación novedosa denominada Hastelloy C-22 que comenzó a comercializarse en el año 1984. [72,82,83,85]

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. [82,83] El rol del cromo es el opuesto. Es beneficioso en medios ácidos oxidantes y resulta inefectivo en medios ácidos reductores. [82,83] Considerando estos conceptos, se definió un factor atómico porcentual (FAP) como una base racional para comparar la resistencia a la corrosión de diferentes composiciones de aleaciones de esta familia. Este factor refleja los efectos contrapuestos del cromo con respecto al molibdeno y al tungsteno. Teniendo en cuenta los pesos atómicos de los elementos considerados (Cr: 52, Mo: 96 y W: 184) se puede decir aproximadamente que el peso del tungsteno es cuatro veces el del cromo y dos veces el del molibdeno. De allí se define el FAP en función de los porcentajes en peso de cada aleante (%Cr, %Mo y %W), de acuerdo a la Ecuación 1. [82-84]

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

En medios oxidantes, cuanto más alto es el contenido de cromo (mayor FAP) menor es la velocidad de corrosión. Por otro lado, en medios reductores, cuanto mayores son los contenidos de molibdeno y tungsteno (menor FAP) menor es la velocidad de corrosión. [82,83] En la Figura 13 se representa la velocidad de corrosión en unidades arbitrarias en función del FAP para diferentes soluciones. Las soluciones ASTM G 28 y 10% HNO_3 son oxidantes, mientras que las soluciones 10% H_2SO_4 y 1,5% HCl son reductoras. La máxima versatilidad en medios oxidantes y reductores se obtiene mediante el cuidadoso ajuste de los aleantes para alcanzar un valor de FAP en el rango de 2,5 a 3,3. La aleación C-22 está en este rango (FAP = 3,03) que se caracteriza por las bajas velocidades de corrosión en ambos medios. [82-84]

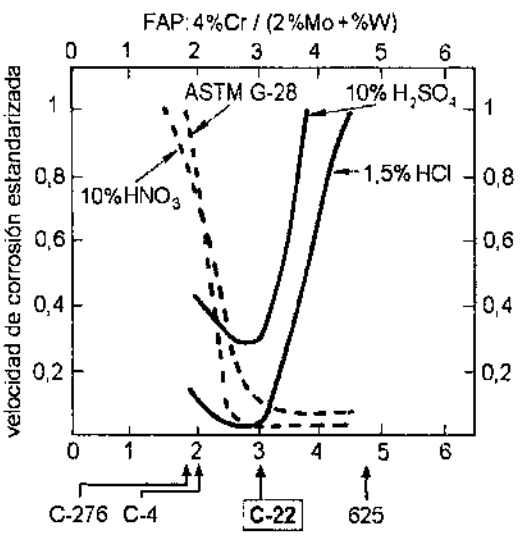


Figura 13: Velocidad de corrosión de aleaciones del sistema Ni-Cr-Mo en diferentes medios, en función del Factor Atómico Porcentual (FAP) [82,83].

Por otra parte, es necesario que el material sea fácil de conformar y procesar en caliente, por lo cual se le agregaron pequeñas cantidades de hierro. La aleación C-22 posee una mayor estabilidad térmica que la aleación C-276, aunque es inferior a la de la aleación C-4. [82,83]

Desarrollos más recientes han derivado en la aparición de nuevas aleaciones del sistema Ni-Cr-Mo en la década del 90. Son las aleaciones C-2000, 59, 686 y MAT 21 cuyas composiciones se hallan en la Tabla 10. [72,75,77,84] Las aleaciones 59 (Krupp VMD) [86], 686 (Inco Alloys) y C-2000 (Haynes International) [87] fueron diseñadas para mejorar el desempeño de la aleación C-22 en condiciones reductoras sin sacrificar sus propiedades en condiciones oxidantes. La aleación MAT 21 (Mitsubishi Materials Corporation) es el desarrollo más reciente de la familia Ni-Cr-Mo. [75,76]

La aleación más popular de la familia C sigue siendo la C-276, de la cual se han utilizado más de 60000 toneladas en los últimos 35 años. Esta familia de aleaciones tiene una gran variedad de aplicaciones en las industrias química, petroquímica, papelera, de tratamientos de efluentes, etc. Se utilizan como materiales de construcción de equipos en contacto con productos clorados, fluorados, orgánicos, agroquímicos, biocidas, medicamentos, etc. [76]

5.2 Aleación C-22

Desde su inserción en el mercado la aleación C-22 ha estado sometida a una gran variedad de ensayos de laboratorio. Ha demostrado superar la resistencia a la corrosión general de las aleaciones C-276, C-4, y 625 en una amplia variedad de medios ácidos oxidantes y reductores. Algunos resultados se presentan en las Tablas 11 y 12. [82,83]

		v_{CORR}, mm/año			
Medio(*)	Temperatura (°C)	C-22	C-276	C-4	625
5% HNO_3 + 6% HF	60	1,68	5,18	5,10	1,83
5% HNO_3 + 1% HF	ebullición	0,0125	0,200	0,275	0,025
5% HNO_3 + 25% H_2SO_4 + 4% HCl	ebullición	0,300	1,60	2,43	17,8
23% H_2SO_4 + 1,2% HCl + 1% $FeCl_3$ + 1% $CuCl_2$ (ASTM G 28 B)	ebullición	0,175	1,38	57,4	96,2

Tabla 11: Velocidad de corrosión general (v_{CORR}) de aleaciones del sistema Ni-Cr-Mo en ácidos mixtos oxidantes [82,83]. (*) La concentración de las soluciones se indica como porcentaje en peso.

		v_{CORR}, mm/año			
Medio(*)	Temperatura (°C)	C-22	C-276	C-4	625
1,5% HCl	ebullición	0,275	0,725	1,60	8,83
10% H_2SO_4	ebullición	0,275	0,575	0,775	1,15
10% H_2SO_4	70	0,0125	0,275	0,60	3,03

Tabla 12: Velocidad de corrosión general (v_{CORR}) de aleaciones del sistema Ni-Cr-Mo en ácidos reductores [82,83]. (*) La concentración de las soluciones se indica como porcentaje en peso.

Inicialmente se pensó que estas mejoras en el comportamiento frente a la corrosión general eran obtenidas a expensas de una menor resistencia al

picado y a la corrosión en rendijas. No obstante, la resistencia a estas formas de ataque localizado fue realmente mejorada. Las temperaturas críticas por encima de las cuales se presentan el picado y la corrosión en rendijas son elevadas si se las compara con otras aleaciones de esta serie. [82,83] En la Tabla 13 se presentan las temperaturas críticas de picado y de corrosión en rendijas para la aleación C-22 y otras de la familia C. [72,76,88]

4% NaCl + 0,1% $Fe_2(SO_4)_3$ + 0,01M HCl (pH 2) (*) (*Yellow-death*)				
Parámetro	C-22	C-276	C-4	625
CPT	>150°C	150°C	140°C	90°C
CCT	102°C	80°C	50°C	50°C
11,5% H_2SO_4 + 1,2% HCl + 1% $FeCl_3$ + 1% $CuCl_2$ (*) (*Green-death*)				
Parámetro	C-22	C-276	C-4	625
CPT	120°C	110°C	90°C	75°C
CCT	105°C	105°C	-	-
6% $FeCl_3$ (*) (ASTM G 48)				
Parámetro	C-22	C-276	C-4	625
CPT	>85°C	>85°C	-	>85°C
CCT	70°C	45°C	-	30°C

Tabla 13: Temperaturas críticas de picado (CPT) y de corrosión en rendijas (CCT) para aleaciones del sistema Ni-Cr-Mo en diferentes medios [72,76,88]. (*) La concentración de las soluciones se indica como porcentaje en peso.

El ataque preferencial de la zona afectada por el calor en soldaduras, cuando éstas se exponen a medios agresivos, es causado por la disolución selectiva de intermetálicos ricos en molibdeno y tungsteno y de carburos (o bien de las zonas adyacentes empobrecidas en estos aleantes). La reducción en los contenidos de tungsteno y molibdeno en la aleación C-22 con respecto a la C-276 es el factor responsable de la mayor estabilidad térmica y, como consecuencia de ello, de la mejor respuesta a la corrosión de las soldaduras en la aleación C-22. La reducción en el porcentaje en peso de molibdeno de 16% a 13% en la aleación C-22 le otorga una estabilidad térmica equivalente a la de la aleación C-4 para varios tipos de soldadura. [82,83] Además, el comportamiento de la aleación C-22 frente a la corrosión bajo tensión y a la fragilización por hidrógeno es excelente. [82,83]

Entre las aplicaciones industriales de la aleación C-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. [82,83,88] Se ha reportado que la aleación C-22 no ha sufrido ningún tipo de deterioro luego de 10 años de servicio en una planta de desulfuración de gases de chimenea en Gran Bretaña. [89]

6 Procesos de Corrosión

La corrosión es el deterioro que sufre un material como consecuencia de de su interacción con el medio al que se halla expuesto. [90-93] La mayor

parte de los materiales metálicos en contacto con la atmósfera terrestre conforman un sistema termodinámicamente inestable. La termodinámica indica que todos ellos, con excepción de los metales nobles, deben transformarse espontáneamente en óxidos. [94] Sin embargo, la termodinámica no brinda información alguna sobre la velocidad a la cual ocurren los procesos. Desde el punto de vista cinético se puede afirmar que los metales pueden ser utilizados en la atmósfera terrestre siempre y cuando su velocidad de deterioro sea lo suficientemente baja. [90,94]

En las secciones subsiguientes se desarrollará una revisión bibliográfica de los procesos de corrosión que afectan a la aleación C-22 como barrera ingenieril en repositorios geológicos. Como se indicó anteriormente, esta aleación se halla dentro de los metales pasivos y la experiencia acumulada con ella es de dos décadas. [72,75] La experiencia en el uso ingenieril de metales pasivos abarca poco más de un siglo. [25,90] Sin embargo, como se describió en secciones anteriores, se han hallado análogos naturales y arqueológicos de metales pasivos que han resistido a la corrosión en la atmósfera terrestre por periodos prolongados. [18,20-24] El desafío que se enfrenta en el diseño de las barreras ingenieriles para un repositorio geológico, es el de realizar una extrapolación a varios miles de años del comportamiento pasivo de una aleación. [21,25] Es la mayor vida útil proyectada para un diseño ingenieril realizado hasta el momento. [21,63]

Dado que la temperatura máxima prevista en la superficie de los contenedores será baja (menor a 200°C), la corrosión seca no se considera un mecanismo de degradación que comprometa la integridad de los contenedores. [63,70,71] Si la humedad presente en el ambiente del repositorio se condensa sobre los contenedores, formando un electrolito acuoso, se prevén tres modos de degradación. Estos modos son los consignados en el modelo integral de corrosión de YMP: corrosión general, corrosión localizada y corrosión bajo tensión o, en forma más general, fisuración inducida por el medio. [13,63] El término corrosión localizada, en este caso, se utiliza para englobar a la corrosión por picado y a la corrosión en rendijas. Esta denominación es muy común en la literatura [13,63,69,70] y será adoptada en el presente texto. En un sentido más amplio, la corrosión localizada abarca también a la corrosión bajo tensión, la corrosión intergranular, etc. [90]

Se desarrollarán aspectos relativos a la corrosión general y localizada de metales pasivos, y se reseñará específicamente la experiencia con la aleación C-22. La fisuración inducida por el medio está fuera del alcance del presente trabajo. Se dedicará un apartado especial al efecto de los tratamientos térmicos y los procesos de soldadura sobre la resistencia a la corrosión de la aleación C-22. Los efectos de la microbiología del ambiente sobre la susceptibilidad a la corrosión se abordarán conforme al enfoque dado por YMP. [13,63] Es decir, se considerarán sus efectos sobre el ambiente, pero no se tratará como un modo de degradación particular.

6.1 Corrosión General o Uniforme

La corrosión general se presenta como un ataque extendido sobre toda la superficie del metal, produciendo un adelgazamiento uniforme de la pared

metálica. Es la forma más benigna en la que se puede presentar la corrosión. [90-93] La velocidad de corrosión uniforme se puede medir por métodos gravimétricos o electroquímicos. Los métodos gravimétricos dan una velocidad de corrosión integrada en el tiempo, mientras que los electroquímicos dan una velocidad instantánea. [91] Si se conoce la velocidad de corrosión general (v_{CORR}) de un material en un medio determinado, es posible estimar el espesor de pared (x) necesario para cumplimentar el tiempo (t) de vida útil requerido, utilizando una sencilla expresión matemática (Ecuación 2).

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

El espesor calculado mediante la Ecuación 2 representa el avance de un frente plano de penetración, debido a la corrosión, en un tiempo dado. Para el diseño de equipos industriales se deberá agregar el correspondiente factor de seguridad, considerando las solicitaciones mecánicas a las que se halle sometido el equipo o la pieza en cuestión. [91]

6.1.1 Pasividad

La pasividad es el estado en el cual un material metálico expuesto a una solución acuosa (o a algún solvente orgánico) se halla cubierto por una película fina, compacta y adherente de óxidos y/o hidróxidos, que lo protegen de la corrosión. [95,96]

La pasividad se conoce desde el siglo XIX, y fue descrita como un fenómeno curioso por el cual un metal presenta un comportamiento noble en condiciones en las cuales se esperaría un ataque muy severo. [90,95] Faraday propuso que la formación de una fina película de óxido sobre el metal era la causante de este fenómeno. Esta explicación, proporcionada en 1836, aun continúa vigente. [90] En la Figura 14 se presenta una curva de polarización anódica genérica de un metal que presenta una transición activo / pasiva.

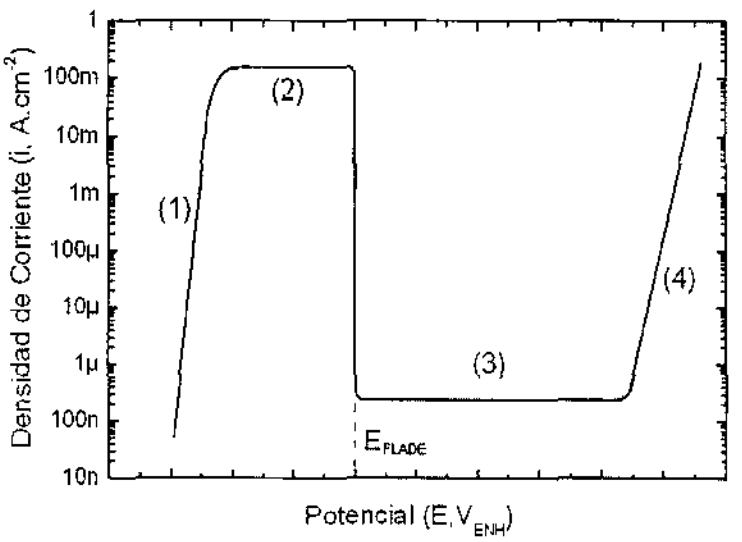


Figura 14: Curva de polarización de un metal en un medio en el que presenta una transición activo / pasiva. [95]

La zona (1) de la curva de polarización de la Figura 14 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 3. [95,101]

$$E = a + b \cdot \log(i) \qquad (3)$$

Donde i es la densidad de corriente, E es el potencial, a y b son constantes.

En la zona (2) (Fig. 14) se observa un pico denominado de transición activo / pasiva. A partir de un potencial, conocido como potencial de Flade (E_{FLADE}), la velocidad de corrosión disminuye varios órdenes de magnitud y el metal se pasiva. La zona (3) (Fig. 14) corresponde al rango de potenciales de pasividad, en el cual se observa que la densidad de corriente es aproximadamente constante. La zona (4) (Fig. 14) presenta un aumento de la densidad de corriente. De acuerdo a las características del sistema metal/electrolito estudiado, la pasividad se podrá mantener en un rango de potenciales más o menos amplio. Si el óxido pasivo formado permite el paso de electrones (hierro, níquel, cromo, etc.), se registrará un aumento en la corriente debido a la reacción de oxidación del solvente (evolución de oxígeno). En el caso de los metales válvula (aluminio, titanio, zirconio, hafnio, etc.) la pasividad se puede extender por varios volts hasta la ruptura del dieléctrico. En algunos sistemas es posible que se presente un aumento de la corriente debido a la ruptura de la pasividad, en forma localizada (corrosión por picado o en rendijas) o en forma generalizada (transpasividad). El aumento de corriente posterior a la pasividad suele denominarse genéricamente transpasividad. En el presente texto se utilizará el término transpasividad para referirse a la ruptura generalizada de la pasividad debida la disolución, oxidativa o no oxidativa, de la película pasiva. [90-93,95,96]

La pasividad es un concepto muy importante en la ciencia e ingeniería de materiales. [90-93] Consecuentemente, se han dedicado grandes esfuerzos a su estudio en los últimos años. [97-100] En las secciones siguientes se desarrollarán brevemente aspectos generales de la pasividad, para luego introducirse en el estudio de este fenómeno en las aleaciones Ni-Cr-Mo, y particularmente en la aleación C-22.

Los términos "*film* pasivo" o "película pasiva" son los más correctos para referirse a la capa protectora que aisla a los metales del medio corrosivo en la pasividad. Sin embargo, el término "óxido pasivo" es de uso frecuente en la literatura y también se utilizará alternativamente en el presente texto. Esto no implica que la película pasiva esté compuesta exclusivamente de óxidos.

6.1.1.1 Formación y Crecimiento de la Película Pasiva

Se ha establecido que en el estado pasivo se forma una película tridimensional de óxido u otro compuesto sobre la superficie del metal. [90,95,102] El mecanismo por el cual se pasa del estado activo al pasivo no ha sido totalmente elucidado, aunque se han realizado grandes avances. [90,95] Se postula un mecanismo de nucleación y crecimiento lateral, consistente en la formación de núcleos o islas de productos pasivantes hasta

alcanzar la cobertura completa de la superficie metálica. [102,103] Existen evidencias experimentales obtenidas por microscopía de efecto túnel (STM: *Scanning Tunnel Microcopy*) de la formación de películas pasivas a partir de núcleos. [95,104] Maurice *et al.* observaron mediante STM in situ una superficie de cobre polarizada en solución tampón de boratos, detectando la nucleación y el crecimiento de una monocapa de Cu_2O sobre escalones superficiales. [105] Observaciones similares se realizaron en hierro y otros metales. [95,104]

El crecimiento del óxido en las primeras etapas es un tema complejo. Existe un acuerdo general en que la primera fase en formarse es una capa químicamente adsorbida de oxígeno. Esta capa bidimensional comienza a convertirse en una capa tridimensional de óxido en algunos sitios preferenciales, para luego abarcar la totalidad de la superficie. Esta transición es gradual, dado que las islas de óxido deben nuclear a partir del oxígeno adsorbido y luego crecer lateralmente sobre toda la superficie. [102,103] Algunos autores sostienen que esto se produce por un mecanismo de intercambio de posiciones (*place exchange*), lo cual requiere del movimiento cooperativo de cationes y aniones. Se ha sugerido que los procesos activados son innecesarios si el crecimiento de las islas se produce en los bordes de los escalones de la superficie del metal. [103]

Teniendo en cuenta los modelos clásicos y las investigaciones más recientes, Marcus y Maurice [95] describen la formación de la película pasiva en una serie de etapas:

1. Adsorción disociativa de H_2O o adsorción de OH^- sobre la superficie del metal.

Luego de esta primera etapa el crecimiento del óxido puede seguir dos caminos diferentes, que se denominarán A y B, dependiendo de la naturaleza del metal y de las condiciones ambientales.

- Camino A
    2. Recombinación de los grupos OH^- adyacentes (deshidratación) o desprotonación por formación de islas o de una monocapa de OH^-.
    3. 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^-.
    4. Crecimiento del óxido en forma perpendicular a la superficie. La superficie continúa hidroxilada (OH^-).
- Camino B
    2. Crecimiento perpendicular a la superficie de una capa de hidróxido u oxihidróxido que cubre todo el metal.
    3. Deshidratación o desprotonación por formación de islas de óxido en la capa interna de la película pasiva.
    4. 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.

El camino A corresponde a un proceso de nucleación y formación de una monocapa completa de óxido, previamente al crecimiento de una película pasiva multicapa. El camino B corresponde al crecimiento de una película pasiva de hidróxido, seguido de la nucleación y el crecimiento de una capa de

óxido en la parte interior. En ambos casos la deshidratación cumple un rol central. Se ha hallado evidencia experimental directa de este proceso durante el envejecido de óxidos pasivos. [95]

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. [95,98] Valores de velocidad de crecimiento de óxido similares pueden ser consistentes con diferentes mecanismos de formación de película. La identificación del mecanismo de formación de película a partir de mediciones de espesor de la película y transitorios de corriente es compleja. [106] Las leyes de crecimiento de óxido comúnmente halladas son la ley parabólica (el cuadrado del espesor es directamente proporcional al tiempo), logarítmica inversa (el espesor es inversamente proporcional al logaritmo del tiempo) y logarítmica directa (el espesor es directamente proporcional al logaritmo del tiempo). [95,103,106]

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 4. [106]

$$\frac{dx}{dt} = \Omega \cdot J \qquad (4)$$

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.

El crecimiento del óxido requiere que los iones superen una barrera de energía para ingresar y moverse a través del mismo. La energía térmica disponible a temperatura ambiente es insuficiente para superar esta barrera, que es de aproximadamente 1 eV. 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. [103,107] Un electrón puede penetrar una barrera de energía sin el requerimiento de la activación térmica. 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. [103,107] Esto se muestra en la Figura 15.

El proceso es autolimitante. Según este modelo, la cantidad de carga se fija de modo tal que la caída de potencial a través de la película es relativamente constante. Así el campo eléctrico a través del óxido disminuye a medida que su espesor aumenta. Para un dado espesor crítico, el óxido deja de crecer porque la reducción de la energía de activación causada por el campo eléctrico es insuficiente para permitir el movimiento de iones. El proceso global, originalmente propuesto para la formación de óxidos delgados por exposición atmosférica, es análogo a la oxidación electroquímica anódica a potencial constante. El modelo original de Cabrera-Mott y sus posteriores modificaciones se incluyen dentro de los denominados modelos de campo

alto [95,103] La velocidad de crecimiento del óxido se puede expresar de acuerdo a la ecuación de Cabrera-Mott (Ec. 5).

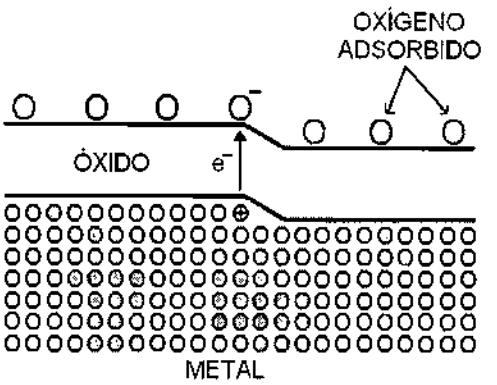


Figura 15: Mecanismo de Cabrera-Mott para el crecimiento de óxidos delgados a bajas temperaturas. El proceso global es análogo a la oxidación electroquímica anódica a potencial constante. [103]

$$\frac{dx}{dt} = N\Omega u \cdot \exp\left(\frac{W - qaE}{kT}\right) \qquad (5)$$

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 Ze, a es la mitad de la distancia de salto de un ion, E es el campo eléctrico V x, k es la constante de Boitzmann, y T es la temperatura absoluta. [95,103,107]

Cabrera y Mott asumieron, en la derivación de la Ecuación 5 que el proceso controlante es la reacción de disolución del óxido. Sin embargo, otros investigadores consideran que la misma ecuación es más apropiada para un control por trasporte de iones (cationes o aniones) en la película pasiva. [106] A partir de la integración de la Ecuación 5 se obtiene la ley logarítmica inversa de crecimiento de óxido. Si se modifica la ecuación de Cabrera-Mott, considerando que el óxido se debe reacomodar para que el valor de W se incremente en un factor ξx (donde ξ es una constante), y además se considera que el crecimiento del óxido se produce bajo un campo eléctrico constante y no bajo un potencial constante, se obtiene la ley logarítmica directa por integración de la Ecuación 6. [103] La versión modificada de la ecuación de Cabrera-Mott es la más utilizada en la interpretación de resultados experimentales. Ambas cinéticas, logarítmica directa e inversa, se han observado experimentalmente. [95,102]

$$\frac{dx}{dt} = N\Omega u \cdot \exp\left(\frac{W + \xi x - qaE}{kT}\right) \qquad (6)$$

Como se mostró anteriormente, los diferentes modelos obtenidos difieren en las simplificaciones realizadas, a partir de la ecuación general (Ec. 4). Si se asume que el óxido es delgado o que el campo eléctrico es elevado, se pueden obtener, mediante diferentes consideraciones, las leyes logarítmicas inversa (Ec. 5) y directa (Ec. 6). Si el espesor del óxido es grande

o la caída de potencial es pequeña se puede obtener la ley parabólica de crecimiento. Esta ley se ha observado experimentalmente para oxidación altas temperaturas. [106] Se han propuesto otras leyes tales como cúbica, sigmoidal y en múltiples etapas. En general, la curvatura de los datos experimentales con su correspondiente incerteza no permite la adjudicación inequívoca a una ley de crecimiento dada. [106] Además, la ley de crecimiento hallada puede ser interpretada conforme a diferentes mecanismos propuestos. [106]

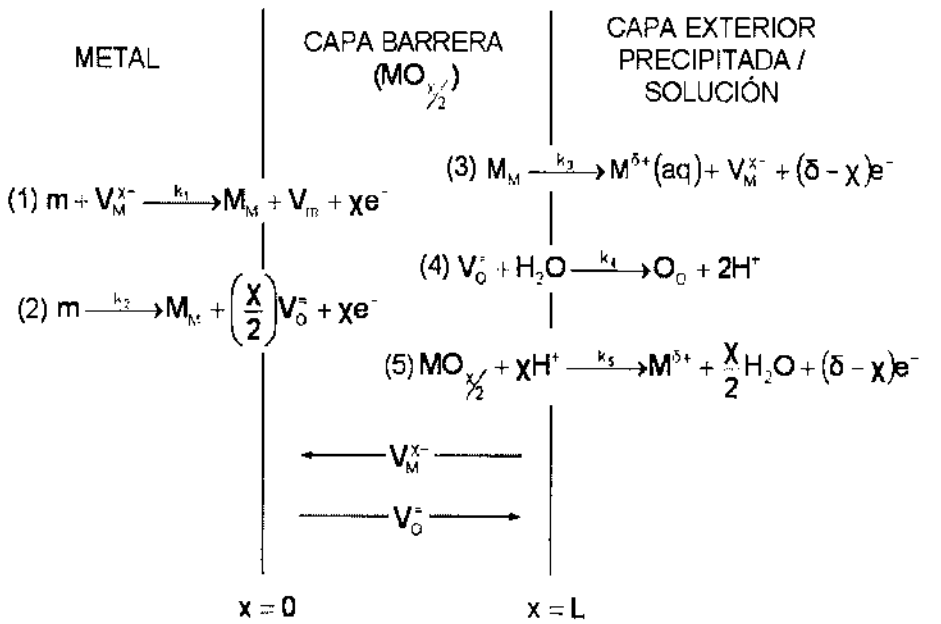
Un modelo que merece especial atención es el modelo de defectos puntuales (PDM: *Point Defect Model*) [108-114] dado que es el utilizado por el DOE en el estudio teórico de la oxidación anódica de la aleación C-22. [106] Este modelo se basa en una serie de suposiciones:

- Las reacciones en las interfaces metal/película y película/electrolito son los procesos controlantes de la cinética.
- El transporte de iones a través de la película es lo suficientemente rápido como para no incidir sobre la velocidad de oxidación.
- A potencial constante, las caídas de potencial en las interfaces metal/película y película/electrolito responden instantáneamente a cambios en el espesor de la película. Como consecuencia de esto, la caída de potencial en la interfase metal/película es proporcional al espesor de la película y al potencial aplicado, en todo momento.
- Las constantes de reacción de las reacciones heterogéneas fundamentales de transferencia de carga en la interfase metal/película son función del la caída de potencial local en la interfase metal/película. Se postula una relación exponencial entre la caída de potencial local en la interfase metal/película y las constantes de reacción.

El PDM considera que durante el crecimiento de la película pasiva, las vacancias catiónicas (V_M^{x-}) se producen en la interfase película/electrolito y se consumen en la interfase metal/película; mientras que análogamente las vacancias aniónicas ($V_O^{=}$) se producen en la interfase metal/película y se consumen en la interfase película/electrolito. Las interfases normalmente están separadas por unos pocos nanometros. En la Figura 16 se indican las diferentes reacciones interfaciales y la dirección del flujo de vacancias aniónicas y catiónicas. En algunos casos también se considera la presencia de intersticiales catiónicos. Resulta muy importante la diferenciación de los procesos interfaciales conservativos y no conservativos de la red. Las reacciones (1), (3) y (4) de la Figura 16 son procesos conservativos de la red, dado que no producen un movimiento de la interfase con respecto a una posición de referencia fija. Las reacciones (2) y (5) de la Figura 16 generan y destruyen la película pasiva respectivamente, por lo tanto son no conservativas. El estado estacionario se alcanza cuando se igualan las velocidades de estas reacciones no conservativas. [111-113]

El PDM provee expresiones teóricas para el cálculo del espesor de la capa barrera (x_{ss}) y la densidad de corriente de pasividad (i_{ss}) en el estado estacionario. Estas expresiones matemáticas plantean una dependencia de x_{ss} e i_{ss} con diferentes variables tales como la polarizabilidad de la interfase película/solución, los coeficientes de transferencia y las constantes de reacción estándar de las diferentes reacciones interfaciales (1 a 5), el campo eléctrico, el pH, la temperatura, los estados de oxidación de los cationes metálicos en la capa barrera y en solución, etc. No es el objetivo del presente texto una

explicación detallada del PDM. Para esto se recomienda consultar la bibliografía citada. [111-113]



m es un átomo metálico	e^- es un electrón
M_M es un catión metálico en un sitio catiónico	χ es el estado de oxidación del catión en la película pasiva
O_O es un anión óxido en un sitio aniónico	δ es el estado de oxidación del catión en solución
$V_M^{\chi-}$ es una vacancia catiónica	$k_1 - k_5$ son las constantes de las reacciones (1) a (5)
$V_O^{=}$ es una vacancia aniónica (oxígeno)	
V_m es una vacancia en la fase metálica	

Figura 16: Esquema de los procesos fisicoquímicos que ocurren en la película pasiva de acuerdo al modelo de defectos puntuales (PDM). [111-113]

El PDM ha sido modificado [110,111] con respecto a su versión original [108-110] y es capaz de explicar numerosas observaciones experimentales. [113] La versión original 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. El PDM predice una variación lineal del espesor de la película con el potencial aplicado, siempre que no ocurra un cambio en el estado de oxidación de los cationes con la distancia a través de la película. [111-113] La velocidad de crecimiento del óxido de acuerdo al PDM modificado se expresa en la Ecuación 7. [114] 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.

$$\frac{dx}{dt} = a \cdot e^{-b \cdot x} - c \qquad (7)$$

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.

Macdonaid *et al.* obtuvieron una expresión aproximada para el espesor en función del tiempo a partir de la Ecuación 7. La cinética logarítmica directa

de crecimiento de óxido puede obtenerse a partir de dicha expresión, siempre que la velocidad de disolución en la interfase metal/película (c) sea lo suficientemente pequeña. [114]

La magnitud del campo eléctrico a través de la película pasiva es del orden de 10^6-10^7 V/cm. Como se trata de un campo eléctrico alto, la ley de Ohm no es aplicable en este caso. [90,95] En la Figura 17 se representa la variación del potencial a través de la interfase metal/película pasivo/electrolito. [95]

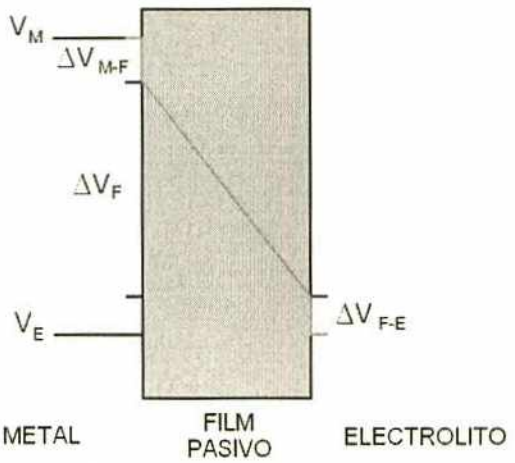


Figura 17: Variación del potencial a través de la interfase metal/película pasiva/electrolito. [95]

Cuando la película pasiva alcanza el estado estacionario, la caída de potencial en la interfase película/electrolito (ΔV_{F-E}) permanece constante. La reacción de disociación ácido / base de grupos OH^- adsorbidos fija el valor de ΔV_{F-E}., que generalmente no varía con el potencial en toda la pasividad. [98] Consecuentemente, la velocidad de disolución de la película es constante e independiente del potencial en toda la pasividad. En un metal activo, la caída de potencial metal/electrolito (ΔV_{M-E}) varía con el potencial, lo que conduce a una relación de tipo Tafel entre la corriente y el potencial aplicado (Ecuación 3). Los modelos de campo alto consideran que la caída de potencial en la interfase metal/película (ΔV_{M-F}) también es constante. La caída de potencial en la película pasiva (ΔV_F) es la que varía a lo largo de todo el rango de pasividad conforme lo hace el potencial aplicado. Esto implica un aumento del espesor de la película con el potencial ($x = \Delta V_F / \varepsilon$). Usualmente, se asume que el crecimiento de la película se produce bajo un campo eléctrico constante y que no hay cambios en el estado de oxidación de los metales presentes en la película. Este modelo ha resultado satisfactorio para explicar la pasividad del hierro. [95] Moffat *et al.* [115,116] estudiaron la pasividad del cromo en soluciones ácidas. Concluyeron que el crecimiento de la película pasiva es consistente con un mecanismo de campo alto, observándose una cinética de tipo logarítmica directa. Bojinov *et al.* [117] indicaron que el crecimiento de la película pasiva del cromo está asociado con un incremento exponencial en su resistencia eléctrica, probablemente debido a su deshidratación. El níquel presenta un comportamiento diferente al del hierro y el cromo. La densidad de corriente de pasividad disminuye con el potencial y luego aumenta para potenciales elevados. El espesor de la película pasiva es aproximadamente constante en toda la pasividad. [95] MacDougall [118] sugirió que el

crecimiento de la película pasiva por un mecanismo de campo alto no es operativo durante la oxidación galvanostática del níquel.

El advenimiento del PDM suscitó críticas a los modelos tradicionales de campo alto. [111-113,119] De acuerdo a Macdonald [113], dichos modelos no son capaces de predecir estados estacionarios para el espesor de la película ni para la corriente de pasividad. Aunque este punto aún es motivo de controversias, se han observado inequívocamente estados estacionarios en ciertos metales (níquel, cinc y tungsteno). [111] Con la incorporación de la disolución en la interfase película/solución a los modelos de campo alto, se predicen estados estacionarios para el espesor de la película y la corriente de pasividad. [113] Zhang *et al.* estudiaron los transitorios de corriente a potencial constante en películas pasivas formadas sobre circonio, tungsteno y tallo. [119] Concluyeron que los modelos de campo alto son incapaces de predecir la cinética de crecimiento de metales que forman películas pasivas en las cuales los defectos que prevalecen son las vacancias aniónicas (oxígeno). Los datos experimentales fueron consistentes con un modelo de campo eléctrico independiente del potencial aplicado. [119] Sin embargo, se han señalado discrepancias con los resultados de Zhang *et al.* debido a que el criterio de discriminación utilizado se basa en una ecuación que se indetermina en el estado estacionario, y además es muy dependiente del suavizado (*smoothing*) de los datos corriente-tiempo. [106] Según Macdonaid [111], en los modelos de campo alto, el campo eléctrico no está sujeto a ninguna restricción en condiciones potenciostáticas. En el PDM se considera que el valor superior del campo eléctrico debe estar limitado por la ruptura dieléctrica de la película. El proceso más importante de ese tipo es el efecto túnel banda a banda (o Esaki). El mismo produce un campo eléctrico contrario que hace de amortiguación del campo aplicado. [113] Estas consideraciones conducen a un campo eléctrico independiente del espesor de la película y del potencial aplicado. En el PDM, cuando la película crece a potencial constante, la caída de potencial en la interfase metal/película disminuye. Esto reduce la fuerza impulsora de dos procesos que conducen al engrosamiento de la película: la inyección de cationes desde el metal a la película pasiva y la generación de vacancias aniónicas. En general, los mecanismos de campo alto no reconocen la existencia de caídas de potencial en las interfases, o las consideran constantes. Por eso, toda la caída de potencial se debe producir a través de la película pasiva. Esto conduce a que en ocasiones las intensidades de campo eléctrico calculadas puedan ser mayores a la de ruptura dieléctrica de la película. [113] El concepto de defectos puntuales puede ser cuestionable cuando se aplica a películas pasivas vítreas o amorfas, en las cuales la periodicidad de la red es pobre o nula.

El esquema de la Figura 17 también es válido para el PDM modificado si se consideran que las caídas de potencial en la interfases metal/película ($\Delta V_{M\text{-}F}$) y película/electrolito ($\Delta V_{M\text{-}F}$) pueden variar en la pasividad. De acuerdo al PDM, $\Delta V_{M\text{-}F}$ posee el signo contrario al indicado en la Figura 17. Como se explicará en secciones siguientes, el PDM considera que la película pasiva posee una estructura bicapa compuesta por una capa interna de óxido, llamada película pasiva primaria o capa barrera, y una capa externa precipitada. Por lo tanto el concepto de capa barrera del PDM debe asimilarse al concepto de película pasiva de los modelos tradicionales. [111,112]

El proceso de crecimiento de la película pasiva se estudia generalmente mediante la aplicación de un potencial constante y el registro del la corriente en el tiempo. Se utiliza un electrolito en el cual la eficiencia de la corriente para la formación de la película es aproximadamente 100%. En estos ensayos, el espesor de la película aumenta con una velocidad de crecimiento que disminuye en el tiempo. Luego de un cierto periodo, el espesor alcanza un estado estacionario. En este punto, la velocidad de formación de la película pasiva se iguala con la velocidad de disolución química en el medio. Experimentalmente se observa el decaimiento de la corriente en el tiempo de acuerdo a la Ecuación 8 (donde a y b son constantes). [90,95,102]

$$\log(i) = a - b \cdot \log(t) \qquad (8)$$

La Ecuación 8 es la ley logarítmica directa de crecimiento de óxido. Usualmente, el valor experimental hallado para la pendiente es -1 (b = 1). [95]

6.1.1.2 Características de la Película Pasiva

Los diagramas de Pourbaix se utilizan para predecir la estabilidad de los metales en diferentes medios. [94] Estos diagramas resultan extremadamente útiles para determinar las regiones de inmunidad de los metales y, cuando es posible, las zonas de corrosión activa y pasividad. Sin embargo, la información que brindan es puramente termodinámica. [102] Para algunos metales, como el cobre, la existencia de la película pasiva se puede predecir a partir del diagrama de Pourbaix. Para otros metales de interés ingenieril, como hierro, níquel y cromo, la presencia de una película pasiva en soluciones ácidas no surge de consideraciones termodinámicas, sino cinéticas. [95] Algunos óxidos se disuelven muy lentamente en ciertas soluciones, lo cual no es informado por la termodinámica. La información presentada en los diagramas de Pourbaix se refiere a óxidos estequiométricos gruesos y puede ser muy diferente de la que corresponde a los óxidos delgados que se forman sobre la superficie de los metales durante la oxidación. [102] Las propiedades termodinámicas de las sustancias que componen la película pasiva no pueden ser obtenidas, porque estos nunca devienen en óxidos masivos. [120]

Algunos autores consideran que al aumentar el potencial, la formación directa del óxido a partir del metal es termodinámicamente posible y compite con la reacción de disolución. El potencial de Flade ha sido correlacionado con el pH para distintos sistemas. En todos los casos se halló la dependencia descrita por la Ecuación 9 (donde E_0 es una constante). [90]

$$E_{FLADE} = E_0 - 0{,}059 \cdot pH \qquad (9)$$

Los valores de E_{FLADE} son 60-400 mV mayores a los potenciales de formación del óxido. Esto indica que, en muchos casos, se requieren sobrepotenciales apreciables con respecto a los valores termodinámicos. [90]

Existe una considerable controversia acerca de la naturaleza, la composición y la estructura de la película pasiva. La resistencia a la disolución de esta película está relacionada con sus propiedades físicas y químicas, las cuales determinan la resistencia a la corrosión del metal. Los factores externos

que determinan la velocidad de corrosión del metal se relacionan con la agresividad del medio en contacto con el mismo. Las principales variables son el pH, la temperatura y la concentración e identidad química de los aniones en solución. [90-93,102]

En la mayor parte de los casos, la película pasiva crece a medida que aumenta el potencial aplicado a una tasa de 1-3 nm/V. Para casi todos los metales de uso ingenieril, el espesor de la película pasiva es de 1-5 nm. En metales válvula se puede alcanzar hasta 100 nm de espesor. [98,121] El hierro y el níquel son dos ejemplos típicos de metales pasivos. Sin embargo, como se mostró anteriormente, presentan importantes diferencias entre sus comportamientos. El níquel es capaz de alcanzar una buena pasividad en una gran variedad de soluciones y en un amplio rango de valores de pH, siendo superior a la del hierro. El espesor de la película pasiva del níquel es de 0.9-1.2 nm y no está influenciado mayormente por el potencial anódico. [122] Contrariamente, el espesor de la película pasiva formado sobre el hierro varía entre 1.5 nm a 4.5 nm dependiendo del potencial. En el níquel, la película pasiva está compuesta casi en su totalidad de cationes Ni^{2+}, con algunas impurezas de Ni^{3+}. Una vez formada, resulta difícil de remover por reducción catódica o por disolución química. [122] En contraste, el óxido formado sobre hierro está compuesto de cationes Fe^{2+} y Fe^{3+}, y puede ser removido con facilidad. [95,102] La película pasiva del cromo es descrita como un óxido hidratado compuesto por cationes Cr^{3+} conectados por una red de ligandos entre los que se incluyen $O^{=}$, OH^{-} y H_2O. Posee un espesor de 0.5-2.5 nm, que aumenta linealmente con el potencial aplicado. [115]

En un principio se pensó que debido a su pequeño espesor las películas pasivas eran amorfas. El advenimiento de nuevas técnicas de análisis, como STM, reveló que en muchos casos la película pasiva puede ser cristalina. Se han observado películas pasivas cristalinas formadas sobre cobre, níquel, hierro y aluminio. [95,105,123] También se observó la formación de una película nanocristalina sobre cromo. [95,115] La cristalinidad, total o parcial, de la película pasiva se atribuye a los esfuerzos internos de compresión creados durante su crecimiento. [98] La cristalinidad de un óxido implica la presencia de defectos tales como bordes de grano, dislocaciones, fallas de apilamiento, segundas fases, etc. En general, la cristalinidad puede deteriorar la resistencia a la corrosión de la película. [98] Eso ha motivado el desarrollo de aleaciones vítreas o amorfas, que son homogéneas química y estructuralmente. [103,124]

La imagen de la película pasiva que surge del PDM consiste en una estructura bicapa compuesta por una capa interna de óxido con defectos (la película pasiva primaria o capa barrera), que se forma directamente desde el metal; y una capa externa precipitada, que se forma por la hidrólisis de los cationes eyectados por la capa interna [111-113]. Un esquema de la película pasiva bicapa del PDM se presenta en la Figura 18.

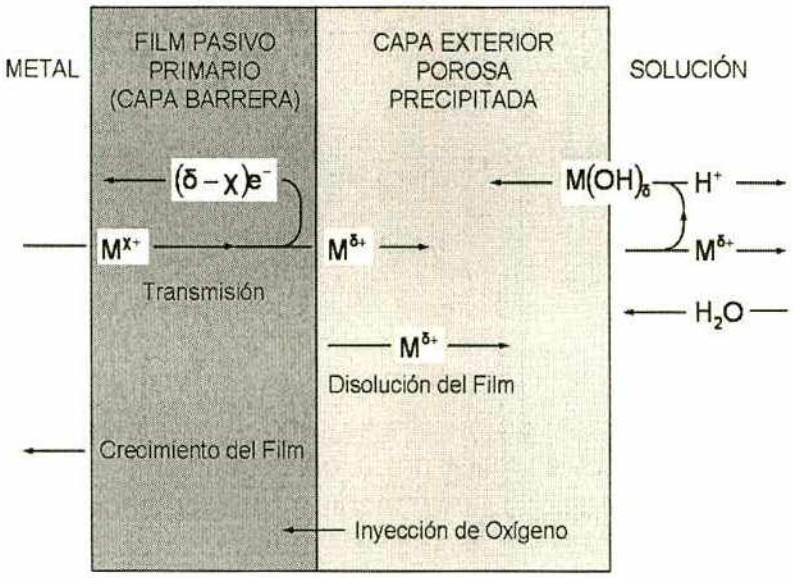


Figura 18: Esquema de los procesos que conducen a la formación de una película pasiva bicapa de acuerdo al modelo de defectos puntuales (PDM). [111-113] M es un catión metálico, X es el estado de oxidación del catión en la película pasiva y δ es el estado de oxidación del catión en solución.

Como se explicó anteriormente, 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. En ese proceso se pueden incorporar a la película otros aniones presentes en el medio. [98,103] Las especies en solución pueden incorporarse a la capa externa, pero no a la capa barrera. Los aleantes del sustrato metálico pueden estar presentes en ambas capas. [113] Se ha demostrado que el movimiento de iones en un óxido que crece puede deberse tanto a una sola de las especies como a ambas. El movimiento preferencial de uno u otro ion está relacionado con la estructura del óxido, si el mismo es o no cristalino. [98,103] En sistemas en los cuales no se forma una capa externa, o donde la capa externa presenta poco impedimento al transporte de especies a través de la interfase capa barrera/capa externa, la impedancia específica en ausencia de una cupla redox es muy alta (10^6-10^7 $\Omega.cm^2$), pero se reduce en presencia de una cupla redox. Esto indica que la capa barrera puede ser un buen conductor electrónico, pero es un mal conductor iónico. [113] De acuerdo al PDM, la conducción iónica en la película pasiva se puede producir por el movimiento de tres portadores de carga diferentes: vacancias catiónicas, vacancias aniónicas (oxígeno) o intesticiales catiónicos. Generalmente, uno de los tres procesos es el que prevalece. Los metales que forman capas barreras con cationes en un estado de oxidación bajo tienden a formar capas conductoras catiónicas (Ni/NiO) o conductoras por intersticiales catiónicos (Zn/ZnO); mientras que los metales que forman capas barreras con cationes en un estado de oxidación alto tienden a formar capas conductoras aniónicas (W/WO_3 y Zr/ZrO_2). [113] Si la capa barrera es conductora catiónica, el logaritmo de la corriente de estado estacionario varía linealmente con el potencial aplicado con una pendiente finita y positiva. [111] Esto explicaría las anomalías en la pasividad del níquel. [95,102] En cambio, si la capa barrera conduce por intersticiales catiónicos o es conductora aniónica, la corriente de estado estacionario es constante con el potencial aplicado, pero

sólo si no hay un cambio en el estado de oxidación de cationes eyectados desde la capa barrera. [111,113]

La presencia de defectos en la película pasiva también ha sido reportada por otros autores. [102] MacDougall *et al.* [118,122,125-127] estudiaron la oxidación anódica del níquel en diferentes condiciones experimentales. Sus resultados son consistentes con un modelo en el cual la cantidad de defectos de la película pasiva disminuye con el aumento del potencial aplicado y del tiempo de polarización. [118] Estos defectos distribuidos sobre la superficie de la película serían los responsables de la corriente de pasividad. [126] MacDougall *et al.* sugieren que estos defectos estarían relacionados con la formación de Ni^{3+} y las correspondientes vacancias catiónicas. [102] Sikora *et al.* [128] también indican la presencia de vacancias catiónicas en la película pasiva del níquel, pero postulan la formación de Ni^{3+} sólo a potenciales elevados. Según MacDougall *et al.*, el óxido pasivo se rompe constantemente en forma localizada y es reemplazado por nuevo óxido. [127] La eficiencia de la corriente en la formación de la película pasiva en níquel en solución reguladora de borato (pH 8,4) es menor al 20%. [125] Esto indica que la mayor parte de la carga anódica que circula está asociada con la disolución. La corriente de pasividad para el níquel estaría determinada por el carácter de los defectos presentes en el óxido en conjunto con la agresividad de la solución. [102] Para el hierro la eficiencia de la corriente en la formación de la película pasiva, en idénticas condiciones, es cercana a 100%. En este caso, el transitorio de corriente en condiciones potenciostáticas es una medida de la velocidad de formación de la película, no de la disolución del hierro. [102]

Los óxidos metálicos se han clasificado, de acuerdo a su energía de enlace, en formadores de redes, intermedios y modificadores. [98,103] Algunos autores no incluyen a los intermedios en esta clasificación. [98] Los formadores de redes tienden a formar enlaces direccionales covalentes, mientras que los modificadores tienden a formar enlaces iónicos no direccionales, lo cual facilita el ordenamiento cristalino. Los formadores de redes típicos son silicio, aluminio, titanio, circonio y molibdeno. Los modificadores típicos son hierro, níquel y cobre. [98,103]

Desde el punto de vista de la selectividad a la permeabilidad de iones algunas películas pasivas presentan una estructura bipolar. [98,129] El modelo de estructura bipolar fue postulado por Sakashita y Sato. [129] Ha sido aplicado para interpretar observaciones experimentales en aceros inoxidables con molibdeno y en aleaciones Ni-Cr-Mo. [130-132] Un esquema del mismo se presenta en la Figura 19. La estructura bipolar consiste en una capa interna con un exceso de cationes metálicos o vacancias de oxígeno. Esta capa constituye la carga fija positiva y posee una permeabilidad selectiva aniónica. La capa externa posee un exceso de aniones óxido o vacancias metálicas. Esta capa constituye la carga fija negativa y posee una permeabilidad selectiva catiónica. Una película pasiva con estructura bipolar actúa como un rectificador de la corriente, minimizando la corrosión metálica. Adicionalmente, la carga fija negativa en la capa exterior impide la incorporación de aniones agresivos en la película, incrementando su resistencia a la corrosión. [98,129-132] En aceros inoxidables y aleaciones Ni-Cr-Mo la barrera interna estaría compuesta mayoritariamente de Cr_2O_3, y la externa sería rica en MeO_4^{2-}, donde Me puede ser Mo, Cr u otro aleante. [130-132]

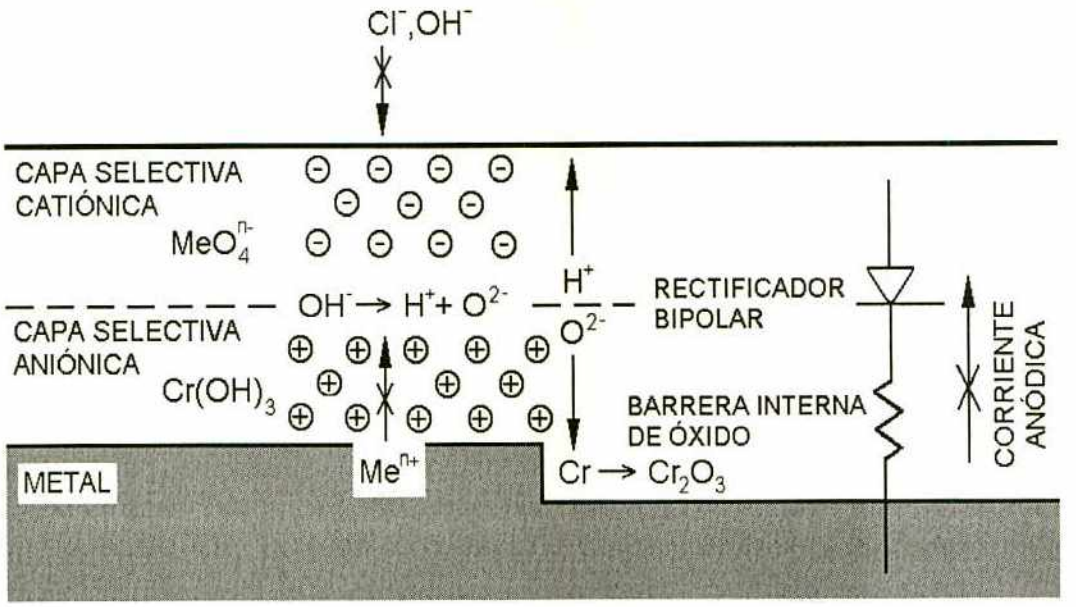


Figura 19: Esquema del una película pasiva con una estructura bipolar [130,131].

Desde el punto de vista de las propiedades electrónicas, las películas pasivas pueden ser aislantes o semiconductoras. [95,98,100,133] La mayoría de las películas pasivas se comportan como semiconductores tipo n (Fe, Ti, Sn, Nb, W, etc.) y poseen una elevada concentración de donores ($N_D = 10^{19}$-10^{20} cm^{-3}). Algunos otros se comportan como semiconductores tipo p (Ni, Cr, Cu, etc.) o como aislantes (Al, Zr, Hf, etc.). [98] Una película pasiva semiconductora puede ser descrita adecuadamente mediante el modelo de bandas. [98,133,134] Un esquema del modelo de bandas correspondiente a una película pasiva semiconductora tipo n se presenta en la Figura 20.

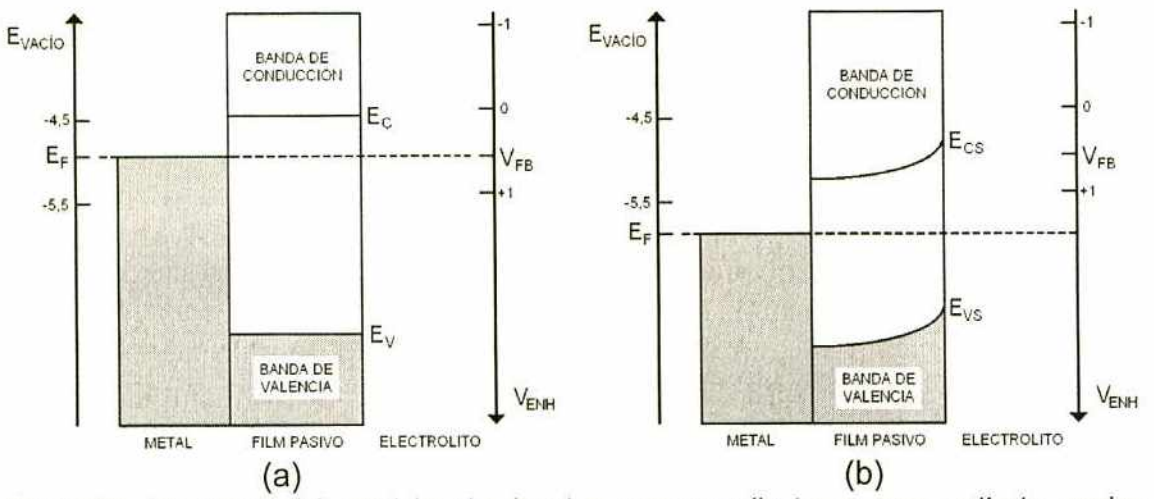


Figura 20: Esquema del modelo de bandas correspondiente a una película pasiva semiconductora tipo n al potencial de banda plana (a) y polarizado anódicamente respecto del potencial de banda plana (b). [95,133]

Al igual que cualquier semiconductor, la película pasiva se caracteriza por una estructura de dos bandas separadas por una brecha (*gap*) de energías. La diferencia entre la mínima energía permitida en la banda de conducción (E_C) y la máxima permitida en la banda de valencia (E_V) determina el *gap* de energías ($E_G = E_C - E_V$). El nivel energético de Fermi (E_F) es el potencial electroquímico de los electrones en el sólido. Se puede afirmar,

aproximadamente, que los niveles energéticos con $E > E_F$ se hallan desocupados, mientras que los niveles con $E < E_F$ se hallan ocupados. Para un semiconductor tipo n, E_F es cercano a E_C. En la Figura 20 se muestra la equivalencia que existe entre las escalas de energías (E_{VACIO}) y de potenciales (V_{ENH}). La diferencia de energía entre un electrón en el vacío y la energía de Fermi del electrodo de normal de hidrógeno es de aproximadamente 4,5 eV. [133] En la Figura 20(a) se representa la configuración del sistema al potencial de banda plana (V_{FB}: *flat band potential*) de la película pasiva. Cuando el sistema se aleja de esta configuración, por ejemplo debido a una polarización anódica, aparece una región de carga espacial en la película pasiva que produce el doblamiento de las bandas (*band bending*). Esta situación se presenta en la Figura 20(b). El espesor de la región de carga espacial depende de la concentración de portadores de carga (N) de la película (donores, en este caso). En general, su espesor es del mismo orden de magnitud que el espesor de la película pasiva. Por lo tanto el doblamiento de bandas se produce sobre casi toda la película. [95,98,133] En estas condiciones se definen los parámetros E_{CS} y E_{VS} tal cual se muestran en la Figura 20(b). La diferencia $E_{GM} = E_{CS} - E_{VS}$ se denomina *gap* de movilidad. En muchos trabajos E_{GM} se asimila directamente a E_G. [98]

La estructura electrónica de las películas pasivas ha sido estudiada en los últimos años mediante mediciones fotoelectroquímicas y espectroscopía de impedancia electroquímica (EIS). [95,133,134] Estas técnicas permiten obtener los valores de E_{GM}, V_{FB} y N. Se ha establecido que las propiedades de las películas de óxido pasivas difieren notablemente de las propiedades de los correspondientes óxidos cristalinos masivos. [98,113] El valor de E_{GM} de óxidos pasivos puede diferir hasta un 10% con respecto al de los óxidos masivos. La concentración de portadores de carga de óxidos pasivos es varios órdenes de magnitud mayor al de óxidos cristalinos masivos. [135,136] Los óxidos barrera de estado estacionario no pueden ser considerados semiconductores clásicos levemente dopados. [113] Se han hallado, en películas pasivas, concentraciones de portadores de carga del orden de 10^{21} cm^{-3}. Este orden de magnitud en la concentración de dopantes es casi imposible de alcanzar en óxidos masivos. En algunos casos pueden constituir semiconductores degenerados. Estos poseen su nivel de Fermi fuera de la zona del *gap* de energías, es decir, en una de las bandas. La concentración de portadores de carga en una película pasiva es dependiente del potencial de formación del mismo. [113]

Se ha indicado que hay una correlación entre los tipos de defectos cristalográficos y los tipos de defectos electrónicos que indica que los dopantes son los propios defectos. De acuerdo al PDM, las capas barrera que conducen por vacancias catiónicas constituyen semiconductores tipo p (Ni/NiO), mientras que aquellas que conducen por intersticiales catiónicos (Zn/ZnO) o por vacancias aniónicas (W/WO_3) constituyen semiconductores tipo n. [113]

Sato señala que para películas pasivas delgadas, el espesor del óxido puede no ser suficiente como para acomodar la carga espacial asociada con el contacto metal/óxido. Esto provoca que el potencial de electrodo no esté fijado por la carga espacial de la película sino por las cargas superficiales en el metal y en el óxido. [98,137] En la interfase película/electrolito se halla la doble capa eléctrica de Helmholtz, que separa la superficie cargada en el óxido del exceso de carga en el plano externo de iones hidratados. [101,138] La caída de

potencial de Helmholtz (ΔV_{F-E}, Fig. 17) es independiente del potencial de electrodo, siempre y cuando la carga superficial en el óxido sea constante. [98] Cuando un metal pasivo se polariza anódicamente (Fig. 20(b)) o catódicamente, se produce un doblamiento de bandas en la película (hacia arriba o hacia abajo respectivamente) creando una diferencia de potencial igual a la polarización aplicada, mientras ΔV_{F-E} permanece constante. Esta forma de distribución del potencial continúa siempre que E_F se mantenga dentro del *gap* de energías en la interfase película/electrolito. [98] La velocidad de disolución anódica está controlada por la caída de potencial en la interfase película/electrolito. Siempre que ΔV_{F-E} se mantenga constante, la corriente de pasividad será constante. [98,101]

Si se continúa aumentando la magnitud de la polarización, el doblamiento de bandas se vuelve tan grande que E_F disminuye por debajo de E_{VS}. Esta situación corresponde a la degeneración de niveles electrónicos en la interfase película/electrolito. [98] Si la película es lo suficientemente delgada para permitir el paso de electrones por efecto túnel, los huecos o electrones se acumularán en esa interfase contribuyendo a la carga superficial de la película. Esta capa superficial se comportará como un metal, acomodando el exceso de carga y modificando ΔV_{F-E}. En esta región ΔV_{F-E}, ya no es constante sino que varía linealmente con el potencial de electrodo, con el consecuente aumento exponencial de la corriente, y la disolución de la película pasiva. En general, este potencial crítico para la degeneración de niveles electrónicos es menor para los óxidos tipo p que para los tipo n. El estado degenerado también se puede alcanzar si E_F iguala el valor de estados superficiales densos en el *gap* de energías. El potencial crítico para la degeneración es mayor cuanto mayor es el *gap* de energías. Se han reportado valores de E_G para distintos metales en diferentes condiciones experimentales: hierro 1,6-2,6 eV [98], níquel 3,05-3,45 eV [95] y cromo 2,4-3,3 eV [95]. Si se considera una tasa media de crecimiento de la película de 1 nm/V, el espesor de la película al potencial crítico para la degeneración es del orden de 2-3 nm. Por lo tanto es posible alcanzar la degeneración de niveles en estos metales. En cambio, en el aluminio (E_G >6 eV [98]), el espesor de la película al potencial crítico para la degeneración excede la distancia máxima para que se produzca la transferencia de electrones por efecto túnel. [98] La disolución general de la película pasiva a elevados potenciales da orígen a la transpasividad. Esta se puede producir de forma no oxidativa, como se describió anteriormente, u oxidativa. En la disolución oxidativa se incrementa el estado de oxidación del catión metálico que se disuelve. El ejemplo clásico es la transpasividad del cromo, en la cual los iones Cr^{3+} de la película pasiva pasan a la solución, oxidándose a Cr^{6+}. Este modo de degradación es termodinámicamente posible si E_F es menor que el nivel electrónico de la reacción de disolución oxidativa. [98]

La imagen de la pasividad descrita hasta aqui, desde el punto de vista electrónico, constituye el modelo clásico que, como se expresó anteriormente, está sujeto a críticas y revisiones. [113] Existen modelos más sofisticados para interpretar el comportamiento electrónico de las películas pasivas. Diversos autores consideran que la película pasiva puede interpretarse en términos de una juntura p-n o p-i-n. [98,113,129,139] Una juntura p-n sería consistente con el modelo de película pasiva bipolar y con el PDM. [113,129] De acuerdo a Macdonaid, la capa barrera de la película pasiva puede considerarse una

juntura de semiconductores p-n (o p-n) altamente dopada. Su análogo clásico sería el diodo túnel, también llamado diodo Ezaki. [113]

Recientemente se ha presentado un modelo similar al PDM que consigna las propiedades electrónicas de la película pasiva. Es el modelo de conducción mixta (MCM: *Mixed-Conduction Model*). [139,140] El mismo 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. En este modelo, las propiedades eléctricas y electroquímicas de la película pasiva están determinadas por las tasas de generación y transporte de defectos puntuales iónicos. Debido a su reciente presentación, no existen demasiados datos de su aplicación experimental.

6.1.2 Pasividad de Aleaciones Resistentes a la Corrosión

En esta sección se desarrollarán los aspectos particulares relativos a la pasividad de las aleaciones resistentes a la corrosión. Resulta usual en la literatura agrupar a los aceros inoxidables, las aleaciones Ni-Cr-Fe, Ni-Cr, Ni-Cr-Mo, etc. bajo una misma denominación. En el presente texto se referirá a este grupo de aleaciones como aleaciones resistentes a la corrosión (*stainless alloys*). Esto resulta práctico, dado que dichos materiales poseen numerosas características en común. La más importante es la formación de una película pasiva rica en cromo. Para esto se requiere un contenido mínimo de cromo en la aleación. [72,80]

La película pasiva que se forma sobre estas aleaciones está compuesto por una estructura bicapa (*duplex*). La parte interna está constituida por una capa barrera de óxido, mientras que la capa externa está formada por un hidróxido o una sal depositados. [131-132,141-148] La composición de la película pasiva difiere considerablemente de la composición de la aleación. La capa barrera es rica en cromo y está considerablemente menos hidratada que la externa. [95] La capa externa consiste en sales o hidróxidos de los metales que constituyen la aleación. [141] La capa interna es considerada la barrera que impide el egreso de cationes metálicos y el ingreso de iones agresivos. Algunos autores atribuyen cierto carácter protector a la capa externa, controlando el transporte de iones a consecuencia de su carga fija negativa. [131-132]

El espesor de la capa barrera es de 0.5-3 nm, y varía con el potencial aplicado. El cromo es el aleante que más contribuye a la pasividad de las aleaciones resistentes a la corrosión. [72,75,80,95,141] Es el principal constituyente de la capa barrera. Se han reportado porcentajes en peso de cromo de entre 40 y 96% en película pasivas. El mecanismo por el cual se produce el enriquecimiento superficial del cromo se basa en la disolución selectiva del metal base (hierro o níquel) y la segregación oxidativa del cromo. Los átomos de metal base pasan a la solución como iones solvatados, mientras que los átomos de cromo se oxidan rápidamente formando la película pasiva mediante un proceso de nucleación y crecimiento [95]

Para estudiar la influencia de los diferentes aleantes sobre la pasividad de las aleaciones resistentes a la corrosión se han combinado técnicas electroquímicas y de análisis de superficie. [132,142-148] Entre las técnicas de análisis de superficie utilizadas se destacan las siguientes: microscopía de efecto túnel (STM: *Scanning Tunneling Microscopy*), microscopía de fuerza atómica (AFM: *Atomic Force Microscopy*), espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (XPS: *X-ray Photoelectron Spectroscopy*) y espectroscopía Auger (AES: *Auger Electron Spectroscopy*). Los primeros estudios realizados en aceros inoxidables indicaron que la capa barrera poseía una estructura amorfa que presentaba cierta cristalinidad para tiempos largos de polarización. El proceso que gobierna la cristalización es la desprotonación inducida por el campo eléctrico. [141,149-151] La naturaleza del agua ligada a la película afecta la dinámica de ruptura y autoreparación de la misma. Se han reportado tres tipos de agua ligada: M-H_2O, M-OH y M-O ó M-OOH. [141,149] Estudios realizados mediante STM y XPS en monocristales de Fe-22Cr y Fe-18Cr-13Ni indicaron que la capa barrera posee una estructura cristalina. [150,151] Se detectaron cambios estructurales en la película pasiva durante su envejecimiento por periodos de hasta 65 h. Se observó un aumento de la cristalinidad y la coalescencia de islas de Cr_2O_3 en la capa interna. Para tiempos cortos de polarización anódica (menores a dos horas), se halló que la cristalinidad de la capa barrera disminuye con el contenido de cromo. [152] El envejecido 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 [153]

En las aleaciones resistentes a la corrosión, el molibdeno es el aleante más importante luego del cromo. La adición de molibdeno mejora la resistencia a la corrosión localizada. [72,75,80,95,141] Se han realizado numerosos estudios para determinar el mecanismo por el cual actúa el molibdeno. No existe un acuerdo al respecto. [95,120,141] La influencia del molibdeno se atribuye a distintos fenómenos. Se observó que la presencia de molibdeno reduce la velocidad de disolución anódica en el estado activo, aun cuando este elemento se halla presente en pequeñas cantidades. Algunos autores sostienen que esto se debe a la formación de MoO_2. [120] Otros suponen que el molibdeno se distribuye preferencialmente sobre los defectos en la superficie. [95,141] Marcus atribuye al molibdeno un incremento localizado de la fuerza del enlace metal-metal. [154] No hay evidencias de que la película pasiva esté enriquecida en molibdeno. El molibdeno se hallarla presente como Mo^{4+} en la capa barrera y como Mo^{6+} en la capa externa. [141] Se ha propuesto que el molibdato (MoO_4^{2-}) es una de las especies que constituyen la carga fija negativa del modelo bipolar de película pasiva. [129-131] 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. Hashimoto *et al.* [120] sostienen que el molibdeno forma una capa de MoO_2, y que ésta se mantiene estable durante todo el rango de pasividad. Esta capa estaría protegida por la capa de Cr_2O_3, lo cual impide la formación de $HMoO_4^-$. Indican que sólo el Mo^{4+} se halla presente en la película pasiva, y que el Mo^{6+} detectado en análisis superficiales se debe a la oxidación al aire de las muestras durante su transferencia desde el electrolito a la cámara de vacío. Esto se halla en desacuerdo con el modelo de película bipolar. [129] Hashimoto *et al.* [120] atribuyen al molibdeno un papel central en la pasividad,

y denominan capa interna a la de MoO_2, y capa externa a la de Cr_2O_3. Jargelius-Petterson y Pound [155] estudiaron el rol del molibdeno en la pasivación de aceros inoxidables austeníticos. Concluyeron que el molibdeno parece estar involucrado en prácticamente todos los procesos fundamentales: disolución, formación de intermediarios, y pasivación. Sus resultados son consistentes con los mecanismos que postulan un enriquecimiento superficial de molibdeno metálico (moderador de disolución) y los que proponen como intermediario a una especie de molibdeno adsorbida. El molibdeno también contrarresta el efecto deletéreo del sulfuro, que debilita la película pasiva. [95,141] El sulfuro se adsorbe preferencialmente sobre el molibdeno, luego ambos se disuelven, con la consecuente remoción de la especie agresiva de la película. [156] El tungsteno tiene un efecto similar al del molibdeno, aunque ha sido menos investigado. Se ha establecido que el tungsteno es menos efectivo que el molibdeno. [86,95] Los efectos del molibdeno sobre la susceptibilidad a la corrosión localizada serán abordados con más detalle en una sección posterior.

Según Marcus [154] los aleantes pueden ser clasificados de acuerdo a sus propiedades como promotores de la pasividad ó moderadores de la disolución anódica. Como se expresó anteriormente, la formación de la película pasiva involucra la nucleación y crecimiento de un óxido. Este proceso está favorecido por la adsorción de oxígeno. Es decir será favorable para aquellos aleantes que posean una elevada entalpía de adsorción $\Delta H_{ADS}(O)$. Además, el paso de una capa de oxígeno quimiadsorbida a un óxido tridimensional requiere la ruptura de enlaces metal-metal. Este proceso se ve favorecido en aleantes con una energía de enlace metal-metal relativamente baja (E_{M-M}). En cambio, los moderadores de la disolución anódica deben poseer una elevada E_{M-M} para impedir la disolución en condiciones activas. Es conveniente que también posean un elevado $\Delta H_{ADS}(O)$. El cromo es un típico promotor de la pasividad, mientras que el molibdeno es un típico moderador de la disolución anódica. En la Figura 21 se presenta la clasificación establecida por Marcus. Se utilizaron valores de entalpía de adsorción de oxigeno $\Delta H_{ADS}(O)$ para cubrimientos superficiales (θ_{OX}) tendiendo a cero ($\theta_{OX} \rightarrow 0$).

La clasificación presentada difiere desde el punto de vista mecanístico con los postulados del modelo de percolación. [157] Este modelo fue originalmente propuesto para explicar el dealeado de aleaciones Cu-Zn y Cu-Al. [158] El mismo propone que la pasivación de aleaciones Fe-Cr ocurre por el bloqueo de las salientes de la superficie que se crea por la disolución selectiva del hierro. El bloqueo se produce como consecuencia de la formación de cadenas -Cr-O-Cr-O-Cr- que impiden la disolución del hierro de las salientes. El proceso ocurre sin el movimiento de los átomos de cromo de sus sitios de red, y depende de la conectividad de la red que se forma. [157] Eso explicaría la necesidad de un contenido mínimo de cromo en los aceros inoxidables. [80] El proceso descrito no requiere la rotura de enlaces metálicos Cr-Cr. La compatibilidad del modelo de percolación con el proceso de nucleación y crecimiento observado experimentalmente es cuestionable. [154]

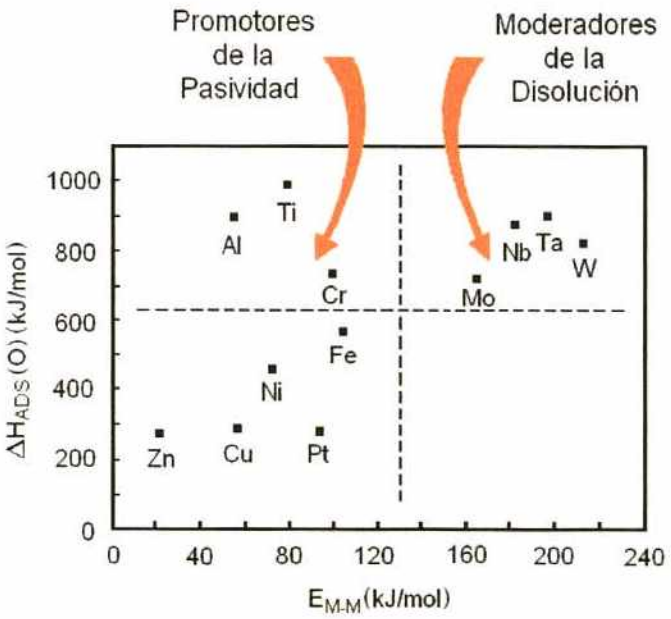


Figura 21: Clasificación de elementos promotores de la pasividad y moderadores de la disolución anódica de acuerdo a la sinergia entre la entalpía de adsorción de oxígeno y la energía de enlace metal-metal. [154]

Como se desarrolló previamente, los diagramas de Pourbaix han sido utilizados para predecir la estabilidad de los metales puros en diferentes medios. [94] La utilización de la información termodinámica se ha extendido, con ciertas limitaciones, al campo de las aleaciones. Además de las limitaciones ya señaladas, se debe puntualizar que las actividades de las fases sólidas en cuestión no son iguales a la unidad como se asume en la construcción de estos diagramas. [106] Utilizando un software comercial [159] se pueden obtener los diagramas de estabilidad correspondientes a las aleaciones Ni-Cr y Ni-Cr-Mo. Los mismos se presentan en las Figuras 22 y 23. 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 $Ni(OH)_2$ 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. [106]

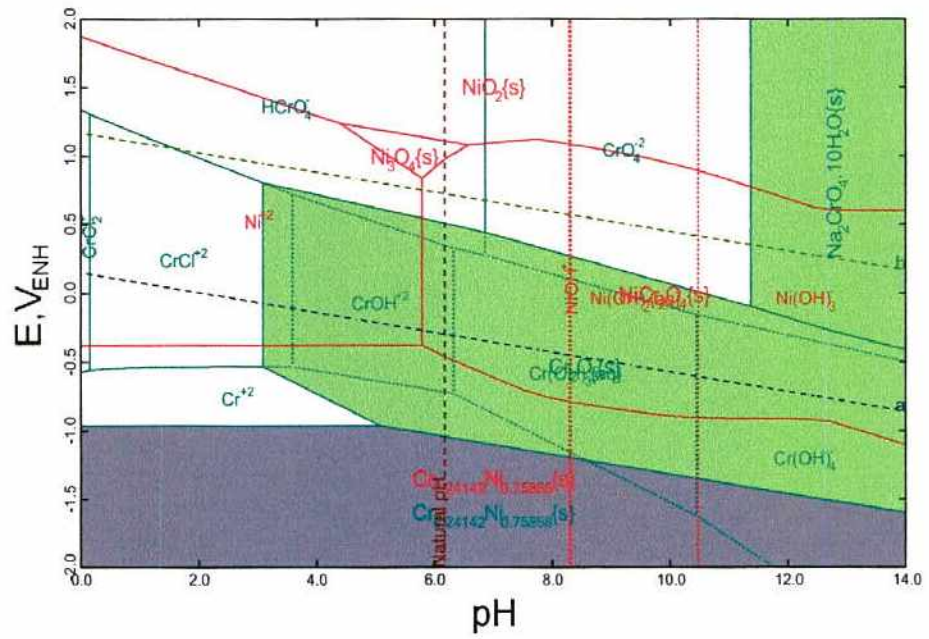


Figura 22: Diagrama de Pourbaix para el sistema Ni-Cr en NaCl 1M a 90ºC, obtenido con el software *OLI System Corrosion Analyzer®*. [159] Concentración de especies disueltas: 10^{-6} M.

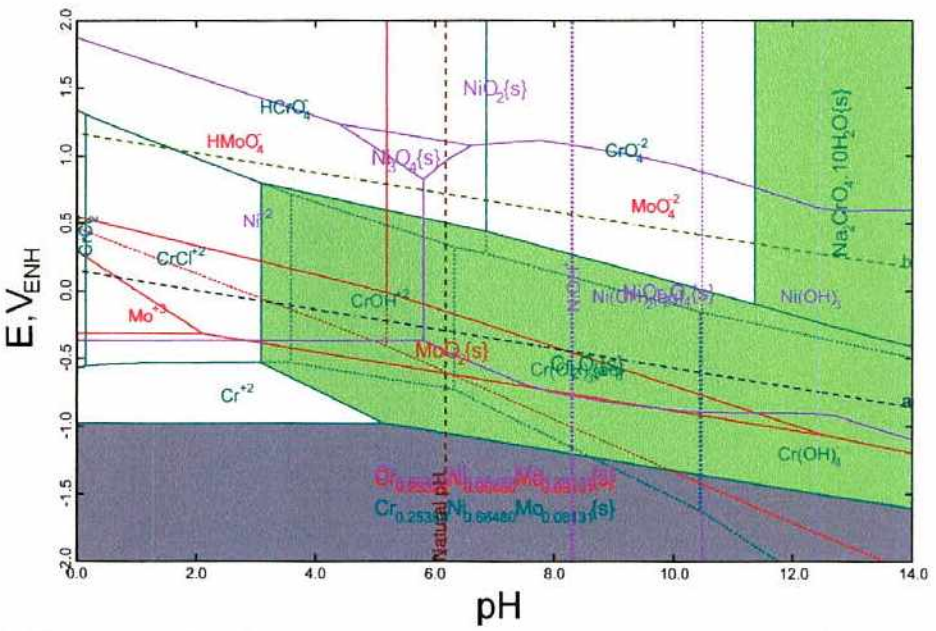


Figura 23: Diagrama de Pourbaix para el sistema Ni-Cr-Mo en NaCl 1M a 90ºC, obtenido con el software *OLI System Corrosion Analyzer®*. [159] Concentración de especies disueltas: 10^{-6} M.

Se han realizado numerosos estudios analíticos de la composición y estructura de películas pasivas formadas sobre aleaciones resistentes a la corrosión en diferentes condiciones experimentales. En la Tabla 14 se reseñan algunos trabajos selectos, indicándose las técnicas utilizadas, las condiciones experimentales y los resultados más relevantes.

Autores	Técnicas utilizadas	Condiciones experimentales	Resultados
Clayton *et al.* [130,131]	XPS, AES y RHEED (*Reflection High Energy Electron Diffraction*)	Aceros inoxidables austeníticos en soluciones ácidas de sulfatos y cloruros.	Película pasiva con estructura bicapa. Modelo bipolar. Capa interna: Cr_2O_3 (trazas de CrO_3). Se desprotona y cristaliza en el tiempo. Con la adición de Mo la película es menos hidratada. CrO_4^{2-} y MoO_4^{2-} carga fija negativa externa.
Yang *et al.* [153]	XPS	Acero inoxidable ferrítico (Fe-17Cr) en H_2SO_4 0,5M y H_2SO_4 0,5M + NaCl 0,3M.	Película pasiva con estructura bicapa. Espesor: 2,6-2,8 nm. Espesor de capa barrera (Cr_2O_3): 0,8-1,2 nm. Porcentaje de Cr en capa barrera aumenta con tiempo de polarización
Maurice *et al.* [150,151]	XPS y STM	Monocristales de Fe-Cr y Fe-Cr-Ni.	Espesor película pasiva: 1,5-2,2 nm. Capa interna (Cr_2O_3): 0,5-1,4 nm. Envejecido de la película produce la deshidratación de la capa externa de $Cr(OH)_3$ → engrosamiento de la capa interna, que cristaliza en forma epitaxial con el sustrato.
Lorang *et al.* [142]	AES	Aleaciones Inconel 600 y C-4 en NaCl.	Películas pasivas ricas en Cr_2O_3 de 0,10-0,22 nm (5-11 monocapas). Capa interna de Cr_2O_3. Inconel 600: capa externa rica en Fe y Ni. C-4: capa externa rica en Ni y poco Mo. Espesor de la película aumenta con el potencial, la temperatura y $[Cl^-]$
Pound y Becker [143]	SALI (*Surface Analysis by Laser Ionization*)	Aleaciones Inconel 718, Incoloy 925 y MP35N en solución búfer de acetatos.	Películas pasivas ricas en Cr y pobres en Ni y Fe. Espesores: 1.5 ± 0.5 nm. Inconel 718: película rica en Mo. Incoloy 925 y MP35N: menor enriquecimiento en Mo. Relacionan el contenido de Mo de la película con el contenido de Ni de la aleación.
Boudin *et al.* [144]	AES, XPS y LEIS (*Low Energy Ion Scattering Spectroscopy*)	Aleaciones no comerciales Ni-Cr en solución tampón de boratos.	Películas pasivas con estructura bicapa: capa interna de Cr_2O_3 (anhidra) y cubierta por una capa de oxi-hidróxidos de Ni y Cr. Espesor < 2.5 nm. Para Cr > 15% se forman capas completas de Cr_2O_3 en la interfase metal/película.
Jabs *et al.* [145]	XPS	Aleaciones Ni-20Cr y Ni-34Cr en soluciones ácidas y alcalinas.	Película pasiva con estructura bicapa: interna de óxido / externa de hidróxido. Espesor: hasta 6 nm en NaOH 1M y hasta 3,5 nm en H_2SO_4 0,5M (NaOH 1M: 5 nm/V; H_2SO_4 0,5M: 2,5 nm/V). Capa interna rica en Cr_2O_3. Espesor < 1 nm. [Cr] en capa interna aumenta linealmente con el potencial. Cinética logarítmica lineal. Cr^{6+} en la capa externa a altos potenciales

Bedrossian [163] 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+}. Gordon [63] informó que el espesor del óxido formado al aire, a 200°C sobre la aleación C-22 es de 2 nm, alcanzando un valor estacionario de 3,4 nm a los 200 días de exposición. El espesor del óxido formado sobre la aleación C-22 en la solución alcalina BSW, a 90°C alcanza los 8 nm a los 8 meses de inmersión. El espesor aumenta significativamente durante los dos primeros meses de inmersión. [63] Kim *et al.* [164] estudiaron la pasividad de la aleación C-22 en una solución multiiónica alcalina a 95°C, mediante XPS. Informaron que la película pasiva formada consiste en Cr_2O_3 con cierto contenido de Ni. Su espesor es de 5-8 nm y aumenta con el potencial. Indicaron que las películas pasivas formadas a elevados potenciales anódicos (E > 0 mV_{ECS}) son ricas en Mo y W con respecto a las formadas a menores potenciales. Lloyd *et al.* [132] estudiaron mediante XPS y TOF SIMS (*Time-Of-Flight Secondary Ion Mass Spectrometry*) las películas pasivas formadas sobre las aleaciones C-276 y C-22 en NaCl 1M + H_2SO_4 0,1M, entre 25°C y 85°C. En un segundo trabajo incluyeron también a las aleaciones 625, C-4 y C-2000. [148] Hallaron que la densidad de corriente registrada en los transitorios de formación de la película pasiva se debe mayoritariamente al proceso de disolución, con una proporción muy minoritaria asociada con la formación de la película. El transitorio de corriente también puede reflejar cambios en la composición de la película y un mejoramiento de la calidad de la misma (aumento del espesor, menor concentración de defectos). Cuanto mayor es el contenido de cromo de la aleación, las densidades de corriente en los transitorios son menores y se tarda más en alcanzar el estado estacionario. La corriente de pasividad para elevados potenciales fue menor para la aleación C-22 que para C-2000. Esto sugiere una influencia del contenido de tungsteno, presente sólo en la C-22. Señalaron que la solubilidad del tungsteno en soluciones ácidas es 2-3 órdenes de magnitud menor que la del molibdeno, lo cual podría afectar la corriente de pasividad en el estado estacionario. Informaron que la película pasiva formada sobre las aleaciones estudiadas está compuesta por Cr, Ni y Mo. Los datos correspondientes a la aleación C-22 se presentan en la Tabla 15. El Cr se halla presente como Cr^{+3} y está enriquecido en la parte interna. El Mo se halla en varios estados de oxidación (Mo^0, Mo^{4+}, Mo^{5+} y Mo^{6+}), siendo el Mo^{6+} la especie dominante al aumentar el potencial. No se halló Cr^{6+} presente en la película, aun a potenciales de transpasividad. Esto sugiere que el Cr^{6+} formado pasó totalmente a la solución. La segregación de Cr en la capa interna y de Mo en la externa es mayor para las aleaciones C-22 y C-2000. Esto aumentaría el carácter bipolar de la película pasiva. Los autores indicaron que la retención de Ni junto con Cr en la capa interna sugiere la presencia de una capa estable de cromita de níquel. Atribuyen a este compuesto una velocidad de disolución química muy baja, aun en soluciones agresivas. Hallaron que las aleaciones de mayor relación Cr/Mo en la interfase metal/película poseen una película pasiva más gruesa y una densidad de corriente de pasividad menor.

Bedrossian [163] 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+}. Gordon [63] informó que el espesor del óxido formado al aire, a 200°C sobre la aleación C-22 es de 2 nm, alcanzando un valor estacionario de 3,4 nm a los 200 dias de exposición. El espesor del óxido formado sobre la aleación C-22 en la solución alcalina BSW, a 90°C alcanza los 8 nm a los 8 meses de inmersión. El espesor aumenta significativamente durante los dos primeros meses de inmersión. [63] Kim *et al.* [164] estudiaron la pasividad de la aleación C-22 en una solución multiiónica alcalina a 95°C, mediante XPS. Informaron que la película pasiva formada consiste en Cr_2O_3 con cierto contenido de Ni. Su espesor es de 5-8 nm y aumenta con el potencial. Indicaron que las películas pasivas formadas a elevados potenciales anódicos ($E > 0\ mV_{ECS}$) son ricas en Mo y W con respecto a las formadas a menores potenciales. Lloyd *et al.* [132] estudiaron mediante XPS y TOF SIMS (*Time-Of-Flight Secondary Ion Mass Spectrometry*) las películas pasivas formadas sobre las aleaciones C-276 y C-22 en NaCl 1M + H_2SO_4 0,1M, entre 25°C y 85°C. En un segundo trabajo incluyeron también a las aleaciones 625, C-4 y C-2000. [148] Hallaron que la densidad de corriente registrada en los transitorios de formación de la pelicula pasiva se debe mayoritariamente al proceso de disolución, con una proporción muy minoritaria asociada con la formación de la pelicula. El transitorio de corriente también puede reflejar cambios en la composición de la película y un mejoramiento de la calidad de la misma (aumento del espesor, menor concentración de defectos). Cuanto mayor es el contenido de cromo de la aleación, las densidades de corriente en los transitorios son menores y se tarda más en alcanzar el estado estacionario. La corriente de pasividad para elevados potenciales fue menor para la aleación C-22 que para C-2000. Esto sugiere una influencia del contenido de tungsteno, presente sólo en la C-22. Señalaron que la solubilidad del tungsteno en soluciones ácidas es 2-3 órdenes de magnitud menor que la del molibdeno, lo cual podría afectar la corriente de pasividad en el estado estacionario. Informaron que la película pasiva formada sobre las aleaciones estudiadas está compuesta por Cr, Ni y Mo. Los datos correspondientes a la aleación C-22 se presentan en la Tabla 15. El Cr se halla presente como Cr^{+3} y está enriquecido en la parte interna. El Mo se halla en varios estados de oxidación (Mo^0, Mo^{4+}, Mo^{5+} y Mo^{6+}), siendo el Mo^{6+} la especie dominante al aumentar el potencial. No se halló Cr^{6+} presente en la película, aun a potenciales de transpasividad. Esto sugiere que el Cr^{6+} formado pasó totalmente a la solución. La segregación de Cr en la capa interna y de Mo en la externa es mayor para las aleaciones C-22 y C-2000. Esto aumentaría el carácter bipolar de la película pasiva. Los autores indicaron que la retención de Ni junto con Cr en la capa interna sugiere la presencia de una capa estable de cromita de níquel. Atribuyen a este compuesto una velocidad de disolución química muy baja, aun en soluciones agresivas. Hallaron que las aleaciones de mayor relación Cr/Mo en la interfase metal/película poseen una película pasiva más gruesa y una densidad de corriente de pasividad menor.

Autores	Técnicas utilizadas	Condiciones experimentales	Resultados
Hakiki *et al.* [166]	Análisis de Mott-Schottky (EIS)	Aceros Inoxidables en solución reguladora de boratos.	$E > E_{FB}$: tipo n. $E < E_{FB}$: tipo p. Atribuido a la estructura bicapa de la película. Para $E > E_{FB}$ predomina capa externa de Fe_2O_3 (tipo n). Para $E < E_{FB}$ predomina capa interna de Cr_2O_3 (tipo p). Estructura electrónica propuesta: juntura p-n. Regiones de carga espacial en interfases M/F y F/E.
Bojinov *et al.* [167,168]	EIS y CER (*Contact Electric Resistance*)	Aceros inoxidables en soluciones ácidas de sulfatos.	Películas pasivas de estado estacionario: aislantes de elevada resistencia eléctrica. Al ser polarizados se generan defectos de diferente valencia en las interfases M/F y F/E. Esto aumenta la conductividad de las interfases, que para grandes polarizaciones se vuelven conductoras. Estructura electrónica propuesta: juntura p-i-n.
Bojinov *et al.* [140]	EIS y CER	Aleaciones Ni-Cr en solución reguladora de boratos.	Película pasiva de Ni-20Cr similar al del Cr puro. Película pasiva de Ni-10Cr similar al del Ni puro. La conductividad de la película pasiva en aleaciones Ni-Cr depende de la distribución espacial de los estados de oxidación de Ni y Cr.
Fujimoto *et al.* [169]	Análisis de Mott-Schottky (EIS) y Espectroscopía Fotoelectroquímica	Aleación Fe-18Cr en solución reguladora de boratos y en H_2SO_4 0,1M.	Película pasiva bicapa. Interna: óxidos / externa: hidróxidos. Solución de boratos: ambas capas tipo n. H_2SO_4 0,1M: interna tipo p, externa tipo n. El doblamiento de bandas energéticas en la capa tipo p es decreciente hacia la superficie. No favorece el crecimiento de la película. Explicaría porqué el estado estacionario se alcanza más rápido en soluciones ácidas que en alcalinas.
Montemor *et al.* [170,171]	Análisis de Mott-Schottky (EIS) y Espectroscopía Fotoelectroquímica	Aleaciones resistentes a la corrosión en electrolito acuoso a alta temperatura.	Interpretación de propiedades de la película conforme a su composición y estructura. Comportamiento capacitivo a temperatura ambiente es representativo del de alta temperatura. Estructura electrónica propuesta: semicond. tipo n, p, ó juntura p-n.
Da Cunha Belo *et al.* [172]	Análisis de Mott-Schottky (EIS) y Espectroscopía Fotoelectroquímica	Inconel 600 en solución reguladora de boratos.	Película pasiva multicapa: interna de Cr_2O_3 (tipo p), intermedia de óxido mixto de Fe, Ni y Cr (tipo n), y capa externa de NiO. El NiO es aislante a potenciales en la que la juntura p-n se comporta como conductora.

Autores	Técnicas utilizadas	Condiciones experimentales	Resultados
Hakiki *et al.* [166]	Análisis de Mott-Schottky (EIS)	Aceros inoxidables en solución reguladora de boratos.	$E > E_{FB}$: tipo n. $E < E_{FB}$: tipo p. Atribuido a la estructura bicapa de la película. Para $E > E_{FB}$ predomina capa externa de Fe_2O_3 (tipo n). Para $E < E_{FB}$ predomina capa interna de Cr_2O_3 (tipo p). Estructura electrónica propuesta: juntura p-n. Regiones de carga espacial en interfases M/F y F/E.
Bojinov *et al.* [167,168]	EIS y CER (*Contact Electric Resistance*)	Aceros inoxidables en soluciones ácidas de sulfatos.	Películas pasivas de estado estacionario: aislantes de elevada resistencia eléctrica. Al ser polarizados se generan defectos de diferente valencia en las interfases M/F y F/E. Esto aumenta la conductividad de las interfases, que para grandes polarizaciones se vuelven conductoras. Estructura electrónica propuesta: juntura p-i-n.
Bojinov *et al.* [140]	EIS y CER	Aleaciones Ni-Cr en solución reguladora de boratos.	Película pasiva de Ni-20Cr similar al del Cr puro. Película pasiva de Ni-10Cr similar al del Ni puro. La conductividad de la película pasiva en aleaciones Ni-Cr depende de la distribución espacial de los estados de oxidación de Ni y Cr.
Fujimoto *et al.* [169]	Análisis de Mott-Schottky (EIS) y Espectroscopía Fotoelectroquímica	Aleación Fe-18Cr en solución reguladora de boratos y en H_2SO_4 0,1M.	Película pasiva bicapa. Interna: óxidos / externa: hidróxidos. Solución de boratos: ambas capas tipo n. H_2SO_4 0,1M: interna tipo p, externa tipo n. El doblamiento de bandas energéticas en la capa tipo p es decreciente hacia la superficie. No favorece el crecimiento de la película. Explicaría porqué el estado estacionario se alcanza más rápido en soluciones ácidas que en alcalinas.
Montemor *et al.* [170,171]	Análisis de Mott-Schottky (EIS) y Espectroscopía Fotoelectroquímica	Aleaciones resistentes a la corrosión en electrolito acuoso a alta temperatura.	Interpretación de propiedades de la película conforme a su composición y estructura. Comportamiento capacitivo a temperatura ambiente es representativo del de alta temperatura. Estructura electrónica propuesta: semicond. tipo n, p, ó juntura p-n.
Da Cunha Belo *et al.* [172]	Análisis de Mott-Schottky (EIS) y Espectroscopía Fotoelectroquímica	Inconel 600 en solución reguladora de boratos.	Película pasiva multicapa: interna de Cr_2O_3 (tipo p), intermedia de óxido mixto de Fe, Ni y Cr (tipo n), y capa externa de NiO. El NiO es aislante a potenciales en la que la juntura p-n se comporta como conductora.

King *et al.* [180]	Polarización Lineal	Sol. concentrada de cloruros y nitratos[A], 100°C	< 0,050 µm/año (100 días) diferentes condiciones metalúrgicas v_{CORR} disminuye en el tiempo
Carranza *et al.* [34,58]	EIS	NaCl 1M + ácido oxálico/pícrico/ cítrico/acético[A] 0,001-0,1M, 90°C, hasta 24 h.	+ oxál. 0,1M, pH 1,3 24 µm/año + oxál. 0,01M[A], pH 2 3-4 µm/año + pícr./cítr., pH 1,5-3 0,1-1 µm/año + acético, pH 2,8-3,9 0,1-0,3 µm/año NaCl 1M pH 1 1 µm/año NaCl 1M pH ≥ 2 0,1-0,3 µm/año

Tabla 17: Mediciones de la velocidad de corrosión de la aleación C-22 en diferentes condiciones experimentales. Superíndices A: solución aireada; D: solución desaireada. ASW (*As Welded*) probetas soldadas.

Bellanger y Rameau [181] estudiaron mediante técnicas electroquímicas el comportamiento de la aleación C-22 en soluciones de sulfatos, a pH 3 y temperaturas de 20°C a 70°C. Estimaron el espesor de la película pasiva en forma indirecta, a partir de mediciones de EIS, hallando valores de 0,2 nm (70°C) a 0,5 nm (20°C). Reportaron que la película pasiva formada se comporta como un semiconducor tipo n, para bajos potenciales de pasividad. Al aumentar el potencial la semiconductividad cambia a tipo p. Los autores establecieron zonas de corrosión activa, transición activo / pasiva, corrosión pasiva y transpasiva. Informaron un aumento de la velocidad de corrosión al aumentar la temperatura. Macdonaid *et al.* [182-185] realizaron estudios de EIS en aleación C-22, en soluciones de cloruros a alta temperatura. Informaron que el sistema cumple con las relaciones de Kramers-Kronig, lo cual indica que se satisfacen los requisitos de causalidad, linealidad y estabilidad de la teoría de los sistemas lineales. La resistencia de polarización (R_P) aumentó con el potencial aplicado en el rango de pasividad, lo cual se atribuyó al crecimiento de la película pasiva. Para potenciales de transpasividad, R_P disminuyó, lo cual se asoció al adelgazamiento de la película, o a la eyección oxidativa de cationes de la capa barrera. Las velocidades de corrosión medidas (0,1-0,9 µm/año) fueron independientes del pH (entre 1 y 8,1) y de la concentración de cloruros (entre 0,001 y 6,2m). Los resultados obtenidos fueron analizados en el contexto del PDM. [183,185] Los autores postularon que la capa barrera de la película pasiva formada sobre la aleación C-22 está compuesta de óxido de cromo ($Cr_{2+x}O_{3-y}$) con propiedades semiconductoras tipo n. Sugirieron que los defectos predominantes en esta película son los intersticiales catiónicos (x > y), aunque no es posible excluir a las vacancias de oxígeno. Indicaron que el espesor de la capa barrera aumenta linealmente con el potencial (1,6-2,1 nm/V) en el rango de pasividad, siendo constante la densidad de corriente en esta región. La magnitud del campo eléctrico en la película pasiva se estimó en 0,9-1,9 V/cm. Para potenciales mayores a 0,6 V_{ENH}, el espesor de la película disminuye, el carácter semiconductor cambia a tipo p y la corriente aumenta en forma exponencial. Esto se atribuyó al inicio de la transpasividad, debido a la eyección oxidativa de Cr^{3+} de la capa barrera que se disuelve como Cr^{6+}. Las vacancias de Cr^{3+} serían el principal defecto de la capa barrera en la transpasividad. En una de las publicaciones, el cambio en el tipo de semiconductividad de la película fue atribuido a una etapa previa al inicio de la transpasividad. [185] Los autores admitieron la inconsistencia en la que se incurre al plantear que tanto la capacidad geométrica del óxido como la capacidad de la región de carga espacial predominan al mismo tiempo en la interfase. [183].

King *et al.* [180]	Polarización Lineal	Sol. concentrada de cloruros y nitratos^{A}, 100°C	< 0,050 µm/año (100 días) diferentes condiciones metalúrgicas v_{CORR} disminuye en el tiempo
Carranza *et al.* [34,58]	EIS	NaCl 1M + ácido oxálico/pícrico/ cítrico/acético^{A} 0,001-0,1M, 90°C, hasta 24 h.	+ oxál. 0,1M, pH 1,3 24 µm/año + *oxál. 0,01M^{A}, pH 2* 3-4 *µm/año* + pícr./cítr., pH 1,5-3 0,1-1 µm/año + acético, pH 2,8-3,9 0,1-0,3 µm/año NaCl 1M pH 1 1 µm/año NaCl 1M pH ≥ 2 0,1-0,3 µm/año

Tabla 17: Mediciones de la velocidad de corrosión de la aleación C-22 en diferentes condiciones experimentales. Superíndices A: solución aireada; D: solución desaireada. ASW (*As Welded*) probetas soldadas.

Bellanger y Rameau [181] estudiaron mediante técnicas electroquímicas el comportamiento de la aleación C-22 en soluciones de sulfates, a pH 3 y temperaturas de 20°C a 70°C. Estimaron el espesor de la película pasiva en forma indirecta, a partir de mediciones de EIS, hallando valores de 0,2 nm (70°C) a 0,5 nm (20°C). Reportaron que la película pasiva formada se comporta como un semiconducor tipo n, para bajos potenciales de pasividad. Al aumentar el potencial la semiconductividad cambia a tipo p. Los autores establecieron zonas de corrosión activa, transición activo / pasiva, corrosión pasiva y transpasiva. Informaron un aumento de la velocidad de corrosión al aumentar la temperatura. Macdonaid *et al.* [182-185] realizaron estudios de EIS en aleación C-22, en soluciones de cloruros a alta temperatura. Informaron que el sistema cumple con las relaciones de Kramers-Kronig, lo cual indica que se satisfacen los requisitos de causalidad, linealidad y estabilidad de la teoría de los sistemas lineales. La resistencia de polarización (R_P) aumentó con el potencial aplicado en el rango de pasividad, lo cual se atribuyó al crecimiento de la película pasiva. Para potenciales de transpasividad, R_P disminuyó, lo cual se asoció al adelgazamiento de la película, o a la eyección oxidativa de cationes de la capa barrera. Las velocidades de corrosión medidas (0,1-0,9 µm/año) fueron independientes del pH (entre 1 y 8,1) y de la concentración de cloruros (entre 0,001 y 6,2m). Los resultados obtenidos fueron analizados en el contexto del PDM. [183,185] Los autores postularon que la capa barrera de la película pasiva formada sobre la aleación C-22 está compuesta de óxido de cromo ($Cr_{2+x}O_{3-y}$) con propiedades semiconductoras tipo n. Sugirieron que los defectos predominantes en esta película son los *intersticiales catiónicos* ($x > y$), *aunque no es posible excluir a las vacancias de* oxígeno. Indicaron que el espesor de la capa barrera aumenta linealmente con el potencial (1,6-2,1 nm/V) en el rango de pasividad, siendo constante la densidad de corriente en esta región. La magnitud del campo eléctrico en la película pasiva se estimó en 0,9-1,9 V/cm. Para potenciales mayores a 0,6 V_{ENH}, el espesor de la película disminuye, el carácter semiconductor cambia a tipo p y la corriente aumenta en forma exponencial. Esto se atribuyó al inicio de la transpasividad, debido a la eyección oxidativa de Cr^{3+} de la capa barrera que se disuelve como Cr^{6+}. Las vacancias de Cr^{3+} serían el principal defecto de la capa barrera en la transpasividad. En una de las publicaciones, el cambio en el tipo de semiconductividad de la película fue atribuido a una etapa previa al inicio de la transpasividad. [185] Los autores admitieron la inconsistencia en la que se incurre al plantear que tanto la capacidad geométrica del óxido como la capacidad de la región de carga espacial predominan al mismo tiempo en la interfase. [183].

etapas iniciales de la disolución transpasiva. Esto se atribuyó a la disolución de los óxidos de molibdeno a complejos de molibdeno solubles. Los autores relacionaron el comportamiento frente a la corrosión general de la aleación en soluciones ácidas de HNO_3 + HCl con la inhibición de la corrosión en rendijas en soluciones neutras de NO_3^- + Cl^-. El pico de corrosión activa es significativo sólo cuando la relación $[NO_3^-]/[Cl^-]$ es menor a 0,2, coincidiendo con la relación crítica para la inhibición de la corrosión en rendijas. Estimaron el espesor de la película pasiva a partir de la capacidad obtenida por EIS. Gray *et al.* [191] también estudiaron la competencia entre los procesos de disolución y pasivación en la aleación C-22 en soluciones ácidas de cloruros mediante AFM y EBSD (*Electron Backscatter Difraction*). 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.

Miyagusuku y Devine [193] estudiaron la pasivación de la aleación C-22 en soluciones ácidas mediante técnicas electroquímicas, tales como EIS y curvas de polarización. A partir de cálculos de capacitancia concluyeron que el espesor de la película pasiva aumenta con el potencial, al igual que para el cromo puro. Las relaciones de Mott-Schottky indicaron que tanto la aleación C-22 como el cromo se comportan como semiconductores tipo n en NaCl 1M + H_2SO_4 0,1M, a temperatura ambiente y a 90°C. Reportaron que para potenciales de pasividad elevados, las películas pasivas formadas sobre el cromo y la aleación C-22 presentan una semiconductividad de tipo p. Esto no se atribuyó a la disolución oxidativa del cromo, sino a la formación de una capa de inversión (*inversion layer*) en la superficie de la película pasiva. La única diferencia significativa entre la película pasiva formada sobre el cromo y la formada sobre la aleación C-22 es que la primera posee un potencial de banda plana mucho menor. A consecuencia de esto, la tasa de reducción de protones sobre la aleación C-22 es mayor que sobre cromo, lo cual fue verificado experimentalmente.

Hayes *et al.* [194] estudiaron el comportamiento frente a la corrosión de aleaciones no comerciales Ni-20Cr, Ni-11Cr-7Mo, Ni-11Cr-13Mo y de la aleación C-22 en solución de NaCl 1M a 90°C. Reportaron velocidades de corrosión menores a 3 µm/año para todas las aleaciones. Indicaron que el cromo es el elemento más importante en el comportamiento frente a la corrosión general, teniendo un rol preponderante en el mantenimiento de la pasividad. Sugirieron que el molibdeno actúa estabilizando la película pasiva luego de un evento de ruptura localizado. Ilevbare [195] estudió el efecto de la adición de sulfatos sobre la corrosión de la aleación C-22 en soluciones de cloruros. Informó que las velocidades de corrosión general estuvieron entre 0,09 µm/año y 2,90 µm/año. Detectó un incremento significativo de la velocidad de corrosión para temperaturas de 75°C y 90°C, y una reducción de la misma con la adición de iones sulfato.

Windisch *et al.* [196] estudiaron el efecto de la implantación iónica de azufre (S) en concentraciones de hasta 2% atómico sobre la pasividad de la aleación C-22 en solución de NaCl 1M. Hallaron evidencias de un

etapas iniciales de la disolución transpasiva. Esto se atribuyó a la disolución de los óxidos de molibdeno a complejos de molibdeno solubles. Los autores relacionaron el comportamiento frente a la corrosión general de la aleación en soluciones ácidas de HNO_3 + HCl con la inhibición de la corrosión en rendijas en soluciones neutras de NO_3^- + Cl^-. El pico de corrosión activa es significativo sólo cuando la relación $[NO_3^-]/[Cl^-]$ es menor a 0,2, coincidiendo con la relación crítica para la inhibición de la corrosión en rendijas. Estimaron el espesor de la película pasiva a partir de la capacidad obtenida por EIS. Gray *et al.* [191] también estudiaron la competencia entre los procesos de disolución y pasivación en la aleación C-22 en soluciones ácidas de cloruros mediante AFM y EBSD (*Electron Backscatter Difraction*). 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.

Miyagusuku y Devine [193] estudiaron la pasivación de la aleación C-22 en soluciones ácidas mediante técnicas electroquímicas, tales como EIS y curvas de polarización. A partir de cálculos de capacitancia concluyeron que el espesor de la película pasiva aumenta con el potencial, al igual que para el cromo puro. Las relaciones de Mott-Schottky indicaron que tanto la aleación C-22 como el cromo se comportan como semiconductores tipo n en NaCl 1M + H_2SO_4 0,1M, a temperatura ambiente y a 90°C. Reportaron que para potenciales de pasividad elevados, las películas pasivas formadas sobre el cromo y la aleación C-22 presentan una semiconductividad de tipo p. Esto no se atribuyó a la disolución oxidativa del cromo, sino a la formación de una capa de inversión (*inversion layer*) en la superficie de la película pasiva. La única diferencia significativa entre la película pasiva formada sobre el cromo y la formada sobre la aleación C-22 es que la primera posee un potencial de banda plana mucho menor. A consecuencia de esto, la tasa de reducción de protones sobre la aleación C-22 es mayor que sobre cromo, lo cual fue verificado experimentalmente.

Hayes *et al.* [194] estudiaron el comportamiento frente a la corrosión de aleaciones no comerciales Ni-20Cr, Ni-11Cr-7Mo, Ni-11Cr-13Mo y de la aleación C-22 en solución de NaCl 1M a 90°C. Reportaron velocidades de corrosión menores a 3 µm/año para todas las aleaciones. Indicaron que el cromo es el elemento más importante en el comportamiento frente a la corrosión general, teniendo un rol preponderante en el mantenimiento de la pasividad. Sugirieron que el molibdeno actúa estabilizando la película pasiva luego de un evento de ruptura localizado. Ilevbare [195] estudió el efecto de la adición de sulfatos sobre la corrosión de la aleación C-22 en soluciones de cloruros. Informó que las velocidades de corrosión general estuvieron entre 0,09 µm/año y 2,90 µm/año. Detectó un incremento significativo de la velocidad de corrosión para temperaturas de 75°C y 90°C, y una reducción de la misma con la adición de iones sulfato.

Windisch *et al.* [196] estudiaron el efecto de la implantación iónica de azufre (S) en concentraciones de hasta 2% atómico sobre la pasividad de la aleación C-22 en solución de NaCl 1M. Hallaron evidencias de un

períodos de hasta 5 años de inmersión, indicó la presencia de poros y pequeñas cavidades de dimensiones menores al micrón en las muestras sometidas a la presencia de los microorganismos. Estas características superficiales no se observaron en las muestras sometidas a condiciones estériles. [205] Los organismos de la comunidad de bacterias de *Yucca Mountain,* que representan una mayor amenaza por sus efectos sobre la corrosión de los contenedores, han sido identificados. [204,206,207] Ellos son los involucrados en el ciclo de azufre (bacterias sulfato reductoras) y los productores de ácidos (*Flavobacterium, Cellulomonas flavigena, Bacillus,* etc.). Dexter [208] destacó que nuevos microorganismos se introducirán al medio durante la construcción de los túneles y el emplazamiento de los contenedores. Se cree que los microorganismos responsables de los casos más severos de penetración en aceros inoxidables son los capaces de metabolizar hierro y manganeso *(Gallionella y Siderocapsa).* [209] Según Dexter [208] sería prudente asumir que los mismos estarán en contacto con los contenedores de residuos.

6.1.4 Disolución Pasiva a Largo Plazo

La corrosión de metales pasivos a largo plazo ha sido abordada recientemente en varias publicaciones referentes a la temática de gestión de residuos nucleares. [21,26,65,70,71,106] El inusual requerimiento de una vida útil prolongada, más allá de la experiencia industrial existente con metales pasivos, ha redundado en la especulación con nuevos modos de deterioro de la pasividad en el largo plazo.

Frankel y Kelly [210] estudiaron aspectos teóricos del comportamiento pasivo a largo plazo. Indicaron que es común que una película pasiva mejore su calidad en el tiempo debido a su engrosamiento y a la reducción en la concentración de defectos. Esto implica una disminución en la velocidad de corrosión y un incremento en el potencial de corrosión del metal. Este fenómeno se denomina ennoblecimiento inducido por la pasividad. Las películas pasivas alcanzan el estado estacionario cuando la velocidad de formación de la película se iguala a la de su disolución química. Por lo tanto, el factor limitante estará dado por la velocidad de disolución de la película en cada medio. Los autores especulan con la posibilidad de que este ennoblecimiento esté limitado por el inicio de la transpasividad o de la corrosión localizada. Shoesmith [26] indicó que el ennoblecimiento es menor en soluciones agresivas que en soluciones no agresivas, debido a que los procesos de engrosamiento y aniquilación de defectos en la película pasiva están limitados en medios agresivos.

Macdonaid *et al.* [211-214] han realizado el modelado de la corrosión general de la aleación C-22 como barrera ingenieril del repositorio de *Yucca Mountain,* bajo el auspicio del U.S. DOE. Los autores han desarrollado dos modelos: el Modelo de Corrosión General (GCM: *General Corrosion Model*) y el Modelo de Daño Acumulado (ADM: *Accumulated Damage Model*). El GCM indica el potencial de corrosión y la velocidad de corrosión de la aleación en un punto de la evolución temporal. El ADM integra los resultados de velocidad de corrosión, indicando el daño acumulado. En este proceso se considera la evolución de las condiciones de temperatura y humedad presentes en el

períodos de hasta 5 años de inmersión, indicó la presencia de poros y pequeñas cavidades de dimensiones menores al micrón en las muestras sometidas a la presencia de los microorganismos. Estas caracteristicas superficiales no se observaron en las muestras sometidas a condiciones estériles. [205] Los organismos de la comunidad de bacterias de *Yucca Mountain,* que representan una mayor amenaza por sus efectos sobre la corrosión de los contenedores, han sido identificados. [204,206,207] Ellos son los involucrados en el ciclo de azufre (bacterias sulfato reductoras) y los productores de ácidos (*Flavobacterium, Cellulomonas flavigena, Bacillus,* etc.). Dexter [208] destacó que nuevos microorganismos se introducirán al medio durante la construcción de los túneles y el emplazamiento de los contenedores. Se cree que los microorganismos responsables de los casos más severos de penetración en aceros inoxidables son los capaces de metabolizar hierro y manganeso *(Gallionella y Siderocapsa).* [209] Según Dexter [208] sería prudente asumir que los mismos estarán en contacto con los contenedores de residuos.

6.1.4 Disolución Pasiva a Largo Plazo

La corrosión de metales pasivos a largo plazo ha sido abordada recientemente en varias publicaciones referentes a la temática de gestión de residuos nucleares. [21,26,65,70,71,106] El inusual requerimiento de una vida útil prolongada, más allá de la experiencia industrial existente con metales pasivos, ha redundado en la especulación con nuevos modos de deterioro de la pasividad en el largo plazo.

Frankel y Kelly [210] estudiaron aspectos teóricos del comportamiento pasivo a largo plazo. Indicaron que es común que una película pasiva mejore su calidad en el tiempo debido a su engrosamiento y a la reducción en la concentración de defectos. Esto implica una disminución en la velocidad de corrosión y un incremento en el potencial de corrosión del metal. Este fenómeno se denomina ennoblecimiento inducido por la pasividad. Las películas pasivas alcanzan el estado estacionario cuando la velocidad de formación de la película se iguala a la de su disolución química. Por lo tanto, el factor limitante estará dado por la velocidad de disolución de la película en cada medio. Los autores especulan con la posibilidad de que este ennoblecimiento esté limitado por el inicio de la transpasividad o de la corrosión localizada. Shoesmith [26] indicó que el ennoblecimiento es menor en soluciones agresivas que en soluciones no agresivas, debido a que los procesos de engrosamiento y aniquilación de defectos en la película pasiva están limitados en medios agresivos.

Macdonaid *et al.* [211-214] han realizado el modelado de la corrosión general de la aleación C-22 como barrera ingenieril del repositorio de *Yucca Mountain*, bajo el auspicio del U.S. DOE. Los autores han desarrollado dos modelos: el Modelo de Corrosión General (GCM: *General Corrosion Model*) y el Modelo de Daño Acumulado (ADM: *Accumulated Damage Model*). El GCM indica el potencial de corrosión y la velocidad de corrosión de la aleación en un punto de la evolución temporal. El ADM integra los resultados de velocidad de corrosión, indicando el daño acumulado. En este proceso se considera la evolución de las condiciones de temperatura y humedad presentes en el

Bataiilon [215] aplicó el PDM a la corrosión de aceros de baja aleación para uso como barrera ingenieril de repositorios geológicos. Introdujo modificaciones a la versión original del PDM, considerando el flujo de electrones, lo que conduce a un campo eléctrico a través de la película pasiva dependiente del potencial. Informó que en este caso el modelo no tiene solución analítica, y para poder evaluar numéricamente los resultados es necesario estimar el valor de los parámetros involucrados.

Dunn *et al.* [106,179,216-218] propusieron un modelo para la disolución pasiva de aleaciones Ni-Cr-Mo basado en el PDM. Este modelo considera todas las reacciones interfaciales del PDM de Macdonald *et al.* [212] y además adiciona la presencia de Ni y Mo como defectos intersticiales y Ni como defecto sustitucional en la red de Cr_2O_3. Los autores analizaron la hipótesis del control cinético por la inyección de intersticiales de Cr, Ni y Mo en la interfase metal/película (ecuación (1), Fig. 24). La creación de intersticiales en esa interfase implica la producción de vacancias en la fase metálica. La difusión de vacancias en la fase metálica es extremadamente lenta debido a las bajas temperaturas. Estas vacancias se acumularán en la interfase. De este modo, se puede prever el desprendimiento de la película pasiva a causa de la acumulación de vacancias en la interfase metal/película, cuando se alcance una concentración crítica. Cuando la película pasiva se desprende, el metal queda en estado activo y la misma debe volver a formarse, lo que requiere un transitorio con corrientes de disolución elevadas. Si la concentración crítica de vacancias es baja, este proceso se repetirá con mayor frecuencia, disminuyendo la vida útil del contenedor. Sin embargo existen sumideros de vacancias que no han sido incorporados al modelo tales como dislocaciones, bordes de grano de alto ángulo, cavidades preexistentes, etc. La incorporación de estos parámetros en la predicción de la vida útil del contenedor conduciría a un aumento de la misma. El desprendimiento del óxido pasivo por la acumulación de vacancias en la interfase metal/película pasiva debe ser confirmado en forma experimental para dar validez al modelo. El mismo se ha observado en aleaciones de níquel a altas temperaturas. Una de las consecuencias de la aplicación de este modelo es que la disolución de la aleación a largo plazo debe ser estequiométrica. Una disolución de tipo no estequiométrica puede observarse en el corto plazo, pero el modelo sugiere que este proceso no puede ser mantenido, porque requeriría un transporte rápido en fase sólida de los componentes que se disuelven preferentemente. Cragnolino [216] ha destacado la importancia de realizar experiencias a tiempos lo suficientemente prolongados en los que sea posible medir la concentración de los aleantes disueltos, mediante técnicas analíticas, en conjunto con la medición de la densidad de corriente de pasividad. La detección de una disolución no estequiométrica podría ser una indicación de que existen caminos de disolución preferenciales tales como bordes de grano o cambios morfológicos en la superficie que pudieran conducir a aumentos en la densidad de corriente pasiva por sobre la de estado estacionario. Todo lo descrito anteriormente se basa en la hipótesis de la inyección de intersticiales en la interfase metal/película controla la cinética de la disolución pasiva. Dunn *et al.* [106] han descartado el control cinético por inyección de vacancias de oxígeno en la interfase metal/película (ecuación (2), Fig. 24) mediante argumentos termodinámicos. Sin embargo, esta conclusión se basa en propiedades termodinámicas correspondientes a óxidos masivos.

Bataillon [215] aplicó el PDM a la corrosión de aceros de baja aleación para uso como barrera ingenieril de repositorios geológicos. Introdujo modificaciones a la versión original del PDM, considerando el flujo de electrones, lo que conduce a un campo eléctrico a través de la película pasiva dependiente del potencial. Informó que en este caso el modelo no tiene solución analítica, y para poder evaluar numéricamente los resultados es necesario estimar el valor de los parámetros involucrados.

Dunn *et al.* [106,179,216-218] propusieron un modelo para la disolución pasiva de aleaciones Ni-Cr-Mo basado en el PDM. Este modelo considera todas las reacciones interfaciales del PDM de Macdonaid *et al.* [212] y además adiciona la presencia de Ni y Mo como defectos intersticiales y Ni como defecto sustitucional en la red de Cr_2O_3. Los autores analizaron la hipótesis del control cinético por la inyección de intersticiales de Cr, Ni y Mo en la interfase metal/película (ecuación (1), Fig. 24). La creación de intersticiales en esa interfase implica la producción de vacancias en la fase metálica. La difusión de vacancias en la fase metálica es extremadamente lenta debido a las bajas temperaturas. Estas vacancias se acumularán en la interfase. De este modo, se puede prever el desprendimiento de la película pasiva a causa de la acumulación de vacancias en la interfase metal/película, cuando se alcance una concentración crítica. Cuando la película pasiva se desprende, el metal queda en estado activo y la misma debe volver a formarse, lo que requiere un transitorio con corrientes de disolución elevadas. Si la concentración crítica de vacancias es baja, este proceso se repetirá con mayor frecuencia, disminuyendo la vida útil del contenedor. Sin embargo existen sumideros de vacancias que no han sido incorporados al modelo tales como dislocaciones, bordes de grano de alto ángulo, cavidades preexistentes, etc. La incorporación de estos parámetros en la predicción de la vida útil del contenedor conduciría a un aumento de la misma. El desprendimiento del óxido pasivo por la acumulación de vacancias en la interfase metal/película pasiva debe ser confirmado en forma experimental para dar validez al modelo. El mismo se ha observado en aleaciones de níquel a altas temperaturas. Una de las consecuencias de la aplicación de este modelo es que la disolución de la aleación a largo plazo debe ser estequiométrica. Una disolución de tipo no estequiométrica puede observarse en el corto plazo, pero el modelo sugiere que este proceso no puede ser mantenido, porque requeriría un transporte rápido en fase sólida de los componentes que se disuelven preferentemente. Cragnolino [216] ha destacado la importancia de realizar experiencias a tiempos lo suficientemente prolongados en los que sea posible medir la concentración de los aleantes disueltos, mediante técnicas analíticas, en conjunto con la medición de la densidad de corriente de pasividad. La detección de una disolución no estequiométrica podría ser una indicación de que existen caminos de disolución preferenciales tales como bordes de grano o cambios morfológicos en la superficie que pudieran conducir a aumentos en la densidad de corriente pasiva por sobre la de estado estacionario. Todo lo descrito anteriormente se basa en la hipótesis de la inyección de intersticiales en la interfase metal/película controla la cinética de la disolución pasiva. Dunn *et al.* [106] han descartado el control cinético por inyección de vacancias de oxígeno en la interfase metal/película (ecuación (2), Fig. 24) mediante argumentos termodinámicos. Sin embargo, esta conclusión se basa en propiedades termodinámicas correspondientes a óxidos masivos.

anódica, aumentando las posibilidades de ruptura localizada de la película pasiva. En cambio, los óxidos tipo n inducen un corrimiento de E_{CORR} en la dirección catódica, disminuyendo los riesgos de corrosión localizada. Sin embargo, el riesgo de sufrir daño por hidrógeno aumenta. Estos efectos descriptos surgen de consideraciones termodinámicas y no existe aun una confirmación experimental directa. [137] Sato [223] propone la aplicación de un recubrimiento de óxido tipo n (TiO_2) sobre la superficie de la aleación C-22, con el fin de minimizar la posibilidad de formación de un óxido tipo p.

Dexter [208] realizó una revisión sobre la influencia de las condiciones microbiológicas sobre la corrosión de los contenedores de residuos de *Yucca Mountain*. Indicó que una comunidad de microbios posee la cualidad de ser adaptable en el tiempo a diferentes condiciones ambientales por medio de mutaciones. No es posible realizar una extrapolación de las condiciones ambientales referentes a la microbiología para un período de 10000 años. Los especialistas han considerado que una parte significativa de los microbios será capaz de resistir las condiciones ambientales dadas por la dosis de radiación, la alta temperatura y la sequedad del medio en las primeras etapas de operación del repositorio. Dexter [208] recomendó la identificación de los peores escenarios que comprometan la integridad de los contenedores desde el punto de vista de la corrosión microbiológica.

6.2 Corrosión Localizada

La corrosión localizada se presenta en zonas aisladas sobre superficies metálicas pasivas, propagándose hacia el interior del metal [90-93]. Este tipo de ataque se denomina picado (*pitting corrosion*) cuando se produce sobre una superficie libre. Si se produce en una zona ocluida, donde la renovación del medio corrosivo se encuentra restringida, se denomina corrosión en rendijas (*crevice corrosion*). Ambas formas de corrosión localizada son el mismo fenómeno desde el punto de vista electroquímico y sólo difieren en aspectos geométricos [90,224].

La corrosión localizada se produce sobre metales pasivos como resultado de un proceso de acidificación localizada en la interfase metal/solución [90]. Este tipo de ataque sólo ocurre en presencia de ciertos aniónes agresivos. En general, son aniones de ácidos fuertes. El anión que aparece con más frecuencia es el cloruro. La presencia de agentes oxidantes dispara o acelera la corrosión localizada. Las reacciones anódicas y catódicas se separan espacialmente durante este proceso. La reacción anódica se desarrolla principalmente en la picadura o rendija, y la reacción catódica se desarrolla sobre la superficie pasiva. El medio corrosivo localizado se enriquece en cationes metálicos, cuya hidrólisis conduce a la acidificación del medio. La carga positiva asociada a los cationes disueltos induce la migración de aniones, tales como el cloruro, al medio localizado. [90,224,225]

La corrosión localizada se presenta a partir de un determinado potencial denominado potencial de picado, o en forma más general, potencial de ruptura de la pasividad. Una vez iniciado el ataque localizado, el mismo puede continuar aun a potenciales menores. El potencial por debajo del cual el desarrollo del ataque localizado se detiene, se denomina potencial de repasivación o de protección. En ciertos sistemas se presenta otro potencial

anódica, aumentando las posibilidades de ruptura localizada de la película pasiva. En cambio, los óxidos tipo n inducen un corrimiento de E_{CORR} en la dirección catódica, disminuyendo los riesgos de corrosión localizada. Sin embargo, el riesgo de sufrir daño por hidrógeno aumenta. Estos efectos descriptos surgen de consideraciones termodinámicas y no existe aun una confirmación experimental directa. [137] Sato [223] propone la aplicación de un recubrimiento de óxido tipo n (TiO_2) sobre la superficie de la aleación C-22, con el fin de minimizar la posibilidad de formación de un óxido tipo p.

Dexter [208] realizó una revisión sobre la influencia de las condiciones microbiológicas sobre la corrosión de los contenedores de residuos de *Yucca Mountain*. Indicó que una comunidad de microbios posee la cualidad de ser adaptable en el tiempo a diferentes condiciones ambientales por medio de mutaciones. No es posible realizar una extrapolación de las condiciones ambientales referentes a la microbiología para un período de 10000 años. Los especialistas han considerado que una parte significativa de los microbios será capaz de resistir las condiciones ambientales dadas por la dosis de radiación, la alta temperatura y la sequedad del medio en las primeras etapas de operación del repositorio. Dexter [208] recomendó la identificación de los peores escenarios que comprometan la integridad de los contenedores desde el punto de vista de la corrosión microbiológica.

6.2 Corrosión Localizada

La corrosión localizada se presenta en zonas aisladas sobre superficies metálicas pasivas, propagándose hacia el interior del metal [90-93]. Este tipo de ataque se denomina picado (*pitting corrosion*) cuando se produce sobre una superficie libre. Si se produce en una zona ocluida, donde la renovación del medio corrosivo se encuentra restringida, se denomina corrosión en rendijas (*crevice corrosion*). Ambas formas de corrosión localizada son el mismo fenómeno desde el punto de vista electroquímico y sólo difieren en aspectos geométricos [90,224].

La corrosión localizada se produce sobre metales pasivos como resultado de un proceso de acidificación localizada en la interfase metal/solución [90]. Este tipo de ataque sólo ocurre en presencia de ciertos aniónes agresivos. En general, son aniones de ácidos fuertes. El anión que aparece con más frecuencia es el cloruro. La presencia de agentes oxidantes dispara o acelera la corrosión localizada. Las reacciones anódicas y catódicas se separan espacialmente durante este proceso. La reacción anódica se desarrolla principalmente en la picadura o rendija, y la reacción catódica se desarrolla sobre la superficie pasiva. El medio corrosivo localizado se enriquece en cationes metálicos, cuya hidrólisis conduce a la acidificación del medio. La carga positiva asociada a los cationes disueltos induce la migración de aniones, tales como el cloruro, al medio localizado. [90,224,225]

La corrosión localizada se presenta a partir de un determinado potencial denominado potencial de picado, o en forma más general, potencial de ruptura de la pasividad. Una vez iniciado el ataque localizado, el mismo puede continuar aun a potenciales menores. El potencial por debajo del cual el desarrollo del ataque localizado se detiene, se denomina potencial de repasivación o de protección. En ciertos sistemas se presenta otro potencial

picadura (E^{*}_{CORR}), un sobrepotencial necesario para alcanzar el valor crítico de $x \cdot i$ (η), la caída óhmica dentro de la picadura ($\Delta\varphi$) y un aporte debido a la presencia de inhibidores (E_{INH}). Esto se representa en la Ecuación 13. [226]

$$E_p = E^{*}_{CORR} + \eta + \Delta\varphi + E_{INH} \qquad (13)$$

El modelo de acidificación localizada se puede hacer extensivo a la corrosión en rendijas. La diferencia substancial 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. [229]

6.2.2 Mecanismos de Iniciación de la Corrosión en Rendijas

La corrosión en rendijas de metales y aleaciones es un problema tecnológico relevante que ha sido objeto de numerosos estudios. [91-93] En la bibliografía se pueden hallar varias revisiones actualizadas sobre este tema. [224,231,232]

Las rendijas poseen algunas características especiales:

- Limitado transporte de masa por difusión y convección con el seno de la solución.
- Elevada relación (área superficial metálica) / (volumen de solución).
- Presencia de una superficie exterior metálica, de mayor área, en contacto con el seno de la solución.
- Elevada resistencia de la solución entre el fondo y la entrada de la rendija (en algunos casos). [231]

Existe consenso en que la corrosión en rendijas se produce por un cambio localizado en la composición de la solución en la rendija. El medio agresivo que se forma en la zona ocluida produce la ruptura de la pasividad y el inicio de la disolución activa. 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. [224,231]

El modelo de acidificación localizada descrito previamente establece un criterio de ocurrencia para la corrosión localizada y describe las condiciones de estado estacionario de una picadura o rendija activa (período de propagación). Numerosos trabajos se han realizado en los últimos años que postulan mecanismos y elaboran modelos para describir el transitorio entre el estado pasivo y el inicio de la corrosión en rendijas (período de incubación). Los mecanismos propuestos se pueden dividir en cuatro grupos:

picadura (E^{*}_{CORR}), un sobrepotencial necesario para alcanzar el valor crítico de $x \cdot i$ (η), la caída óhmica dentro de la picadura ($\Delta\varphi$) y un aporte debido a la presencia de inhibidores (E_{INH}). Esto se representa en la Ecuación 13. [226]

$$E_p = E^{*}_{CORR} + \eta + \Delta\varphi + E_{INH} \qquad (13)$$

El modelo de acidificación localizada se puede hacer extensivo a la corrosión en rendijas. La diferencia substancial 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. [229]

6.2.2 Mecanismos de Iniciación de la Corrosión en Rendijas

La corrosión en rendijas de metales y aleaciones es un problema tecnológico relevante que ha sido objeto de numerosos estudios. [91-93] En la bibliografía se pueden hallar varias revisiones actualizadas sobre este tema. [224,231,232]

Las rendijas poseen algunas características especiales:

- Limitado transporte de masa por difusión y convección con el seno de la solución.
- Elevada relación (área superficial metálica) / (volumen de solución).
- Presencia de una superficie exterior metálica, de mayor área, en contacto con el seno de la solución.
- Elevada resistencia de la solución entre el fondo y la entrada de la rendija (en algunos casos). [231]

Existe consenso en que la corrosión en rendijas se produce por un cambio localizado en la composición de la solución en la rendija. El medio agresivo que se forma en la zona ocluida produce la ruptura de la pasividad y el inicio de la disolución activa. 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. [224,231]

El modelo de acidificación localizada descrito previamente establece un criterio de ocurrencia para la corrosión localizada y describe las condiciones de estado estacionario de una picadura o rendija activa (período de propagación). Numerosos trabajos se han realizado en los últimos años que postulan mecanismos y elaboran modelos para describir el transitorio entre el estado pasivo y el inicio de la corrosión en rendijas (período de incubación). Los mecanismos propuestos se pueden dividir en cuatro grupos:

Gartland [244,245]	Basado en el modelo de Fu y Chan. Incluye los períodos de inducción, propagación y repasivación. Debido al movimiento de los límites de la rendija por efecto de la corrosión, no existe un estado estacionario.
Walton *et al.* [246]	Modelo de aplicación general, extensivo al picado. Incluye inducción, propagación y repasivación. Considera soluciones moderadamente concentradas. Corrosión activa, pasiva y transición activo / pasiva.
White *et al.* [247]	Cálculo de potenciales en la rendija con ecuación de Nernst-Planck. Demuestra que I_{PAS} es muy baja para inducir cambios químicos o de potencial localizados, que produzcan la despasivación.

Tabla 18: Modelos del período de incubación para la corrosión en rendijas basados en el mecanismo de disolución pasiva. Se indican los autores y las características más relevantes.

En muchos casos, para la validación experimental de los modelos, se han simulado ensayos realizados en aceros inoxidables. Suzuki *et al.* [248] determinaron la composición del electrolito dentro de picaduras. Alavi y Cottis [249] determinaron la distribución del potencial, el pH y la concentración de cloruros de una rendija, en el tiempo. Este último ensayo ha sido simulado por Heppner *et al.* [242], Sharland [243] y Walton *et al.* [246].

Algunos autores consideran que la densidad de corriente de pasividad no es lo suficientemente elevada como para promover la depasivación en la rendija. [224,247] Se ha sugerido que los modelos descritos serían aplicables a la transición desde una pequeña área activa a la propagación estable del ataque en la rendija. [250] Se ha observado que los cambios de composición química en la solución de la rendija no son graduales, sino abruptos y ocurren sólo después del comienzo del período de propagación. [251]

6.2.2.2 Entrampamiento de Tiosulfato

Lott y Alkire [252,253] desarrollaron un modelo de iniciación de la corrosión en rendijas basado en la disolución de inclusiones de MnS dentro de la rendija. De acuerdo a estos autores, la disolución anódica del MnS produce iones tiosulfato ($S_2O_3^{2-}$) y protones, que luego reaccionan con el MnS para dar azufre elemental. Esto se representa en las Ecuaciones 14 y 15.

$$2MnS + 3H_2O \rightarrow S_2O_3^{2-} + 2Mn^{2+} + 6H^+ + 8e^- \qquad (14)$$

$$2H^+ + MnS \rightarrow Mn^{2+} + S + H_2 \qquad (15)$$

El modelo considera la disolución de inclusiones de MnS equiespaciadas en paralelo con la disolución pasiva del metal en la rendija. Se considera el transporte de iones por migración y difusión, ignorando la hidrólisis de los cationes metálicos. El inicio de la corrosión en rendijas se produce cuando la concentración de cloruros y tiosulfatos exceden un valor crítico. Este modelo predice correctamente las condiciones de ocurrencia de la corrosión en rendijas, aunque presenta discrepancias en la magnitud de los tiempos de incubación. [252,253]

Brossia y Kelly [254] analizaron las soluciones formadas en rendijas de aceros inoxidables 304 y 316 durante el período de inducción. Hallaron que la única especie presente conteniendo azufre es el sulfuro (HS^-), que se produce como producto de la disolución química de MnS. Se ha argumentado que esta

Gartland [244,245]	Basado en el modelo de Fu y Chan. Incluye los períodos de inducción, propagación y repasivación. Debido al movimiento de los límites de la rendija por efecto de la corrosión, no existe un estado estacionario.
Walton *et al.* [246]	Modelo de aplicación general, extensivo al picado. Incluye inducción, propagación y repasivación. Considera soluciones moderadamente concentradas. Corrosión activa, pasiva y transición activo / pasiva.
White *et al.* [247]	Cálculo de potenciales en la rendija con ecuación de Nernst-Planck. Demuestra que i_{PAS} es muy baja para inducir cambios químicos o de potencial localizados, que produzcan la despasivación.

Tabla 18: Modelos del período de incubación para la corrosión en rendijas basados en el mecanismo de disolución pasiva. Se indican los autores y las características más relevantes.

En muchos casos, para la validación experimental de los modelos, se han simulado ensayos realizados en aceros inoxidables. Suzuki *et al.* [248] determinaron la composición del electrolito dentro de picaduras. Alavi y Cottis [249] determinaron la distribución del potencial, el pH y la concentración de cloruros de una rendija, en el tiempo. Este último ensayo ha sido simulado por Heppner *et al.* [242], Sharland [243] y Walton *et al.* [246].

Algunos autores consideran que la densidad de corriente de pasividad no es lo suficientemente elevada como para promover la depasivación en la rendija. [224,247] Se ha sugerido que los modelos descritos serían aplicables a la transición desde una pequeña área activa a la propagación estable del ataque en la rendija. [250] Se ha observado que los cambios de composición química en la solución de la rendija no son graduales, sino abruptos y ocurren sólo después del comienzo del período de propagación. [251]

6.2.2.2 Entrampamiento de Tiosulfato

Lott y Alkire [252,253] desarrollaron un modelo de iniciación de la corrosión en rendijas basado en la disolución de inclusiones de MnS dentro de la rendija. De acuerdo a estos autores, la disolución anódica del MnS produce iones tiosulfato ($S_2O_3^{2-}$) y protones, que luego reaccionan con el MnS para dar azufre elemental. Esto se representa en las Ecuaciones 14 y 15.

$$2MnS + 3H_2O \rightarrow S_2O_3^{2-} + 2Mn^{2+} + 6H^+ + 8e^- \qquad (14)$$

$$2H^+ + MnS \rightarrow Mn^{2+} + S + H_2 \qquad (15)$$

El modelo considera la disolución de inclusiones de MnS equiespaciadas en paralelo con la disolución pasiva del metal en la rendija. Se considera el transporte de iones por migración y difusión, ignorando la hidrólisis de los cationes metálicos. El inicio de la corrosión en rendijas se produce cuando la concentración de cloruros y tiosulfatos exceden un valor crítico. Este modelo predice correctamente las condiciones de ocurrencia de la corrosión en rendijas, aunque presenta discrepancias en la magnitud de los tiempos de incubación. [252,253]

Brossia y Kelly [254] analizaron las soluciones formadas en rendijas de aceros inoxidables 304 y 316 durante el período de inducción. Hallaron que la única especie presente conteniendo azufre es el sulfuro (HS^-), que se produce como producto de la disolución química de MnS. Se ha argumentado que esta

6.2.2.4 Estabilización del Picado Metaestable

Stockert y Bönhi [260] propusieron un modelo basado en la estabilización del picado metaestable por la geometría de la rendija. Se ha observado la presencia de picaduras en rendijas [224,238] Las mismas se hallan, generalmente, cubiertas por una película porosa, asociada con el remanente de la película pasiva. [90,224] 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. El área adyacente a la picadura quedaría entonces expuesta a la solución agresiva de la misma. De este modo, se puede propagar la ruptura generalizada de la pasividad dentro de la rendija. [260]

El picado metaestable es un proceso estocástico que ocurre a potenciales menores al correspondiente a la propagación de picaduras estables. La frecuencia con la que se producen los eventos metaestables depende de las condiciones ambientales, especialmente del potencial. El período de incubación para la propagación estable de la corrosión en rendijas es el tiempo que transcurre hasta que se forma una picadura metaestable en un sitio favorable. Los sitios favorables podrían ser zonas adyacentes a las inclusiones, puntos de contacto con las paredes de las rendijas, etc. [260] De acuerdo a Macdonaid *et al.* [109,261], la ruptura de la película pasiva se produce a causa de la condensación de vacancias catiónicas en la interfase metal/película.

El picado metaestable ha sido objeto de numerosos estudios. [224,250,262-268] Burstein *et al.* [265] establecieron un criterio cuantitativo para la transición de picaduras metaestables a estables. El mismo es un parámetro basado en la difusión que surge del modelo de Galvele. La Ecuación 17 presenta este parámetro llamado producto de estabilidad de la picadura (*pit stability product*), donde I es la corriente, e i es la densidad de corriente en la picadura, y r es el radio de la picadura. El valor crítico informado corresponde a aceros inoxidables de la serie 300.

$$\frac{I}{r} \text{ ó } i \cdot r > 3 mA\ cm \qquad (17)$$

González-García *et al.* [266] obtuvieron imágenes de picaduras metaestables en acero inoxidable 304 mediante microscopía electroquímica de barrido *in situ*. Contreras *et al.* [267] estudiaron el fenómeno en Incoloy 825. Laycock *et al.* [250] concluyeron que la estabilización del picado metaestable es el mecanismo más adecuado para explicar la iniciación de la corrosión en rendijas en aceros inoxidables. Kehler y Scully [268] indicaron que la estabilización de la corrosión en rendijas puede ocurrir eventualmente en sitios donde se ha producido la coalescencia de picaduras metaestables, a una distancia crítica del extremo de la rendija (x_{CRIT}). De este modo, no sería un único evento metaestable, sino una determinada cantidad de ellos los que conducen a la despasivación. También establecieron que el aporte de las picaduras metaestables a la carga circulada es mayor que el de la disolución pasiva. Los autores presentaron un criterio para la estabilización de la corrosión en rendijas indicado en la Ecuación 18, donde x es la distancia en la

6.2.2.4 Estabilización del Picado Metaestable

Stockert y Bönhi [260] propusieron un modelo basado en la estabilización del picado metaestable por la geometría de la rendija. Se ha observado la presencia de picaduras en rendijas [224,238] Las mismas se hallan, generalmente, cubiertas por una película porosa, asociada con el remanente de la película pasiva. [90,224] 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. El área adyacente a la picadura quedaría entonces expuesta a la solución agresiva de la misma. De este modo, se puede propagar la ruptura generalizada de la pasividad dentro de la rendija. [260]

El picado metaestable es un proceso estocástico que ocurre a potenciales menores al correspondiente a la propagación de picaduras estables. La frecuencia con la que se producen los eventos metaestables depende de las condiciones ambientales, especialmente del potencial. El período de incubación para la propagación estable de la corrosión en rendijas es el tiempo que transcurre hasta que se forma una picadura metaestable en un sitio favorable. Los sitios favorables podrían ser zonas adyacentes a las inclusiones, puntos de contacto con las paredes de las rendijas, etc. [260] De acuerdo a Macdonald *et al.* [109,261], la ruptura de la película pasiva se produce a causa de la condensación de vacancias catiónicas en la interfase metal/película.

El picado metaestable ha sido objeto de numerosos estudios. [224,250,262-268] Burstein *et al.* [265] establecieron un criterio cuantitativo para la transición de picaduras metaestables a estables. El mismo es un parámetro basado en la difusión que surge del modelo de Galvele. La Ecuación 17 presenta este parámetro llamado producto de estabilidad de la picadura (*pit stability product*), donde I es la corriente, e i es la densidad de corriente en la picadura, y r es el radio de la picadura. El valor crítico informado corresponde a aceros inoxidables de la serie 300.

$$\frac{I}{r} \text{ ó } i \cdot r > 3 mA\ cm \qquad (17)$$

González-García *et al.* [266] obtuvieron imágenes de picaduras metaestables en acero inoxidable 304 mediante microscopía electroquímica de barrido *in situ*. Contreras *et al.* [267] estudiaron el fenómeno en Incoloy 825. Laycock *et al.* [250] concluyeron que la estabilización del picado metaestable es el mecanismo más adecuado para explicar la iniciación de la corrosión en rendijas en aceros inoxidables. Kehler y Scully [268] indicaron que la estabilización de la corrosión en rendijas puede ocurrir eventualmente en sitios donde se ha producido la coalescencia de picaduras metaestables, a una distancia crítica del extremo de la rendija (x_{CRIT}). De este modo, no sería un único evento metaestable, sino una determinada cantidad de ellos los que conducen a la despasivación. También establecieron que el aporte de las picaduras metaestables a la carga circulada es mayor que el de la disolución pasiva. Los autores presentaron un criterio para la estabilización de la corrosión en rendijas indicado en la Ecuación 18, donde x es la distancia en la

La utilización del potencial de repasivación, y otros potenciales críticos se tratará en la sección siguiente. El modelo de Oldfield y Sutton ha sido utilizado como criterio de susceptibilidad a la corrosión en rendijas. [271,272] Este modelo arroja valores del tiempo de incubación para el inicio de la corrosión en rendijas en función de CCS (solución crítica en la rendija) e i_{PAS}. Aunque cuantitativamente los tiempos de incubación obtenidos difieren de los experimentales, se utilizan en forma cualitativa para establecer un ranking de la resistencia a la corrosión de aleaciones. [271,272]

6.3.1 Potenciales Críticos

En el estudio de la corrosión localizada se han utilizado diferentes potenciales críticos característicos. Como se desarrolló en una sección previa, el criterio utilizado para determinar la durabilidad de los contenedores de residuos con respecto a la ocurrencia de corrosión localizada, se basa en el establecimiento de un potencial crítico. [25,63] De modo tal que si se cumple que $E_{CORR} < E_{CRIT}$, el contenedor se hallará protegido de la corrosión localizada; mientras que si dicha condición no se cumple, existe la posibilidad de que el contenedor sufra ataque localizado. En medios que no promueven la corrosión localizada, E_{CRIT} es el potencial al cual se inicia la disolución transpasiva de la aleación. A continuación se realizará una breve reseña de los potenciales críticos utilizados en el estudio de la corrosión por picado y en rendijas.

En la Figura 25 se presenta una curva de polarización genérica, con inversión de barrido (CPP), de una aleación resistente a la corrosión en una solución agresiva. Generalmente, los potenciales de picado (E_P) y de repasivación del picado (E_{RP}), se obtienen de estas curvas. [224,225] El potencial de picado se define como el potencial a partir del cual se propagan picaduras estables. [90] A partir del estudio del picado metaestable, que aparece a potenciales menores que E_P, han surgido definiciones alternativas. [224] El potencial de repasivación del picado (E_{RP}) se puede definir como el potencial debajo del cual las picaduras estables no pueden nuclear, pero las picaduras ya existentes pueden crecer. Para potenciales menores que E_{RP}, estarían inhibidos tanto el picado estable como el metaestable. En algunos trabajos, E_{RP} se denomina potencial de protección [224]

La utilización del potencial de repasivación, y otros potenciales críticos se tratará en la sección siguiente. El modelo de Oldfield y Sutton ha sido utilizado como criterio de susceptibilidad a la corrosión en rendijas. [271,272] Este modelo arroja valores del tiempo de incubación para el inicio de la corrosión en rendijas en función de CCS (solución crítica en la rendija) e i_{PAS}. Aunque cuantitativamente los tiempos de incubación obtenidos difieren de los experimentales, se utilizan en forma cualitativa para establecer un ranking de la resistencia a la corrosión de aleaciones. [271,272]

6.3.1 Potenciales Críticos

En el estudio de la corrosión localizada se han utilizado diferentes potenciales críticos característicos. Como se desarrolló en una sección previa, el criterio utilizado para determinar la durabilidad de los contenedores de residuos con respecto a la ocurrencia de corrosión localizada, se basa en el establecimiento de un potencial crítico. [25,63] De modo tal que si se cumple que $E_{CORR} < E_{CRIT}$, el contenedor se hallará protegido de la corrosión localizada; mientras que si dicha condición no se cumple, existe la posibilidad de que el contenedor sufra ataque localizado. En medios que no promueven la corrosión localizada, E_{CRIT} es el potencial al cual se inicia la disolución transpasiva de la aleación. A continuación se realizará una breve reseña de los potenciales críticos utilizados en el estudio de la corrosión por picado y en rendijas.

En la Figura 25 se presenta una curva de polarización genérica, con inversión de barrido (CPP), de una aleación resistente a la corrosión en una solución agresiva. Generalmente, los potenciales de picado (E_P) y de repasivación del picado (E_{RP}), se obtienen de estas curvas. [224,225] El potencial de picado se define como el potencial a partir del cual se propagan picaduras estables. [90] A partir del estudio del picado metaestable, que aparece a potenciales menores que E_P, han surgido definiciones alternativas. [224] El potencial de repasivación del picado (E_{RP}) se puede definir como el potencial debajo del cual las picaduras estables no pueden nuclear, pero las picaduras ya existentes pueden crecer. Para potenciales menores que E_{RP}, estarían inhibidos tanto el picado estable como el metaestable. En algunos trabajos, E_{RP} se denomina potencial de protección [224]

Thompson y Syrett [279] introdujeron un potencial único de picado (E_U) que corresponde al valor más activo (más bajo) de E_P, luego de largos tiempos de incubación, y al valor más noble de E_{RP}, medido luego de una propagación mínima de las picaduras. Este potencial sería efectivo para caracterizar la resistencia al picado del material en función de las condiciones ambientales, y para establecer un ranking de aleaciones. Sin embargo, E_{RP} sigue siendo la mejor alternativa para fines de diseño, como indican los propios autores.

Para evaluar el potencial de repasivación de la corrosión en rendijas (E_{RR}) usualmente se realiza un procedimiento similar al descrito para el picado (Fig. 25), pero utilizando probetas con rendijas artificiales. Una curva de polarización genérica se presenta en la Figura 26. El procedimiento y los formadores de rendijas han sido normalizados (ASTM G 61 y G 78). [81]

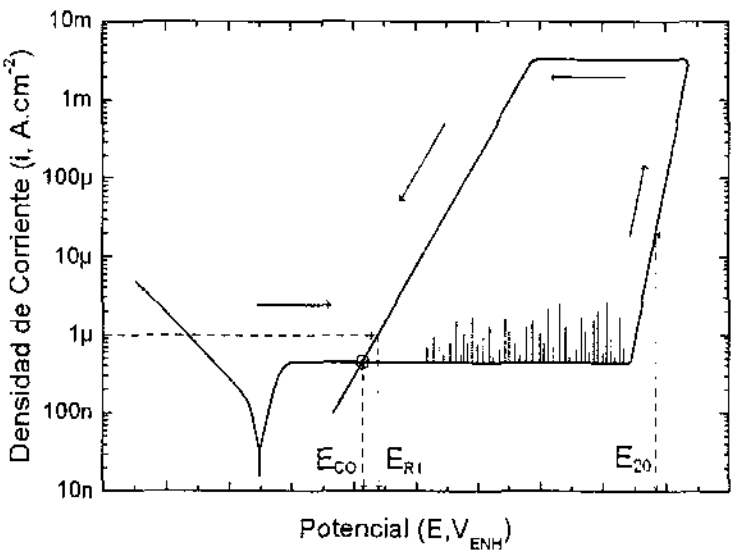


Figura 26: Curva de polarización genérica, con inversión de barrido, de una probeta de aleación resistente a la corrosión con rendijas formadas artificialmente, en una solución agresiva. Se indican los potenciales de ruptura de la pasividad (E_{20}), y de repasivación de la corrosión en rendijas (E_{R1} y E_{CO}).

Los potenciales críticos para la corrosión en rendijas son los de ruptura de la pasividad y de repasivación. Existen distintos criterios para definirlos. Los más utilizados se indican en la Figura 26. [69,89]

- Ruptura de la pasividad (E_B: *breakdown*): E_{20} es el potencial al cual la densidad de corriente en el barrido directo de potenciales es de 20 µA/cm^2.
- Repasivación (E_{RR}): (I) E_{R1} es el potencial al cual la densidad de corriente en el barrido inverso de potenciales disminuye por debajo de 1 µA/cm^2; y E_{CO} (*cross over*) es el potencial al cual las curvas de barrido de potenciales directo e inverso se cruzan.

Un método alternativo para determinar E_{RR} es el desarrollado por Tsujikawa y Hisamatsu [281] (THE). El mismo ha sido normalizado recientemente (ASTM G 192). [282,283] El método THE se presenta esquemáticamente en la Figura 27 y consta de una serie de tres etapas:

1. Polarización potenciodinámica lenta hasta alcanzar un valor de corriente anódica preestablecido.

Thompson y Syrett [279] introdujeron un potencial único de picado (E_U) que corresponde al valor más activo (más bajo) de E_P, luego de largos tiempos de incubación, y al valor más noble de E_{RP}, medido luego de una propagación mínima de las picaduras. Este potencial sería efectivo para caracterizar la resistencia al picado del material en función de las condiciones ambientales, y para establecer un ranking de aleaciones. Sin embargo, E_{RP} sigue siendo la mejor alternativa para fines de diseño, como indican los propios autores.

Para evaluar el potencial de repasivación de la corrosión en rendijas (E_{RR}) usualmente se realiza un procedimiento similar al descrito para el picado (Fig. 25), pero utilizando probetas con rendijas artificiales. Una curva de polarización genérica se presenta en la Figura 26. El procedimiento y los formadores de rendijas han sido normalizados (ASTM G 61 y G 78). [61]

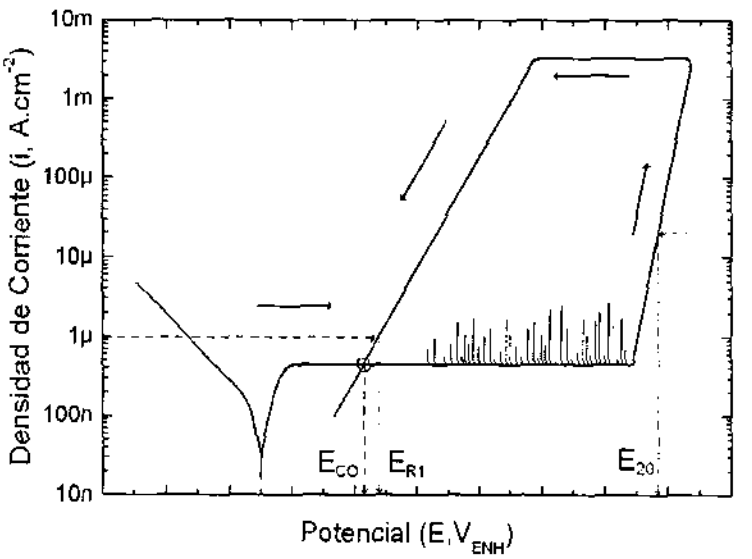


Figura 26: Curva de polarización genérica, con inversión de barrido, de una probeta de aleación resistente a la corrosión con rendijas formadas artificialmente, en una solución agresiva. Se indican los potenciales de ruptura de la pasividad (E_{20}), y de repasivación de la corrosión en rendijas (E_{R1} y E_{CO}).

Los potenciales críticos para la corrosión en rendijas son los de ruptura de la pasividad y de repasivación. Existen distintos criterios para definirlos. Los más utilizados se indican en la Figura 26. [69,89]

- Ruptura de la pasividad (E_B: *breakdown*): E_{20} es el potencial al cual la densidad de corriente en el barrido directo de potenciales es de 20 µA/cm^2.
- Repasivación (E_{RR}): (I) E_{R1} es el potencial al cual la densidad de corriente en el barrido inverso de potenciales disminuye por debajo de 1 µA/cm^2; y E_{CO} (*cross over*) es el potencial al cual las curvas de barrido de potenciales directo e inverso se cruzan.

Un método alternativo para determinar E_{RR} es el desarrollado por Tsujikawa y Hisamatsu [281] (THE). El mismo ha sido normalizado recientemente (ASTM G 192). [282,283] El método THE se presenta esquemáticamente en la Figura 27 y consta de una serie de tres etapas:

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

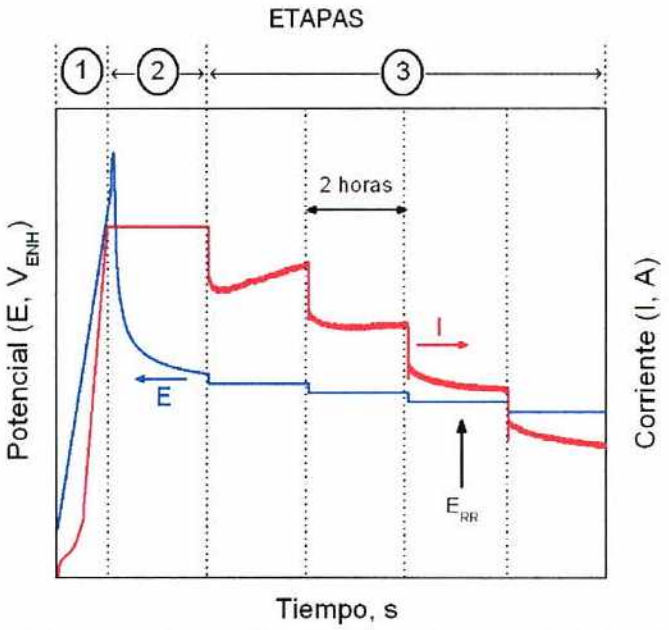


Figura 27: Esquema del método de Tsujikawa y Hisamatsu para la determinación del potencial de repasivación de la corrosión en rendijas. [283]

Akashi *et al.* [280] establecieron que la metodología utilizada para determinar la susceptiblidad a la corrosión en rendijas de aceros inoxidables y aleaciones de níquel puede extenderse a las aleaciones de titanio. No obstante, indicaron que si se utilizan velocidades de barrido de potencial elevadas se obtienen valores de E_{RR} demasiado bajos. Concluyeron que el método THE es superior al CPP. Este último método conduce a valores de E_{RR} demasiado conservadores en soluciones de baja agresividad.

Cragnolino *et al.* [217] presentaron otro método alternativo, que incluye una etapa intermedia potenciostática, con el objeto de evitar la polarización a potenciales de transpasividad. El mismo se presenta esquemáticamente en la Figura 28 y consiste en una serie de tres etapas:

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 (típicamente 5 horas).
3. Polarización potenciodinámica lenta en el sentido catódico hasta alcanzar la repasivación.

El 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}). [217,284]

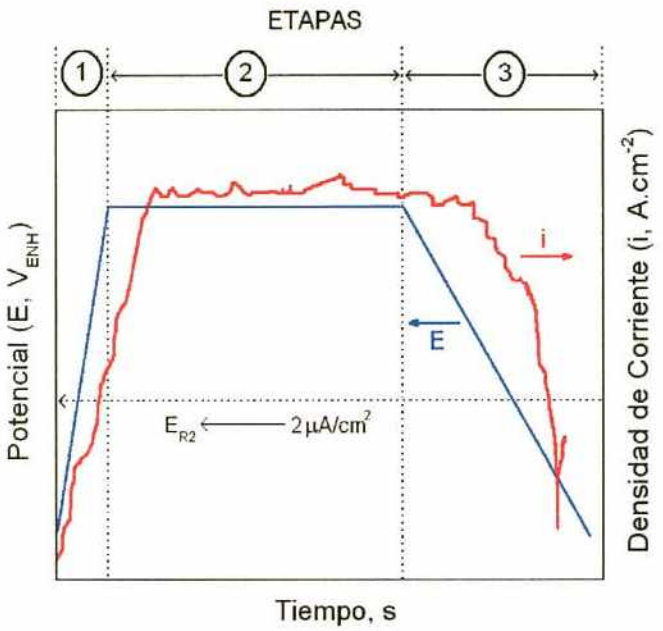


Figura 28: Esquema del método propuesto por Cragnolino *et al.* [217] para la determinación del potencial de repasivación de la corrosión en rendijas.

Jain *et al.* [284] reportaron que la determinación de E_{RR} de aleaciones resistentes a la corrosión no está afectada por la velocidad de barrido de potenciales en un amplio rango (0,0167-1,67 mV/s). En cambio, indicaron que la transpasividad puede interferir con el inicio de la corrosión localizada, conduciendo a valores incorrectos de E_{RR}.

Valen y Gartland [285] hallaron que el efecto de la temperatura sobre la corrosión en rendijas de aceros inoxidables es análogo al del potencial. Una vez iniciado el ataque localizado, el mismo es capaz de propagarse a menores temperaturas, existiendo una temperatura de iniciación y otra de repasivación.

De acuerdo Smialowska [224] los procesos propuestos para explicar el mecanismo de repasivación de metales y aleaciones pueden clasificarse en tres grupos:

- Disminución del potencial en el fondo de la rendija o picadura por debajo de E_{CORR} del metal en la solución de la rendija.
- Nucleación y crecimiento de un óxido debajo de una película salina.
- Disminución de la concentración de complejos metálicos de cloruros por debajo de un valor crítico.

6.3.2 Efecto del Molibdeno

Como se indicó previamente, para las aleaciones resistentes a la corrosión, el molibdeno es el aleante más importante luego del cromo. Su efecto benéfico sobre la resistencia a la corrosión localizada es ampliamente reconocido. [72,75,80,95,141] Se ha observado que la adición de Mo en aceros inoxidables reduce la velocidad de disolución anódica en el estado activo. [286,287]. Suzuki *et al.* [248] detectaron la presencia de Mo^{3+} en picaduras en acero inoxidable 316L. Informaron que el pH en las picaduras de aceros conteniendo Mo es menor al de los aceros sin Mo. Lizlov y Bond [286] observaron que al aumentar el contenido de Mo de la aleación, disminuye la densidad de corriente del pico de actividad. Reportaron que el efecto del Mo

aumenta con el contenido de Cr de la aleación. Newman [288,289] informó que la adición de 1,6% de Mo en aceros inoxidables austeníticos reduce la disolución activa entre 5 y 10 veces. Con esta adición de Mo, se incrementa E_{CORR} en la picadura, en una magnitud similar al aumento observado en E_P. Newman observó un efecto inhibidor del Mo luego del pasaje de una carga equivalente a 1,5-3 monocapas de aleación. En esas condiciones no es posible la formación de una monocapa de MoO_2. Dado que el Mo se disuelve más lentamente que el Fe, Newman [288] sugirió que el mismo se acumula en *kinks* o escalones superficiales. De este modo, el Mo actuaría reduciendo la velocidad de disolución en los defectos superficiales.

Galvele *et al.* [287] 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. Luo e Ives [290] correlacionaron la conductividad y el espesor de la película salina formada sobre picaduras en una aleación Ni-5%Mo, con la velocidad de disolución del metal. Sin embargo, Isaacs y Huang [291] no hallaron un enriquecimiento en Mo de la película salina formada sobre picaduras artificiales en un acero inoxidable.

El efecto inhibidor del ion molibdato (MoO_4^{2-}) en solución también ha sido estudiado. [131,292-295] Sugimoto y Sawada [292] 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. Lillard *et al.* [293] informaron que la adición de iones MoO_4^{2-} a la solución tiene un efecto similar al del Mo presente en la aleación. Sin embargo, ésto no es capaz de explicar totalmente el efecto inhibidor del Mo presente como aleante. Ilevbare y Burstein [295] concluyeron que los iones cromato y molibdato reducen la nucleación del picado estable y metaestable en aceros inoxidables, disminuyendo la cantidad y la magnitud de estos eventos. Los mismos autores [296] hallaron un efecto similar de la adición de Mo como aleante. Rabaçal y Vieira [294] informaron que tanto el molibdato como el tungstato son inhibidores de la corrosión de los aceros inoxidables, aunque el tungstato es menos eficiente.

Trabajos recientes [297-299] sugieren que el Mo puede no resultar un aleante tan eficiente para las aleaciones resistentes a la corrosión, en medios que contienen iones bromuro.

6.4 Corrosión en Rendijas de la Aleación C-22

La susceptibilidad a la corrosión en rendijas de la aleación C-22 ha sido evaluada en diferentes condiciones experimentales, especialmente desde que se estableció como candidata para la construcción de la barrera ingenieril del repositorio de *Yucca Mountain*. Algunos de los trabajos más relevantes se reseñan en la Tabla 19.

Autores	Condiciones experimentales	Resultados
Gruss *et al.* [300]	C-22, 825 y 625, Cl^-, 95°C	E_{RR} de la aleación C-22 es muy superior al de 825 y 625. Lo atribuyen al mayor contenido de Mo y W.
Kehler *et al.* [301,302]	C-22 y 625, $Cl^- + NO_3^- + SO_4^=$, 60-95°C, pH 2,75-7,75	Aplicaron la teoría estadística de Shibata. [303] E_{RR} tiene menor dispersión estadística que E_B. Baja influencia del pH de la solución y la carga circulada. Importante efecto de la T. Oxianiones (NO_3^- y $SO_4^=$) son inhibidores. Envejecido al aire por 6 meses a T ambiente aumenta la resistencia a CL.
Dunn *et al.* [217,304-306]	C-22, MA, ASW y envejecida 0,5-24 horas a 870°C $[Cl^-]$ = 0,5-4M	No hay picado; sólo corrosión en rendijas en un rango restringido de $[Cl^-]$ y T. La precipitación de intermetálicos en la aleación ASW y envejecida disminuye su resistencia a la CL. Corrosión intergranular en las zonas atacadas por CL de la aleación envejecida. NO_3^- inhibe la corrosión en rendijas para $[NO_3^-]/[Cl^-] > 0,2$.
Evans y Rebak [176]	C-22 MA, $CaCl_2$ 5M y SAW, 45-75°C	La aleación C-22 es inmune a la CL en SAW. Sufre CL en $CaCl_2$ 5M. Con la adición de NO_3^- en relación $[NO_3^-]/[Cl^-] = 0,1$ se inhibe la CL.
Jain et al. [284]	C-22 MA, $[Cl^-]$ = 4M, 95°C	La disolución transpasiva inhibe el inicio de la CL. E_{RR} está influenciado por el método de medición. E_{RR} no es sensible a la velocidad de barrido.
Evans *et al.* [307]	C-22 MA, $CaCl_2$ + $CaNO_3$, 45-130°C	La aleación C-22 es inmune a la CL en $CaCl_2$ 5M hasta 60°C. Para T > 75°C la susceptibilidad a la CL aumenta con T. Con la adición de NO_3^- en relación $[NO_3^-]/[Cl^-] = 0,1$, el inicio de la CL se produce sólo para T > 105°C.
Dunn *et al.* [308]	C-22, MA, ASW y envejecida 5 min a 870°C. $[Cl^-]$ = 0,5-4M 60-150°C	La CL de la aleación MA está restringida a soluciones de cloruros oxidantes a altas T. Los procesos de fabricación de los contenedores (soldadura y tratamientos térmicos) aumentan el rango de susceptibilidad.
Dunn *et al.* [309]	Idem. ASW + solubilizado 15 min a 1125°C	El solubiiizado reduce el ataque intergranular en la zona afectada por el calor, pero no mejora la resistencia a la CL de la aleación soldada.
Meck *et al.* [310]	C-22 MA, NaCl, NaF y NaCl + NaF, 50-90°C	La aleación C-22 es susceptible a CL en NaCl y NaCl + NaF, pero es inmune en NaF.
Rodríguez *et al.* [31,32]	C-22 MA y envejecida, NaCl, NaF, y NaCl + NaF, 90°C	Idem. La aleación envejecida no presentó mayor susceptibilidad a la CL que la MA. Se sugiere que el F^- aumenta el efecto agresivo del Cl^-.
Dunn *et al.* [311-314]	C-22, MA, ASW, ASW + solubilizado, envejecida a 870°C. $[Cl^-]$ = 0,0001-8M, 80-110°C	Los oxi-aniones NO_3^-, $SO_4^=$, $CO_3^=$, HCO_3^- son inhibidores de la CL. NO_3^- y $CO_3^=$ son los más eficientes. F^- aumentaría el efecto agresivo del Cl^-. En condición MA, la aleación C-22 sufre CL sólo en condiciones muy agresivas (elevados T, $[Cl^-]$ y E). Los procesos de fabricación reducen su resistencia a CL y afectan sus propiedades mecánicas.
Day *et al.* [174]	C-22, MA y ASW, NaCl 0,01-1M y ácido oxálico 0,01-1M 30, 60 y 90°C	La aleación C-22 es inmune a CL en ácido oxálico. Sólo resultó susceptible a CL en soluciones de NaCl a 90°C.
Evans *et al.* [315]	C-22, MA y ASW $[Cl^-]$ = 0,0005-10M, 30-120°C	La susceptibilidad a CL aumenta con T y $[Cl^-]$. Los valores de E_{RR} obtenidos por los métodos CPP y THE son similares. E_{RR} de MA y ASW son similares.
Yilmaz *et al.* [316]	C-22 ASW NaCl + KNO_3 100°C	Se observan tres etapas en la curva i vs. t a E cte: 1) pasivación, 2) nucleación y crecimiento de CL y 3) repasivación. Al aumentar $[NO_3^-]/[Cl^-]$ disminuye la nucleación de la CL.

Kehier *et al.* [268]	C-22 y 625 en Cl^- + NO_3^- + $SO_4^=$, 60-95°C, pH 2,75-7,75	La ocurrencia de eventos metaestables aumenta con E y T. La susceptibilidad a la corrosión en rendijas se asoció con la acumulación de eventos metaestables cercanos en tiempo y espacio.
Ilevbare *et al.* [317]	C-22 ASW, Cl^- + NO_3^-, 60-100°C	$[NO_3^-]/[Cl^-]$ y T tienen un mayor efecto sobre E_{RR} que $[Cl^-]$. Efecto competitivo de Cl^- y NO_3^- dentro de la rendija.
Ilevbare [195]	C-22 MA, NaCl 4M + Na_2SO_4 0,04-0,4M, 45-105°C	El $SO_4^=$ es un moderado inhibidor de la CL. Produce un aumento de E_B y reduce la magnitud del ataque. E_{RR} sólo aumenta para T < 75°C.
Estill *et al.* [318]	C-22 MA, ASW y ASW + solubilizado, $CaCl_2$ 5M, 120°C	La aleación C-22 es susceptible a CL en ensayos a E_{CORR}. La magnitud del ataque no es significativa y parece disminuir o detenerse en el tiempo.
Rebak *et al.* [319]	C-22 MA y con óxido "*black annealing*" Cl^-, $NO_3^=$ y HCO_3^-, 60-100°C	La susceptibilidad a la corrosión en rendijas de la aleación C-22 no está afectada por el óxido "*black annealing*" que se forma en el tratamiento de solubilizado.
He *et al.* [320,321]	C-22 MA, NaCl 1-5M, 95°C. Par galvánico con Ti G7	La aleación C-22 presenta una gran tendencia a la repasivación. La velocidad de penetración por CL disminuye en el tiempo. El par galvánico no afecta negativamente la resistencia a CL de la aleación.
Ilevbare [322]	C-22, MA y ASW, $CaCl_2$ 5M, 45-120°C	Se produjo CL a T ≥ 60°C en MA y a T ≥ 75°C en ASW. La soldadura es más resistente a CL que el metal base. E_{RR} de MA y ASW son similares.
Carranza *et al.* [58]	C-22 MA, NaCl + ácido orgánico, 90°C	Los ácidos oxálico, cítrico y acético inhiben la CL de la aleación C-22 para relaciones molares elevadas. [ác.org.]/[Cl] > 2-10.
Evans *et al.* [282]	C-22, MA y ASW [Cl] = 0,0005-10M, BSW, 30-120°C	Los métodos CPP y THE dan resultados similares en condiciones agresivas. En condiciones poco agresivas, THE es más reproducible que CPP.

Tabla 19: Estudios de la susceptibilidad a la corrosión en rendijas de la aleación C-22 en diferentes condiciones experimentales. CL: corrosión localizada; T: temperatura; E_{RR}: potencial de repasivación de la corrosión en rendijas; E_B: potencial de ruptura de la pasividad.

Rebak [89] diferenció dos tipos de corrosión en rendijas que sufre la aleación C-22 al ser polarizada anódicamente en soluciones de cloruros a altas temperaturas.

- Tipo I: produce un ataque de tipo cristalino debajo de los formadores de rendijas o en zonas adyacentes, como consecuencia de la formación de una solución de HCl en la rendija. Se considera que este tipo de ataque es la verdadera corrosión en rendijas.
- Tipo II: produce un ataque debajo de los formadores de rendijas o en zonas adyacentes, pero su apariencia es diferente. Consiste en una serie de pequeñas picaduras de pulido formadas como consecuencia de las altas densidades de corriente alcanzadas a potenciales de transpasividad, aun en soluciones no agresivas.

Los factores que afectan la susceptibilidad a la corrosión en rendijas de la aleación C-22 han sido clasificados en dos grandes grupos. [89]

- Metalúrgicos ó internos: tratamientos térmicos, presencia de un cordón de soldadura y una zona afectada por el calor, existencia de un óxido debido al tratamiento térmico, terminación superficial, etc.
- Ambientales ó externos: 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.

Algunos factores se han estudiado en cierto detalle, tales como la temperatura, la concentración de cloruros, el efecto de los nitratos, etc. Otros factores aún requieren ser investigados, tales como el efecto de la geometría de la rendija, el volumen de electrolito, el efecto de los microorganismos, etc.

Las publicaciones reseñadas coinciden en señalar que la susceptibilidad a la corrosión en rendijas de la aleación C-22 aumenta con la temperatura y la concentración de cloruros en solución. [302,312,315] Se ha reportado una relación del tipo indicado en la Ecuación 21 para el potencial de repasivación en función de $[Cl^-]$, a distintas temperaturas. [313]

$$E_{RR} = A(T) + B(T) \cdot \log[Cl^-] \qquad (21)$$

La misma relación se halla en numerosos sistemas para el potencial de picado en función de $[Cl^-]$. [224] De acuerdo a Dunn *et al.* [217,305,306], A(T) y B(T) son funciones lineales de la temperatura. Estos autores presentan una relación válida para $[Cl^-] > 0{,}5M$, y $80°C \leq T \leq 105°C$, que se indica en la Ecuación 22. [313]

$$E_{RR},(V_{ECS}) = 1{,}300 - 0{,}0131 \cdot T + (-0{,}3627 + 0{,}0023 \cdot T) \cdot \log[Cl^-] \qquad (22)$$

Ilevbare *et al.* [317] correlacionaron el potencial de repasivación de acuerdo a la Ecuación 23, indicando que el efecto de $[Cl^-]$ es menos significativo que el de las otras variables (a, b, c y d son constantes).

$$E_{RR} = a - b \cdot \log[Cl^-] - c \cdot T + d \cdot \log\left(\frac{[NO_3^-]}{[Cl^-]}\right) \qquad (23)$$

Se han hallado una serie de oxianiones inhibidores (NO_3^-, $CO_3^=$, $SO_4^=$, HCO_3^-) que son capaces de mitigar o evitar la corrosión localizada. [312] Se ha informado *que algunos ácidos orgánicos también son inhibidores. [58]* El inhibidor más importante de los señalados es el nitrato, que se halla comúnmente en aguas subterráneas. Se ha observado que la inhibición de la corrosión en rendijas depende fundamentalmente de la relación de concentraciones [inhibidor]/[cloruro], existiendo una relación critica (R_{CRIT}) para la cual se logra la inhibición total. [302] Esto se representa en la Ecuación 24.

$$\frac{[\text{Inhibidor}]}{[Cl^-]} > R_{CRIT} \qquad (24)$$

Se ha establecido que para el caso del NO_3^-, el valor de la relación es aproximadamente $R_{CRIT} = 0{,}2$. [312] También se han informado valores de R_{CRIT} para otros inhibidores. [312,58] Sin embargo, Littie [323] indicó que R_{CRIT} no puede utilizarse como criterio para predecir la ocurrencia de corrosión por picado o en rendijas en aguas subterráneas. La presencia de bacterias y hongos puede modificar la composición química del medio, reduciendo o asimilando las especies inhibidoras presentes (*e.g.* NO_3^- ó $SO_4^=$).

Se ha demostrado que el ion fluoruro no es capaz de promover por sí mismo la corrosión localizada de la aleación C-22. [31] No obstante, se especula con que aumentaría el efecto agresivo del ion cloruro. [32,310,311]

De acuerdo a Rebak [325], los mecanismos por los cuales operan los diferentes inhibidores 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 NO_3^- es el más efectivo, dado que opera por los cuatro mecanismos propuestos. El mecanismo (4) sería operativo para casi cualquier anión, debido a que el HCl posee una constante de disociación (pK_A = -8) muy elevada. [325]

La corrosión en rendijas de la aleación C-22 ocurre debido a la formación de una solución concentrada de HCl en la región ocluida. [89] Esta solución se forma debido a la hidrólisis de los cationes metálicos disueltos. La migración de iones cloruro, para balancear el exceso de carga positiva, produce un aumento de la actividad del protón, incrementando aun más la acidez del medio. Las variables geométricas tienen un rol importante en este proceso. [226] Kehler y Scully [268] indicaron que la corrosión en rendijas de la aleación C-22 se produce como consecuencia de una serie de eventos metaestables que ocurren a una cierta distancia crítica (x_{CRIT}) de la boca ó apertura de la rendija.

He y Dunn [321] estudiaron la propagación de la corrosión en rendijas en la aleación C-22 en NaCl 5M a 95°C. Observaron que la velocidad de propagación disminuye en el tiempo, llegándose a detener completamente el proceso luego de cierto período. Obtuvieron las Ecuaciones 25 y 26 para la penetración máxima (d_{MAX}) y la velocidad de penetración (v_{REND}) en función del tiempo (en días), respectivamente.

$$d_{MAX}(mm) = 0{,}0912 \cdot t^{0{,}233} \qquad (25)$$

$$v_{REND}(mm/año) = 7{,}8 \cdot t^{-0{,}767} \qquad (26)$$

Yilmaz *et al.* [316] 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. Esta fuerte tendencia de la aleación C-22 a la repasivación ha sido señalada por diversos autores. [268,302,313] Estill *et al.* [318] observaron, en ensayos al potencial de corrosión, que la velocidad corrosión en rendijas de la aleación C-22 en condiciones severas ($CaCl_2$ 5M a 120°C) disminuye y hasta se detiene en el tiempo. En estas condiciones el ataque localizado puede estar limitado por la reacción catódica. Se han observado ciclos en los cuales el potencial de corrosión cae abruptamente y luego aumenta en el tiempo, que se han relacionado con procesos de actividad y repasivación en las rendijas. [318] En soluciones muy concentradas de cloruros y nitratos, a altas temperaturas, se observa una anomalía. Se produce un ataque por picado, sin observarse corrosión en

rendijas. [54] No obstante, el nitrato se comporta como un inhibidor de la corrosión localizada, al igual que en soluciones más diluidas.

Los procedimientos utilizados para evaluar el potencial de repasivación de la corrosión en rendijas (E_{RR}) de la aleación C-22 son los descritos en la sección previa. En general, se utilizan probetas con rendijas formadas artificialmente, denominadas PCA (*Prism Crevice Assembly*) ó MCA (*Multiple Crevice Assembly*). No obstante, en algunos trabajos se han utilizado probetas prismáticas con un tapón de PTFE a modo de formador de rendijas. [31,32,176,310] Estas probetas no son adecuadas para el estudio de la corrosión en rendijas de la aleación C-22, por no dar resultados reproducibles. [28] Los formadores de rendijas utilizados se basan en la geometría descrita en la norma ASTM G 78. [81] Sin embargo, el material de fabricación puede ser cerámico (cubierto con cinta de PTFE) ó PTFE, variando también el torque aplicado en cada caso. En general, si se utilizan formadores de rendijas cerámicos se aplica un torque aproximado de 7,9 N.m [315], mientras que si se utilizan formadores de rendijas poliméricos se aplica un torque aproximado de 0,35 N.m. [312] Shan y Payer [324] 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. Los fabricados con polímeros (PTFE, PCTFE y Kel-F) son menos efectivos, mientras que el formador de rendijas cerámico sin cobertura de PTFE no produce corrosión en rendijas. Por otra parte, He *et al.* [320] estudiaron el efecto de formadores de rendija metálicos, creando distintos pares galvánicos. Estos pares incluyen diferentes condiciones metalúrgicas de la aleación C-22, acero inoxidable 316L y Ti G7. Concluyeron que todos los formadores de rendijas estudiados que forman pares galvánicos generan condiciones menos severas que las creadas por los formadores de PTFE. Evans y Rebak [282] estudiaron el efecto del torque aplicado a formadores de rendija cerámicos (cubiertos con cinta de PTFE) sobre el potencial de repasivación de la aleación C-22. Observaron que E_{RR} es constante para torques en el rango 3,4-7,9 N.m. Para torque aplicados menores a 3,4 N.m, el valor de E_{RR} aumenta significativamente.

No existe un acuerdo sobre el efecto de las condiciones metalúrgicas de la aleación sobre la susceptibilidad a la corrosión en rendijas. Algunos autores [312] señalan que el envejecido térmico y la soldadura disminuyen la resistencia a la corrosión localizada, mientras otros indican que no existe un efecto apreciable. [315]

6.5 Fisuración Inducida por el Medio

La corrosión bajo tensión o fisuración inducida por el medio es un fenómeno por el cual un material dúctil sometido a tensiones de tracción en presencia de un ambiente corrosivo específico, pierde su ductilidad, comportándose como un material frágil. Para que este fenómeno ocurra se requiere la presencia simultánea de tres factores: una microestructura susceptible, tensiones de tracción y un ambiente agresivo [90]. La aleación C-22 es muy resistente a la fisuración inducida por el medio, en presencia de cloruros, a altas temperaturas. [72] No se hará referencia a este tipo de

degradación en el presente trabajo. Rebak [326] realizó una completa revisión bibliográfica de la fisuración inducida por el medio en aleaciones Ni-Cr-Mo.

6.6 Transformaciones de Fase en el Sistema Ni-Cr-Mo

Los procesos de fabricación de los contenedores de residuos incluyen procedimientos de soldadura TIG y tratamientos térmicos de relevamiento de tensiones. [63] Por otra parte, de acuerdo al modo térmico de operación seleccionado, los contenedores estarán sometidos a temperaturas menores a 200°C, con picos de hasta 350°C. Esto ocurrirá durante los primeros 1000 años del emplazamiento, debido al decaimiento radiactivo de los residuos. [13] En este contexto, resulta importante el estudio de las transformaciones de fase que ocurren en la aleación C-22, y su efecto sobre las propiedades mecánicas y la resistencia a la corrosión.

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. [65,73] La microestructura original de estas aleaciones consiste en una solución sólida con estructura critalina fcc, obtenida por tratamiento térmico de solubilizado en fábrica (*Solution Annealing* ó *Mill Annealing*). Las temperaturas de solubilizado se hallan en el rango de 1050-1200°C, de acuerdo a la composición de cada aleación en particular. En algunos casos, se puede observar una pequeña cantidad de carburos primarios, ricos en Mo, del tipo M_6C. [65]

En el rango de temperaturas de 300-650°C ocurre una transformación de ordenamiento de largo alcance (*LRO: Long Range Ordering*). [85,327,328] 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), con una composición aproximada $Ni_2(Cr,Mo)$. [85,327] Una microestructura típica consiste en dominios elipsoidales de fase ordenada de un tamaño de 10 nm. La composición química de la fase ordenada es similar a la composición de la matriz, por lo cual no se produce una disminución de las propiedades frente a la corrosión. [85] Asphahani y Tawancy [327] informaron que el envejecido a 500°C de la aleación C-276 disminuye la velocidad de corrosión, tanto en medios oxidantes como reductores, con respecto a la aleación solubilizada. La presencia de la fase ordenada produce un aumento de la resistencia mecánica y una moderada pérdida de la ductilidad de la aleación. También disminuye la resistencia frente a la fisuración inducida por hidrógeno y a la corrosión bajo tensión en medios conteniendo cloruros. [327] El maclado es el mecanismo de deformación plástica predominante en las aleaciones envejecidas, por sobre el deslizamiento de dislocaciones. El trabajado en frío previo acelera la cinética de esta transformación de ordenamiento de largo alcance. [85]

En el rango de temperaturas de 600-1100°C se produce la precipitación de carburos e intermetálicos. [85,86,328-337] 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. [73] La cinética de precipitación de carburos es más rápida que la de intermetálicos. [328,330] La precipitación de carburos depende del contenido de C y Si de la aleación. La solubilidad de C en las aleaciones de Ni es relativamente baja y su actividad es

mayor que en los aceros inoxidables. 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 [85,333] La precipitación de intermetálicos requiere de la difusión de Mo y W, que poseen una baja movilidad en las aleaciones de Ni. [337] Generalmente, la misma se produce en forma adyacente a los carburos preexistentes. Algunos autores han relacionado este hecho con la similaridad en sus estructuras cristalinas. [337] 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. [332] 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. A esta temperatura se produce la mayor precipitación de carburos. La temperatura que produce la mayor pérdida de resistencia frente a la corrosión en medios oxidantes es de 870°C. Esto se debe a la presencia de zonas enriquecidas en Mo o empobrecidas en Cr. A esta temperatura se produce la mayor precipitación de intermetálicos. [85,329] Los carburos e intermetálicos poseen una composición química similar, siendo imprescindible la determinación de su estructura cristalina para su identificación. [86,334,335]

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 inoxidables austeníticos. [80] 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. [331] De acuerdo a Tawancy *et al.* [85] los carburos secundarios precipitados son del tipo $M_{12}C$, mientras que los primarios son del tipo M_6C. Sin embargo, otros autores han reportado la precipitación de carburos secundarios M_6C. [328,330] Raghavan *et al.* [328] informaron que los carburos M_6C son ricos en Mo y W y poseen una estructura cristalina fcc. Son partículas generalmente elongadas que no contienen fallas.

En las aleaciones Ni-Cr-Mo, se ha reportado la precipitación de diferentes intermetálicos denominados fases topológicamente compactas (*TCP: Topollogically* ó *Tetrahedrally Closed Packed*). Dentro de este grupo se hallan las fases μ, σ, P y Laves. [328,335,336] Para predecir la tendencia a la precipitación de fases TCP en aleaciones austeníticas se desarrolló el algorítmo PHACOMP (*PHAse COMPutation*). [333] El mismo se basa en el concepto de concentración de vacancias electrónicas promedio (N_V). Este parámetro se calcula ponderando la concentración de vacancias electrónicas (n_v) de cada aleante sustitucional, de acuerdo a su fracción atómica (x_i). Esto se representa en la Ecuación 27.

$$N_V = \sum_{i=1}^{n} x_i (n_V)_i \qquad (27)$$

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. Posteriormente se definió otro algorítmo denominado Nuevo PHACOMP. [336] 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 (Ec. 27). Los valores críticos de M_d por encima de los cuales ocurre la precipitación de fases TCP son dependientes de la temperatura.

Leonard [329] reportó la presecia de las fases P y μ en la aleación C-276. Sugirió que la fase μ, descrita como Ni_7Mo_6, se forma a partir de la fase P. Hodge [330] observó la precipitación de fase μ en la misma aleación luego de ser envejecida por períodos prolongados a temperaturas de 760-1094°C. Informó que la fase μ posee una composición aproximada $(Ni,Co,Fe)_3(Mo,W,Cr)_2$. No observó ninguna relación de orientación cristalográfica entre la fase μ y la matriz. En la aleación C, se ha reportado la presencia de precipitados de fases σ, fase Ni_7Mo_6 ó $(Ni,Cr)_7Mo_6$ y fase $(Co,Fe,Ni)_7(Mo,W)_6$. [331] Raghavan *et al.* [328] realizaron tratamientos térmicos de hasta 1000 horas a temperaturas de 650-900°C en la aleación C-276. Observaron que el precipitado intermetálico más abundante es la fase μ, cuya composición aproximada es $(Ni_{0,36}Cr_{0,16}Fe_{0,04}Co_{0,02})(Mo_{0,39}W_{0,03})$, indicando una significativa sustitución de Ni y Cr por Fe y Co. Con mucha menor frecuencia, reportaron la presencia de una fase identificada tentativamente como fase P. Tawancy [337] estudió la precipitación de la fase μ en una amplia variedad de aleaciones en base Ni, en el rango de temperaturas 540-870°C. Estableció que en la familia de aleaciones Ni-Cr-Mo la precipitación de fase μ se produce en todo el rango de temperaturas estudiado, pero es más rápido a 870°C. En la aleación C-276, la fase μ sería del tipo $(Mo,W)_6(Ni,Co)_7$ con una pequeña cantidad de Cr.

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. Se forma cuando la relación de electrones por átomo se halla en el rango e/a = 7,1-8,0. El Ni posee una relación e/a = 10, por lo que las fases μ de tipo Mo_6Ni_7 y W_6Ni_7 (e/a = 8,15) no serían estables. Sin embargo, la fase Mo_6Ni_7 se halla estabilizada por la presencia de Co y Fe en concentraciones críticas. [328,334,337] La fase μ es dura y frágil, particularmente a temperatura ambiente. Su precipitación produce una moderada pérdida de la ductilidad a temperatura ambiente y una considerable disminución de la resistencia al impacto. [85,337]

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. [328,335] La misma podría ser una fase transitoria que finalmente se descompone en fase μ, más estable, para mayores períodos de envejecido. [328,329]

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. [80,335]

Raghavan *et al.* [334] estudiaron la zona rica en Ni del sistema Ni-Cr-Mo a 1250°C y a 850°C mediante microscopía electrónica analítica (AEM). A 1250°C, se hallan presentes la fase γ (austenita) y los intermetálicos δ, P y σ. A 850°C, disminuye la solubilidad de Cr y Mo en la fase γ, y aparece la fase μ, además de las fases δ, P y σ. En la Figura 29 se presenta la sección

isotérmica de la zona rica en Ni del diagrama de fases ternario Ni-Cr-Mo, a 850°C. [334]

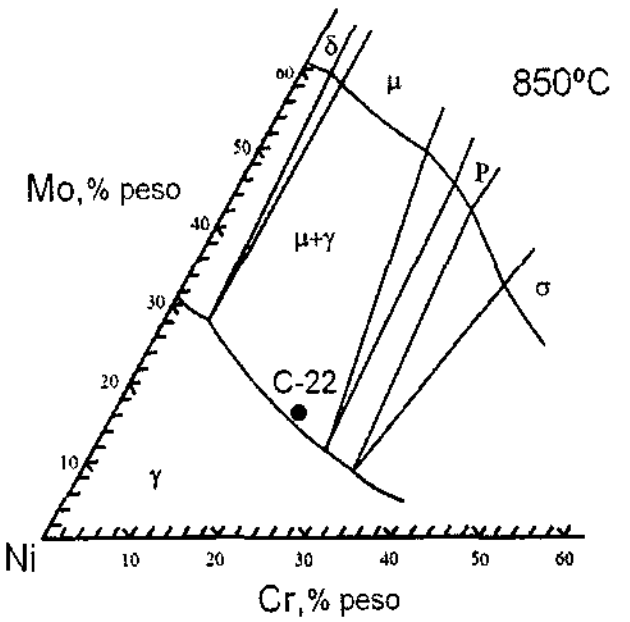


Figura 29: Sección isotérmica de la zona rica en Ni del diagrama de fases ternario Ni-Cr-Mo a 850°C (Adaptado de Raghavan *et al.* [334]).

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 20: Composición de las fases halladas en la aleación C-22 sometida a un proceso de soldadura TIG (Cieslak *et al.* [335]).

Cieslak *et al.* [335,336] 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 20 se presenta la composición de las fases halladas en la aleación C-22.

Cieslak *et al.* [335] utilizaron los diagramas determinados por Raghavan *et al.* [334] para interpretar los procesos de solidificación durante la soldadura. Dado que las aleaciones comerciales no son ternarios puros, los efectos de W y de Fe se tuvieron en cuenta asumiendo equivalentes de Mo y de Ni, respectivamente. En el diagrama ternario de la Figura 29 se representa el punto correspondiente a la composición equivalente de la aleación C-22. Teniendo en cuenta la segregación que se produce durante la solidificación, el perfil correspondiente a la aleación C-22 se halla en los campos γ y γ+σ, a

1250°C, y en los campos γ y γ+μ, a 850°C. Los autores sugieren que la fase σ se transformaría en fase μ, teniendo a la fase P como paso intermedio. La secuencia de transformación propuesta para la aleación C-22 durante la solidificación es la indicada en la Ecuación 28.

$$L \rightarrow L+\gamma \rightarrow L+\gamma+\sigma \rightarrow \gamma+\sigma \rightarrow \gamma+\sigma+P \rightarrow \gamma+\sigma+P+\mu \qquad (28)$$

La sensibilización de la aleación C-22 se debe fundamentalmente a la precipitación de intermetálicos. Esto no excluye una leve sensibilización por efecto de la precipitación de carburos. [86,335] En la Figura 30 se presenta el diagrama Temperatura-Tiempo-Transformación (TTT) correspondiente a la aleación C-22. [13]

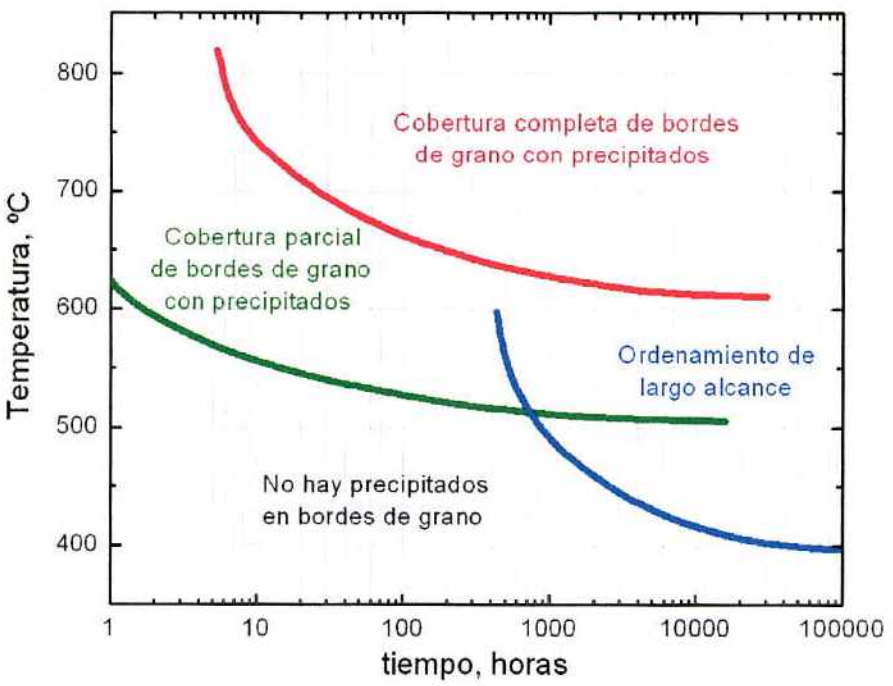


Figura 30: Diagrama Temperatura-Tiempo-Transformación (TTT) de la aleación C-22. [13]

Las transformaciones de fase que sufre la aleación C-22 han sido evaluadas en períodos de hasta 40000 horas, en las condiciones metalúrgicas MA y ASW (*As Welded*: probetas soldadas). [73] Los estudios realizados indican que las propiedades mecánicas y la resistencia a la corrosión no se alteran cuando la aleación es envejecida por 40000 horas a temperaturas de hasta 427°C. [338] En estas condiciones no se produce la precipitación de intermetálicos. Sólo se observan algunos indicios de la transformación de ordenamiento de largo alcance. La extrapolación de los datos de procesos térmicamente activados en la aleación C-22, indica que las propiedades mecánicas y la resistencia a la corrosión no se alterarán para envejecidos a temperaturas cercanas a 300°C, por un período mayor a 10000 años. [29,339]

La transformación de ordenamiento de largo alcance ha sido observada en la aleación C-22 en tratamientos térmicos prolongados, a temperaturas de hasta 600°C. [29,338-341] Esta transformación no produce una disminución de la resistencia a la corrosión localizada, ni de la resistencia al impacto de la aleación. Disminuye moderadamente de la ductilidad del material. [29,339]

Los tratamientos térmicos a temperaturas mayores a 538°C producen la precipitación de fases tipo TCP. [29,30,73,339-342] La fase μ ha sido identificada, aunque no se descarta la presencia de fases σ y P. [340] Se ha observado la presencia de fase μ, junto con partículas discretas de carburos, en bordes de grano en aleaciones envejecidas a 593°C. A mayores temperaturas de envejecido, se produce una cobertura total de los bordes de grano con fase μ, que comienza a precipitar dentro de los granos. [340] El envejecido a temperaturas mayores a 600°C, produce un aumento de la resistencia mecánica y una disminución de la ductilidad y de la energía al impacto de la aleación. [29,30,339] La temperatura que produce un máximo endurecimiento de la aleación es de aproximadamente 704°C. [340] El envejecido en este rango de temperaturas reduce la resistencia a la corrosión en soluciónes ácidas oxidantes y reductoras. Sin embargo, la resistencia a la corrosión en soluciónes cáusticas y multiiónicas no se altera. [29,30,339] La velocidad de corrosión general en soluciones agresivas aumenta con la temperatura y el tiempo de envejecido. La disminución de la resistencia a la corrosión en medios ácidos reductores se detecta para menores tiempos de envejecido. [342]

La aleación C-22 en la condición metalúrgica ASW posee una microestructura dendrítica con partículas de fases tipo TCP en las regiones interdendríticas. [334,341] La región de la soldadura es aproximadamente 25% más resistente y 30-40% menos dúctil que el metal base. [341] En envejecidos a 427°C por 40000 horas, se ha observado la transformación de ordenamiento de largo alcance. A temperaturas mayores a 538°C, se produce la precipitación de fases tipo TCP, que nuclean y crecen sobre las fases ya existentes. [341] La velocidad de corrosión de las soldaduras en medios ácidos oxidantes y reductores es aproximadamente un 30% mayor que la correspondiente al metal base. Luego de un cierto tiempo de envejecido, la resistencia a la corrosión de la soldadura es comparable a la del metal base. [341] Para periodos cortos de envejecido, se produce un ataque preferencial en la zona afectada por el calor (ZAC) de la soldadura en medios ácidos reductores. Para envejecidos prolongados, el ataque es uniforme en toda la probeta ASW. [73] Considerando iguales temperaturas y tiempos de envejecido, la velocidad de corrosión en medios agresivos de la aleación en condición metalúrgica ASW es mayor que en condición MA. En soluciones multiiónicas, las velocidades de corrosión de las aleaciónes MA y ASW envejecidas son similares. [30] La degradación de la resistencia a la corrosión debido al envejecido es similar para las condiciones metalúrgicas MA y ASW. [30,341]

Pan *et al.* [343] estudiaron la precipitación de fases tipo TCP durante tratamientos térmicos de envejecido y solubilizado de la aleación C-22 en condiciones MA y ASW. Informaron que el tratamiento de solubilizado a temperaturas de 1125-1250°C produce la homogeneización de la zona de fusión. Una temperatura elevada del tratamiento (1300°C) conduce a un crecimiento de grano no deseado. Cálculos termodinámicos indican una temperatura de solvus de 1271°C para las fases TCP en las regiones interdendríticas. Esto concuerda con observaciones de preciptados en la aleación ASW luego de varios tratamientos de solubilizado.

Gorhe *et al.* [344] utilizaron el método de reactivación electroquímica para detectar la sensibilización a la corrosión intergranular de la aleación C-22

en condiciones oxidantes (empobrecimiento en Cr) y reductoras (empobrecimiento en Mo). Los autores sugirieron una reacción en dos etapas consistente en la precipitación en bordes de grano de una fase no identificada rica en Cr, seguida de la formación de fase μ, rica en Mo.

7 Referencias

1 Alternativas Energéticas para el siglo XXI, www.cnea.gov.ar/xxi/temas-nucleares/alternativas-energeticas/alternativas-energeticas.asp, consultado el día 01/11/07.

2 F. Precensio Deck, D. J. Maur, J. H. Giubergia, N. R. Copari, Análisis de la competitividad nuclear en el nuevo escenario energético de la República Argentina, Boletín Energético N° 17, pp. 9-35 (disponible en www.cnea.gov.ar).

3 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.

4 Elvira R. Maset, Seminario sobre gestión de residuos radiactivos y combustibles gastados, Universidad Tecnológica Nacional, Facultad Regional Córdoba, 12 de Septiembre de 2006.

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 Ley Nacional N° 24.804, "Ley de la Actividad Nuclear", Honorable Congreso Nacional (Publicada en el Boletín Oficial el día 23 de Abril de 1997).

7 Ley Nacional N° 25.018, "Régimen de Gestión de Residuos Radiactivos", Honorable Congreso Nacional (Publicada en el Boletín Oficial el día 19 de Octubre de 1998).

8 Ley Nacional N° 25.279, Ratifica la adhesión a la "Convención conjunta sobre seguridad en la gestión del combustible gastado y sobre seguridad en la gestión de los desechos radiactivos", Honorable Congreso Nacional (Publicada en el Boletín Oficial el día 4 de Agosto de 2000).

9 Informes al Honorable Congreso Nacional según lo prescripto por la ley N° 25.018, correspondientes a los ejercicios 2002, 2003, 2004, 2005 y 2006 PNGRR, CNEA (disponibles en www.cnea.gov.ar).

10 Geological Challenges in Radioactive Waste Isolation. Third Worldwide Review, Eds. P. A. Whiterspoon and G. S. Bodvarsson, EOLBNL, University of California, Berkeley, CA, USA, 2001.

11 C. A. Ninci, A. M. Bevilacqua, L. A. Jolivet, E. R. Maset, R. E. Ferreyra, A. R. Vullien, O. Elena, L. E. López, A. L. Malomberti, H. O. Nievas, N. C. Reyes and J. J. Zarco, Deep geological research in Argentina, in Geological Challenges in Radioactive Waste Isolation. Third Worldwide Review, Eds. P. A. Whiterspoon and G. S. Bodvarsson, EOLBNL, University of California, Berkeley, CA, USA, 2001.

12 K. D. Crowley and J. F. Ahearne, Managing the environmental legacy of U.S. nuclear-weapons production, American Scientist, Vol. 90 N°6, pp. 514-523, 2002.

13 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.

14 Yucca Mountain Project, Eds. G. S. Bodvarsson, C. K. Ho, and B. A. Robinson, Elsevier, 2003.

15 Use of natural analogues to support radionuclide transport modeis for deep geological repositories for long lived radioactive wastes, IAEA-TECDOC-1109, IAEA, 1999.

16 G. A Cowan, A natural fission reactor, Scientific American 235:36, 1976.

17 John Smellie, The fossil nuclear reactors of Okio, Gabon, Radwaste Magazine, Special Series on Natural Analogs, p. 21, March 1995.

18 Nuria Marcos, Lessons from nature – The behaviour of technical and natural barriers in the geological disposal of spent nuclear fuel, Academic dissertation for the degree of doctor in science and technology, Helsinki University of Technology, Espoo, December 2002.

19 R. M. Carranza, Materiales metálicos para los contenedores de residuos nucleares de alta actividad, Informe CNEA, 2003.

20 Raymond E. Monson, A natural analogue for long-term passivity, Ms. Sc. Thesis, Department of Civil Engineering, College of Engineering, University of South Florida, 2003.

21 Prediction of long term corrosion behaviour in nuclear waste systems, European Federation of Corrosion Publications Number 36, edited by Damien Féron and Digby D. Macdonaid, Maney Publishing, 2003.

22 R. Balasubramaniam and P. Dillmann in Prediction of long term corrosion behaviour in nuclear waste systems, European Federation of Corrosion Publications Number 36, pp. 261-279, edited by Damien Féron and Digby D. Macdonald, Maney Publishing, 2003.

23 R. Balasubramaniam, On the corrosion resistance of the Delhi iron pillar, Corrosion Science Vol. 42 pp. 2103-2129, 2000.

24 Anthropogenic analogues for geological disposal of high level and long lived waste. Final report of a coordinated research project 1999–2004, IAEA-TECDOC-1481, IAEA, December 2005.

25 J. –M. Gras, Life prediction for HLW containers – issues related to long-term extrapolation of corrosion resistance, C. R. Physique 3 pp. 891-902, 2002.

26 D. W. Shoesmith, Assessing the Corrosion Performance of High-Level Nuclear Waste Containers, Corrosion Vol. 62, N° 8, pp. 703-722, 2006.

27 Estudio de factibilidad y anteproyecto de ingeniería, repositorio de residuos radiactivos de alta actividad, Primera parte, CNEA, 1990.

28 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.

29 R. B. Rebak, T. S. E. Summers and R. M. Carranza, Mechanical properties, microstructure and corrosion performance of C-22 alloy aged at 260°C to 800°C, in Scientific Bases for Nuclear Waste Management XXIII, Vol. 608, Warrendale, PA, MRS Society, pp. 109-114, 2000.

30 R. B. Rebak, T. S. E. Summers, T. Lian, R. M. Carranza, J. R. Dillman, T. Corbin and P. Crook, Paper 02542, Effect of thermal aging on the corrosion behavior of wrought and welded Alloy 22, Paper N°02542, Corrosion/02, NACE Intl., Houston, TX, 2002.

31 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.

32 M. A. Rodríguez, R. M. Carranza and R. B. Rebak, Influence of halide ions and alloy microstructure on the passive and localized corrosion behavior of alloy 22, Metallurgical and Materials Transactions A, Vol. 36A, No. 5, pp. 1179-1185, 2005.

33 M. A. Rodríguez, R. M. Carranza, S. D. Day and R. B. Rebak, Crevice corrosion susceptibility of alloy 22 in fluoride and chioride containing environments, Paper N°05599, Corrosion/05, NACE Intl., Houston, TX, 2005.

34 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.

35 R. M. Carranza, M. A. Rodríguez and R. B. Rebak, Inhibition of chioride induced crevice corrosion in Alloy 22 by fluoride ions, Paper N°06626, Corrosion/06, NACE Intl., Houston, TX, 2006.

36 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.

37 M. A. Rodríguez, M. L. Stuart and R. B. Rebak, Long term electrochemical behavior of creviced and non-creviced Alloy 22 in $CaCl_2$ + $Ca(NO_3)_2$ brines at 155°C, Paper N°07577, Corrosion/07, NACE Intl., Houston, TX, 2007.

38 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 NACE Vol. 63 No. 5 pp. 480-490, 2007.

39 M. A. Rodríguez, R. B. Rebak and R. M. Carranza, Oxide film aging on Alloy 22 in halide containing solutions, MRS. Symposium Proceedings Vol. 985, MRS Paper 0985-NN08-09, 2007.

40 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.

41 R. M. Carranza, M. A. Rodríguez and R. B. Rebak, Anodic and cathodic behavior of Mill Annealed and Topologically Closed Packed Alloy 22 in chloride solutions, Paper N°08579, Corrosion/08, NACE Intl., Houston, TX, 2008.

42 R. M. Carranza, Environmental and metallurgical variables affecting crevice corrosion susceptibility of Alloy 22 – A review, Paper N°08580, Corrosion/08, NACE Intl., Houston, TX, 2008.
43 M. A. Rodríguez, R. M. Carranza and R. B. Rebak, Influence of halide ions and alloy microstructure on the passive and localized corrosion behavior of alloy 22, Fall Meeting of TMS and ISS in Chicago IL on 9-12 November 2003.
44 R. M. Carranza, R. B. Rebak y M. A. Rodríguez, Influencia de la microestructura, la temperatura y el pH en la cinética de corrosión de la aleación Ni-22Cr-13Mo-3W en NaCl 1M, Libro de Resúmenes pág. 06-22, Jornadas SAM/CONAMET/Simposio Materia, 2003.
45 R. M. Carranza, M. R. Eppis, M. A. Rodríguez y R. B. Rebak, Efecto de fluoruros y cloruros sobre la corrosión de la aleación C-22, XXX Reunión Anual de la Asociación Argentina de Tecnología Nuclear, 2003.
46 R. M. Carranza, R. B. Rebak y M. A. Rodríguez, Corrosión de la aleación C-22 en presencia de halogenuros, XXV Congreso Argentino de Química, Facultad de Ingeniería UNCPBA, Anales trabajo 4-004 pp. 0483-0486, 2004.
47 R. M. Carranza, R. B. Rebak y M. A. Rodríguez, Corrosión de la aleación C-22 en medios conteniendo fluoruros y cloruros SAM, Congreso CONAMET/SAM, La Serena, Chile, Actas pp. 71-76, 2004.
48 M. A. Rodríguez y R. M. Carranza, Pasividad de la Aleación C-22 en NaCl, XXXI Reunión Anual de la Asociación Argentina de Tecnología Nuclear, 2004
49 R. M. Carranza, M. A. Rodríguez and R. B. Rebak, Passivity of alloy 22 in fluoride and chloride containing solutions, 16th International Corrosion Congress, September 19 to 24, Beijing, China, Paper 06-02, 2005.
50 R. M. Carranza, M. A. Rodríguez y R. B. Rebak, Efecto inhibidor del fluoruro sobre la corrosión en rendijas inducida por cloruros en la aleación C-22, Congreso SAM/CONAMET, Universidad Nacional de Mar del Plata, 18 al 21 de Octubre de 2005.
51 R. M. Carranza, M. A. Rodríguez y R. B. Rebak, Corrosión en rendijas de la aleación C-22 en presencia de cloruros y fluoruros, XXXII Reunión Anual de la Asociación Argentina de Tecnología Nuclear, 2005.
52 R. M. Carranza, M. A. Rodríguez and R. B. Rebak, Pasividad y velocidad de corrosión de la aleación C-22 en soluciones de halogenuros, Trabajo N° 300, LATINCORR 2006, Fortaleza, Brasil, 2006.
53 R. M. Carranza, M. A. Rodríguez and R. B. Rebak, Oxide film aging on Alloy 22 in halide containing solutions, 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.
54 M. A. Rodríguez, M. L. Stuart and R. B. Rebak, Long term corrosion behavior of Alloy 22 in hot $CaCl_2$ + $Ca(NO_3)_2$ brines, Proceedings of PVP2007 2007 ASME Pressure Vessels and Piping Division Conference, San Antonio, Texas, PVP200726162, July 22-26, 2007.
55 R. M. Carranza, M. A. Rodríguez y R. B. Rebak, Efecto del potencial sobre la corrosión en rendijas de la aleación C-22, Congreso SAM/CONAMET, Universidad Tecnológica Nacional, Facultad Regional San Nicolás, 4 al 7 de Septiembre de 2007.
56 R. M. Carranza, M. A. Rodríguez, C. M. Giordano y R. B. Rebak, Efecto de la presencia de ácidos débiles sobre la corrosión de la aleación C-22, Congreso SAM/CONAMET, Universidad Tecnológica Nacional, Facultad Regional San Nicolás, 4 al 7 de Septiembre de 2007.
57 R. M. Carranza, M. Miyagusuku y R. B. Rebak, Efecto de los iones fosfatos en la corrosión de la aleación C-22, Congreso SAM/CONAMET, Universidad Tecnológica Nacional, Facultad Regional San Nicolás, 4 al 7 de Septiembre de 2007.
58 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.
59 R. M. Carranza, M. A. Rodríguez y R. B. Rebak, Efecto del envejecido sobre la resistencia a la corrosión en rendijas de la aleación C-22 en soluciones de cloruros, XXXIV Reunión Anual de la Asociación Argentina de Tecnología Nuclear, 2007.
60 R. M. Carranza, C. M. Giordano, M. A. Rodríguez y R. B. Rebak, Corrosión de la aleación C-22 en soluciones de ácidos orgánicos, XXXIV Reunión Anual de la Asociación Argentina de Tecnología Nuclear, 2007.

61 R. M. Carranza, M. Miyagusuku y R. B. Rebak, Corrosión de la aleación C-22 en presencia de fosfatos, XXXIV Reunión Anual de la Asociación Argentina de Tecnología Nuclear, 2007.

62 M. A. Rodríguez, Passivity and Crevice Corrosion Susceptibility of Alloy 22 in Chloride and Fluoride Solutions, Seminar at Lawrence Livermore National Laboratory, CA, USA, 2006.

63 G. M. Gordon, Corrosion, Vol. 58 Nº 10, pp. 811-825, 2002.

64 F. Hua and G. M. Gordon, Corrosion Behavior of Alloy 22 and Ti Grade 7 in a Nuclear Waste Repository Environment, Corrosion, Vol. 60 Nº 8, pp. 764-777, 2004.

65 Assessment of performance issues related to alternate engineered barrier system materials and design options, Report CNWRA 99-003, Contract NRC-02-97-009, September 1999.

66 Michael A. Streicher, Materials problems with temporary and permanent storage of high-level nuclear wastes, Material Performance pp. 80-87, January 1999.

67 S. J. Lukezich and H. S. Ahluwalia, The corrosion performance of candidate high nickel alloys in simulated nuclear waste repository environments, Proceedings from the Tropical Meeting on Nuclear Waste Packaging Focus 91, Las Vegas, Nevada, American Nuclear Society, pp. 170-176, September 29 – October 2, 1991.

68 Kenneth J. Evans, Lawrence Livermore National Laboratory, Comunicación Personal, 2006.

69 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 MRS, Boston (MA), Volume 757, Paper II4.1, 2-6 December 2002.

70 Proceedings from an International workshop on long-term passive behavior, 19 and 20 July, Arlington, Virginia, editors A. A. Sagüés and C. A. W. Di Bella, USNWTRB, 2001.

71 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, 2002 (disponible en www.ocrwm.doe.gov/documents/ peer_2/index.pdf).

72 R. B. Rebak in Materials science and technology. A comprehensive treatment. Corrosion and environmental degradation, Vol.II pp. 69-111, Vol. Ed. M. Schuntze, Wiley, VCH, 2000.

73 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.

74 W. Z. Friend, Corrosion of nickel and nickel-base alloys, The Electrochemical Society, John Wiley & Sons, NY, 1980.

75 D. C. Agarwal, Nickel and nickel alloys in Uhlig's Corrosion Handbook, Second Edition, edited by R. Winston Revie, John Wiley & Sons, Inc. 2003.

76 D. C. Agarwal, Nickel base alloys and newer 6Mo stainless steels meet corrosion challenges of the modern day chemical process industries, Anti-Corrosion Methods and Materials, Vol. 48, Nº5, pp. 287-297, 2001.

77 CASTI Handbook of Stainless Steels & Nickel Alloys, Second Edition, technical editor Stephen Lamb, ASM International, 2002.

78 Haynes International, Guide to corrosion-resistant nickel alloys, brochure H-2114B, 2002.

79 R. 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.

80 A. J. Sedriks, Corrosion of stainless steels, Second edition, John Wiley & Sons, Inc., 1996.

81 ASTM, Annual Book of ASTM Standards, Vol. 03.02, West Conshohocken, PA, USA, American Society for Testing and Materials, 2003.

82 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, Nº2, pp. 317-335, 1989.

83 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.

84 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.

85 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.
86 U. L. Heubner, E. Altpeter, M. B. Rockel and E. Wallis, Electrochemical behavior and its relation to composition and sensitization of NiCrMo alloys in ASTM G-28 solution, Corrosion Vol. 45, Nº3, pp. 249-259, 1989.
87 P. Crook, M. L. Caruso and D. A. Kingseed, Corrosion resistance of a new wrought Ni-Cr-Mo alloy, Materials Performance, Vol. 36, Nº 3 pp. 49-52, 1997.
88 Hastelloy C-22 Alloy, Haynes International, brochure H-2019F, 2002.
89 R. B. Rebak, Factors affecting the crevice corrosion susceptibility of Alloy 22, Paper Nº05610, Corrosion/05, NACE Intl., Houston, TX, 2005.
90 J. R. Galvele y G. S. Duffó, Degradación de Materiales. Corrosión. Primera Edición, Jorge Baudino Ediciones, Instituto Sabato, Buenos Aires, 2006.
91 M. Fontana, Corrosion Engineering, Third edition, McGraw-Hill, 1986.
92 Uhlig's Corrosion Handbook, Second Edition, Edited by R. Winston Revie, John Wiley & Sons, Inc., 2000.
93 Corrosion, Vol. 1, Metal/Environment Reactions, edited by, L. L. Shreir, L. A. Jarman and G. T. Burstein, Third edition, 2000.
94 M. Pourbaix, Atlas of electrochemical equilibria in aqueous solutions, NACE Intl., 1974.
95 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.
96 Corrosion mechanisms in theory and practice, Second edition, edited by Philippe Marcus, Marcel Dekker, 2000.
97 Passivity of metals, edited by R. P. Frankenthal and J. Kruger, The Electrochemical Society, Princeton NJ, 1978.
98 Norio Sato, An overview on the passivity of metals, Corrosion Science Vol. 31, pp. 1-19, 1990.
99 K. E. Heusler, Growth and dissolution of passivating films, Corrosion Science Vol. 31, pp. 597-606, 1990.
100 Passivation of metals and semiconductors, and properties of thin oxide layers. A selection of papers from the 9th International Symposium, Paris, France, 27 June – 1 July, 2005, edited by P. Marcus and V. Maurice, Elsevier, 2006.
101 K. J. Vetter, Electrochemical Kinetics. Theoretical Aspects, Academic Press, 1967.
102 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.
103 F. P. Fehiner and M. J. Graham, Thin oxide film formation on metals in Corrosion mechanisms in theory and practice, Second edition, edited by Philippe Marcus, Marcel Dekker, pp. 171-187, 2000.
104 P. Marcus, Surface science approach to corrosion phenomena, Electrochimica Acta Vol. 43. Nº1-2, pp.109-118, 1998.
105 V. Maurice, H. -H. Strewblow and P. Marcus, Journal of the Electrochemical Society Vol. 146, p. 524, 1999.
106 Passive dissolution of container materials – modeling and experiments, Report CNWRA 2003-01, Contract NRC-02-02-012, October 2002.
107 N. Cabrera and N. F. Mott, Rep. Prog. Phys. 12:163, 1948-49
108 C. Y. Chao, L. F. Lin and D. D. Macdonaid, A Point Defect Model for Anodic Passive Films. I. Film Growth Kinetics. Journal of the Electrochemical Society Vol. 128, Nº6, pp. 1187-1194, 1981.
109 L. F. Lin, C. Y. Chao and D. D. Macdonald, A Point Defect Model for Anodic Passive Films. II. Chemical Breakdown and Pit Initiation. Journal of the Electrochemical Society Vol. 128, Nº6, pp. 1194-1198, 1981.
110 C. Y. Chao, L. F. Lin and D. D. Macdonald, A Point Defect Model for Anodic Passive Films. III. Impedance Response. Journal of the Electrochemical Society Vol. 129, Nº9, pp. 1874-1879, 1982.
111 D. D. Macdonald, S. R. Biaggio and H. Song, Steady-State Passive Films. Interfacial kinetic effect and diagnostic criteria. Journal of the Electrochemical Society Vol. 139, Nº1, pp. 170-177, 1992.
112 Digby D. Macdonald, The Point Defect Model for the Passive State. Journal of the Electrochemical Society Vol. 139, Nº12, pp. 3434-3449, 1992.

113 Digby D. Macdonaid, Passivity - the key to our metals-based civilization, Pure Appl. Chem., Vol. 71, No. 6, pp. 951-978, 1999.

114 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, Nº9, pp. B343-B347, 2001.

115 T. P. Moffat and R. M. Latanision, Journal of the Electrochemical Society, Vol. 139, Issue 7, pp. 1869-1879, 1992.

116 T. P. Moffat, H. Yang, F. -R. F. Fan and A. J. Bard, Journal of the Electrochemical Society, Vol. 139, Issue 11, pp. 3158-3167, 1992.

117 M. Bojinov, G. Fabricius, T. Laitinen, T. Saario and G. Sundholm, Conduction mechanism of the anodic film in acidic sulphate solutions, Electrochimica Acta, Vol. 44, pp. 247-261, 1998.

118 B. MacDougall, Role of oxide defects in the anodic oxidation of nickel, Journal of the Electrochemical Society Vol. 127, Nº4, pp. 789-795, 1980.

119 L. Zhang, D. D. Macdonaid, E. Sikora and J. Sikora, On the Kinetics of Growth of Anodic Oxide Films, Journal of the Electrochemical Society, Vol. 145, No. 3, pp. 898-905, 1998.

120 K. Hashimoto, K. Asami, A. Kawashima, H. Habazaki and E. Akiyama, The role of corrosion-resistant alloying elements in passivity, Corrosion Science Vol. 49, pp. 42-52, 2007.

121 L. Young, Anodic Oxide Films, Academic Press, New York, NY, 1961.

122 B. MacDougall and M. Cohen, Anodic oxide films on nickel in acid solutions, Journal of the Electrochemical Society Vol. 123, Nº2, pp. 191-197, 1976.

123 M. R. Ryan, R. C. Newman, and G. E. Thompson, An STM Study of the Passive Film Formed on Iron in Borate Buffer Solution, Journal of the Electrochemical Society Vol. 142, Nº10, pp. L177-179, 1995.

124 J. R. Scully and A. Lucente, Corrosion of amorphous metals, in ASM Handbook Vol. 13B, ASM international, 2005.

125 B. MacDougall, D. F. Mitchell and M. J. Graham, Galvanostatic oxidation of nickel in borate buffer solution, Journal of the Electrochemical Society Vol. 127, Nº6, pp. 1248-1252, 1980.

126 B. MacDougall, D. F. Mitchell and M. J. Graham, The use of electrochemical and surface-analytical techniques to characterize passive oxide films on nickel, Corrosion Vol. 38, Nº2, pp. 85-91, 1982.

127 B. MacDougall, D. F. Mitchell and M. J. Graham, Changes in oxides films on nickel during lon-term passivatlon, Journal of the Electrochemical Society Vol. 132, Nº12, pp. 2895-2898, 1985.

128 E. Sikora and D. D. Macdonald, Nature of the passive film on nickel, Electrochimica Acta Vol. 48, pp. 69-77, 2002.

129 M. Sakashita and N. Sato, Bipolar fixed charged-induced passivity, in Passivity of metals, edited by R. P. Frankenthal and J. Kruger, The Electrochemical Society, Princeton NJ, pp. 479-483, 1978.

130 A. R. Brooks, C. R. Clayton, K. Doss, and Y. C. Lu, On the role of Cr in the passivity of stainless steel, Journal of the Electrochemical Society Vol. 133 Nº12 pp. 2459-2464, 1986.

131 C. R. Clayton and Y. C. Lu, A bipolar model of the passivity of stainless steel. The role of Mo addition, Journal of the Electrochemical Society Vol. 133 Nº12 pp. 2465-2473, 1986.

132 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.

133 S. Roy Morrison, Electrochemistry at Semiconductor and Oxidized Metal Electrodes, Plenum Press, Second edition, 1984.

134 N. Sato, Electrochemistry at metal and semiconductor electrodes, Elsevier Science B. V., 1998.

135 K. Azumi, T. Ohtsuka and N. Sato, Mott-Schottky Plot of the Passive Film Formed on Iron in Neutral Borate and Phosphate Solutions, Journal of the Electrochemical Society, Vol. 134, Issue 6, pp. 1352-1357, 1987.

136 A. E. Bohe, J. R. Vilche, K. Jüttner, W. J. Lorenz, W. Paatsch, Investigations of the semiconductor properties of anodically formed passive layers on Zn and ZnO single crystals in different aqueous electrolytes by EIS, Electrochimica Acta, Vol. 34, No. 10, pp 1443-1448, 1989.

137 Norio Sato, The potential of mixed electrodes of corrodible metal and metal oxide, Corrosion Science Vol. 42 pp.1957-1973, 2000.
138 J. Koryta, J. Dvorák and L. Kavan, Principies of Electrochemistry, John Wiley & Sons, 1993.
139 M. Bojinov, G. Fabricius, T. Laitinen, K. Mäkelä, T. Saario and G. Sundholm, Coupling between ionic defect structure and electronic conduction in passive films on iron, chromium and iron-chromium alloys, Electrochimica Acta, Vol. 45, pp. 2029-2048, 2000.
140 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.
141 C. R. Clayton and I. Olefjord, Passivity of austenistic stainless steels in Corrosion mechanisms in theory and practice, Second edition, edited by Philippe Marcus, Marcel Dekker, pp. 217-241, 2000.
142 G. Lorang, N. Jallerat, K. Vu Quang and J. -P. Langeron, AES Depth profiling of passive overlayers formed on nickel alloys, Surface and Interface Analysis, Vol. 16, pp. 325-330, 1990.
143 B. G. Pound and C. H. Becker, Composition of surface films on nickel base superalloys, Journal of the Electrochemical Society Vol. 138. N°3. pp. 696-700, 1991.
144 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.
145 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.
146 S. Rajeswari, K. S. K. Danadurai, T. M. Sridhar and S. V. Narasimhan, Surface characterization and pitting behavior of high-Cr-Ni-Mo alloys in simulated white water environment, Corrosion Vol. 57, N°5 pp. 465-475, 2001.
147 L. J. Oblonsky and M. P. Ryan, in situ x-ray absorption near-edge structure study of the active and transpassive dissolution of passive films on Ni and Ni-Cr alloys in 0.1M H_2SO_4, Journal of the Electrochemical Society Vol. 148, N°10, pp. B405-B411, 2001.
148 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.
149 G. Okamoto, Passive film of 18-8 stainless steel structure and its function, Corrosion Science Vol. 13, p. 471-489, 1973.
150 V. Maurice, W. P. Yang, and P. Marcus, XPS and STM Study of Passive Films Formed on Fe-22Cr(110) Single-Crystal Surfaces, Journal of the Electrochemical Society Vol. 143, Issue 4, pp. 1182-1200, 1996.
151 V. Maurice, W. P. Yang, and P. Marcus, X-Ray Photoelectron Spectroscopy and Scanning Tunneling Microscopy Study of Passive Films Formed on (100) Fe-18Cr-13Ni Single-Crystal Surfaces, Journal of the Electrochemical Society Vol. 145, Issue 3, pp. 909-920, 1998.
152 M. P. Ryan, R. C. Newman, and G. E. Thompson, Atomically Resolved STM of Oxide Film Structures on Fe-Cr Alloys during Passivation in Sulfuric Acid Solution, Journal of the Electrochemical Society Vol. 141, Issue 12, pp. L164-L165, 1994.
153 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.
154 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.
155 R. F. A. Jargelius-Petterson and B. G. Pound, examination of the role of molybdenum in passivation of stainless steels using AC impedance Spectroscopy, Journal of the Electrochemical Society Vol. 145, N°5, pp. 1462-1469, 1998.
156 P. Marcus, Sulfur-assited corrosion mechanisms and the role of alloyed elements in Corrosion mechanisms in theory and practice, Second edition, edited by Philippe Marcus, Marcel Dekker, pp. 287-310, 2000.

157 S. Qian, R. C. Newman and R. A. Cottis and K. Sieradzki, Validation of a Percolation Model for Passivation of Fe-Cr Alloys: Two-Dimensional Computer Simulations, Journal of the Electrochemical Society Vol. 137, Issue 2, pp. 435-439, 1990.
158 K. Sieradzki, J. S. Kim, A. T. Cole and R. C. Newman, The Relationship Between Dealloying and Transgranular Stress-Corrosion Cracking of Cu-Zn and Cu-Al Alloys, Journal of the Electrochemical Society Vol. 134, Issue 7, pp. 1635-1639, 1987.
159 OLI Systems Inc. Corrosion Analyzer Software, version 6.4, Morris Plains, New Jersey, 2001.
160 G. P. Halada, D. Kim, and C. R. Clayton, Influence of Nitrogen on Electrochemical Passivation of High-Nickel Stainless Steels and Thin Molybdenum-Nickel Films, Corrosion Vol. 52, N°1, 1996.
161 A. Machet, A. Galtayries, S. Zanna, L. Klein, V. Maurice, P. Jolivet, M. Foucault, P. Combrade, P. Scott and P. Marcus, XPS and STM study of the growth and structure of passive films in high temperature water on a nickel-base alloy, Electrochimica Acta Vol. 49, pp. 3957–3964, 2004.
162 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, 2002 (Topic 9).
163 P. J. Bedrossian, Potential-Dependence of the Aqueous Oxidation of Alloy 22 in Simulated Concentrated Well Water, US DOE, LLNL, UCRL-ID-142349, 2000. (Disponible en http://www.llnl.gov/tid/Library.html)
164 Y. -J. Kim, P. L. Andresen, P. J. Martiniano, J. Chera, M. Larsen and G. M. Gordon, Passivity of Nuclear Waste Canister Candidate Materials in Mixed-Sait Environments, NACE Corrosion 2002, Paper N°02544, Houston, TX, 2002.
165 N. Jallerat and K. Vu Quang, Passivation of Ni-Cr-Mo alloys in chloride solution, a new kinetic model, Corrosion Science Vol. 31, pp. 539-544, 1990.
166 N. E. Hakiki, S. Boudin, B. Rondot and M. Da Cunha Belo, Corrosion Science Vol. 37, N°11, pp. 1809-1822, 1995.
167 M. Bojinov, I. Betova, G. Fabricius, T. Laitinen, R. Raicheff and T. Saario, The stability of the passive state of iron-chromium alloys in sulphuric acid solution, Corrosion Science Vol. 41, pp. 1557-1584, 1999.
168 M. Bojinov, G. Fabricius, T. Laitinen, K. Mäkelä, T. Saario and G. Sundholm, Conduction mechanism of the anodic film on Fe-Cr alloys in sulphate solutions, Journal of the Electrochemical Society, Vol. 146, Issue 9, pp. 3238-3247, 1999.
169 K. Fujimoto and H. Tsuchiya, Semiconductor properties and protective role of passive films of iron base alloys, Corrosion Science Vol. 49, pp. 195-202, 2007.
170 M. F. Montemor, M. G. S. Ferreira, N. E. Hakiki and M. Da Cunha Belo, Chemical composition and electronic structure of the oxide films formed on 316L stainless steel and nickel based alloys in high temperature aqueous environments, Corrosion Science Vol. 42, pp. 1635-1650, 2000.
171 M. F. Montemor, M. G. S. Ferreira, M. Walls, B. Rondot and M. Da Cunha Belo, Influence of pH on properties of oxide films formed on 316L stainless steel, Alloy 600, and Alloy 690 in high temperature aqueous environments, Corrosion Vol. 59, N°1, pp. 11-21, 2003.
172 M. Da Cunha Belo, N. E. Hakiki and M. G. S. Ferreira, Semiconducting properties of passive films formed on nickel-base alloys type Alloy 600: influence of the alloying elements, Electrochimica Acta Vol. 44, pp. 2473-2481, 1999.
173 S. J. Pawel, Corrosion of Nickel-Based Alloys in Acidified Lithium Chloride Solutions, Corrosion Vol. 49, N° 11, pp. 929-933, 1993.
174 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.
175 J. C. Farmer, R. D. McCright, G. E. Gdowski, F. Wang, T. S. E. Summers, P. Bedrossian, J. Horn, T. Lian, J. E. Estill, A. Lingenfelter and W. Haalsey, PVP-ASME, New York, NY, 408, p. 53, 2000.
176 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, The Electrochemical Society, Pennington, NJ, Vol. 2002-13, pp. 344-354, 2002.
177 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.
178 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.
179 D. S. Dunn, C. S. Brossia and O. Pensado, Long-term dissolution behavior of alloy 22: experiments and modeling, NACE Corrosion 2001, Paper N°01125, Houston, TX, 2001.
180 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 chioride plus nitrate brines, NACE Corrosion 2005, Paper N°05607, Houston, TX, 2005.
181 G. Bellanger and J. J. Romeau, Behavior of Hastelloy C22 steel in sulphate solutions at pH 3 and low temperatures, Journal of Material Science Vol. 31, pp. 2097-2108, 1996.
182 N. Priyantha, P. Jayaweera, D. D. Macdonald and A. Sun, An electrochemical impedance study of Alloy 22 in NaCl brine at elevated temperature. I. Corrosion behavior, Journal of Electroanalytical Chemistry 572, pp. 409-419, 2004.
183 D. D. Macdonald, A. Sun N. Priyantha and P. Jayaweera, An electrochemical impedance study of Alloy 22 in NaCl brine at elevated temperature. II. Reaction mechanism analysis, Journal of Electroanalytical Chemistry 572, pp. 421-431, 2004.
184 L. G. McMillion, A. Sun, D. 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 A, Vol. 36A, pp. 1129-1141, 2005.
185 D. D. Macdonald and A. Sun, An electrochemical impedance spectroscopy study of the passive state on Alloy 22, Electrochimica Acta Vol. 51, pp. 1767-1779, 2006.
186 A. Davydov, K. V. Rybalka, L. A. Beketaeva, G. R. Engelhardt, P. Jayaweera and D. D. Macdonald, The kinetics of hydrogen evolution and oxygen reduction on Alloy 22, Corrosion Science Vol. 47, pp. 195-215, 2005.
187 K. S. Raja, S. A. Namjoshi and M. Misra, Improved corrosion resistance of Ni-22Cr-13Mo-4W Alloy by surface nanocrystalization, Materials Letters Vol. 59, pp. 570-574, 2005.
188 K. S. Raja and D. A. Jones, Effects of dissolved oxygen on passive behavior of stainless alloys, Corrosion Science Vol. 48, pp. 1623-1638, 2006.
189 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.
190 J. J. Gray, J. R. Hayes, G. E. Gdowski, and C. A. Orme, Inhibiting Effects of Nitrates on Passive Film Breakdown of Alloy 22 in Chioride Environments, Journal of the Electrochemical Society Vol. 153, N° 5 pp. B156-B161, 2006.
191 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.
192 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.
193 M. Miyagusuku and T. M. Devine, In situ investigation of the passivation of Alloy C22 and of the passive films formed on Alloy C22 in acidic electrolytes at room temperature and at 90°C, Paper N° 07586, Corrosion NACE, 2007.
194 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.
195 G. O. Ilevbare, Effect of Sulfate on the Passive and Crevice Corrosion Properties of Alloy 22 in 4 M Sodium Chioride, Corrosion Vol. 62, N° 4, pp. 340-356, 2006.
196 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.
197 Y. Ashida, L. G. McMillion and M. L. Taylor, The effect of temperature oscillation on the passive corrosion properties of Alloy 22, Electrochemistry Communications 9, pp. 1102–1106, 2007.
198 P. Hailey and G. Gdowski, Thermogravimetric Thin Aqueous Film Corrosion Studies of Alloy 22; Calcium Chloride Solutions at 150°C and Atmospheric Pressure, Scientific Basis for Nuclear Waste Management XXVI, MRS, Warrendale, PA, Vol. 757, p. 765, 2003.

199 G. S. Frankel, E. Tada S. and B. Maier, Corrosion reliability prediction: long term nuclear waste storage in Yucca Mountain, Plenary Conference at 16th ICC, Beijin, China, September 19-24, 2005.
200 S. Badwe, K. S. Raja and M. Misra, A study of corrosion behavior of Ni-22Cr-13Mo-3W alloy under hygroscopic salt deposits on hot surface, Electrochimica Acta Vol. 51 pp. 5836-5844, 2006.
201 T. Lian, D. Jones, S. Martin and J. Horn, A quantitative assestment of microbiological contributions to corrosion of candidate nuclear waste package materials, in Scientific Basis for Nuclear Waste Management XXII, D. J. Wronkiewicz and J. H. Lee, Eds. MRS Warrendale, PA. Symposium Proceedings, Vol. 556, pp. 1175-1182, 1999.
202 J. Horn, S. Martin, B. Masterson and T. Lian, Biochemical contributions to corrosion of carbon steel and allo2 22 in a continual flow system, Paper Nº 162, Corrosion NACE, 1999.
203 J. Horn, S. Martin, A. Rivera, P. Bedrossian and T. Lian, Potential biogenic corrosion of alloy 22, a candidate nuclear waste packaging material, under simulated repository conditions, Paper Nº 00387, Corrosion NACE, 2000.
204 J. Horn, T. Lian and S. Martin, Microbiologically-facilitated effects on the surface composition of alloy 22, a candidate nuclear waste packaging material, Paper Nº 02448, Corrosion NACE, 2002.
205 S. Martin, J. Horn and C. Carrillo, Micron-scale MIC of alloy 22 after long term incubation in saturated nuclear waste repository microcosm, Paper Nº 04596, Corrosion NACE, 2004.
206 B. J. Pitonzo, P. Castro, P. S. Amy, G. Southam, D. A. Jones, and D. Ringelberg, Microbiologically Influenced Corrosion Capability of Bacteria Isolated from Yucca Mountain, Corrosion Vol. 60, Nº 1, pp. 64-74, 2004.
207 P. R. Castro, P. S. Amy, D. A. Jones, G. Southam, R. Donaid and D. B. Ringelberg, Effect of Rock Surfaces on the Corrosion Capability of Yucca Mountain Bacteria, Corrosion Vol. 60, Nº 1, pp. 75-83, 2004.
208 S. C. Dexter, 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, 2002 (Topic 17).
209 D. Thierry and W. Sand, Microbially Influenced Corrosion in Corrosion mechanisms in theory and practice, Second edition, edited by Philippe Marcus, Marcel Dekker, pp. 563-603, 2000.
210 G. S. Frankel and R. G. Kelly 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, 2002 (Topic 11).
211 D. D. Macdonaid, The deterministic prediction of general corrosion damage in HLNW canisters, in Proceedings from an international workshop on long-term passive behavior, 19 and 20 July, Arlington, Virginia, editors A. A. Sagüés and C. A. W. Di Bella, USNWTRB, pp. 25-48, 2001.
212 D. D. Macdonaid, The Holy Grail: deterministic prediction of corrosion damage thousands of years into the future, in Prediction of long term corrosion behaviour in nuclear waste systems, European Federation of Corrosion Publications Number 36, edited by D. Féron and D. D. Macdonald, Maney Publishing, pp. 75-90, 2003.
213 M. Urquidi-Macdonald and D. D. Macdonaid, Transients in the growth of passive films on high level nuclear waste canisters, in Prediction of long term corrosion behaviour in nuclear waste systems, European Federation of Corrosion Publications Number 36, edited by D. Féron and D. D. Macdonald, Maney Publishing, pp. 165-178, 2003.
214 D. D. Macdonaid, Passive films: nature's exquisitely nano-engineered protection system, Current Applied Physics, 4 pp. 129-132, 2004.
215 C. Bataillon, Application of the point defect model to modeling the corrosion of iron based canister in geological repository, in Prediction of long term corrosion behaviour in nuclear waste systems, European Federation of Corrosion Publications Number 36, edited by D. Féron and D. D. Macdonald, Maney Publishing, pp. 154-165, 2003.
216 G. A. Cragnolino, Long term passive dissolution and localized corrosion of alloy 22, in Proceedings from an international workshop on long-term passive behavior, 19 and 20 July, Arlington, Virginia, editors A. A. Sagüés and C. A. W. Di Bella, USNWTRB, pp. 11-16, 2001.

217 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*
218 O. Pensado, D. S. Dunn y G. Cragnolino, Long-term extrapolation of passive behavior of alloy 22, in Scientific Basis for Nuclear Waste Management XXVI. R. Finch and D. Bullen, Eds. MRS Warrendale, PA, Symposium Proceedings, Vol. 757 Paper II4.2, 2002.
219 P. Marcus, Long term extrapolation of passive behavior, in Proceedings from an International workshop on long-term passive behavior, 19 and 20 July, Arlington, Virginia, editors A. A. Sagüés and C. A. W. *Di Bella, USNWTRB, pp. 55-60, 2001.*
220 B. R. MacDougall, Reply to the questions on long-term passivity and localized corrosion of alloy 22, in Proceedings from an International workshop on long-term passive behavior, 19 and 20 July, Arlington, Virginia, editors A. A. Sagüés and C. A. W. Di Bella, USNWTRB, pp. 49-54, 2001.
221 H. -H. Strehblow, Report on the predictions of the stability of nuclear waste containers of alloy 22 with respect to corrosion failure, in Proceedings from an international workshop on long-term passive behavior, 19 and 20 July, Arlington, Virginia, editors A. A. Sagüés and C. A. W. Di Bella, USNWTRB, pp. 89-94, 2001.
222 R. C. Newman 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, 2002 (Topic 10).
223 N. Sato, On long term extrapolation of passive behavior, in Proceedings from an International workshop on long-term passive behavior, 19 and 20 July, Arlington, Virginia, editors A. A. Sagüés and C. A. W. Di Bella, USNWTRB, pp. 73-77, 2001.
224 Z. Szklarska-Smialowska, Pitting and Crevice Corrosion, NACE Intl, 2005.
225 G. S. Frankel, Pitting Corrosion of Metals. A review of the critical factors, Journal of The Electrochemical Society, Vol. 145, N° 6, pp. 2186-2198, 1998.
226 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.
227 J. R. Galvele, Transport processes in passivity breakdown - II Full hydrolysis of metal ions, Corrosion Science Vol. 21, N° 8, pp. 551-579, 1981.
228 S. M. Gravano and J. R. Galvele, Transport processes in passivity breakdown - III Full hydrolysis plus ion migration plus buffers, Corrosion Science Vol. 24, N° 6, pp. 517-534, 1984.
229 J. R. Galvele, Tafel's law in pitting corrosion and crevice corrosion susceptibility, Corrosion Science Vol. 47, pp. 3053–3067, 2005.
230 R. C. Newman, M. A. A. Ajjawi, H. Ezuber and S. Turgoose, An experimental confirmation of the pitting potentlal model of Galvele, Corrosion Science Vol. 28, N° 5, pp. 471-477, 1988.
231 P. Combrade, Crevice corrosion of metallic materials in Corrosion mechanisms in theory and practice, Second edition, edited by Philippe Marcus, Marcel Dekker, pp. 349-397, 2000.
232 S. M. Sharland, A review of the theoretical modeling of crevice corrosion and pitting corrosion, Corrosion Science Vol. 27, pp. 289–323, 1987.
233 I. L. Rosenfeld and I. K. Marshakov, Mechanism of crevice corrosion, Corrosion Vol. 20, N°4, pp. 115t-125t, 1964.
234 W. D. France, Jr. and N. D, Greene, Jr., Passivation of crevices during anodic protection, Corrosion Vol. 24, N°8, pp. 247-251, 1968.
235 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.
236 J. F. Bates, Cathodic protection to prevent crevice corrosion of stainless steels in halide media, Corrosion Vol. 29, N°1, pp. 28-32, 1973.
237 J. W. Oldfield and W. H. Sutton, Crevice corrosion of stainless steels, I. A mathematical model, British Corrosion Journal, Vol. 13, N°1, pp. 13-22, 1978.
238 J. W. Oldfield and W. H. Sutton, Crevice corrosion of stainless steels, II. Experimental Studies, British Corrosion Journal, Vol. 13, N°3, pp. 104-111, 1978.
239 J. W. Fu and S. –K. Chan, A finite element method for modeling localized corrosion cells, Corrosion Vol. 40, N°10, pp. 540-544, 1984.
240 M. Watson and J. Postiethwaite, Numerical simulation of crevice corrosion of stainless steels and nickel alloys in chioride solutions, Corrosion Vol. 46, N°7, pp. 522-530, 1990.

241 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.
242 K. L. Heppner, R. W. Evitts and J. Postlethwaite, Effect of the crevice gap on the initiation of crevice corrosion in passive metals, Corrosion Vol. 60, N°8, pp. 718-728, 2004.
243 S. M. Shariand, A mathematical model of the initiation of crevice corrosion in metals, Corrosion Science Vol. 33, N° , pp. 183-201, 1992.
244 P. O. Gartiand, Modelling crevice corrosion of Fe-Ni-Cr-Mo alloys in chioride solutions, Proceedings of 12th International Corrosion Congress, Houston, TX, USA, pp. 1901-1914, 1993.
245 P. O. Gartland, A simple model of crevice corrosion propagation for stainless steels in seawater, Paper N°417, Corrosion NACE97, NACE Intl., Houston TX, USA, 1997.
246 J. C. Walton, G. Cragnolino and S. K. Kalandros, A numerical model of crevice corrosion for passive and active metals, Corrosion Science Vol. 38, N°1, pp. 1-18, 1996.
247 S. P. White, G. J. Weir and N. J. Laycock, Calculating chemical concentrations during the initiation of crevice corrosion, Corrosion Science Vol. 42, pp. 605-629, 2000.
248 T. Suzuki, M. Yamabe and Y. Kitamura, Composition of anolyte within pit anode of austenitic stainless steels in chioride solutions, Corrosion Vol. 29. N°1, pp.18-22, 1973.
249 A. Alavi and R. A. Cottis, The determination of pH, potential and chioride concentration in corroding crevices on 304 stainless steel and 7475 aluminium alloy, Corrosion Science Vol. 27, N°5, pp. 443-451, 1987.
250 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.
251 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.
252 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.
253 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.
254 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.
255 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.
256 R. P. Frankenthal and H. W. Pickering, On the Mechanism of Localized Corrosion of Iron and Stainless Steel. II. Morphological Studies, Journal of the Electrochemical Society Vol. 119, N°10, pp. 1304-1310, 1972.
257 H. W. Pickering, Important early developments and current understanding of the IR mechanism of localized corrosion, Journal of the Electrochemical Society Vol. 150, N°5, pp. K1-K13, 2003.
258 J. S. Lee, M. L. Reed and R. G. Kelly, Combining rigorously controlled crevice corrosion geometry and computational modeling for study of crevice corrosion scaling factors, Journal of the Electrochemical Society Vol. 151, N°7, pp. B423-B433, 2004.
259 M. Vankeerberghen, Critical characteristic dimension or geometry for determining the susceptibility of a crevice to crevice corrosion, Corrosion Vol. 60, N°8, pp. 707-717, 2004.
260 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.
261 M. Urquidi-Macdonaid and D. D. Macdonaid, Theoretical distribution functions for the breakdown of passive films, Journal of the Electrochemical Society Vol. 134, N°1, pp. 41-46, 1987.
262 B. Barcux, 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.
263 N. J. Laycock and R. C. Newman, Localized dissolution kinetics, sait films and pitting potentials, Corrosion Science Vol. 39, N° 10-11, pp. 171-1790, 1997.
264 Critical Factors in Localized Corrosion, edited by G. S. Frankel and R. C. Newman, Proceedings Vol. 92-9, The Electrochemical Society, 1992.

265 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.
266 Y. González-García, G. T. Bustein, S. González and R. M. Souto, Imaging metastable pits on austenitic stainless steel in situ at the open circuit corrosion potential, Electrochemistry Communications Vol. 6, pp. 637-642, 2004.
267 G. Contreras, P. Fassina, G. Fumagalli, S. Goidanich, L. Lazzari and E. Mazzola, A study of metastability phenomena of passive films for corrosion resistant alloys, Electrochimica Acta Vol. 52, pp. 7577-7584, 2007.
268 B. A. Kehier 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.
269 F. P. IJsseling, Electrochemical methods in crevice corrosion testing, British Corrosion Journal, Vol. 15, N°2, pp. 51-69, 1980.
270 R. B. Rebak and P. Crook, Improved Pitting and Crevice Corrosion Resistance of Nickel and Cobalt Based Alloys, ECPV 98-17, The Electrochemical Society, Pennington York, NJ, pp. 289-302, 1999.
271 J. W. Oldfield, Crevice corrosion resistance of commercial and high-purity experimental stainless steels in marine environments, Corrosion Vol. 46, N°7, pp. 574-581, 1990.
272 J. S. Lee, R. I. Ray and B. J. Littie, UNS N06625: A current review of the literature, Materials Perfomance Vol. 45, pp. 36-40, 2006.
273 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.
274 K. K. Starr, E. D. Verink, Jr. and M. Pourbaix, The significance of the protection potencial for Fe-Cr alloys at room temperature, Corrosion Vol. 32, N°2, pp. 47-51, 1976.
275 I. L. Rosenfeld, I. S. Danilov, and R. N. Oranskaya, Breakdown of the Passive State and Repassivation of Stainless Steels, Journal of the Electrochemical Society, Vol. 125, N°11, pp. 1729-1735, 1978.
276 N. Sridhar and G. A. Cragnolino, Applicability of repassivation potential for long-term prediction of localized corrosion of alloy 825 and type 316L stainless steel, Corrosion Vol. 49, N°11, pp. 885-894, 1993.
277 D. S. Dunn, N. Sridhar and G. A. Cragnolino, Long-term prediction of localized corrosion of alloy 825 in high-level nuclear waste repository environments, Corrosion Vol. 52, N°2, pp. 115-124, 1996.
278 D. S. Dunn, G. A. Cragnolino and N. Sridhar, An electrochemical approach to predicting long-term localized corrosion of corrosion-resistant high-level nuclear waste container materilas, Corrosion Vol. 56, N°1, pp. 90-104, 2000.
279 N. G. Thompson and B. C. Syrett, Relationship between conventional pitting and protection potentials annd a new, unique pitting potential, Corrosion Vol. 48, N°8, pp. 649-659, 1992.
280 M. Akashi, G. Nakayama and T. Fukuda, Initiation criteria for crevice corrosion of titanium alloys used for HLW disposal overpack, Paper N° 158, Corrosion/98, NACE Intl., Houston, TX, 1998.
281 S. Tsujikawa y Y. Hisamatsu, Boshoku Gijutsu (Corrosion Engineering, Japan), Vol, 29, p. 37, 1980.
282 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.
283 ASTM Standard G 192 – 08, Standard Test Method for Determining the Crevice Repassivation Potential of Corrosion-Resistant Alloys Using a Potentiodynamic-Galvanostatic-Potentiostatic Technique, Annual Book of ASTM Standards, May 2008, ASTM International, West Conshohocken, PA, United States.
284 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.
285 S. Valen and P. O. Gartland, Crevice corrosion repassivation temperatures for highly alloyed stainless steel, Corrosion Vol. 51 N°10, pp. 750-756, 1995.
286 E. A. Liziovs and A. P. Bond, Anodic Polarization Behavior of High-Purity 13 and 18% Cr Stainless Steels, Journal of the Electrochemical Society Vol. 122, N°6, pp. 719-722, 1975.

287 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.
288 R. C. Newman, The dissolution and passivation kinetics of stainless alloys containing molybdenum – I. Coulometric studies of Fe-Cr and Fe-Cr-Mo alloys, Corrosion Science Vol. 25, N°5, pp. 331-339, 1985.
289 R. C. Newman, The dissolution and passivation kinetics of stainless alloys containing molybdenum – II. Dissoiution kinetics in artificial pits, Corrosion Science Vol. 25, N°5, pp. 341-350, 1985.
290 J. L. Luo and M. B. Ives, Pit propagation of nickel and nickel molybdenum alloys, Journal of the Electrochemical Society Vol. 144, N°11, pp. 3907-3913, 1997.
291 H. S. Isaacs and S. –M. Huang, Behavior of dissolved molybdenum during localized corrosion of austenitic stainless steel, Journal of the Electrochemical Society Vol. 143, N°12, pp. L277-L279, 1996.
292 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.
293 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.
294 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.
295 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.
296 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.
297 M. Kaneko and H. S. Isaacs, Effects of molybdenum on the pitting of ferritic- and austenitic-stainless steels in bromide and chloride solutions, Corrosion Science Vol. 44, pp. 1825-1834, 2002.
298 G. Q. Liu, Z. Y. Zhu, W. Ke, E. H. Han and C. L. Zeng, Corrosion Behavior of Stainless Steels and Nickel-Based Alloys in Acetic Acid Solutions Containing Bromide Ions, Corrosion Vol. 57, N°8, pp. 730-738, 2001.
299 R. B. Rebak, N. E. Koon, J. P. Cotner and P. Crook, Localized corrosion behavior of nickel and cobalt based alloys in chloride and bromide solutions, in Passivity and localized corrosion, An international symposium in honor of professor Norio Sato, Proceedings Vol. 99-27, pp. 473-482, The Electrochemical Society, 1999.
300 K. A. Gruss, G. A. Cragnolino, 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.
301 B. A. Kehler, G. O. Ilevbare and J. R. Scully, Comparison of the crevice corrosion resistance of alloys 625 and 22 in concentrated chloride solution from 60 to 95°C, Paper N° 00182, Corrosion/2000, NACE Intl., Houston, TX, 2000.
302 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, N°12, pp. 1042-1065, 2001.
303 T. Shibata, Stochastic studies of passivity breakdown, Corrosion Science Vol. 31, pp. 413-423, 1990.
304 D. S. Dunn, G. A. Cragnolino and N. Sridhar, Passive dissoiution and localized corrosion of alloy 22 high-level waste container weldments, SBNWM XXIII, MRS, Warrendale, PA, Symposium Proceedings, Vol. 608, pp. 89-94, 2000.
305 G. A. Cragnolino, D. S. Dunn and Y. -M. Pan, Localized corrosion of alloy 22 as a waste package container material, SBNWM XXV, B. P. McGrail and G. A. Cragnolino, Eds., MRS, Warrendale, PA, Symposium Proceedings, Vol. 713, pp. 53-60, 2002.
306 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.
307 K. J. Evans, S. D. Day, G. O. Ilevbare, M. T. Whalen, K. J. King, G. A. Hust, L. L. Wong, J. C. Estill and R. B. Rebak, Anodic behavior of Alloy 22 in calcium chloride and in calcium chloride plus calcium nitrate brines, PVP, ASME, New York, NY, Vol. 457, pp. 55-62, 2003.

308 D. S. Dunn, L. Yang, Y. -M. Pan, G. A. Cragnolino, Localized Corrosion Susceptibility of Alloy 22, Paper N° 03697, Corrosion/2003, NACE Intl., Houston, TX, 2003.
309 D. S. Dunn, G. A. Cragnolino, Y. M. Pan and L. T. Yang, Effect of fabrication processes on Alloy 22 corrosion resistance, Paper N° 04698, Corrosion/2004, NACE Intl., Houston, TX, 2004.
310 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.
311 D. S. Dunn, L. Lang, C. Wu and G. A. Cragnolino, Effect of inhibiting oxyanions on the localized corrosion susceptibility of waste package container materials, SBNWM XXVII, MRS, Warrendale, PA, Symposium Proceedings, Vol. 824, Paper CC1.7.1, 2004.
312 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.
313 D. S. Dunn, Y. –M. Pan, L. Yang and G. A. Cragnolino, Localized susceptibility of alloy 22 in chioride solutions: part 1 – mill-annealed condition, Corrosion Vol. 61, N° 11, pp. 1078-1085, 2005.
314 D. S. Dunn, Y. –M. Pan, L. Yang and G. A. Cragnolino, Localized susceptibility of alloy 22 in chloride solutions: part 2 – effect of fabrication processes , Corrosion Vol. 62, N° 1, pp. 3-12, 2006.
315 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.
316 A. Yilmaz, P. Pasupathi and R. B. Rebak, Stifling of crevice corrosion in alloy 22 during constant potential tests, Paper PVP2005-71174, ASME Pressure Vesseis and Piping Conference, 17-21 July 2005, Denver, CO, 2005.
317 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.
318 J. C. Estill, G. A. Hust, K. J. Evans, M. L. Stuart and R. B. Rebak, Long-term corrosion behavior of alloy 22 in 5M $CaCl_2$ at 120°C, Proceedings of PVP2006, ASME Pressure Vessels and Piping Division Conference, PVP2006-ICPVT11-93422, Vancouver, British Columbia, Canada, July 23-27, 2006.
319 R. B. Rebak, R. A. Etien, S. R. Gordon and G. O. Ilevbare, Influence of Black Annealing Oxide Scale on the Anodic Behavior of Alloy 22, Corrosion Vol. 62, N° 11, pp. 967-980, 2006.
320 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.
321 X. He and D. S. Dunn, Crevice corrosion penetration rates of alloy 22 in chioride-containing waters, Corrosion Vol. 63, N° 2, pp. 145-158, 2007.
322 G. O. Ilevbare, The effect of temperature on the breakdown and repassivation potential of welded alloy 22 in 5M $CaCl_2$, Paper N° 07585, Corrosion/2007, NACE Intl., Houston, TX, 2007.
323 B. J. Little, A perspective on the use of anion ratios to predict corrosion in Yucca Mountain, Corrosion Vol. 59, N°8, pp. 701-704, 2003.
324 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.
325 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.
326 R. B. Rebak, Environmentally assisted cracking of commercial Ni-Cr-Mo alloys. A Review, Paper N° 05457, Corrosion/05, NACE Intl, Houston, TX, 2005.
327 A. I. Asphahani and H. M. Tawancy, in Corrosion and Corrosion Protection, Proceedings of an International Symposium, Eds. R. P. Frankenthal and F. Mansfeid Vol. 81-8, The Electrochemical Society, pp. 154-165, 1981.

328 M. Raghavan, B. J. Berkowitz and J. C. Scanlon, Electron microscopic analysis of heterogeneous precipitates in Hastelloy C-276, Metallurgical Transactions A, Vol. 13A, pp. 979-984, 1982.
329 R. B. Leonard, Thermal stability of Hastelloy C-276, Corrosion Vol. 25, Nº 5, pp. 222-228, 1969.
330 F. G. Hodge, Effect of aging on the anodic behavior of Ni-Cr-Mo alloys, Corrosion Vol. 29, Nº 10, pp. 375-383, 1973.
331 M. H. Brown and R. W. Kirchner, Sensitization of wrought high nickel alloys, Corrosion Vol. 29, Nº 12, pp. 470-474, 1973.
332 M. A. Streicher, Effect of composition and structure on crevice, intergranular, and stress corrosion of some wrought Ni-Cr-Mo alloys, Corrosion Vol. 32, Nº 3, pp. 79-93, 1976.
333 F. G. Hodge and R. W. Kirchner, An improved Ni-Cr-Mo alloy for corrosion service, Corrosion Vol. 32, Nº 8, pp. 332-336, 1976.
334 M. Raghavan, R. R. Mueiler, G. A. Vaughn, and S. Floreen, Determination of isothermal sections of nickel rich portion of Ni-Cr-Mo system by analytical electron microscopy, Metallurgical Transactions A, Vol. 15A, pp. 783-792, 1984.
335 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.
336 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 weid metal, Metallurgical Transactions A, Vol. 17A, pp. 2107-2116, 1986.
337 H. M. Tawancy, Precipitation characteristics of μ-phase in wrought nickel-base alloys and its effect on their properties, Journal of Materials Science Vol. 31, pp. 3929-3936, 1996.
338 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 Nº 153, Corrosion/98, NACE Intl, Houston, TX, 1998.
339 R. B. Rebak, N. E. Koon, J. R. Dillman, P. Crook and T. S. E. Summers, Influence of aging on microstructure, mechanical properties, and corrosion resistance of a Ni-22Cr-13Mo-3W alloy, Paper 00181, Corrosion/2000, NACE Intl., Houston, TX, 2000.
340 T. S. E. Summers, M. A. Wall, M. Kumar, S. J. Matthews and R. B. Rebak, Phase stability and mechanical properties of C-22 alloy aged in the temperature range 590 to 760°C for 16000 hours, MRS Symposium Proceedings Vol. 556, pp. 919-926, 1999.
341 T. S. E. Summers, R. B. Rebak and R. R. Seeley, Influence of thermal aging on the mechanical and corrosion properties of C-22 alloy weids, The Minerals-Metals-Materials Society Conference St. Louis, MO, October 8-12, 2000 (UCRL-JC-137727 disponible en www.llnl.gov/tid/Library.html).
342 R. B. Rebak, N. E. Koon and P. Crook, Effect of high temperature aging on the electrochemical behavior of C-22 Alloy, in Electrochemical Approach to Selected Corrosion and Corrosion Control Studies, European Federation of Corrosion Publications, Nº28, London, UK, IOM Communications Ltd. pp. 245-255, 2000.
343 Y. –M. Pan, D. S. Dunn and G. A. Cragnolino, Topologically Close-Packed phase precipitation and thermal stability in Alloy 22, Metallurgical and Materials Transactions A, Vol. 36A, No. 5, pp. 1143-1151, 2005.
344 D. D. Gorhe, K. S. Raja, S. A. Namjoshi, V. Radmilovic, A. Tolly and D. A. Jones, Metallurgical and Materials Transactions A, Vol. 36A, No. 5, pp. 1153-1167, 2005.

OBJETIVOS

El objetivo general de la presente tesis es evaluar la resistencia a la corrosión general y localizada de la aleación C-22 en soluciones de halogenuros, a 90°C.

Los objetivos específicos se indican a continuación.

- Adquirir información sobre las propiedades iónicas y semiconductoras de la película pasiva formada sobre la aleación C-22.

- Establecer las condiciones ambientales de ocurrencia de la corrosión general en estado activo, en estado pasivo, de la disolución transpasiva y de la corrosión localizada de la aleación C-22.

- Establecer el efecto del ion fluoruro sobre la corrosión general y la corrosión en rendijas inducida por el ion cloruro en la aleación C-22.

- Establecer el efecto de la presencia de segundas fases precipitadas en bordes de grano sobre la resistencia la corrosión general y localizada de la aleación C-22.

- Determinar y analizar la validez de parámetros indicativos de la susceptibilidad de la aleación C-22 a la corrosión localizada.

- Analizar los datos experimentales obtenidos conforme a los mecanismos y modelos vigentes en la literatura.

El estudio de la resistencia a la corrosión de la aleación C-22 en condiciones ambientales agresivas, es fundamental para establecer la factibilidad del uso de esta aleación como barrera ingenieril, resistente a la corrosión, en contenedores de residuos nucleares de alta actividad.

EXPERIMENTAL

1 Aleación C-22 116
1.1 Probetas Prismáticas 116
1.2 Probetas PCA 117
2 Celda Electroquímica 118
3 Soluciones 119
4 Equipamiento Utilizado 119
5 Técnicas Utilizadas 120
5.1 Monitoreo del Potencial de Corrosión 120
5.2 Método Gravimétrico 120
5.3 Amperometría 121
5.4 Polarización Potenciodinámica 121
5.5 Determinación del Potencial de Repasivación 121
5.5.1 Curva de Polarización Potenciodinámica (CPP) 122
5.5.2 Método de Tsujikawa-Hisamatsu (THE) 122
5.6 Espectroscopía de Impedancia Electroquímica (EIS) 122
5.6.1 Velocidad de Corrosión 125
5.6.2 Diagramas de Mott-Schottky 126
6 Referencias 128

1 Aleación C-22

Se utilizaron probetas de aleación C-22 (N06022) obtenidas a partir de planchas de material *Mill Annealed* de composición en peso: 59,56% 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 (Partida / *Heat Number* 059902LL1).

En la presente tesis se utilizaron probetas de aleación C-22 con dos condiciones metalúrgicas diferentes.

- Probetas MA: poseen el tratamiento térmico de solubilizado en fábrica (*Mill Annealing*). No se les realizó ningún otro tratamiento térmico posterior.
- Probetas TCP: se sometieron a un tratamiento térmico de 10 horas a 760°C en la atmósfera del horno, seguido de un enfriamiento en agua. Este envejecido conduce a la cobertura total de los bordes de grano con precipitados de fases topológicamente compactas (*Topologically Close-Packed phases*).

Se presentarán resultados de ensayos realizados en la tesis de maestría [1], en probetas LRO, con fines comparativos. Estas probetas se sometieron a un tratamiento térmico de 1000 horas a 538°C en la atmósfera del horno, seguido de un enfriamiento en agua. Este envejecido conduce a la precipitación homogénea de una fase ordenada (*Long Range Ordering*).

Las probetas fueron pulidas con papel abrasivo de carburo de silicio, finalizándose el acabado superficial con papel número 600. Esta operación se realizó dentro de la hora previa al comienzo de cada ensayo electroquímico.

1.1 Probetas Prismáticas

La probeta prismática consiste en un paralelepípedo de dimensiones aproximadas 12 mm x 12 mm x 15 mm. La misma se rosca a una varilla metálica que se utiliza como contacto eléctrico, la cual se introduce en un portaprobeta de vidrio y es aislada de la solución con una junta de PTFE. Esta junta determina una rendija de aproximadamente 0,75 cm^2 de superficie. Se aplica un torque adecuado a la rosca para evitar el pasaje de solución hacia la zona del contacto eléctrico con la varilla roscada. El mecanismo de montaje es el utilizado para probetas cilíndricas en la norma ASTM G 5. [2] El área de la muestra expuesta a la solución es de 10 cm^2 aproximadamente. En la Figura 1 se presenta el dispositivo experimental armado, junto con todos sus componentes.

Las probetas prismáticas resultan adecuadas para el estudio de la corrosión general de la aleación C-22, en los estados activo y pasivo. La experiencia previa indica que no son adecuadas para el estudio de la corrosión en rendijas de la aleación C-22. La rendija determinada por la junta de PTFE no es lo suficientemente severa como para inducir la corrosión localizada de la aleación C-22 en forma reproducible, aun en condiciones moderadamente agresivas. [1]

1.2 Probetas PCA

La probeta PCA (*Prism Crevice Assembly*) consiste en un paralelepípedo de dimensiones aproximadas 19 mm x 19 mm x 9,5 mm, con un orificio central circular de 7 mm de diámetro. Dos formadores de rendijas de material cerámico cubierto con cinta de PTFE (Politetrafluoretileno ó Teflon) se ajustan contra las caras de la probeta con un torque de 7,9 N.m, mediante un tornillo de titanio ó acero inoxidable introducido a través del orificio central. Los formadores de rendija utilizados se basan en la geometría descripta en la norma ASTM G 78. [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. El área de la muestra expuesta a la solución es de 14 cm^2 aproximadamente (área ocluida aproximada: 2,0 cm^2). En la Figura 2 se presenta el dispositivo experimental armado, junto con todos sus componentes. El portaprobetas utilizado es similar al descrito para la probeta prismática (Figura 1).

Las probetas PCA se han diseñado especialmente para el estudio de la corrosión en rendijas y resultan adecuadas para el estudio de la aleación C-22. [1,3]

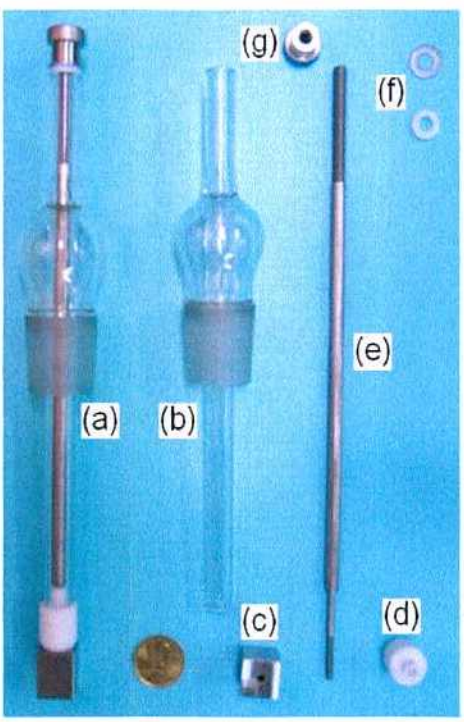


Figura 1: (a) Dispositivo experimental armado, (b) portaprobeta, (c) probeta prismática, (d) junta ó tapón de PTFE, (e) varilla roscada de acero inoxidable, (f) arandelas, y (g) tuerca.

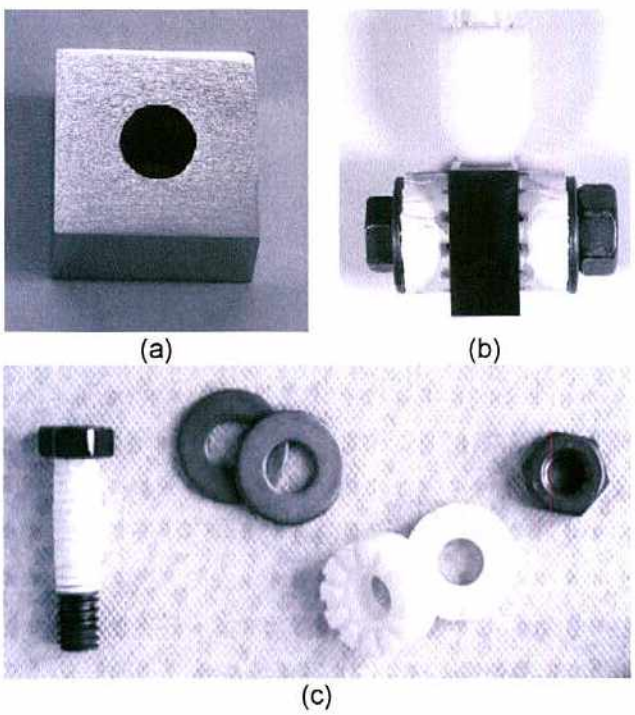


Figura 2: (a) Probeta tipo PCA (*Prism Crevice Assembly*) de aleación C-22 (b) Dispositivo completo armado montado en el portaprobetas (c) Tornillo, tuerca, arandelas de acero inoxidable o titanio y formadores de rendijas cerámicos.

2 Celda Electroquímica

Se utilizaron celdas electroquímicas convencionales de tres electrodos. El contraelectrodo consistió en una lámina de platino de gran área. Se utilizó un electrodo de referencia de calomel saturado (V_{ECS} = 0,244 V_{ENH}). Todos los valores de potencial mencionados en el presente texto se darán con respecto a éste (V_{ECS}). El electrodo de referencia, refrigerado por agua, se montó en un compartimiento exterior a la celda. El mismo se conectó con la solución mediante un capilar de Luggin. La celda fue sumergida en un baño termostático de agua. La solución dentro de la celda se mantuvo a una temperatura constante de 90 ± 1°C durante cada ensayo. Se dispuso de un condensador refrigerado por agua para evitar la concentración de la solución debido a la evaporación del solvente.

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 desplazó el oxígeno disuelto en la solución mediante burbujeo de nitrógeno de alta pureza durante 60 minutos previos al ensayo y a lo largo de todo el mismo.

Para el estudio de la corrosión general se utilizó una celda electroquímica de 500 cm^3 de volumen, en la cual se introdujo 250 cm^3 de solución. Para el estudio de la corrosión en rendijas se utilizó una celda electroquímica de 1000 cm^3 de volumen, en la cual se introdujo 500 cm^3 de solución. La mayor parte de los ensayos se realizaron en celdas electroquímicas convencionales con cuerpo de vidrio Pyrex® y tapa de PTFE. Debido a que las soluciones conteniendo fluoruros degradan al vidrio, los ensayos en estos medios se llevaron a cabo en una celda electroquímica especial con cuerpo de acero inoxidable, y un recubrimiento interno de PTFE.

En la Figura 3 se presenta el sistema experimental utilizado. La celda electroquímica se halla inmersa en el baño termostático. El control de temperatura se realizó utilizando termostatos Julabo® MV4 y MG4 y Lauda® M3. Estos equipos mantienen constante la temperatura del baño termostático en el cual se sumerge la celda electroquímica.

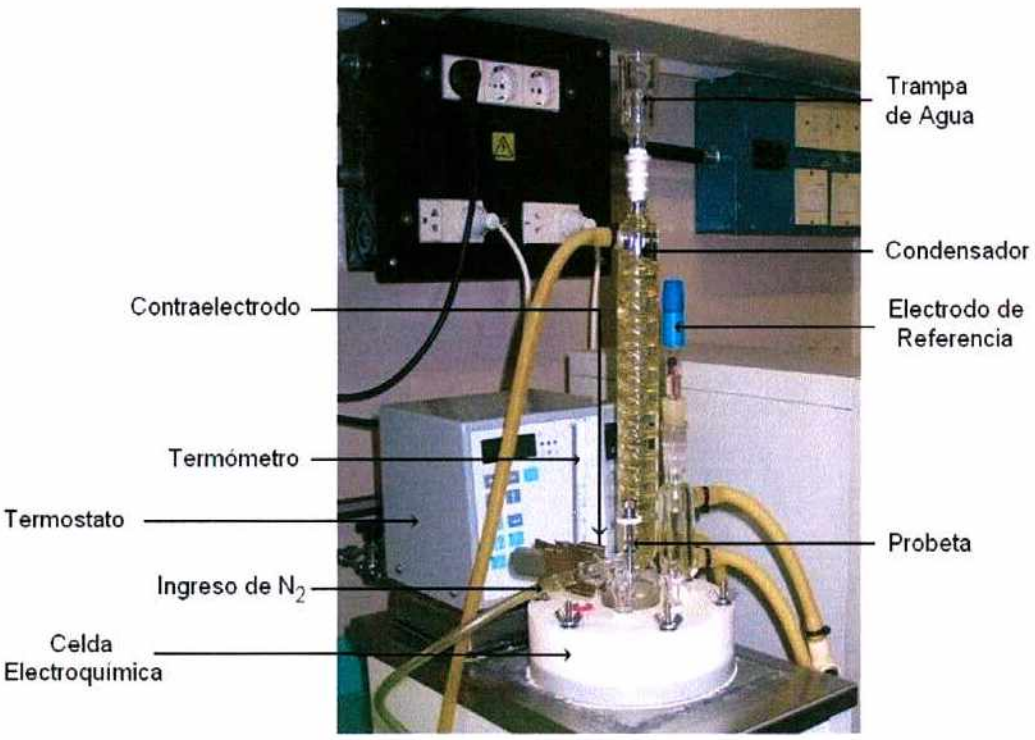


Figura 3: Celda electroquímica sumergida en el baño termostático.

3 Soluciones

Todas las soluciones utilizadas se prepararon con reactivos de calidad analítica y agua de resistividad 18 MΩ.cm, obtenida por medio de los purificadores Milli RO Plus® 10 y Milli Q-Plus® conectados en serie. Las soluciones utilizadas consistieron en:

- Soluciones puras de cloruros de diferente concentración y pH (HCl, NaCl y $CaCl_2$). El pH se ajustó mediante pequeñas adiciones de NaOH ó HCl.
- Soluciones puras de fluoruros de diferente concentración y pH (NaF). El pH se ajustó mediante pequeñas adiciones de NaOH ó HF.
- Soluciones de cloruros y fluoruros de diferentes concentraciones y valores de pH (NaCl + NaF ó KCl + KF). El pH se ajustó mediante pequeñas adiciones de NaOH ó HCl.

Las soluciones conteniendo fluoruros se prepararon y almacenaron en matraces de material plástico. La medición del pH se realizó utilizando un pHmetro Inolab® Level 1, con electrodo SenTix 41 (KCl 3M) WTW®, con sonda de temperatura. La calibración se realizó utilizando soluciones *buffer* estándar.

4 Equipamiento Utilizado

Los ensayos electroquímicos se realizaron utilizando un potenciostato Solartron SI 1287 *Electrochemical Interface*. Los ensayos de espectroscopía de impedancia electroquímica (EIS) se realizaron utilizando el potenciostato 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. Todos los software utilizados son propiedad de Scribner® Associates Inc. [4]

Se realizaron mediciones del perfil de rugosidad de las probetas utilizadas, y del perfil de profundidad de ataque de probetas ensayadas en diferentes condiciones experimentales. Se utilizó un rugosímetro Taylor & Hobson Surftronic 3+.

5 Técnicas Utilizadas

El estudio de la corrosión general y localizada de la aleación C-22 requiere la utilización de diversas técnicas, fundamentalmente electroquímicas. En esta sección se describirán los fundamentos y las condiciones experimentales particulares de la aplicación de cada técnica. En algunas ocasiones, los ensayos realizados consisten en una combinación de dos o más técnicas electroquímicas en forma consecutiva.

Los ensayos realizados se complementaron con la observación de las probetas en los microscopios óptico (MO) y electrónico de barrido (MEB). La profundidad máxima de ataque se determinó utilizando un microscopio óptico. En primer término se enfocó la superficie no atacada de la probeta, y luego se hizo foco en la superficie atacada, buscando el punto de mayor profundidad. De este modo, se puede estimar la diferencia entre la profundidad de ambos puntos, utilizando la graduación del microscopio.

5.1 Monitoreo del Potencial de Corrosión

Esta técnica consiste en el registro del potencial de corrosión (E_{CORR}) o de circuito abierto en el tiempo. Se utilizó para monitorear el valor de E_{CORR} en diferentes condiciones experimentales por períodos de hasta 48 horas. En algunos casos, durante este período, se realizaron mediciones de EIS a diferentes tiempos de inmersión.

Se realizó una serie de ensayos en los cuales se registró el potencial de corrosión del par galvánico formado por una probeta PCA y una lámina de aleación C-22 en condición metalúrgica MA. Al mismo tiempo se registró la corriente circulante entre ambos electrodos. Para realizar este tipo de ensayos se utilizó la metodología correspondiente a los ensayos de ruido electroquímico (*E & I Noise*) del potenciostato Solartron SI 1287. El mismo permite medir el flujo de corriente entre dos electrodos de trabajo (la probeta y la lámina) mediante un amperímetro de resistencia nula y al mismo tiempo registrar el potencial de corrosión del par galvánico formado. Uno de los electrodos se conecta a la tierra (*ground*) del potenciostato. No se utiliza contraelectrodo.

5.2 Método Gravimétrico

Esta técnica no electroquímica consiste en el cálculo de la velocidad de corrosión media, integrada en el tiempo, a partir de la medición del peso de la probeta antes y después de su inmersión en el medio agresivo. Se utilizó para

medir la velocidad de corrosión de probetas prismáticas de aleación C-22 en soluciones ácidas de cloruros a 90°C, por periodos de hasta 24 horas.

La velocidad de corrosión (v_{CORR}) se calculó de acuerdo a la Ecuación 1, donde ΔP es la diferencia entre los pesos inicial y final, t es el tiempo de inmersión, A es el área de la probeta y p es la densidad de la aleación (8,69 g/cm^3).

$$v_{CORR} = \frac{\Delta P}{t \cdot A \cdot \rho} \qquad (1)$$

Para remover la película superficial de productos de corrosión se utilizó una solución de HCl 15% a temperatura ambiente, sometida a agitación por ultrasonido en períodos de 2, 4, 8 y 16 minutos hasta obtener una variación de peso despreciable entre dos tiempos de agitación consecutivos. Se realizaron tres pesadas por cada tiempo de agitación. Se llevaron a cabo dos pruebas con blancos de probetas prismáticas MA y TCP recién pulidas. Se obtuvo una diferencia de peso ΔP = 0,0001 g luego de 16 minutos de agitación por ultrasonido en la solución de limpieza.

5.3 Amperometría

Esta técnica consiste en la aplicación de un potencial constante y el registro de la corriente que circula por la probeta en el tiempo. Se realizaron amperometrías a potenciales de pasividad en diferentes condiciones experimentales. En algunos casos se realizaron mediciones de EIS al potencial aplicado, a diferentes tiempos de polarización.

5.4 Polarización Potenciodinámica

Esta técnica consiste en la aplicación de una rampa de potencial y el registro de la corriente que circula por la probeta en el tiempo. Se realizaron curvas de polarización anódica y catódica en diferentes condiciones experimentales. La velocidad de barrido utilizada en todos los casos fue de 0,167 mV/s. Previamente a la polarización, se realizó un pretratamiento potenciostático de 5 minutos al potencial inicial.

5.5 Determinación del Potencial de Repasivación

Las técnicas utilizadas para determinar el potencial de repasivación de la aleación C-22 fueron descritas en el capítulo anterior (6.3.1). En la mayor parte de los casos se utilizó la técnica de curva de polarización potenciodinámica. El Laboratorio de Corrosión de CNEA participó de un *Round Robin Test* de *ASTM International* [5] para la normalización del método de Tsujikawa-Hisamtsu. Los resultados obtenidos por dicho método se presentan en esta tesis, comparándose con los obtenidos por el método tradicional de polarización potenciodinámica. Estas técnicas se aplican utilizando probetas PCA en condiciones desaireadas.

5.5.1 Curva de Polarización Potenciodinámica (CPP)

La metodología utilizada se basa en la indicada por la norma ASTM G 61. [2] El método consta de una serie de etapas que se describen a continuación.

1. Registro de E_{CORR} por 15 minutos-1 hora.
2. Aplicación de un potencial constante $E = E_{CORR} - 0,15$ V por 5 minutos. En soluciones ácidas (pH ≤ 1), se aplica una densidad de corriente catódica constante de 50 $\mu A/cm^2$.
3. Aplicación de una rampa de potencial en el sentido anódico, a partir del potencial inicial 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 (1-10 mA/cm^2). 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. Esto suele ocurrir en soluciones diluidas.
5. Finalización del barrido de potenciales al alcanzar una densidad de corriente catódica mayor a 1 $\mu A/cm^2$.

5.5.2 Método de Tsujikawa-Hisamatsu (THE)

La metodología utilizada es la indicada en el *Round Robin Test* de *ASTM International*. [5] La misma se basa en una norma japonesa [6] El método consta de una serie de etapas que se indican a continuación.

1. Registro de E_{CORR} por 1 hora.
2. Aplicación de una rampa de potencial en el sentido anódico, a partir de un potencial inicial $E = E_{CORR} - 0,1$ V, con una velocidad de barrido de 0,167 mV/s, hasta alcanzar una corriente catódica de 30 pA.
3. Aplicación de una corriente anódica constante de 30 µA por 2 horas.
4. Disminución del potencial aplicado en escalones de 10 mV, con una duración de 2 horas por cada escalón.
5. Finalización de la polarización cuando en uno de los escalones de potencial la corriente disminuye en el tiempo en forma permanente.

5.6 Espectroscopía de Impedancia Electroquímica (EIS)

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 2. La

impedancia es la transformada de Fourier del transitorio-respuesta de un impulso unidad. [7-9]

$$Z(j\omega) = \frac{E(j\omega)}{I(j\omega)} \qquad (2)$$

$Z(j\omega)$ 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 $j = -1$, 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. Esta técnica es útil para distinguir los fenómenos de relajación propios del sistema en estudio que presentan diferentes constantes de tiempo. La aplicación de EIS a los procesos de corrosión de metales posibilita obtener información cinética sobre los mismos, estudiar sus mecanismos y evaluar la velocidad a la que ocurren. La corrosión de materiales metálicos puede ser descrita mediante circuitos eléctricos equivalentes simples. Esta analogía permite establecer correlaciones entre los parámetros del sistema electroquímico y los elementos característicos de la impedancia. Los elementos de circuitos eléctricos tales como resistencias, capacitores e inductancias se utilizan para describir matemáticamente el modelo. Esto no implica que necesariamente dichos elementos estén físicamente presentes. Por esta razón se los denomina análogos eléctricos. Los sistemas lineales pueden ser descritos por una combinación de resistencias, capacitores e inductancias. Los parámetros de los circuitos equivalentes se ajustan a los datos experimentales de EIS. Este ajuste se realiza usualmente mediante el método de cuadrados mínimos no lineales. [7,8]

El circuito equivalente más sencillo que describe la impedancia de la interfase metal-solución es el circuito $R_\Omega\Sigma(R//C)$. El mismo se representa en la Tabla 1, junto con su correspondiente función de transferencia.

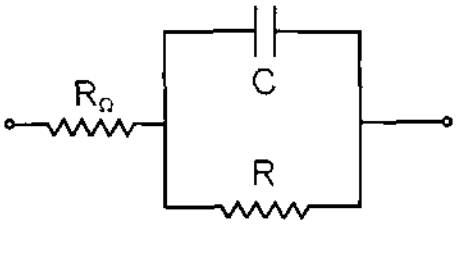
 (a)	$Z = R_\Omega + \frac{R}{1 + j\omega RC}$ (b)

Tabla 1: (a) Circuito equivalente $R_\Omega\Sigma(R//C)$, (b) función de transferencia Impedancia.

En muchas ocasiones, el circuito $R_\Omega\Sigma(R//C)$ 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. 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. [7] La función de transferencia del CPE se presenta en la Ecuación 3. Las constantes

T y P se denominan factor preexponencial y exponente, respectivamente. El valor P = 1 corresponde al comportamiento de una capacidad pura. En ese caso se cumple T = C. [7]

$$Z_{CPE} = \frac{1}{T(j\omega)^P} \qquad (3)$$

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-Kroning [7,10]. Esta transformación indica si se satisfacen los requisitos de causalidad, linealidad y estabilidad de la teoria de los sistemas lineales. El CPE cumple con este requisito. A diferencia de la capacidad, el CPE no es un elemento puramente imaginario, sino que también posee una parte real. El reemplazo de la capacidad por el CPE en el circuito equivalente $R_\Omega\Sigma(R//C)$ conduce a un circuito $R_\Omega\Sigma(R//CPE)$. Este se representa en la Tabla 2, junto con su correspondiente función de transferencia.

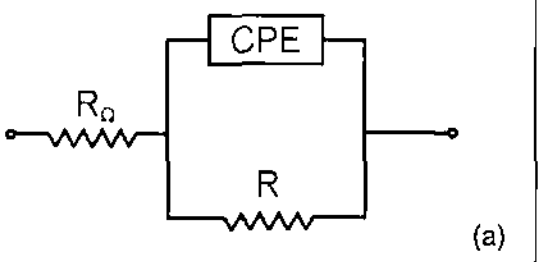
 (a)	$Z = R_\Omega + \frac{R}{1+TR(j\omega)^P}$ (b)

Tabla 2: (a) Circuito equivalente $R_\Omega\Sigma(R//CPE)$, (b) función de transferencia Impedancia.

Existen diferentes metodologías que permiten obtener un valor medio de capacidad, representativo del sistema en estudio, cuando se utiliza un CPE en el circuito equivalente. La metodología utilizada en el presente trabajo consiste en asumir que el sistema en estudio puede ser representado mediante el modelo de Cole-Cole. Este modelo supone una distribución simétrica de tiempos de relajación. [11] La función de transferencia del modelo de Cole-Cole se presenta en la Ecuación 4.

$$Z_{COLE-COLE} = \frac{R}{1+(j\omega RC)^P} \qquad (4)$$

Igualando la función de transferencia del modelo de Cole-Cole (Ecuación 4) y la del modelo R//CPE (segundo término Tabla 2(b)), se arriba a la Ecuación 5. El valor de P debe ser próximo a la unidad para que la aproximación del CPE sea válida. Un valor de P mucho menor a 0,9 indica que el circuito equivalente utilizado no está bien definido.

$$C = \frac{(TR)^{1/P}}{R} \qquad (5)$$

Hsu y Mansfeld [12] han propuesto otra metodología diferente. Los autores demostraron que la parte real de la impedancia (Z') es independiente

de P para la frecuencia ω_m, a la cual la parte imaginaria de la impedancia (Z") presenta un máximo. En ese punto, la impedancia de un circuito $R_\Omega\Sigma$(R//CPE) es igual a la impedancia de un circuito $R_\Omega\Sigma$(R//C). A partir de estas consideraciones, arriban a la Ecuación 6.

$$C = T(\omega_m)^{P-1} \qquad (6)$$

5.6.1 Velocidad de Corrosión

La velocidad de corrosión general (v_{CORR}) de un material metálico puede estimarse, a partir de ensayos electroquímicos, utilizando las Ecuaciones 7, 8 y 9. B es la constante de Stern-Geary, β_A y β_C son las pendientes de Tafel anódica y catódica, i_{CORR} es la densidad de corriente de corrosión, R_P es la resistencia de polarización, k es la constante faradaica, PE es el peso equivalente y p es la densidad de la aleación.

$$B = \frac{\beta_A \cdot \beta_C}{2{,}303(\beta_A + \beta_C)} \qquad (7)$$

$$i_{CORR} = \frac{B}{R_P} \qquad (8)$$

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

El parámetro R_P puede obtenerse a partir de un ensayo de EIS al potencial de corrosión. En general, los procesos de corrosión controlados por transferencia de carga pueden representarse por el circuito equivalente $R_\Omega\Sigma$(R//CPE) (Tabla 2(b)). En este caso, la resistencia de polarización es $R_P = R$. El circuito equivalente representativo del sistema en estudio puede ser más complejo. En tal caso, R_P se asocia con la resistencia de la constante de tiempo de bajas frecuencias. [7,8]

En el presente trabajo se realizaron mediciones de EIS al potencial de corrosión y a potenciales de pasividad, 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, o frecuencias menores. Se midió la impedancia tomando cinco frecuencias equiespaciadas por cada década logarítmica. 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 V. Estos son valores medios, recomendados en la bibliografía, que no implican ninguna suposición sobre el mecanismo del proceso corrosivo. [13] La densidad de la aleación C-22 es $\rho = 8{,}69$ 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 PE = 23,28. El factor de conversión faradaico es $k = 3{,}27 \times 10^6$ µm g·A^{-1} cm^{-1} año^{-1}. [2]

5.6.2 Diagramas de Mott-Schottky

Los diagramas de Mott-Schottky permiten obtener información sobre el comportamiento semiconductor de las películas pasivas formadas sobre metales y aleaciones. [10,14] Esta técnica se utilizó para estudiar el comportamiento semiconductor del film pasivo formado sobre la aleación C-22, en diferentes condiciones experimentales. La relación de Mott-Schottky surge de resolver la ecuación de Poisson para una capa de agotamiento (*depletion layer*) en un semiconductor. La misma se presenta en la Ecuación 10 para un semiconductor tipo n. [10,14] C_{SC} es la capacidad de la región de carga espacial, ε es la constante dieléctrica del semiconductor, ε_0 es la constante de permitividad en el vacío, q es la carga del electrón, N_D es la densidad de portadores de carga (donores para un semiconductor tipo n), E es el potencial aplicado, E_{FB} es el potencial de banda plana, k es la constante de Boitzmann y T es la temperatura.

$$\frac{1}{C_{SC}^2} = \frac{2}{\varepsilon \cdot \varepsilon_0 \cdot q \cdot N_D}\left(E - E_{FB} - \frac{kT}{q}\right) \qquad (10)$$

Las películas pasivas formadas sobre metales y aleaciones se caracterizan por ser semiconductores altamente dopados. [15] En estas condiciones, el espesor de la región de carga espacial es pequeño y la capacidad C_{SC} es alta. La capacidad de la doble capa de Helmholtz (C_H) no es depreciable frente a C_{SC}. [10] De Gryse *et al.* [16] indicaron que, en estos casos, la relación de Mott-Schottky se modifica de acuerdo a la Ecuación 11.

$$\frac{1}{C_{SC}^2} = \frac{1}{C_H^2} + \frac{2}{\varepsilon \cdot \varepsilon_0 \cdot q \cdot N_D}\left(E - E_{FB} - \frac{kT}{q}\right) \qquad (11)$$

El diagrama de Mott-Schottky es una representación gráfica de $1/C^2$ en función de E. A partir del ajuste de la zona lineal del gráfico $1/C^2$-E, se pueden obtener los parámetros N_D y E_{FB}, característicos del semiconductor. Este diagrama se construye usualmente a partir de mediciones de la impedancia a altas frecuencias. [17-20] Se asume, en forma explícita o implícita, que el sistema estudiado se puede representar por un circuito equivalente sencillo. El circuito típicamente utilizado consiste en una resistencia óhmica (R_Ω) en serie con una capacidad ($R_\Omega \Sigma C$). La aproximación es válida para frecuencias altas a las cuales no incide el proceso de transferencia de carga. La función de transferencia de este circuito se presenta en la Ecuación 12.

$$Z = R_\Omega - \frac{j}{\omega C} \qquad (12)$$

La capacidad se calcula a partir de la parte imaginaria de la impedancia (Z") de acuerdo a la Ecuación 13.

$$C = -\frac{1}{\omega Z''} \qquad (13)$$

Los diagramas de Mott-Schottky realizados en la presente tesis se construyeron a partir de mediciones de la impedancia a distintos potenciales, siguiendo el procedimiento descrito a continuación.

1. Formación de la película pasiva mediante polarización a un potencial anódico de pasividad, por un tiempo determinado.
2. Medición de la impedancia (f = 1000 Hz) realizando un barrido de potenciales en escalones de 20-50 mV. El barrido se realizó en el sentido anódico o catódico.
3. Cálculo de la capacidad de acuerdo a la Ecuación 13.
4. Construcción del gráfico $1/C^2$ en función de E.

6 Referencias

1 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.

2 ASTM, Annual Book of ASTM Standards, Vol. 03.02, West Conshohocken, PA, USA, American Society for Testing and Materials, 2003.

3 R. B. Rebak, Factors affecting the crevice corrosion susceptibility of Alloy 22, Paper N°05610, Corrosion/05, NACE Intl., Houston, TX, 2005.

4 www.scribner.com

5 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.

6 S. Tsujikawa y Y. Hisamatsu, Boshoku Gijutsu (Corrosion Engineering, Japan), Vol. 29, p. 37, 1980.

7 Impedance Spectroscopy: Theory, Experiment, and Applications, edited by E Barsoukov and J. Ross Macdonaid, John Wiley & Sons Inc. 2nd ed., 2005.

8 Analytical Methods in Corrosion Science and Engineering, edited by P. Marcus and F. Mansfeld, Taylor and Francis, 2006.

9 Electrochemical techniques in corrosion science and engineering, R. G. Kelly, J. R. Scully, D. W. Shoesmith and R. G. Buchheit, Marcel Dekker Inc. New York, 2003.

10 S. Roy Morrison, Electrochemistry at Semiconductor and Oxidized Metal Electrodes, Plenum Press, Second edition, 1984.

11 K.S. Cole and R.H. Cole, Dispersion and Absorption in Dielectrics. I. Alternating Current Characteristics, J. Chem. Phys. Vol. 9, pp. 341-351, 1941.

12 C. H. Hsu and F. Mansfeld, Technical Note: Concerning the conversion of the constant phase element parameter Y_0 into a capacitance, Corrosion Vol. 57, No. 9, pp. 747-748, 2001.

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).

14 N. Sato, Electrochemistry at metal and semiconductor electrodes, Elsevier Science B. V., 1998.

15 Digby D. Macdonaid, Passivity - the key to our metals-based civilization, Pure Appl. Chem., Vol. 71, No. 6, pp. 951-978, 1999.

16 R De Gryse, W. P. Gomes, F. Cardon and J. Vennik, Journal of the Electrochemical Society, Vol. 122, N° 5, pp. 711-712, May 1975.

17 K. Azumi, T. Ohtsuka and N. Sato, Mott-Schottky Plot of the Passive Film Formed on Iron in Neutral Borate and Phosphate Solutions, Journal of the Electrochemical Society, Vol. 134, Issue 6, pp. 1352-1357, 1987.

18 A. E. Bohe, J. R. Vilche, K. Jüttner, W. J. Lorenz, W. Paatsch, Investigations of the semiconductor properties of anodically formed passive layers on Zn and ZnO single crystals in different aqueous electrolytes by EIS, Electrochimica Acta, Vol. 34, No. 10, pp 1443-1448, 1989.

19 K. Fujimoto and H. Tsuchiya, Semiconductor properties and protective role of passive films of iron base alloys, Corrosion Science Vol. 49, pp. 195-202, 2007.

20 M. F. Montemor, M. G. S. Ferreira, N. E. Hakiki and M. Da Cunha Belo, Chemical composition and electronic structure of the oxide films formed on 316L stainless steel and nickel based alloys in high temperature aqueous environments, Corrosion Science Vol. 42, pp. 1635-1650, 2000.

RESULTADOS

1 Corrosión General 130
1.1 Estado Pasivo 130
1.1.1 Experiencias a Potencial Constante 130
1.1.2 Experiencias al Potencial de Corrosión 144
1.1.3 Estudio de las Propiedades Semiconductoras 146
1.2 Estado Activo y Transición Activo / Pasiva 151
1.2.1 Curvas de Polarización Potenciodinámica 151
1.2.2 Experiencias al Potencial de Corrosión 153
1.3 Cinética de Reacciones Catódicas 177
2 Corrosión Localizada 184
2.1 Susceptibilidad a la Corrosión en Rendijas 184
2.1.1 Experiencias en Soluciones de Cloruros 184
2.1.2 Experiencias en Soluciones de Fluoruros 198
2.1.3 Experiencias en Soluciones de Cloruros y Fluoruros 198
2.2 Experiencias a Potencial Constante 210
2.2.1 Experiencias en Soluciones de Cloruros 210
2.2.2 Experiencias en Soluciones de Cloruros y Fluoruros 230
2.3 Experiencias al Potencial de Corrosión 235
3 Referencias 248

1 Corrosión General

En esta sección se presentan los resultados correspondientes a ensayos realizados en probetas prismáticas, en diferentes condiciones experimentales. Se estudió el comportamiento de la aleación C-22 en los estados activo, pasivo, y en la transición activo / pasiva. La mayor parte de los ensayos se llevó a cabo en soluciones concentradas de cloruros a diferentes pH. Los estudios realizados incluyen amperometrías, curvas de polarización potenciodinámica (CPP) y mediciones de espectroscopia de impedancia electroquímica (EIS). El objetivo de estos ensayos es evaluar las características de la pasividad, las propiedades semiconductoras de la película pasiva y la cinética de las reacciones anódicas y catódicas involucradas en el proceso corrosivo.

1.1 Estado Pasivo

1.1.1 Experiencias a Potencial Constante

Se realizó un estudio de la pasividad de la aleación C-22, en condición metalúrgica MA, en NaCl 1M a pH 6 y 90°C, mediante curvas de polarización potenciodinámica y EIS a diferentes potenciales aplicados. En este estudio se incluyeron potenciales correspondientes a la zona catódica. En la Figura 1 se presenta una CPP en la cual se indican el rango de medición de EIS y los potenciales termodinámicos de las reacciones de evolución de hidrógeno (H_2/H^+) y oxígeno (OH^-/O_2) a pH 6 y 90°C. Se observó una amplia región de pasividad, con una densidad de corriente aproximadamente constante, menor a 1 $\mu A/cm^2$. A continuación, se presentó un aumento de la densidad de corriente, correspondiente a la disolución transpasiva de uno o más aleantes, y a la evolución de oxígeno. [1] Al finalizar el ensayo se observó la formación de una película multicolor sobre la probeta, sin signos de ataque localizado.

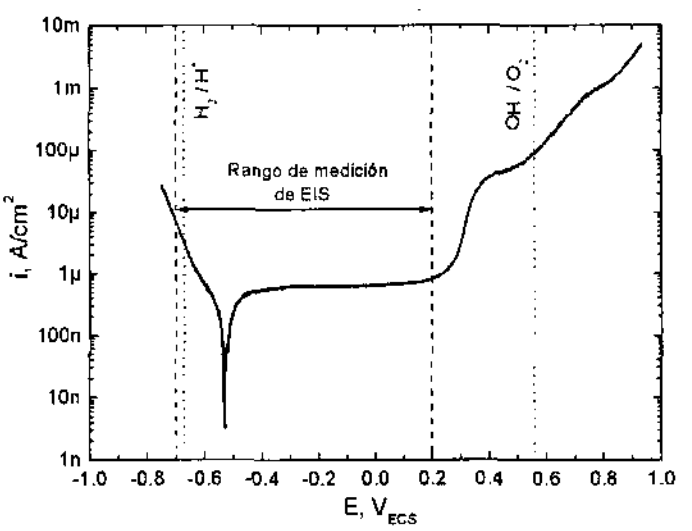


Figura 1: CPP de una probeta prismática MA de aleación C-22 en NaCl 1M a pH 6 y 90°C. Medio desaireado. v_B = 0,167 mV/s. Se indican los potenciales termodinámicos de las reacciones de evolución de hidrógeno (H_2/H^+) y oxígeno (OH^-/O_2).

Las Figuras 2-23 presentan gráficos correspondientes a ensayos de EIS en probetas MA de aleación C-22, realizados a diferentes potenciales aplicados y distintos tiempos de polarización, en NaCl 1M a pH 6 y 90°C. Se realizaron ajustes de circuitos equivalentes sencillos a los datos de EIS. Los circuitos equivalentes utilizados se presentan en las Figuras 24-26. Los resultados de estos ajustes se presentan en los diagramas de impedancia en forma de líneas (Fig. 2-23).

Las características del diagrama de impedancia obtenido en cada experiencia fueron dependientes del potencial aplicado. La cantidad de constantes de tiempo halladas a cada potencial no cambió con el tiempo de polarización (Fig. 4-23). Los potenciales -0,7 V_{ECS} y -0,6 V_{ECS} corresponden a la rama catódica de la curva de polarización (Fig. 1). Para -0,7 V_{ECS} se observaron dos constantes de tiempo separadas en frecuencia (Fig. 2 y 3); mientras que para -0,6 V_{ECS} se realizaron ajustes de circuitos equivalentes con dos y tres constantes de tiempo (Fig. 4-7). El circuito equivalente con tres constantes de tiempo se ajustó mejor a los datos experimentales para ambos tiempos de polarización (Fig. 6 y 7). Los potenciales aplicados en el rango de -0,5 V_{ECS} a 0,2 V_{ECS} corresponden a la rama anódica de la curva de polarización (Fig. 1). Todos ellos se ubican en el rango de pasividad. Para -0,5 V_{ECS} y -0,4 V_{ECS} se hallaron tres y dos constantes de tiempo respectivamente (Fig. 8-11). Para potenciales de -0,3 V_{ECS} a 0,2 V_{ECS} se observó sólo una constante de tiempo (Fig. 12-23).

Al finalizar la polarización, en cada uno de los ensayos, las probetas presentaron una apariencia similar a la observada al inicio de la experiencia. La única excepción fue la probeta polarizada a 0,2 V_{ECS} que sufrió ataque localizado por corrosión en rendijas. Esto se observa en las Figuras 27 y 28.

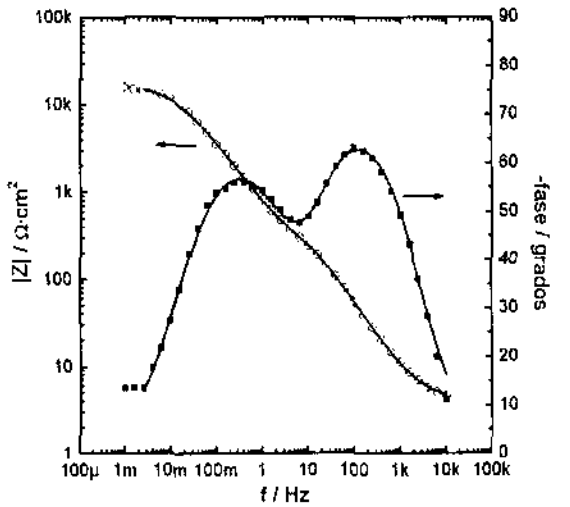


Figura 2: Diagrama de Bode correspondiente a una medición de EIS en una probeta prismática MA de aleación C-22, en NaCl 1M a pH 6 y 90°C. Potencial aplicado -0,7 V_{ECS} luego de 1,82 horas de polarización. Medio desaireado. Puntos: datos experimentales, Líneas: ajuste con circuito equivalente de dos constantes de tiempo.

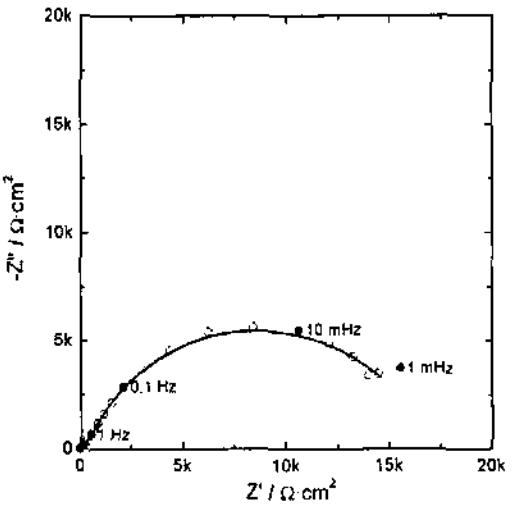


Figura 3: Diagrama de plano complejo correspondiente a una medición de EIS en una probeta prismática MA de aleación C-22, en NaCl 1M a pH 6 y 90°C. Potencial aplicado -0,7 V_{ECS} luego de 1,82 horas de polarización. Medio desaireado. Puntos: datos experimentales, Líneas: ajuste con circuito equivalente de dos constantes de tiempo.

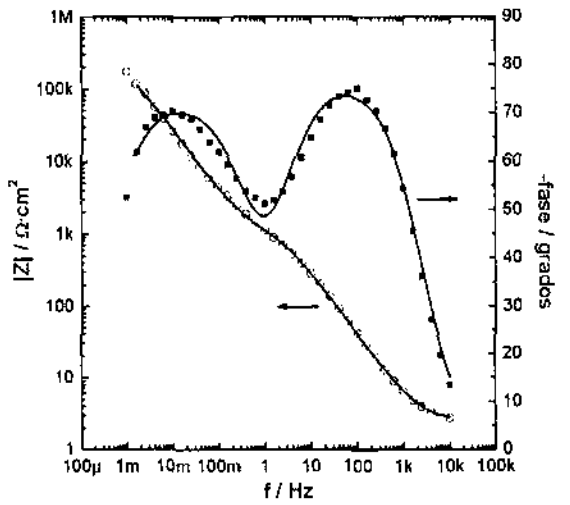


Figura 4: Diagrama de Bode correspondiente a una medición de EIS en una probeta prismática MA de aleación C-22, en NaCl 1M a pH 6 y 90°C. Potencial aplicado -0,6 V_{ECS} luego de 2,52 horas de polarización. Medio *desaireado. Puntos: datos experimentales*, Líneas: ajuste con circuito equivalente de dos constantes de tiempo.

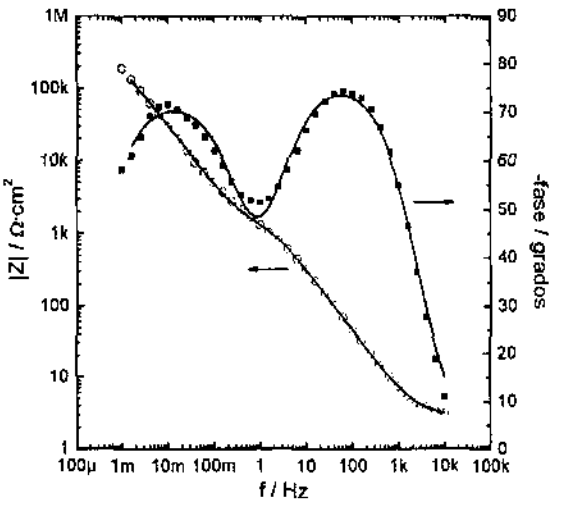


Figura 5: Diagrama de Bode correspondiente a una medición de EIS en una probeta prismática MA de aleación C-22, en NaCl 1M a pH 6 y 90°C. Potencial aplicado -0,6 V_{ECS} luego de 4,86 horas de polarización. Medio *desaireado. Puntos: datos experimentales*, Líneas: ajuste con circuito equivalente de dos constantes de tiempo.

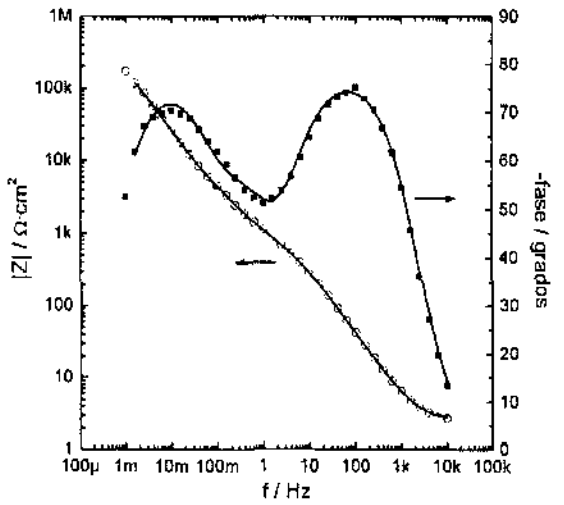


Figura 6: Diagrama de Bode correspondiente a una medición de EIS en una probeta prismática MA de aleación C-22, en NaCl 1M a pH 6 y 90°C. Potencial aplicado -0,6 V_{ECS} luego de 2,52 horas de polarización. Medio desaireado. Puntos: datos experimentales, Líneas: ajuste con circuito equivalente de tres constantes de tiempo.

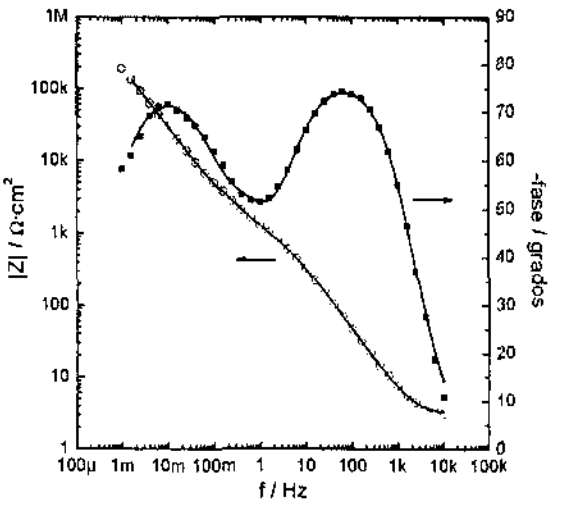


Figura 7: Diagrama de Bode correspondiente a una medición de EIS en una probeta prismática MA de aleación C-22, en NaCl 1M a pH 6 y 90°C. Potencial aplicado -0,6 V_{ECS} luego de 4,86 horas de polarización. Medio desaireado. Puntos: datos experimentales, Líneas: ajuste con circuito equivalente de tres constantes de tiempo.

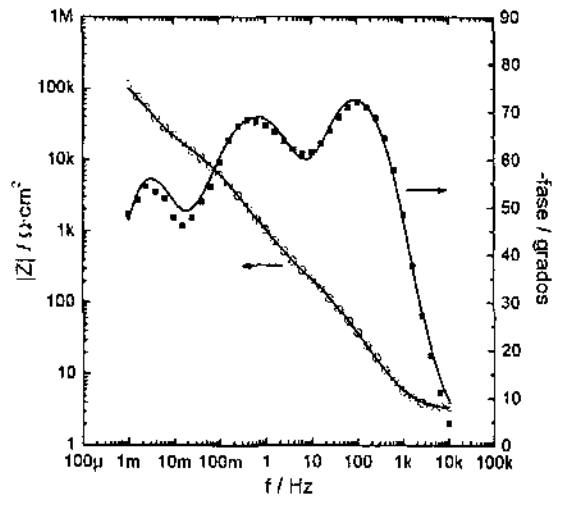


Figura 8: Diagrama de Bode correspondiente a una medición de EIS en una probeta prismática MA de aleación C-22, en NaCl 1M a pH 6 y 90°C. Potencial aplicado -0,5 V_{ECS} luego de 0,17 horas de polarización. Medio desaireado. Puntos: datos experimentales, Líneas: ajuste con circuito equivalente de tres constantes de tiempo.

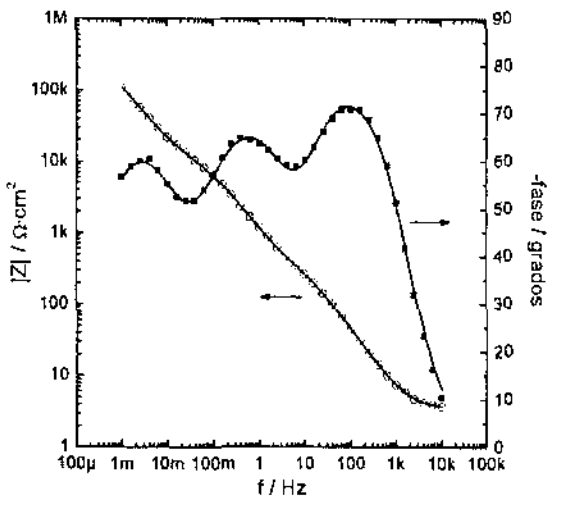


Figura 9: Diagrama de Bode correspondiente a una medición de EIS en una probeta prismática MA de aleación C-22, en NaCl 1M a pH 6 y 90°C. Potencial aplicado -0,5 V_{ECS} luego de 5,25 horas de polarización. Medio desaireado. Puntos: datos experimentales, Líneas: ajuste con circuito equivalente de tres constantes de tiempo.

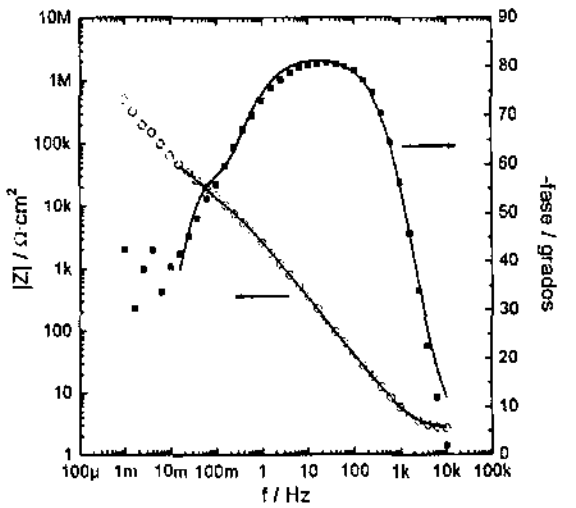


Figura 10: Diagrama de Bode correspondiente a una medición de EIS en una probeta prismática MA de aleación C-22, en NaCl 1M a pH 6 y 90°C. Potencial aplicado -0,4 V_{ECS} luego de 0,17 horas de polarización. Medio desaireado. Puntos: datos experimentales, Líneas: ajuste con circuito equivalente de dos constantes de tiempo.

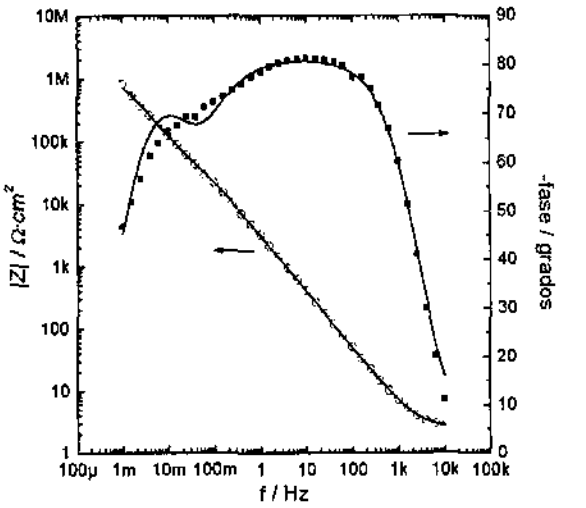


Figura 11: Diagrama de Bode correspondiente a una medición de EIS en una probeta prismática MA de aleación C-22, en NaCl 1M a pH 6 y 90°C. Potencial aplicado -0,4 V_{ECS} luego de 5,28 horas de polarización. Medio desaireado. Puntos: datos experimentales, Líneas: ajuste con circuito equivalente de dos constantes de tiempo.

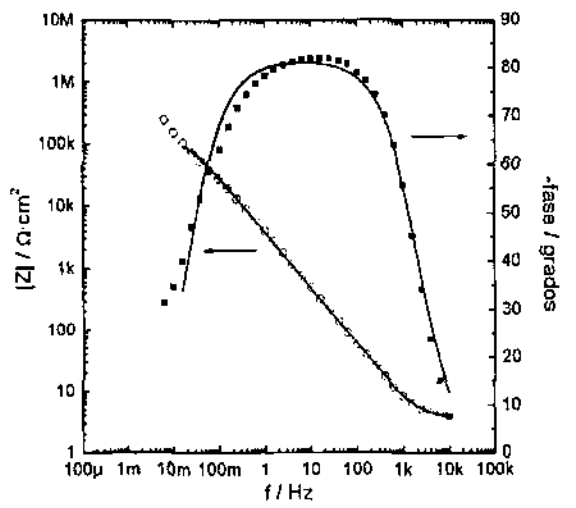


Figura 12: Diagrama de Bode correspondiente a una medición de EIS en una probeta *prismática* MA *de aleación* C-22, *en* NaCl 1M *a* pH 6 y 90°C. Potencial aplicado -0,3 V_{ECS} luego de 0,17 horas de polarización. Medio desaireado. Puntos: datos experimentales, Líneas: ajuste con circuito equivalente de una constante de tiempo.

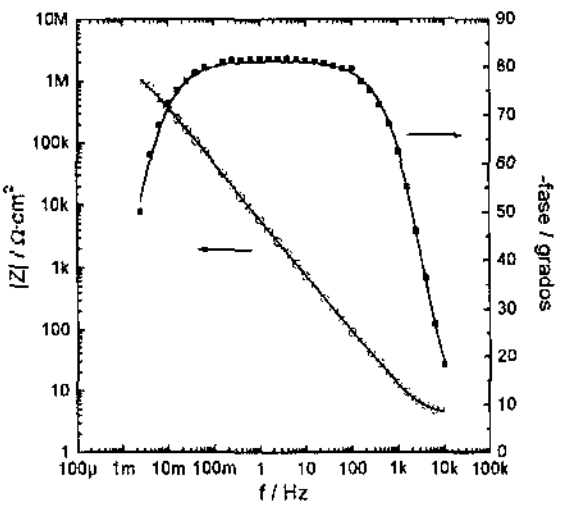


Figura 13: Diagrama de Bode correspondiente a una medición de EIS en una probeta *prismática* MA de aleación C-22, *en* NaCl 1M *a* pH 6 y 90°C. Potencial aplicado -0,3 V_{ECS} luego de 22,17 horas de polarización. Medio desaireado. Puntos: datos experimentales, Líneas: ajuste con circuito equivalente de una constante de tiempo.

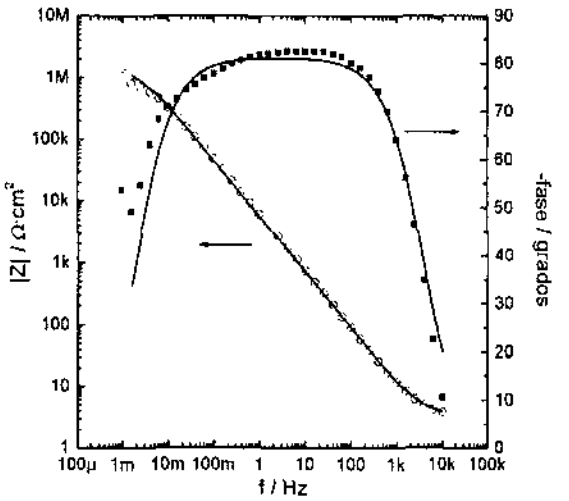


Figura 14: Diagrama de Bode correspondiente a una medición de EIS en una probeta prismática MA de aleación C-22, en NaCl 1M a pH 6 y 90°C. Potencial aplicado -0,2 V_{ECS} luego de 2,0 horas de polarización. Medio desaireado. Puntos: datos experimentales, Líneas: ajuste con circuito equivalente de una constante de tiempo.

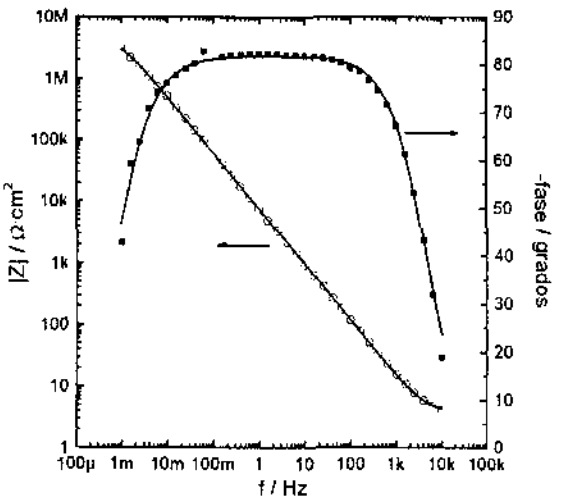


Figura 15: Diagrama de Bode correspondiente a una medición de EIS en una probeta prismática MA de aleación C-22, en NaCl 1M a pH 6 y 90°C. Potencial aplicado -0,2 V_{ECS} luego de 28,5 horas de polarización. Medio desaireado. Puntos: datos experimentales, Líneas: ajuste con circuito equivalente de una constante de tiempo.

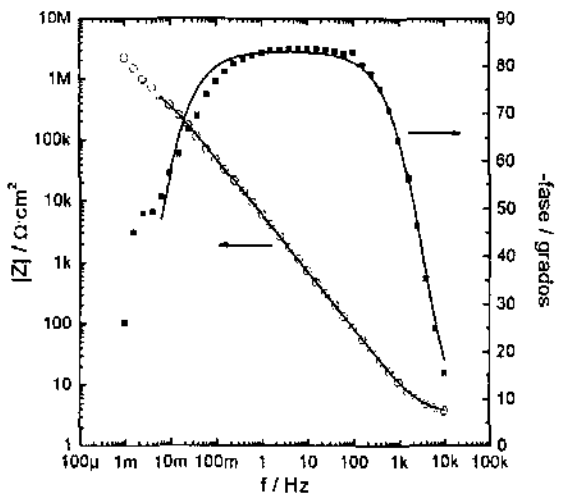


Figura 16: Diagrama de Bode correspondiente a una medición de EIS en una probeta prismática MA de aleación C-22, en NaCl 1M a pH 6 y 90°C. Potencial aplicado -0,1 V_{ECS} luego de 0,5 horas de polarización. Medio desaireado. Puntos: datos experimentales, Líneas: ajuste con circuito equivalente de una constante de tiempo.

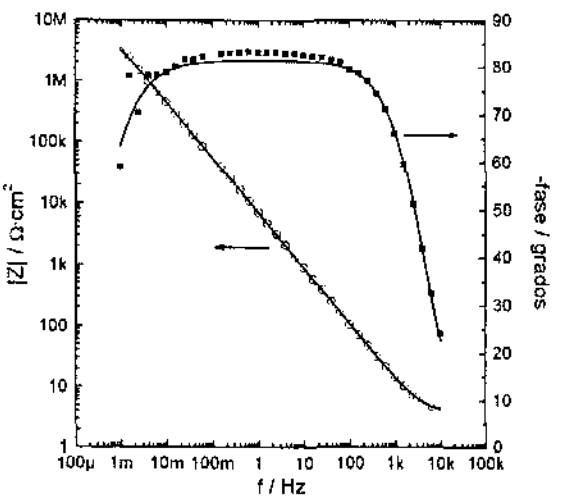


Figura 17: Diagrama de Bode correspondiente a una medición de EIS en una probeta prismática MA de aleación C-22, en NaCl 1M a pH 6 y 90°C. Potencial aplicado -0,1 V_{ECS} luego de 27,44 horas de polarización. Medio desaireado. Puntos: datos experimentales, Líneas: ajuste con circuito equivalente de una constante de tiempo.

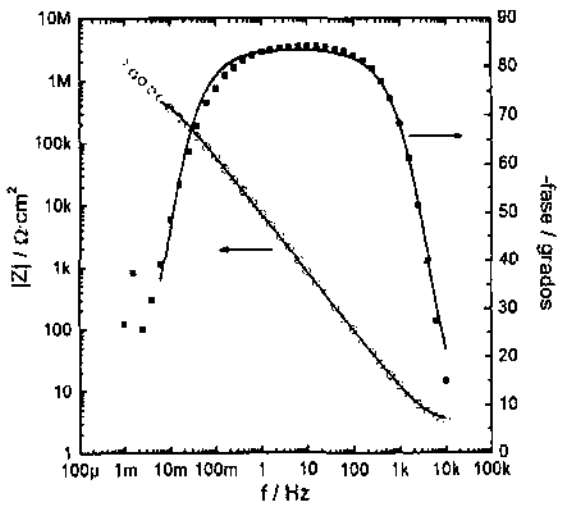


Figura 18: Diagrama de Bode correspondiente a una medición de EIS en una probeta prismática MA de aleación C-22, en NaCl 1M a pH 6 y 90°C. Potencial aplicado 0,0 V_{ECS} luego de 0,5 horas de polarización. Medio desaireado. Puntos: datos experimentales, Líneas: ajuste con circuito equivalente de una constante de tiempo.

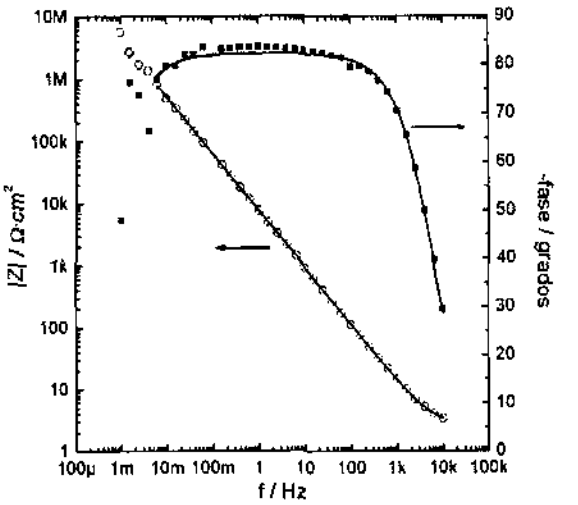


Figura 19: Diagrama de Bode correspondiente a una medición de EIS en una probeta prismática MA de aleación C-22, en NaCl 1M a pH 6 y 90°C. Potencial aplicado 0,0 V_{ECS} luego de 28,0 horas de polarización. Medio desaireado. Puntos: datos experimentales, Líneas: ajuste con circuito equivalente de una constante de tiempo.

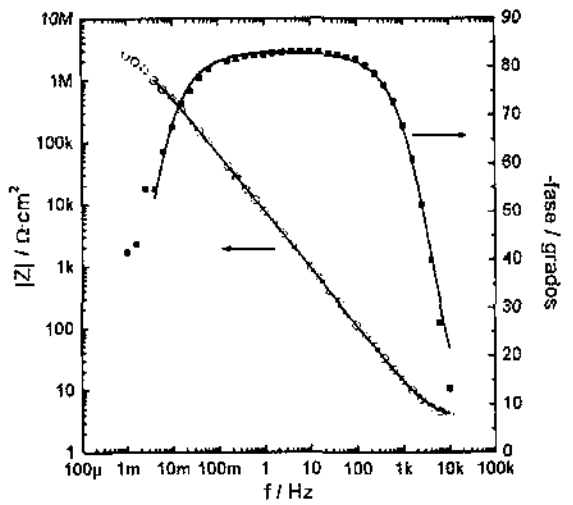


Figura 20: Diagrama de Bode correspondiente a una medición de EIS en una probeta prismática MA de aleación C-22, en NaCl 1M a pH 6 y 90°C. Potencial aplicado 0,1 V_{ECS} luego de 2,0 horas de polarización. Medio desaireado. Puntos: datos experimentales, Líneas: ajuste con circuito equivalente de una constante de tiempo.

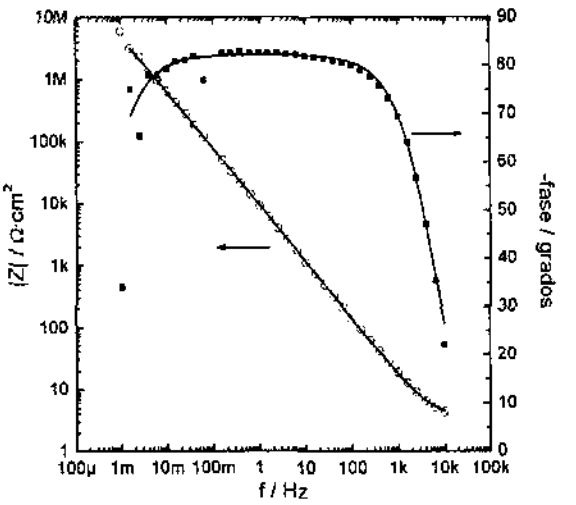


Figura 21: Diagrama de Bode correspondiente a una medición de EIS en una probeta prismática MA de aleación C-22, en NaCl 1M a pH 6 y 90°C. Potencial aplicado 0,1 V_{ECS} luego de 28,0 horas de polarización. Medio desaireado. Puntos: datos experimentales, Líneas: ajuste con circuito equivalente de una constante de tiempo.

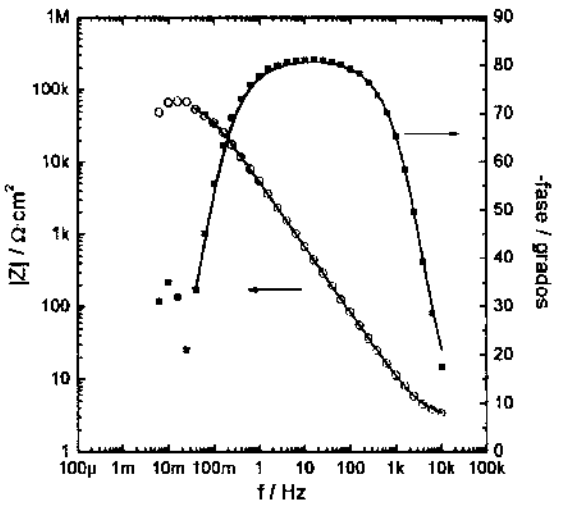


Figura 22: Diagrama de Bode correspondiente a una medición de EIS en una probeta prismática MA de aleación C-22, en NaCl 1M a pH 6 y 90°C. Potencial aplicado 0,2 V_{ECS} luego de 0,5 horas de polarización. Medio desaireado. Puntos: datos experimentales, Líneas: ajuste con circuito equivalente de una constante de tiempo.

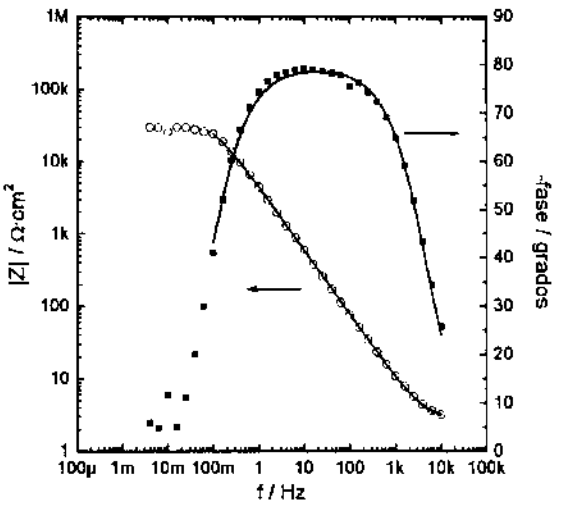


Figura 23: Diagrama de Bode correspondiente a una medición de EIS en una probeta prismática MA de aleación C-22, en NaCl 1M a pH 6 y 90°C. Potencial aplicado 0,2 V_{ECS} luego de 3,6 horas de polarización. Medio desaireado. Puntos: datos experimentales, Líneas: ajuste con circuito equivalente de una constante de tiempo.

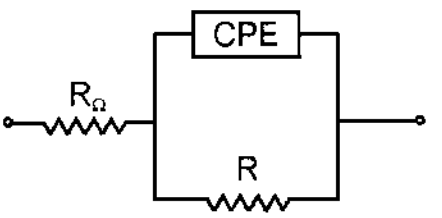


Figura 24: Circuito equivalente con una constante de tiempo utilizado en el ajuste a los datos experimentales.

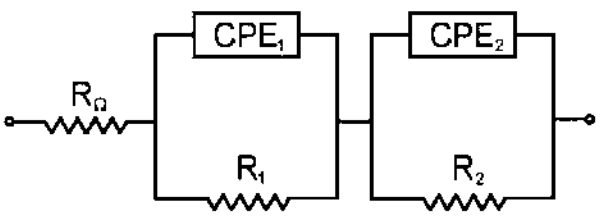


Figura 25: Circuito equivalente con dos constantes de tiempo utilizado en el ajuste a los datos experimentales.

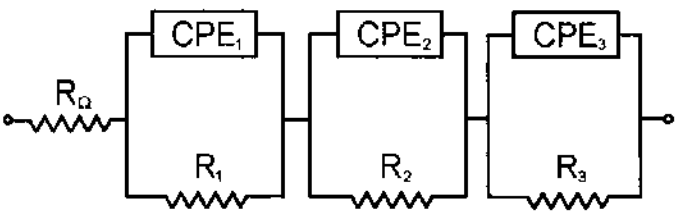


Figura 26: Circuito equivalente con tres constantes de tiempo utilizado en el ajuste a los datos experimentales.

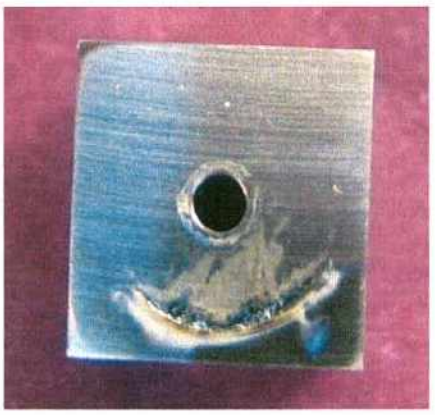


Figura 27: Imagen de una probeta prismática MA de aleación C-22 que sufrió corrosión en rendijas luego de ser polarizada por 4 horas a 0,2 V_{ECS}, en NaCl 1M a pH 6 y 90°C.



Figura 28: Imagen obtenida por MEB de una probeta prismática MA de aleación C-22 que sufrió corrosión en rendijas luego de ser polarizada por 4 horas a 0,2 V_{ECS}, en NaCl 1M a pH 6 y 90°C.

En la Figura 29 se presenta la CPP de la aleación C-22 en NaCl 1M a pH 6 y 90°C, indicándose la cantidad de constantes de tiempo (τ) halladas a cada potencial en los diagramas de EIS. Cada constante de tiempo tiene asociados un rango de frecuencias (altas, intermedias ó bajas) una resistencia y una capacidad media. Cuando se utilizó para el ajuste un circuito equivalente con sólo una constante de tiempo, ésta se denominó de frecuencias altas o bajas, dependiendo del parámetro de ajuste al que se hace referencia (C ó R); para dos constantes de tiempo se las denominó de bajas y altas frecuencias; y sólo para circuitos equivalentes de tres constantes de tiempo se utilizó la denominación de frecuencias intermedias. En la Figura 30 se representan las resistencias de las constantes de tiempo de frecuencias altas, intermedias y bajas en función del potencial aplicado, para diferentes tiempos de polarización. Para aquellos potenciales que presentaron múltiples constantes de tiempo, las resistencias de bajas frecuencias fueron las más elevadas y las de altas frecuencias fueron las más pequeñas. La cantidad de procesos elementales que ocurren sobre el electrodo de trabajo (la probeta) es igual o mayor a la cantidad de constantes de tiempo que se distinguen en el diagrama de impedancia. La constante de tiempo de bajas frecuencias usualmente se asocia con el proceso corrosivo. [1] Las constantes de tiempo de frecuencias altas e intermedias están asociadas a otro tipo de procesos. Resulta difícil asignar cada constante de tiempo a un proceso en particular valiéndose sólo de los datos de EIS. El estudio de los procesos que dan origen a las constantes de tiempo de frecuencias altas e intermedias requiere la elaboración de un modelo matemático interpretativo, que está fuera del alcance del presente trabajo. [2]

En general, se obtuvieron mejores ajustes en las experiencias de EIS realizadas a mayores tiempos de polarización. Esto puede atribuirse a que los ensayos de EIS a tiempos cortos de polarización se realizaron en un sistema que varía de modo significativo a lo largo de la medición. Una de las condiciones que deben cumplirse en los ensayos de EIS es que el sistema se mantenga en estado estacionario a lo largo de toda la experiencia. [2,3]

El buen ajuste de los circuitos equivalentes a los datos experimentales garantiza que estos datos satisfacen las relaciones de Kramers-Kronig. Esto se debe a que los circuitos equivalentes utilizados satisfacen estas

relaciones. [2] Por lo tanto se cumplen las restricciones de la teoría de sistemas lineales, lo cual asegura la estabilidad, causalidad y linealidad del sistema en estudio. [2]

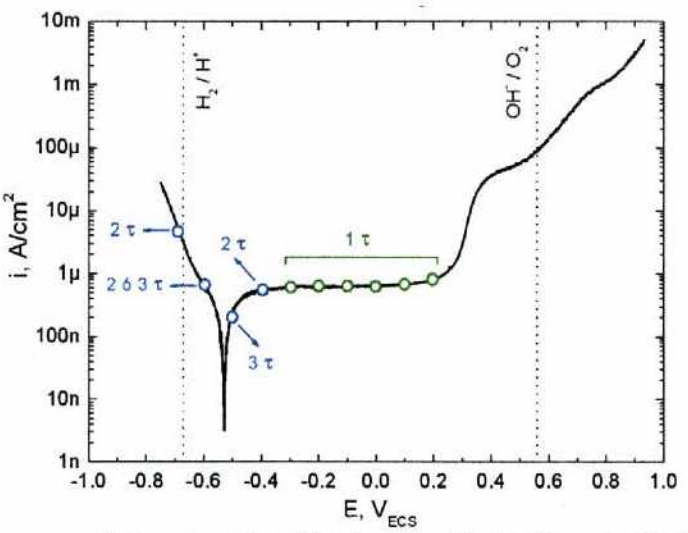


Figura 29: CPP de una probeta prismática MA de aleación C-22 en NaCl 1M a pH 6 y 90°C. Medio desaireado. v_B = 0,167 mV/s. Se presentan los potenciales correspondientes a las mediciones de EIS, indicándose la cantidad de constantes de tiempo (τ) halladas, y los potenciales termodinámicos de las reacciones de evolución de hidrógeno (H_2/H^+) y oxígeno (OH^-/O_2).

La resistencia de la constante de tiempo de bajas frecuencias se asoció a la resistencia de polarización (R_P). En los ensayos realizados a potenciales anódicos (-0,5 V_{ECS} a 0,2 V_{ECS}), el valor de R_P es indicativo de la calidad de la pasividad. No existe una relación directa con la velocidad de corrosión general, ya que los ensayos no fueron realizados al potencial de corrosión. Si se considera la ausencia total de oxígeno en el medio, la velocidad de corrosión sería proporcional a la densidad corriente de pasividad (i_{PAS}) medida. El valor de i_{PAS} luego de más de 24 horas de polarización fue menor a 0,1 µA/cm² para todos los potenciales de pasividad. Esto conduce a velocidades de corrosión menores a 0,8 µm/año (Experimental 5.6.1).

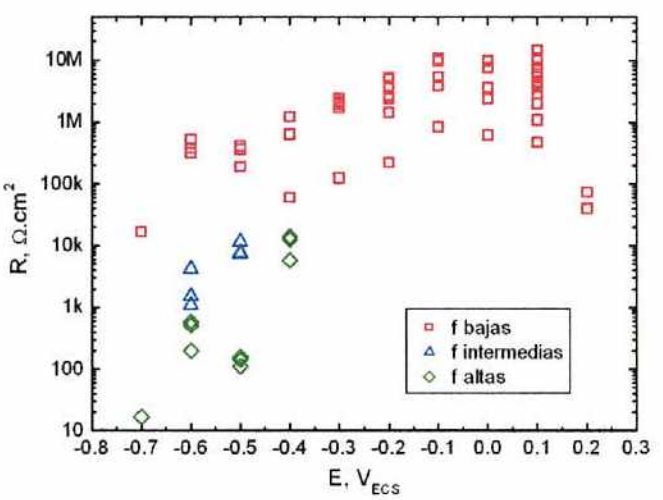


Figura 30: Resistencias correspondientes a las constantes de tiempo de frecuencias altas, intermedias y bajas obtenidas por ajuste de circuitos equivalentes en función del potencial aplicado, para diferentes tiempos de polarización, en NaCl 1M a pH 6 y 90°C.

La Figura 31 presenta la evolución de R_P con el tiempo de polarización para los potenciales de pasividad estudiados. En general, se observó un aumento considerable de R_P durante las primeras 5 horas de polarización, seguido de una estabilización. La única excepción fue la probeta polarizada a 0,2 V_{ECS} que sufrió corrosión en rendijas, lo cual produjo una disminución de dos órdenes de magnitud en el valor de R_P con respecto a las probetas ensayadas a otros potenciales de pasividad.

En la Figura 32 se presentan los valores finales de R_P alcanzados para los mayores tiempos de polarización ensayados en función del potencial aplicado en el rango de pasividad. Se halló la relación lineal indicada en la Ecuación 1.

$$\log(R_P)[\Omega \cdot cm^2] = 7{,}06 + 2{,}54 \cdot E[V_{ECS}] \qquad R^2 = 0{,}931 \quad (1)$$

En la Figura 33 se representan las capacidades medias de las constantes de tiempo de frecuencias altas, intermedias y bajas en función del potencial aplicado, para diferentes tiempos de polarización. Para aquellos potenciales que presentaron múltiples constantes de tiempo, las capacidades de bajas frecuencias fueron las más elevadas y las capacidades de altas frecuencias fueron las más pequeñas. El valor medio de cada capacidad se obtuvo asumiendo que el sistema en estudio puede ser representado mediante el modelo de Cole-Cole (Experimental 5.6). [2,4] Además se representa la capacidad obtenida a partir de la parte imaginaria de la impedancia a una frecuencia de f = 1000 Hz. Los valores de capacidad obtenidos a esta frecuencia fueron muy inferiores a los de las capacidades de frecuencias altas, intermedias y bajas.

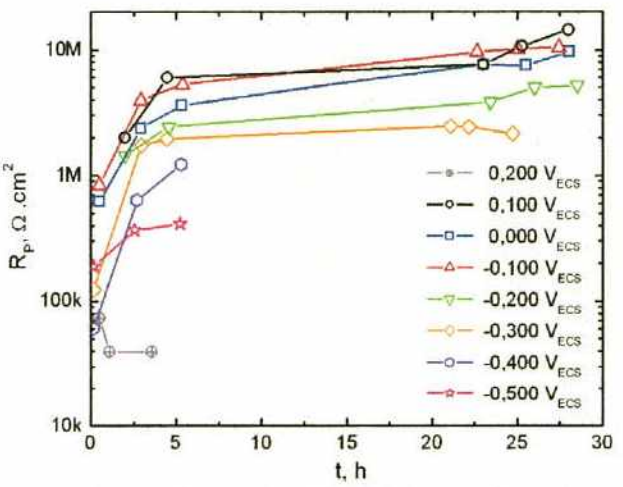


Figura 31: Resistencia de polarización en función del tiempo de polarización, para diferentes potenciales aplicados en el rango de pasividad, en NaCl 1M a pH 6 y 90°C.

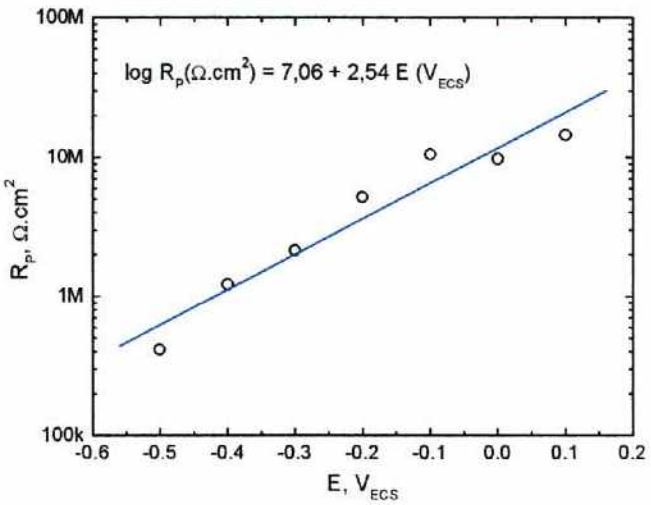


Figura 32: Resistencia de polarización en función del potencial aplicado, para los mayores tiempos de polarización en el rango de pasividad, en NaCl 1M a pH 6 y 90°C.

En la Figura 34 se representa la capacidad obtenida a f = 1000 Hz y la capacidad de la constante de tiempo de frecuencias altas. En los casos en que se observó una sola constante de tiempo, se representó la capacidad de la misma como capacidad de frecuencias altas. Es decir, esa capacidad fue la representativa de todo el rango de frecuencias estudiado. Se observó que la capacidad de f = 1000 Hz siguió la misma tendencia que la capacidad de frecuencias altas. La única discrepancia se manifestó a E = -0,4 V_{ECS}, dado que las capacidades de frecuencias altas y bajas presentaron valores similares (Fig. 33). En ese caso, la capacidad medida a f = 1000 Hz estuvo afectada por ambas constantes de tiempo. Los valores de la capacidad de frecuencias altas fueron tres veces superiores a los valores a f = 1000 Hz. Las capacidades medidas fueron del orden de la capacidad de la doble capa eléctrica (~25 $\mu F/cm^2$) o aún mayores. [5,6]

Si se utiliza el método de Hsu y Mansfeld [7] para calcular la capacidad media, el valor obtenido es aproximadamente el mismo al calculado asumiendo el modelo de Cole-Cole. Esta concordancia se puede observar en la Figura 35, para la capacidad de la única constante de tiempo obtenida a potenciales entre -0,3 V_{ECS} y 0,2 V_{ECS}. La discrepancia entre los valores de capacidad media y los valores a f = 1000 Hz no puede ser atribuida al método de cálculo, sino a la dispersión en frecuencia de la capacidad. El parámetro indicativo de la dispersión en frecuencia de la capacidad es el exponente (P) del CPE. [2] En los ajustes realizados en el presente trabajo los valores medios de P fueron de 0,90 para la constantes de tiempo de frecuencias bajas, 0,84 para la constantes de tiempo de frecuencias intermedias y 0,91 para la constantes de tiempo de frecuencias altas.

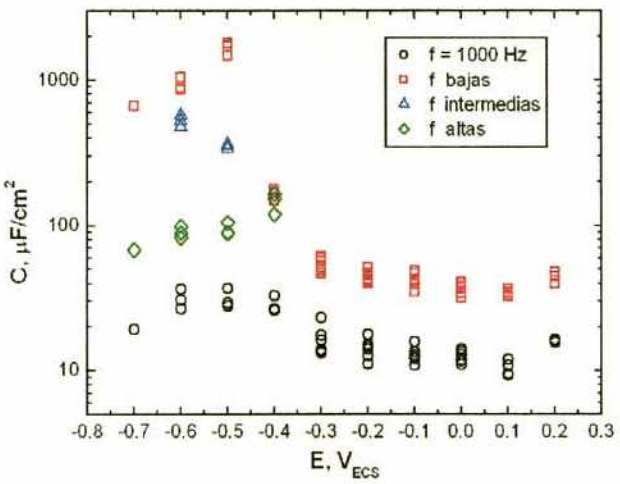


Figura 33: Capacidades correspondientes a las constantes de tiempo de frecuencias altas, intermedias y bajas obtenidas por ajuste de circuitos equivalentes y capacidad a f = 1000 Hz, para diferentes potenciales aplicados y tiempos de polarización, en NaCl 1M a pH 6 y 90°C.

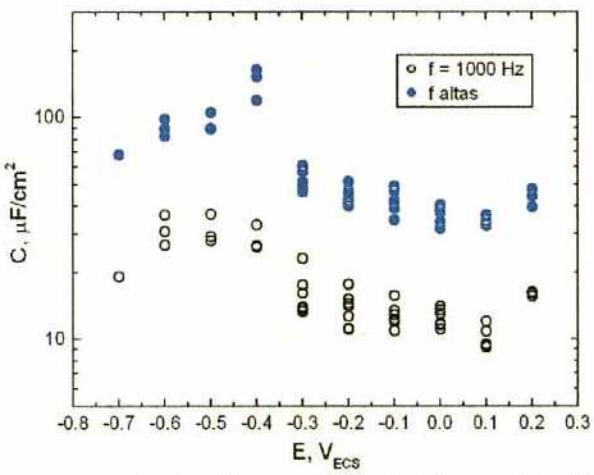


Figura 34: Capacidad correspondiente a la constante de tiempo de altas frecuencias (o de la única constante de tiempo para $E > -0{,}4\ V_{ECS}$) y capacidad a f = 1000 Hz, para diferentes potenciales aplicados y tiempos de polarización, en NaCl 1M a pH 6 y 90°C.

Algunos autores [8-14] calculan el espesor de la película pasiva (o de la región de carga espacial) a partir de la capacidad obtenida en mediciones de la impedancia a altas frecuencias. Para ello se utiliza la Ecuación 2, correspondiente a un capacitor de placas paralelas, donde d es el espesor de la película, ε_0 es la constante de permitividad en el vacío y ε es la constante dieléctrica de la película pasiva.

$$d = \frac{\varepsilon_0 \cdot \varepsilon}{C} \qquad (2)$$

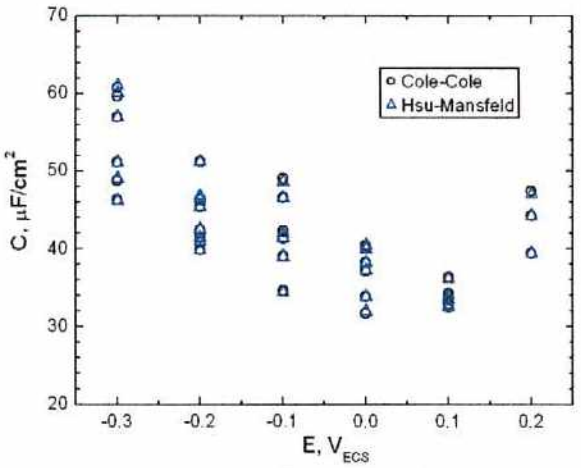


Figura 35: Capacidades obtenidas por los métodos de Cole-Cole y de Hsu-Mansfeld, para diferentes potenciales aplicados y tiempos de polarización, en NaCl 1M a pH 6 y 90°C.

En la Figura 36 se presenta el espesor de la película pasiva en función del potencial aplicado, considerando las capacidades de f = 1000 Hz y las capacidades de frecuencias altas, obtenidas asumiendo la distribución de Cole-Cole. En el presente cálculo se despreció la capacidad de la doble capa y se asumió un valor de $\varepsilon = 30$ para la constante dieléctrica de la película pasiva [10-13]. Suponiendo que la película pasiva está compuesta por Cr_2O_3 puro, es posible estimar la cantidad de monocapas formadas. De acuerdo a Boudin *et al.* [16], la monocapa de Cr_2O_3 que se forma en películas pasivas de aleaciones Ni-Cr posee un espesor de 0,21 nm. Se observó que el espesor así obtenido no aumentó linealmente con el potencial como sería esperable, sino que disminuyó entre -0,7 V_{ECS} y -0,4 V_{ECS}, aumentó entre -0,3 V_{ECS} y 0,1 V_{ECS}, donde llegó a un máximo y disminuyó nuevamente. A consecuencia de la diferencia en el valor de las capacidades, el espesor obtenido es considerablemente distinto si se utiliza la capacidad de f = 1000 Hz (4 a 14 monocapas) que si se utiliza la capacidad de altas frecuencias (1 a 4 monocapas). En el caso del cálculo del espesor a partir de la capacidad de altas frecuencias, no debería despreciarse la capacidad de la doble capa eléctrica, que se halla en serie con el óxido. La disminución del espesor calculado para 0,2 V_{ECS} podría relacionarse con la ocurrencia de corrosión en rendijas a ese potencial. Este proceso ocurre en paralelo a la disolución pasiva, generalmente en estado no estacionario. [17]

En la Figura 37 se presenta la evolución de R_P y C en función del tiempo de polarización en dos ensayos realizados a un potencial de 0,1 V_{ECS} en NaCl 1M a pH 6 y 90°C. R_P presentó un incremento significativo durante las primeras 24 horas de polarización, mientras que C se mantuvo en el rango de 27 $\mu F/cm^2$–35 $\mu F/cm^2$. El incremento de R_P estaría indicando que la calidad de la pasividad aumentó a lo largo de la polarización. Sin embargo, la constancia en el valor de C indica que el espesor de la película pasiva no varía a lo largo de la polarización, o bien que C es insensible a esa variación.

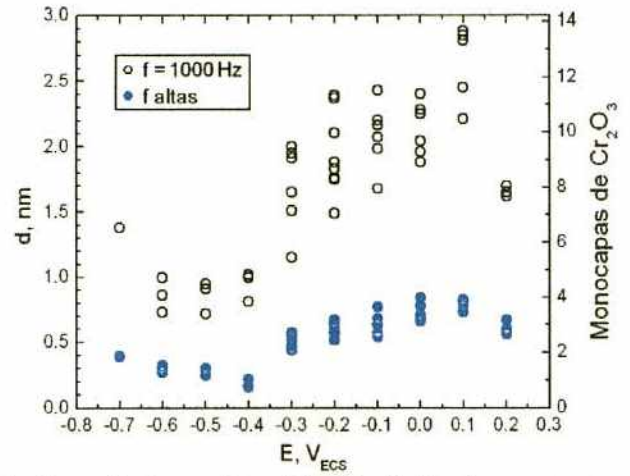


Figura 36: Espesor de la película pasiva obtenido indirectamente a partir de la capacidad correspondiente a la constante de tiempo de frecuencias altas y de la capacidad a f = 1000 Hz, para diferentes potenciales aplicados y tiempos de polarización, en NaCl 1M a pH 6 y 90°C.

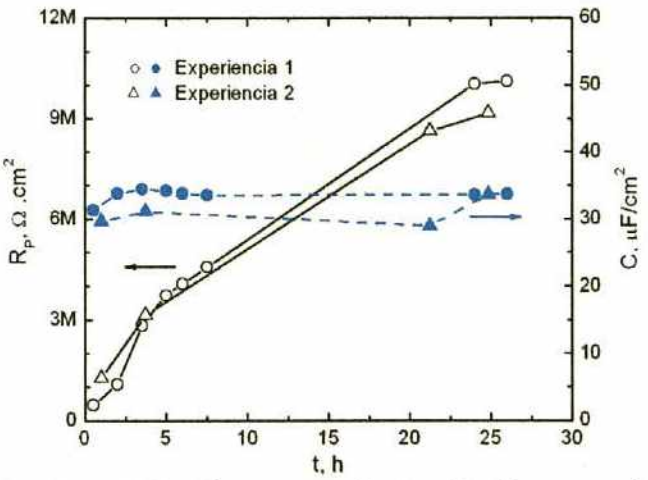


Figura 37: Resistencia de polarización y capacidad, obtenidas por ajuste de un circuito equivalente con 1 constante de tiempo, en función del tiempo de polarización a 0,1 V_{ECS} en NaCl 1M a pH 6 y 90°C. Medio desaireado.

1.1.2 Experiencias al Potencial de Corrosión

Se realizaron ensayos de inmersión en NaCl 1M a pH 2 y pH 6, y 90°C, en condiciones desaireadas y de aireación natural. Durante el período de inmersión se registró el potencial de corrosión y, en algunos casos, se realizaron ensayos de EIS. En la Figura 38 se observa la evolución de E_{CORR} para probetas prismáticas MA y TCP de aleación C-22 en NaCl 1M a 90°C, pH 2 y pH 6, en condiciones de aireación natural. E_{CORR} aumentó en el tiempo para todas las condiciones experimentales estudiadas. E_{CORR} disminuyó al aumentar el pH de la solución. Se observó que las probetas TCP presentaron mayores valores de E_{CORR} que las MA, tanto a pH 2 como a pH 6.

En las Figuras 39 y 40 se presentan los datos de un ensayo de EIS realizado luego de 29 horas de inmersión para una probeta MA en NaCl 1M a pH 6 y 90°C. En los diagramas de impedancia se incluye el ajuste de un circuito equivalente de una constante de tiempo. La velocidad de corrosión obtenida a partir del ajuste fue de 0,14 μm/año.

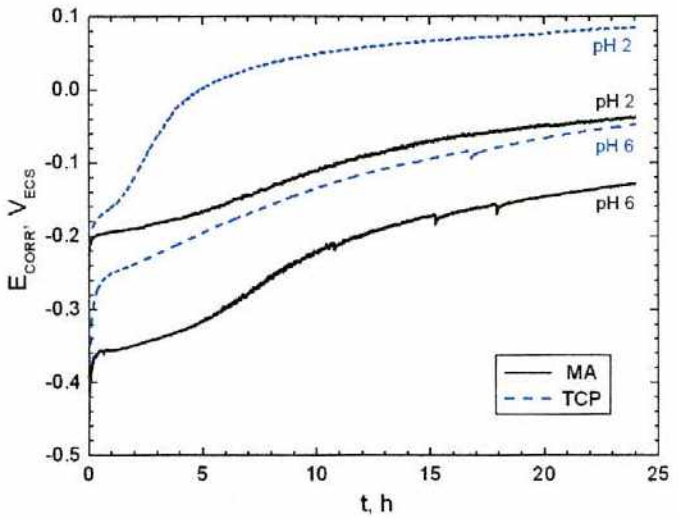


Figura 38: Potencial de corrosión (E_{CORR}) en función del tiempo, para probetas prismáticas MA y TCP de aleación C-22, en NaCl 1M a 90°C, pH 2 y 6. Medio aireado naturalmente.

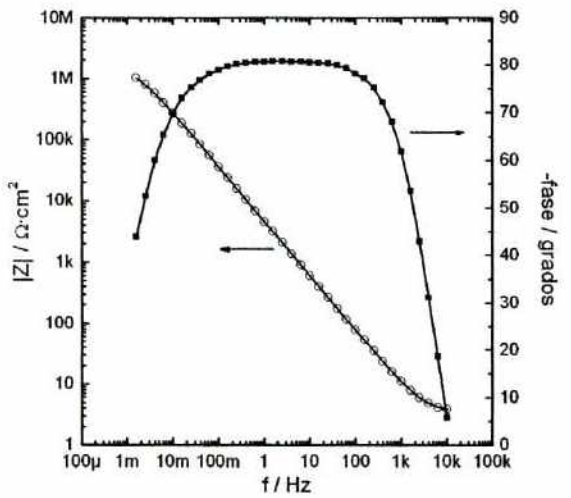


Figura 39: Diagrama de Bode correspondiente a una medición de EIS en una probeta prismática MA de aleación C-22, en NaCl 1M a pH 6 y 90°C. E_{CORR} = -0,151 V_{ECS} luego de 29,0 horas de inmersión. Medio desaireado. Puntos: datos experimentales, Líneas: ajuste con circuito equivalente de una constante de tiempo.

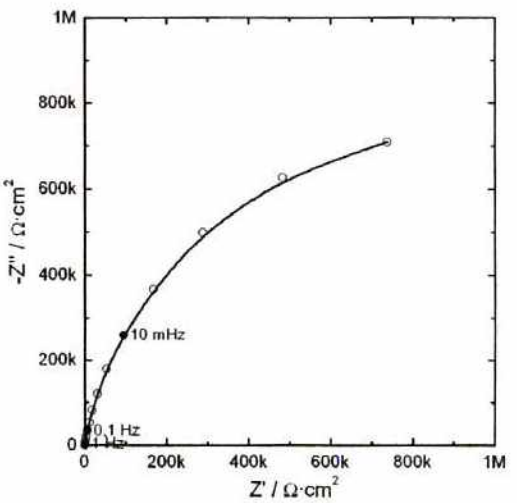


Figura 40: Diagrama de plano complejo correspondiente a una medición de EIS en una probeta prismática MA de aleación C-22, en NaCl 1M a pH 6 y 90°C. E_{CORR} = -0,151 V_{ECS} luego de 29,0 horas de inmersión. Medio desaireado. Puntos: datos experimentales, Líneas: ajuste con circuito equivalente de una constante de tiempo.

En las Figuras 41 y 42 se presenta la evolución de E_{CORR} en el tiempo, en condiciones de aireación natural y desaireadas respectivamente, junto con la velocidad de corrosión estimada a partir de mediciones de EIS. El valor de E_{CORR} en condiciones aireadas fue mayor que en condiciones desaireadas. La velocidad de corrosión disminuyó con el tiempo de inmersión y fue menor a 0,2 µm/año luego de 24 horas de inmersión en ambos medios.

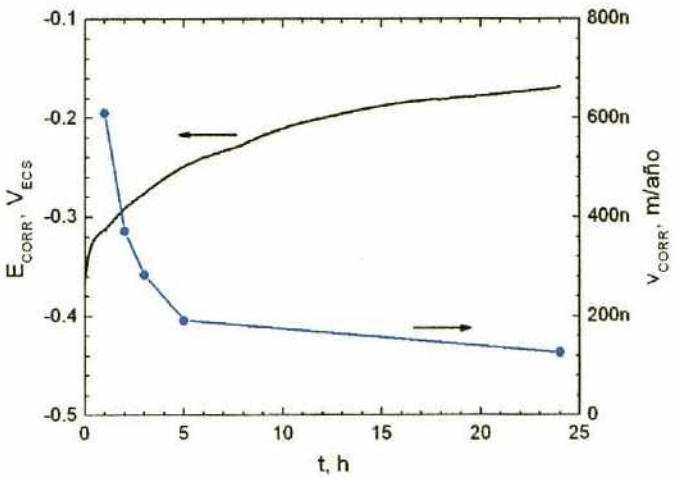


Figura 41: Potencial de corrosión (E_{CORR}) y velocidad de corrosión (v_{CORR}) en función del tiempo, para una probeta prismática MA de aleación C-22, en NaCl 1M a pH 6 y 90°C. Medio aireado naturalmente.

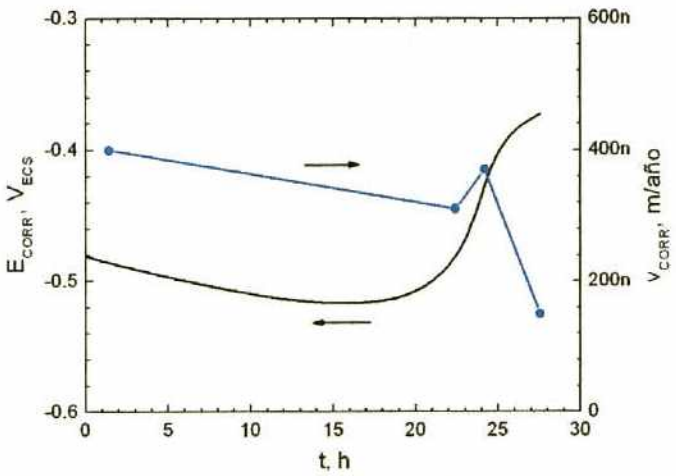


Figura 42: Potencial de corrosión (E_{CORR}) y velocidad de corrosión (v_{CORR}) en función del tiempo, para una probeta prismática MA de aleación C-22, en NaCl 1M a pH 6 y 90°C. Medio desaireado.

1.1.3 Estudio de las Propiedades Semiconductoras

Se realizaron una serie de experiencias de Mott-Schottky con el objeto de determinar los efectos del pH, el envejecido de la película pasiva y el envejecido térmico sobre las propiedades semiconductoras de la película pasiva en soluciones desaireadas. En la Figura 43 se presentan experiencias realizadas luego de 2 horas de polarización a 0,1 V_{ECS} en NaCl 1M a pH 6 y 90°C. En una de ellas se realizó el barrido de potenciales entre 0,1 V_{ECS} y -0,8 V_{ECS} y en la otra entre 0,6 V_{ECS} y -0,8 V_{ECS}, finalizándose ambas al potencial inicial. Se observó histéresis entre los barridos en los sentidos catódico y anódico. En la experiencia realizada desde 0,6 V_{ECS} se observó además un corrimiento en potenciales del valor máximo de $1/C^2$. Esto indica que la polarización a potenciales alejados del potencial de formación de la película pasiva produjo alteraciones en el espesor, la estructura y/o en la composición de la misma. La aleación C-22 en estado pasivo se comportó como un semiconductor tipo n a bajos potenciales de pasividad, cambiando a tipo p para potenciales mayores. El mismo comportamiento se observó cualitativamente a pH 2 (Fig. 44). El cambio en el tipo de semiconductividad se

produjo a potenciales menores a los correspondientes al inicio de la disolución transpasiva (E_{20}) a cada pH. [1]

En la Figura 44 se presentan experiencias de Mott-Schottky realizadas luego de 2 horas de polarización a 0,1 V_{ECS} en NaCl 1M a 90°C y pH 2 y 6. Los valores de capacidad medidos a pH 2 fueron mayores a los obtenidos a pH 6. La tendencia observada fue similar a ambos valores de pH. El corrimiento en potencial del valor máximo de $1/C^2$ con el pH es indicativo de una dependencia de tipo Nernst. [5,6]

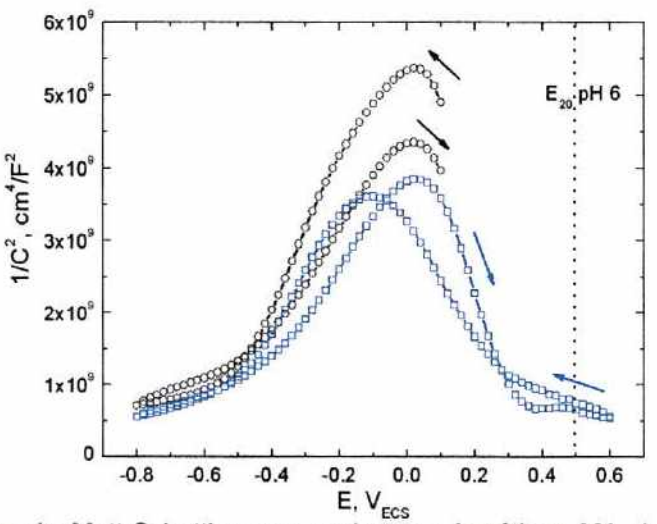


Figura 43: Diagrama de Mott-Schottky para probetas prismáticas MA de aleación C-22, en solución desaireada de NaCl 1M a pH 6 y 90°C. Polarización por 2 horas a 0,1 V_{ECS}, f = 1000 Hz. Se indica el potencial correspondiente al inicio de la transpasividad (E_{20}).

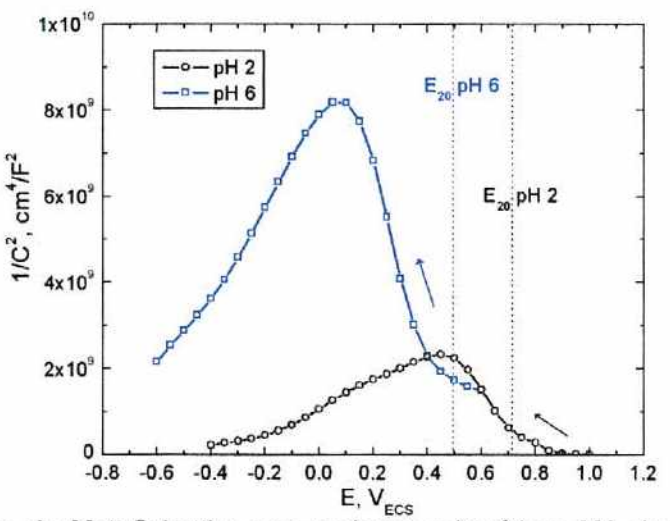


Figura 44: Diagrama de Mott-Schottky para probetas prismáticas MA de aleación C-22, en solución desaireada de NaCl 1M a pH 2 y 6, y 90°C. Polarización por 2 horas a 0,1 V_{ECS}, f = 1000 Hz. Se indica el potencial correspondiente al inicio de la transpasividad (E_{20}).

En la Figura 45 se presentan ensayos de Mott-Schottky realizados luego de diferentes tiempos de polarización en NaCl 1M, a pH 6 y 90°C. Se observó que para potenciales de pasividad elevados las capacidades medidas luego de 2 horas de polarización fueron mayores que las medidas luego de 24 horas de polarización a 0,1 V_{ECS}. Para bajos potenciales de pasividad y potenciales correspondientes a la zona catódica, no se observaron diferencias entre los ensayos a diferentes tiempos de polarización.

En la Figura 46 se presentan los resultados de los ensayos de Mott-Schottky realizados luego de 2 horas de polarización, en probetas MA y TCP, en NaCl 1M a pH 6 y 90°C. Ambos tipos de probetas presentaron resultados cualitativamente similares. Los valores de capacidad medidos en probetas MA fueron mayores que los hallados para probetas TCP.

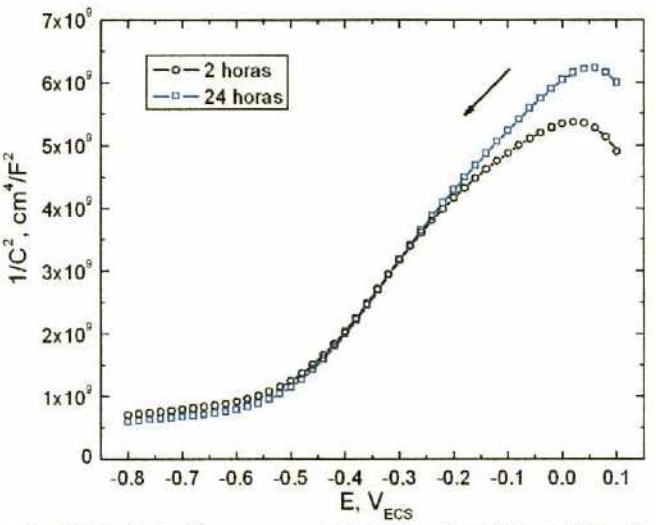


Figura 45: Diagrama de Mott-Schottky para probetas prismáticas MA de aleación C-22, en solución desaireada de NaCl 1M a pH 2 y 6, y 90°C. Polarización a 0,1 V_{ECS}, f = 1000 Hz.

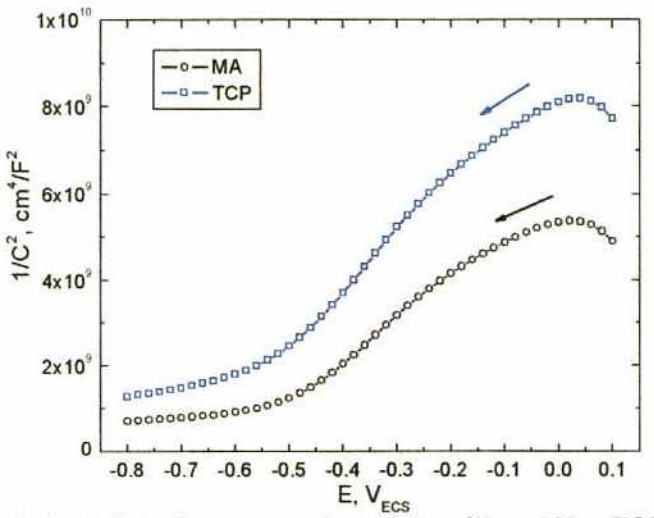


Figura 46: Diagrama de Mott-Schottky para probetas prismáticas MA y TCP de aleación C-22, en solución desaireada de NaCl 1M a pH 6 y 90°C. Polarización por 2 horas a 0,1 V_{ECS}, f = 1000 Hz.

En la zona de potenciales en donde se manifestó el comportamiento semiconductor tipo n, se realizaron ajustes lineales de $1/C^2$ en función de E. En la Figura 47 se presenta un ejemplo. A partir de los mismos, utilizando la ecuación de Mott-Schottky (Experimental 5.6.2), se obtuvieron los parámetros N_D y E_{FB}. [18,19] Estos parámetros se presentan en la Tabla 1 para las diferentes condiciones experimentales estudiadas. Debido a la histéresis observada entre los barridos en los sentidos catódico y anódico, sólo se utilizaron para el ajuste los datos del primer semiciclo del barrido (sentido anódico). Tampoco se utilizaron para el ajuste las experiencias en las que se polarizó a potenciales en el rango de transpasividad. El valor de E_{FB} estimado varía según se considere o no la corrección propuesta por De Gryse *et al.* [20] para casos en que la capacidad de la doble capa de Helmholtz (C_H) resulta

significativa. El valor de E_{FB} corregido se consignó en la Tabla 1 como $E_{FB\ corregido}$. N_D no está afectado por esta corrección. Se asumieron valores de C_H = 25 μF/cm^2 [5,6] para la doble capa de Helmholtz y de ε = 30 para la constante dieléctrica de la película pasiva [10-13]. Se observaron diferencias significativas entre los valores de N_D y E_{FB} a pH 2 y a pH 6. La variación de E_{FB} con el pH es compatible con una dependencia de tipo Nernst. El aumento de N_D al disminuir el pH indica una mayor cantidad de defectos en la película pasiva en soluciones de mayor acidez. De acuerdo a estos cálculos, la película pasiva formada a pH 2 posee una mayor cantidad de dopantes que la formada a pH 6, por lo cual el efecto de la corrección sobre E_{FB} es más significativo a pH 2 que a pH 6 (Tabla 1). No se observó un efecto significativo del envejecido de la película pasiva sobre N_D y E_{FB}. La aleación en la condición metalúrgica TCP presentó valores levemente menores de N_D y E_{FB} con respecto a la condición metalúrgica MA.

En la Figura 48 se presentan las capacidades a f = 1000 Hz obtenidas en experiencias de EIS a potencial constante, junto con las capacidades obtenidas en ensayos de Mott-Schottky luego de polarizaciones a 0,1 V_{ECS}. La capacidad obtenida en ensayos de Mott-Schottky corresponde a la película pasiva formada a 0,1 V_{ECS}; mientras que en los ensayos de EIS, la medición de la capacidad se realizó al mismo potencial de formación de la película. Se observó que las capacidades obtenidas por ambos métodos son similares. Esto indicaría que la capacidad de la región de carga espacial predomina por sobre la capacidad geométrica de la película. Este tópico se abordará con mayor detalle en una sección posterior.

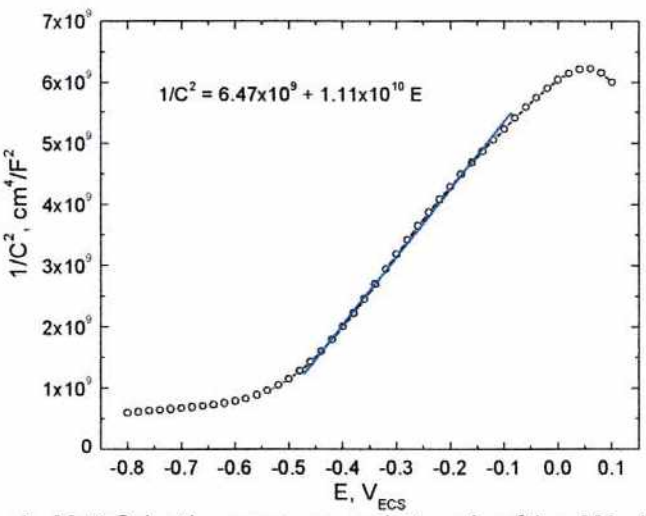


Figura 47: Diagrama de Mott-Schottky para una probeta prismática MA de aleación C-22, en solución desaireada de NaCl 1M a pH 6 y 90ºC. Polarización por 24 horas a 0,1 V_{ECS}, f = 1000 Hz. Se presentan el ajuste lineal y la correspondiente ecuación.

pH 2		pH 6			
MA		MA		TCP	
$t_{POLARIZACIÓN}$ = 2 horas		$t_{POLARIZACIÓN}$ = 2 horas		$t_{POLARIZACIÓN}$ = 2 horas	
N_D	$1,29x10^{21}$ cm^{-3}	N_D	$4,53x10^{20}$ cm^{-3}	N_D	$3,33x10^{20}$ cm^{-3}
E_{FB}	-0,373 V_{ECS}	E_{FB}	-0,633 V_{ECS}	E_{FB}	-0,698 V_{ECS}
$E_{FB\ corregido}$	0,066 V_{ECS}	$E_{FB\ corregido}$	-0,479 V_{ECS}	$E_{FB\ corregido}$	-0,584 V_{ECS}
		$t_{POLARIZACIÓN}$ = 24 horas			
		N_D	$4,57x10^{20}$ cm^{-3}		
		E_{FB}	-0,601 V_{ECS}		
		$E_{FB\ corregido}$	-0,446 V_{ECS}		

Tabla 1: Densidad de donores (N_D) y potencial de banda plana (E_{FB}) de las películas pasivas obtenidos mediante ajustes lineales de las experiencias de Mott-Schottky. Potencial de formación de la película pasiva: 0,1 V_{ECS}.

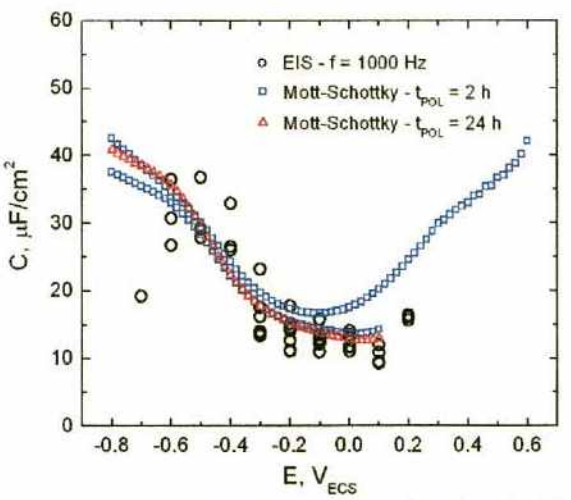


Figura 48: Capacidades a f = 1000 Hz obtenidas en experiencias de EIS a potencial constante y en ensayos de Mott-Schottky (polarización a 0,1 V_{ECS} por 2 y 24 horas) para probetas prismáticas MA de aleación C-22, en solución desaireada de NaCl 1M a pH 6 y 90°C.

En la Figura 49 se presentan curvas de polarización potenciodinámica de probetas prismáticas MA y TCP de aleación C-22 en soluciones desairedas de NaCl 1M + $K_4Fe(CN)_6$ 0,05M + $K_3Fe(CN)_6$ 0,05M a pH 6,3 y 90°C, luego de diferentes tiempos de inmersión. Durante el período de inmersión previo a cada curva de polarización, el potencial se mantuvo constante en un valor de 0,13 V_{ECS} en cada uno de los ensayos. El potencial se fijó en ese valor debido a la presencia del par redox $Fe(CN)_6^{4-}/Fe(CN)_6^{3-}$ en la solución. La aleación C-22 en estado pasivo se comportó como un semiconductor tipo p en el rango de potenciales estudiado, permitiendo una mayor circulación de corriente anódica que catódica. Este resultado es consistente con los diagramas de Mott-Schottky obtenidos (Fig. 43). El potencial 0,13 V_{ECS} se corresponde con un comportamiento semiconductor tipo p. Luego de 1 hora de inmersión se obtuvieron curvas de polarización similares para probetas MA y TCP. Sin embargo, luego de 24 horas de inmersión se observó un efecto más pronunciado del envejecido de la película pasiva en la probeta MA con respecto a la probeta TCP. La densidad de corriente medida disminuyó entre uno y dos órdenes de magnitud a las 24 horas de inmersión con respecto a las curvas

realizadas luego de 1 hora de inmersión. Este efecto fue más evidente en la zona catódica de la curva de polarización.

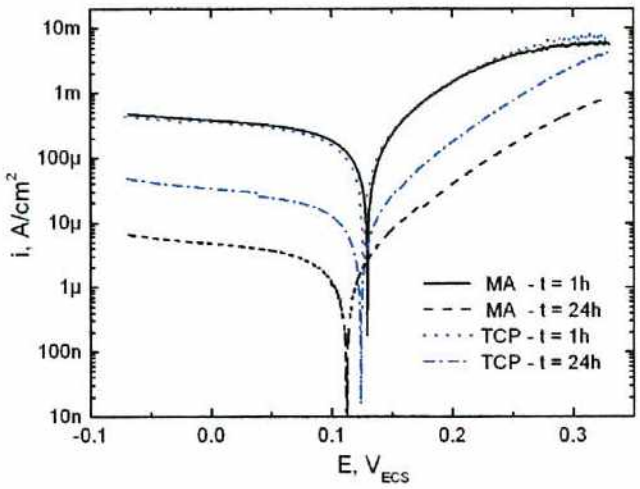


Figura 49: CPP de probetas prismáticas MA y TCP en NaCl 1M + $K_4Fe(CN)_6$ 0,05M + $K_3Fe(CN)_6$ 0,05M a pH 6,3 y 90°C, luego de diferentes tiempos de inmersión. Medio desaireado. v_B = 0,167 mV/s.

1.2 Estado Activo y Transición Activo / Pasiva

1.2.1 Curvas de Polarización Potenciodinámica

Se realizaron ensayos electroquímicos en soluciones ácidas de cloruros a 90°C, con el objeto de estudiar la corrosión de la aleación C-22 en estado activo y la transición entre los estados activo y pasivo.

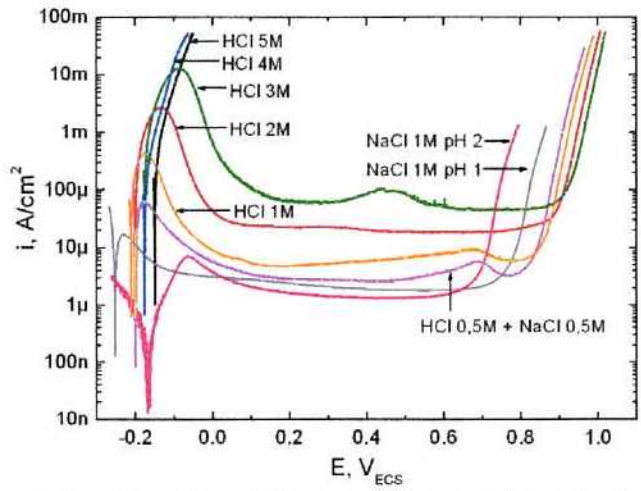


Figura 50: CPP de probetas prismáticas MA en soluciones ácidas de cloruros a 90°C. Medio desaireado. v_B = 0,167 mV/s.

En la Figura 50 se presentan curvas de polarización potenciodinámica de probetas prismáticas MA de aleación C-22 en soluciones de HCl. Las curvas realizadas en HCl 5M y HCl 4M presentaron sólo una región de corrosión en estado activo. Para [HCl] < 4M, se observó un pico anódico de transición activo / pasiva, seguido de una región de pasividad o pseudopasividad. Las densidades de corriente del pico anódico y de la región (seudo)pasiva aumentaron con [HCl]. A continuación, se observó un

incremento de la corriente debido a la disolución transpasiva de la aleación. El potencial asociado al inicio de este proceso aumentó con [HCl]. En algunas curvas de polarización (HCl 3M, HCl 1M y HCl 0,5M + NaCl 0,5M) se presentó un segundo pico anódico más pequeño en la región (seudo)pasiva. Esto se asoció, en todos los casos, a la ocurrencia de corrosión en rendijas.

En la Figura 51 se presentan curvas de polarización de probetas prismáticas MA y TCP en HCl 1M. Los resultados obtenidos con probetas MA y TCP fueron similares, tanto en la región de corrosión activa como en las regiones de transición y (seudo)pasividad.

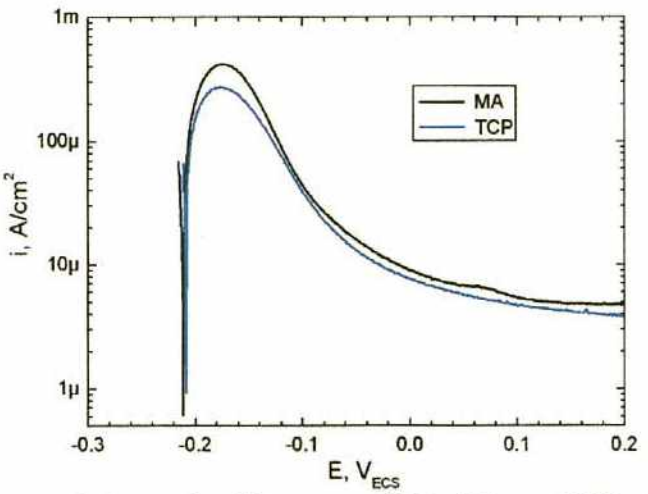


Figura 51: CPP de probetas prismáticas en HCl 1M a 90°C. Medio desaireado. v_B = 0,167 mV/s.

En la Figura 52 se representa la densidad de corriente máxima alcanzada en el pico de transición activo / pasiva (i_{PICO}) en función del pH de la solución. Para estimar el pH de las soluciones concentradas de HCl ([HCl] > 1M) se utilizaron correcciones indicadas en la bibliografía, que consideran el efecto de la actividad del Cl^- sobre la actividad del H^+. [21] El pico anódico observado en la curva de polarización realizada en NaCl 1M pH 2 no se consideró, por ser irreproducible. [1] Se observó que i_{PICO} disminuye sensiblemente al aumentar el pH, presentando una importante dependencia con esta variable.

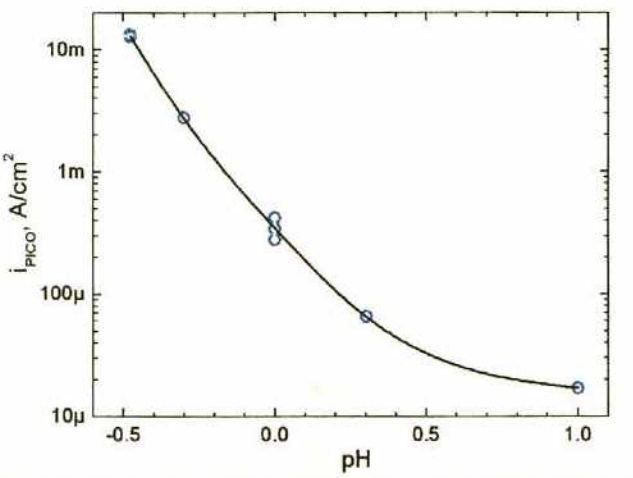


Figura 52: Densidad de corriente del pico anódico de transición activo / pasiva obtenido en curvas de polarización (Fig. 50) en función del pH del medio.

1.2.2 Experiencias al Potencial de Corrosión

Se realizaron ensayos de inmersión en soluciones ácidas de cloruros a 90°C, por períodos de hasta 24 horas (Fig. 53-57). Se registró el valor de E_{CORR} y se realizaron mediciones de EIS a E_{CORR}. Los pequeños saltos de potencial que se observan en las Figuras 53-57, se deben a las mediciones de EIS realizadas a diferentes tiempos de inmersión.

En la Figura 53 se presenta la evolución de E_{CORR} de probetas prismáticas MA en soluciones concentradas de HCl a 90°C, en medio desaireado. E_{CORR} se mantuvo aproximadamente constante en el tiempo durante el período estudiado. E_{CORR} aumentó con [HCl], siguiendo la misma tendencia observada en las curvas de polarización (Fig. 50).

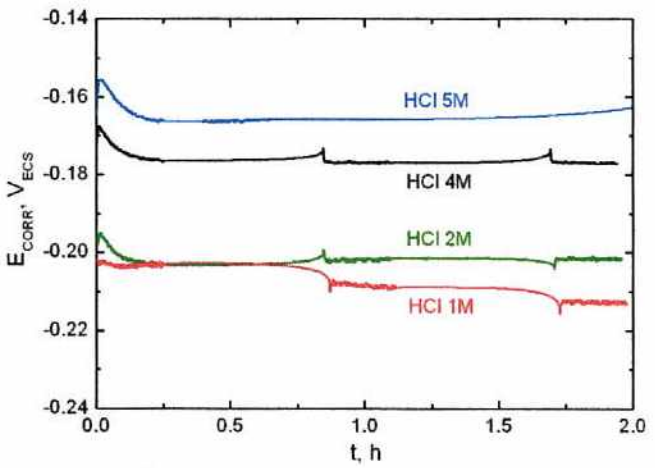


Figura 53: Potencial de corrosión (E_{CORR}) en función del tiempo de inmersión para probetas prismáticas MA de aleación C-22, en soluciones de HCl a 90°C. Medio desaireado.

En la Figura 54 se presenta la evolución de E_{CORR} durante las primeras 24 horas de inmersión para probetas prismáticas MA y TCP en HCl 3M a 90°C, en medio aireado. En ninguno de los ensayos la variación de E_{CORR} superó los 20 mV durante el período estudiado. En general, los potenciales de corrosión de las probetas MA y TCP fueron similares. En uno de los ensayos el valor de E_{CORR} de la probeta MA fue menor al del resto de las probetas.

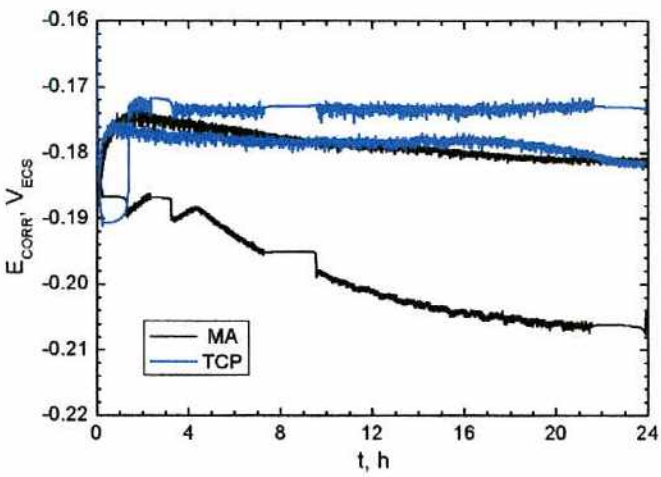


Figura 54: Potencial de corrosión (E_{CORR}) en función del tiempo de inmersión para probetas prismáticas MA y TCP de aleación C-22, en solución de HCl 3M, a 90°C. Medio aireado.

En la Figura 55 se observa la evolución de E_{CORR} para probetas MA en soluciones de HCl + NaCl de diferente pH y [Cl^-] = 1M, en condiciones de aireación natural y desaireado. Para las soluciones de pH 0,1 y pH 0,22, E_{CORR} se mantuvo constante en el tiempo en un valor menor a -0,2 V_{ECS}, tanto en condiciones aireadas como desaireadas. En cambio para pH 0,3 y pH 0,4, E_{CORR} se mantuvo constante en condiciones desaireadas, mientras que aumentó considerablemente en condiciones de aireación natural.

En la Figura 56 se presenta la evolución de E_{CORR} para probetas MA en soluciones de NaCl 1M de pH 1 a pH 1,4 en condiciones desaireadas. En la mayoría de los ensayos, E_{CORR} se mantuvo constante durante las primeras 24 horas de inmersión, en un valor menor a -0,2 V_{ECS}. La única excepción fue uno de los ensayos realizados en NaCl 1M pH 1,4, en el cual E_{CORR} aumentó luego de las primeras 5 horas de inmersión, alcanzando un valor mayor a 0,0 V_{ECS} a las 24 horas.

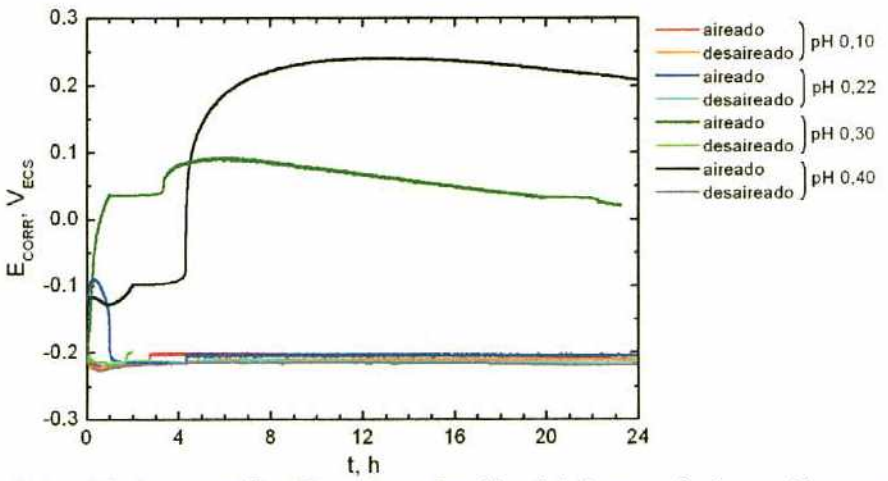


Figura 55: Potencial de corrosión (E_{CORR}) en función del tiempo de inmersión para probetas prismáticas MA de aleación C-22, en soluciones ácidas de cloruros de [Cl^-] = 1M y 90°C.

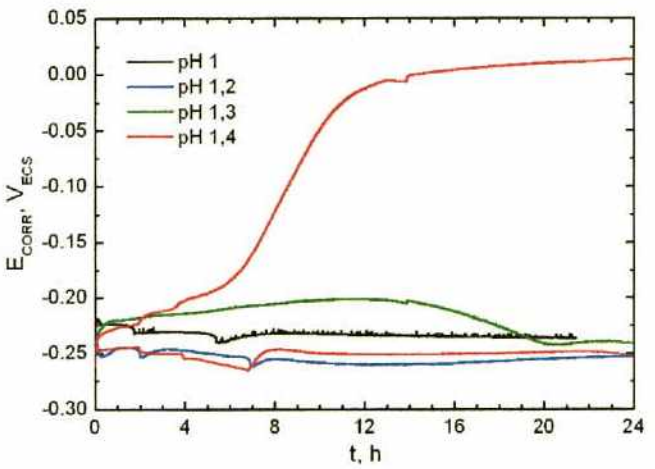


Figura 56: Potencial de corrosión (E_{CORR}) en función del tiempo de inmersión para probetas prismáticas MA de aleación C-22, en soluciones ácidas de NaCl 1M a 90°C. Medio desaireado.

En la Figura 57 se presenta la evolución de E_{CORR} para probetas MA en soluciones de NaCl 1M de pH 1,5 a pH 2 en condiciones desaireadas. En las experiencias realizadas a pH entre 1,5 y 1,7, la evolución de E_{CORR} presentó resultados diferentes en los distintos ensayos realizados. En algunos casos, E_{CORR} se mantuvo constante en el tiempo en un valor cercano a -0,27 V_{ECS};

mientras que en otros E_{CORR} presentó un aumento significativo, alcanzando valores de hasta 0,0 V_{ECS} a las 24 horas. Para pH 2 se observó un aumento de E_{CORR} en el tiempo en todas los ensayos realizados (se presenta sólo uno).

Al finalizar los ensayos de inmersión se midió el pH de cada solución. Las variaciones de pH fueron menores a 0,03 unidades en todos los casos.

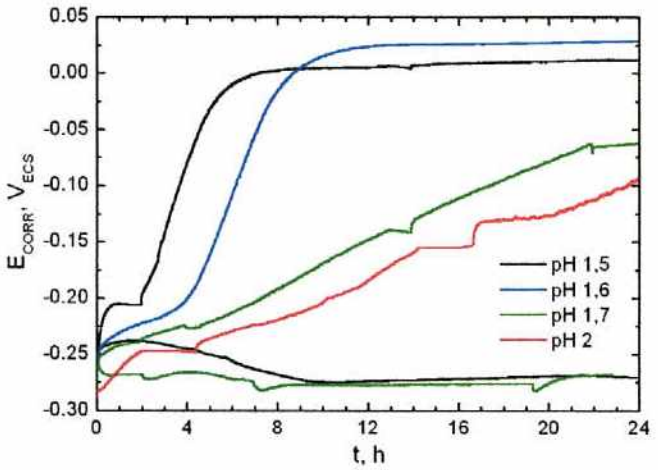


Figura 57: Potencial de corrosión (E_{CORR}) en función del tiempo de inmersión para probetas prismáticas MA de aleación C-22, en soluciones ácidas de NaCl 1M a 90°C. Medio desaireado.

En los ensayos de inmersión realizados, se observó que en soluciones ácidas concentradas de cloruros, la aleación C-22 presentó un valor de E_{CORR} bajo y estable en el tiempo. En soluciones de menor acidez (mayor pH) se observaron comportamientos diferentes entre los ensayos realizados en condiciones de aireación natural y en condiciones desaireadas. E_{CORR} se mantuvo constante en un valor bajo en condiciones desaireadas, mientras que aumentó considerablemente en condiciones de aireación natural. En el rango estudiado de pH más alto, se observaron comportamientos dispares en similares condiciones experimentales (pH 1,4 a 1,7 en condiciones desaireadas). En algunos ensayos E_{CORR} se mantuvo bajo y constante en el tiempo, y en otros aumentó considerablemente.

En las Figuras 58-77 se presentan los diagramas de impedancia correspondientes a ensayos realizados a E_{CORR} en soluciones ácidas de cloruros, a 90°C. Se muestran algunas experiencias de EIS representativas que se corresponden con los ensayos de inmersión realizados (Fig. 53-57). Los diagramas obtenidos se caracterizaron por una respuesta de tipo capacitiva, mostrando de una a tres constates de tiempo separadas en frecuencia. En algunos casos, se observó una respuesta de tipo inductiva a bajas frecuencias, usualmente asociada con procesos de adsorción. [2] La atribución de cada una de las constantes de tiempo a procesos fisicoquímicos determinados está fuera del alcance del presente trabajo.

Los diagramas de impedancia obtenidos en HCl 5M y HCl 3M presentaron cambios cuantitativos en el tiempo (Fig. 58-60). Los diferentes ensayos realizados en HCl 1M para un mismo período de inmersión de 1 hora presentaron diferencias cualitativas (Fig. 61 y 62). En algunos ensayos se observaron dos constantes de tiempo capacitivas, mientras que en otros sólo una. En la mayor parte de los ensayos realizados a bajos valores de E_{CORR}, los diagramas obtenidos se modificaron cualitativamente en el tiempo (Fig. 63-67, 69, 71-74 y 76). Sin embargo el módulo de la impedancia (IZI) no sufrió

cambios cuantitativos. Estas modificaciones incluyeron cambios en la cantidad de constantes de tiempo observadas. En las Figuras 69 y 76 se presentan ensayos de EIS realizados a diferentes tiempos de inmersión y al mismo E_{CORR}, que presentan respuestas de EIS muy diferentes. Esto indica un importante efecto del tiempo de inmersión sobre las características del diagrama de EIS. En los casos en que se registró un aumento de E_{CORR} en el tiempo, se observaron importantes variaciones cuantitativas en los diagramas de impedancia a través del tiempo (Fig. 68, 70, 75 y 77).

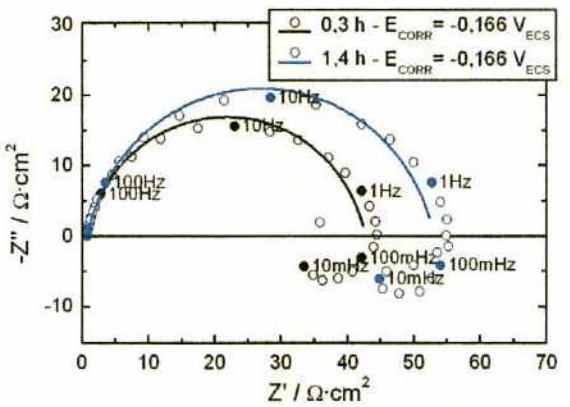


Figura 58: Diagrama de plano complejo correspondiente a mediciones de EIS en una probeta prismática MA de aleación C-22, en HCl 5M a 90ºC. Medio desaireado. Puntos: datos experimentales, Líneas: ajuste con circuito equivalente de una constante de tiempo.

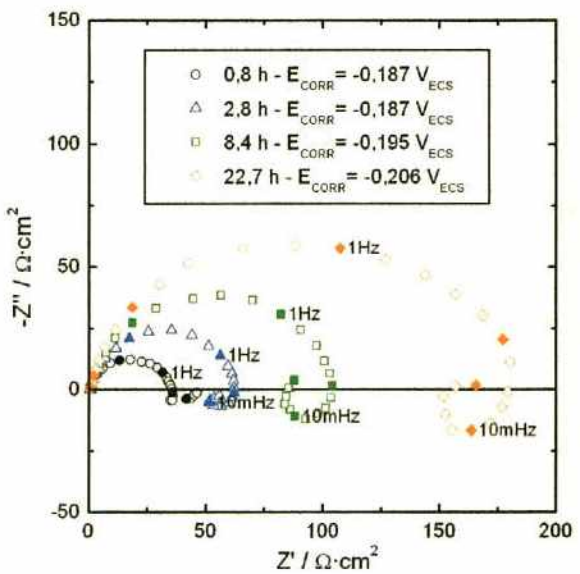


Figura 59: Diagrama de plano complejo correspondiente a mediciones de EIS en una probeta prismática MA de aleación C-22, en HCl 3M a 90ºC. Medio aireado.

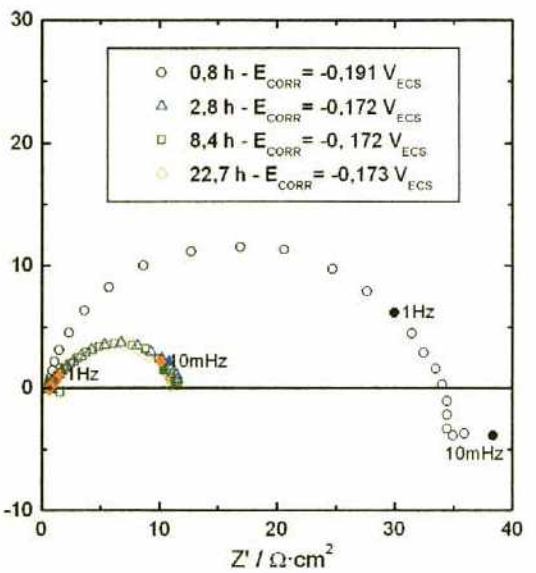


Figura 60: Diagrama de plano complejo correspondiente a mediciones de EIS en una probeta prismática TCP de aleación C-22, en HCl 3M a 90ºC. Medio aireado.

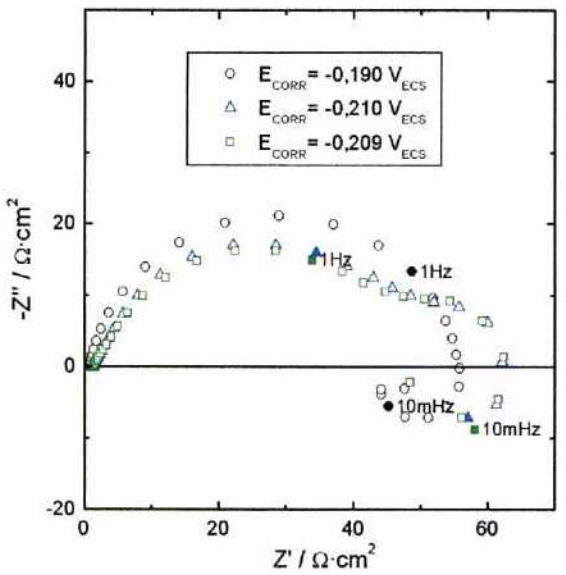


Figura 61: Diagrama de plano complejo correspondiente a mediciones de EIS en probetas prismáticas MA de aleación C-22, luego de 1 hora de inmersión en HCl 1M a 90°C. Medio desaireado.

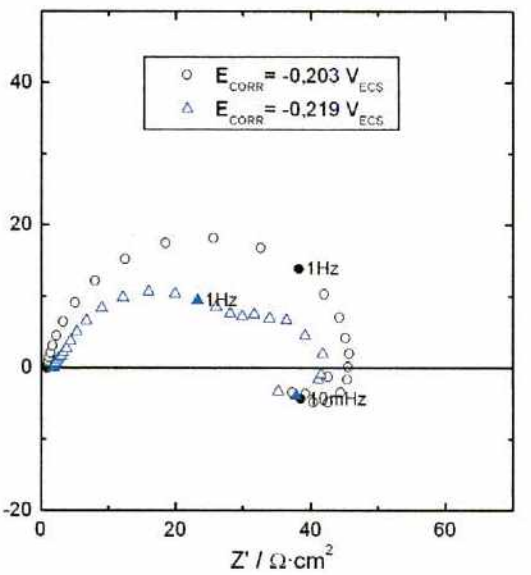


Figura 62: Diagrama de plano complejo correspondiente a mediciones de EIS en probetas prismáticas TCP de aleación C-22, luego de 1 hora de inmersión en HCl 1M a 90°C. Medio desaireado.

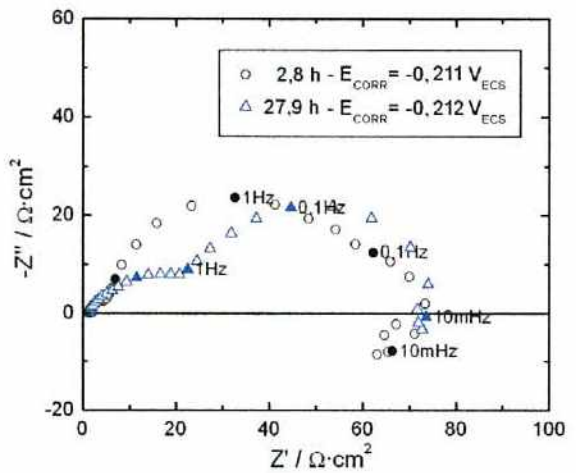


Figura 63: Diagrama de plano complejo correspondiente a mediciones de EIS en una probeta prismática MA de aleación C-22, en HCl 0,8M + NaCl 0,2M, pH 0,1 a 90°C. Medio desaireado.

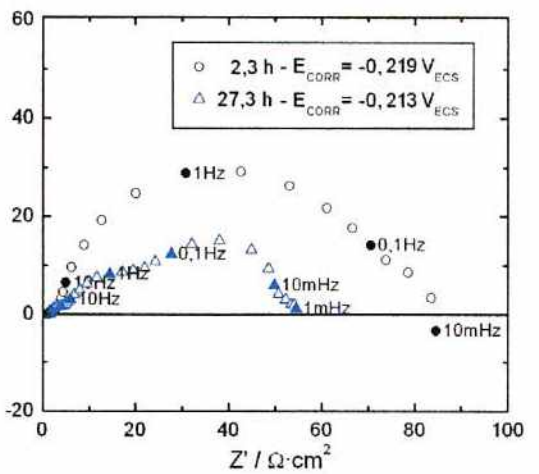


Figura 64: Diagrama de plano complejo correspondiente a mediciones de EIS en una probeta prismática MA de aleación C-22, en HCl 0,8M + NaCl 0,2M, pH 0,1 a 90°C. Medio aireado.

Los diagramas de EIS correspondientes a probetas MA y TCP en soluciones de HCl 3M (Fig. 59 y 60) y HCl 1M (Fig. 61 y 62) fueron similares, observándose algunas diferencias en la zona de bajas frecuencias. Las diferencias registradas no pueden asignarse al efecto de las distintas microestructuras. Para un mismo tiempo de inmersión (1 hora) se observaron diferentes diagramas en iguales condiciones experimentales (Fig. 61 y 62).

Se realizaron ajustes de circuitos equivalentes sencillos (Fig. 24-26) a los datos de EIS con el objeto de obtener R_P para el cálculo de v_{CORR}. Sólo se consideró la parte capacitiva del diagrama. Debido a que los valores de las resistencias de frecuencias altas, intermedias y bajas fueron generalmente del mismo orden de magnitud, se definió R_P como la suma de todas las resistencias ($R_1 + R_2 + R_3$).

En las Figuras 58 y 71-73 se presentan diagramas de impedancia en diferentes medios con los correspondientes ajustes de circuitos equivalentes. En las soluciones más concentradas (HCl 1-5M), se realizaron ajustes con circuitos de 1 ó 2 constantes de tiempo (Fig. 58). En las soluciones más diluidas se realizaron ajustes con circuitos de 2 ó 3 constantes de tiempo (Fig. 71-73). En todos los casos el ajuste fue satisfactorio, tal como se observa en los ejemplos presentados.

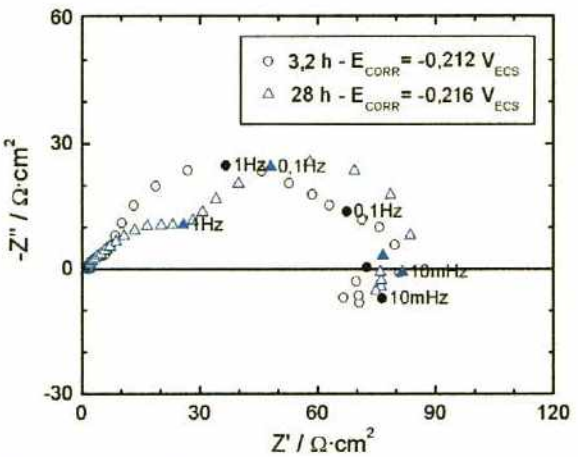


Figura 65: Diagrama de plano complejo correspondiente a mediciones de EIS en una probeta prismática MA de aleación C-22, en HCl 0,6M + NaCl 0,4M, pH 0,22 a 90°C. Medio desaireado.

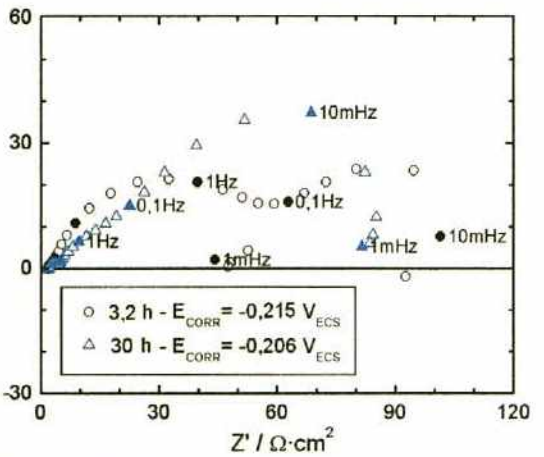


Figura 66: Diagrama de plano complejo correspondiente a mediciones de EIS en una probeta prismática MA de aleación C-22, en HCl 0,6M + NaCl 0,4M, pH 0,22 a 90°C. Medio aireado.

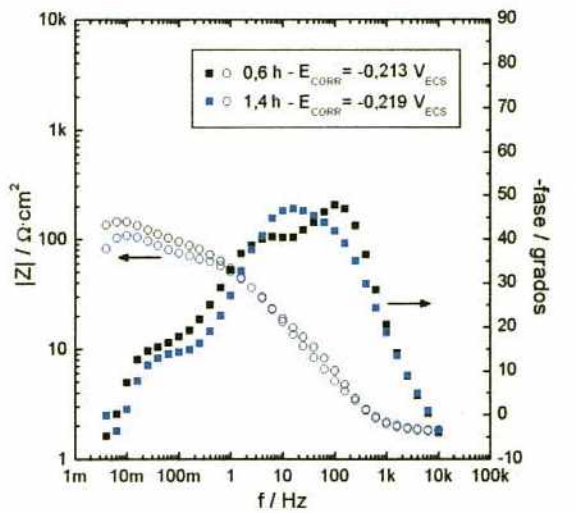


Figura 67: Diagrama de Bode correspondiente a mediciones de EIS en una probeta prismática MA de aleación C-22, en HCl 0,5M + NaCl 0,5M, pH 0,3 a 90°C. Medio desaireado.

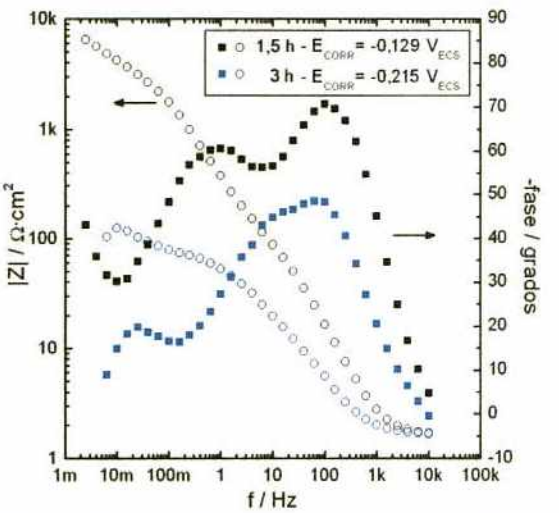


Figura 68: Diagrama de Bode correspondiente a mediciones de EIS en una probeta prismática MA de aleación C-22, en HCl 0,5M + NaCl 0,5M, pH 0,3 a 90°C. Medio aireado.

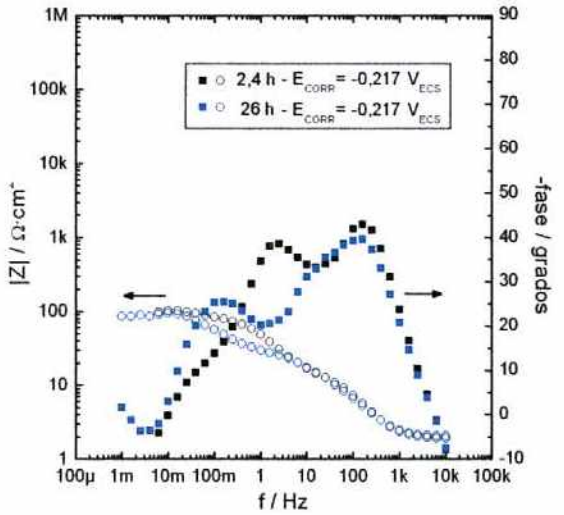


Figura 69: Diagrama de Bode correspondiente a mediciones de EIS en una probeta prismática MA de aleación C-22, en HCl 0,4M + NaCl 0,6M, pH 0,4 a 90°C. Medio desaireado.

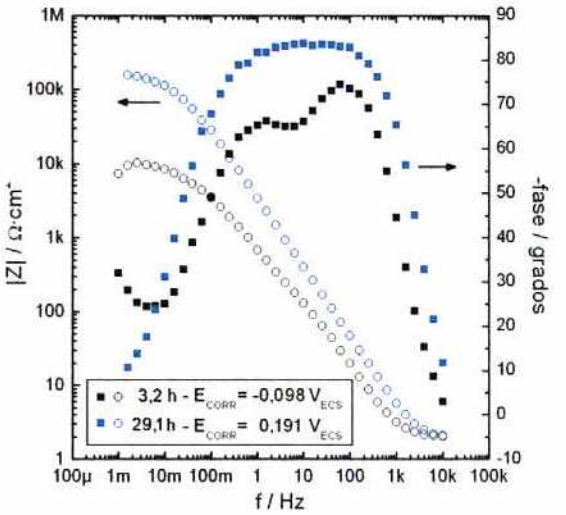


Figura 70: Diagrama de Bode correspondiente a mediciones de EIS en una probeta prismática MA de aleación C-22, en HCl 0,4M + NaCl 0,6M, pH 0,4 a 90°C. Medio aireado.

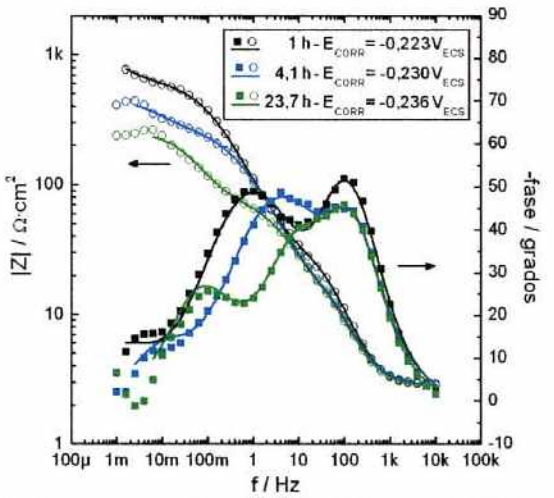


Figura 71: Diagrama de Bode correspondiente a mediciones de EIS en una probeta prismática MA de aleación C-22, en HCl 0,1M, pH 1 a 90°C. Medio desaireado. Puntos: datos experimentales, Líneas: ajuste con circuito equivalente de tres constantes de tiempo.

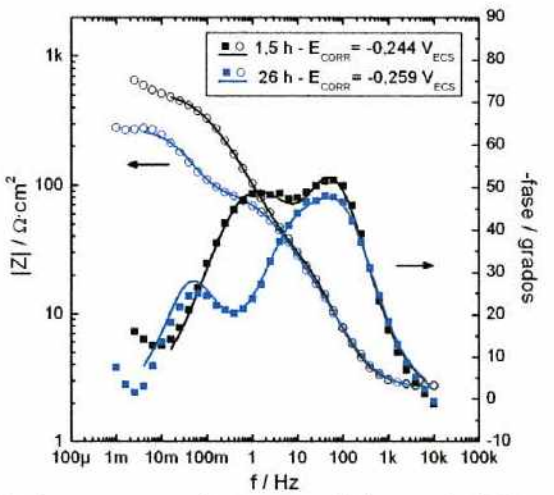


Figura 72: Diagrama de Bode correspondiente a mediciones de EIS en una probeta prismática MA de aleación C-22, en NaCl 1M, pH 1,2 a 90°C. Medio desaireado. Puntos: datos experimentales, Líneas: ajustes con circuitos equivalentes de dos (E_{CORR} = -0,244 V_{ECS}) y tres (E_{CORR} = -0,259 V_{ECS}) constantes de tiempo.

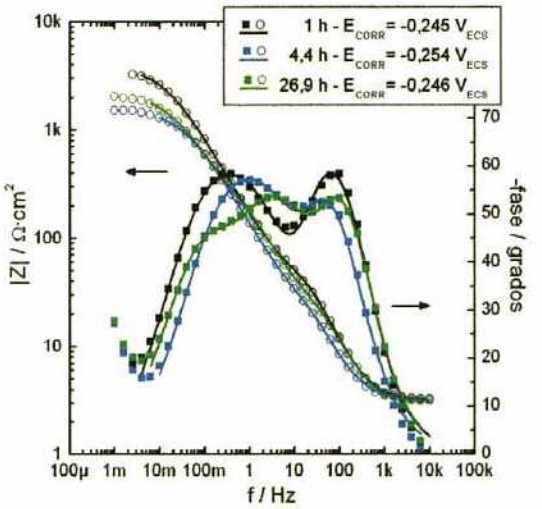


Figura 73: Diagrama de Bode correspondiente a mediciones de EIS en una probeta prismática MA de aleación C-22, en NaCl 1M, pH 1,4 a 90°C. Medio desaireado. Puntos: datos experimentales, Líneas: ajustes con circuitos equivalentes de dos (E_{CORR} = -0,245 V_{ECS} y -0,254 V_{ECS}) y tres (E_{CORR} = -0,246 V_{ECS}) constantes de tiempo.

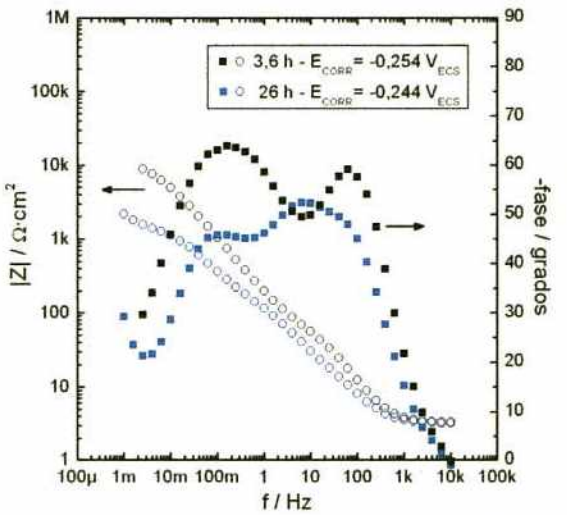


Figura 74: Diagrama de Bode correspondiente a mediciones de EIS en una probeta prismática MA de aleación C-22, en NaCl 1M, pH 1,5 a 90°C. Medio desaireado.

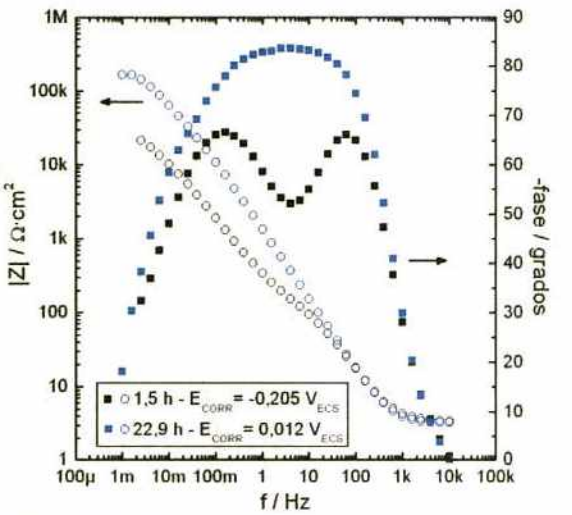


Figura 75: Diagrama de Bode correspondiente a mediciones de EIS en una probeta prismática MA de aleación C-22, en NaCl 1M, pH 1,5 a 90°C. Medio desaireado.

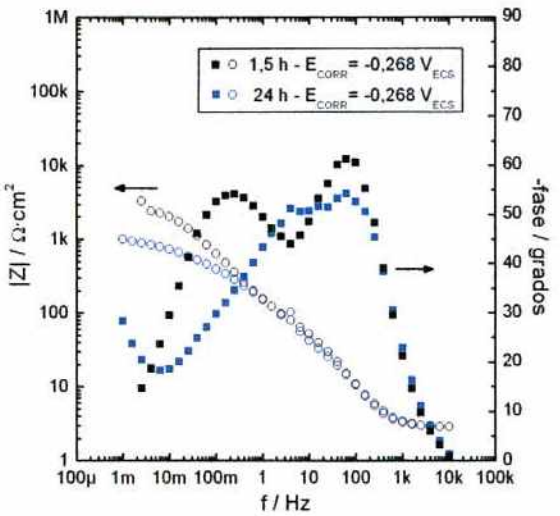


Figura 76: Diagrama de Bode correspondiente a mediciones de EIS en una probeta prismática MA de aleación C-22, en NaCl 1M, pH 1,7 a 90°C. Medio desaireado.

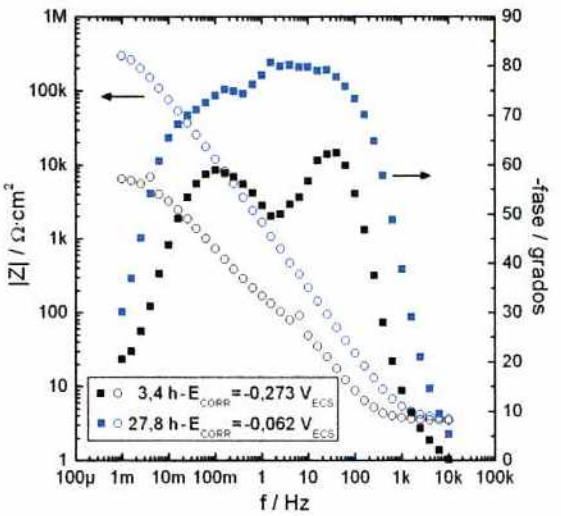


Figura 77: Diagrama de Bode correspondiente a mediciones de EIS en una probeta prismática MA de aleación C-22, en NaCl 1M, pH 1,7 a 90°C. Medio desaireado.

En la Figura 78 se presenta un diagrama mostrando las equivalencias entre la resistencia de polarización obtenida por EIS (R_P), la densidad de corriente de corrosión (i_{CORR}) y la velocidad de corrosión general (v_{CORR}) para la aleación C-22. Los valores de las constantes involucradas en el cálculo de i_{CORR} y v_{CORR} son los detallados en Experimental 5.6.1.

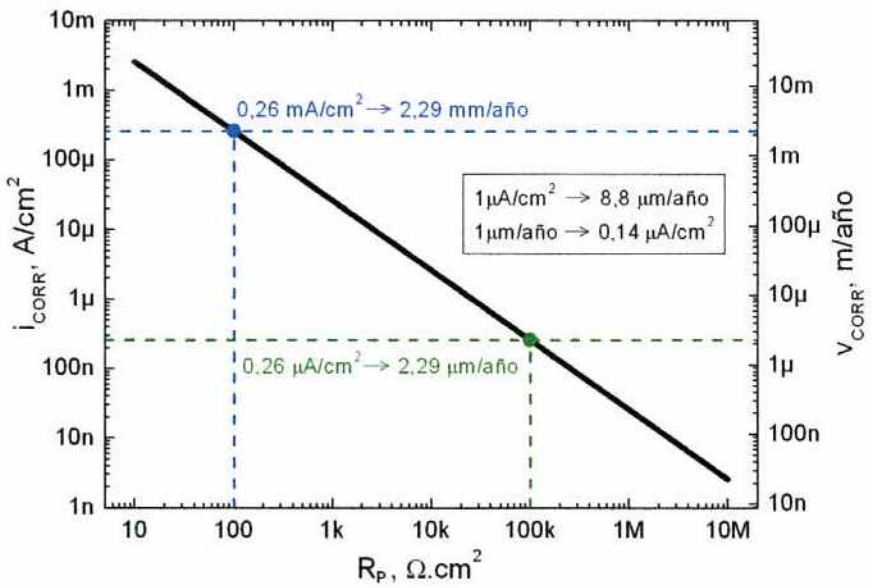


Figura 78: Diagrama de equivalencias entre resistencia de polarización obtenida por EIS (R_P), densidad de corriente de corrosión (i_{CORR}) y velocidad de corrosión general (v_{CORR}) para la aleación C-22.

En las Figuras 79-84 se presenta la evolución de la velocidad de corrosión (v_{CORR}) y del potencial de corrosión (E_{CORR}) en el tiempo, para probetas prismáticas de aleación C-22 en soluciones ácidas de cloruros. Se observaron velocidades de corrosión de 1-20 mm/año en HCl 3M (Fig. 79). Las diferencias en v_{CORR} observadas entre las probetas MA y TCP podrían atribuirse a la diferente evolución de E_{CORR} en el tiempo. Si se comparan las mediciones realizadas a 1 hora de inmersión, a un mismo potencial E_{CORR} ~ -0,190 V_{ECS}, los valores de v_{CORR} son similares para ambas probetas.

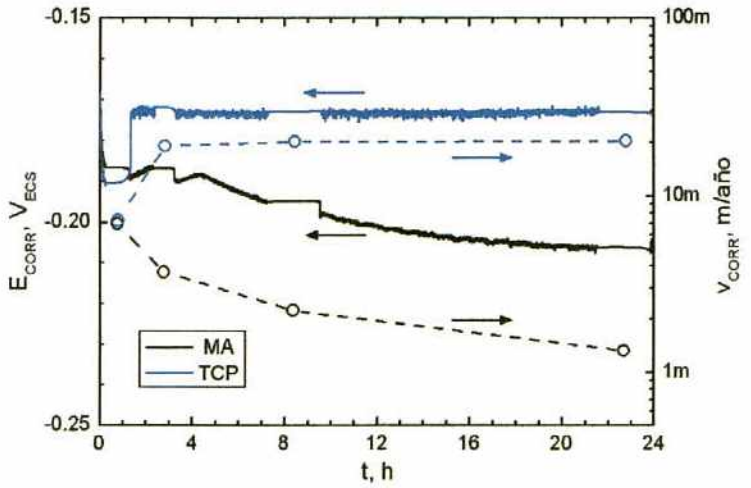


Figura 79: Potencial de corrosión (E_{CORR}) y velocidad de corrosión (v_{CORR}) en función del tiempo de inmersión para probetas prismáticas MA y TCP de aleación C-22, en solución de HCl 3M, a 90°C. Medio aireado.

En las Figuras 80 y 81 se presentan ensayos en soluciones ácidas de cloruros de pH 0,22 y pH 0,4 en condiciones de aireación natural y desaireada. En la solución de pH 0,22 las condiciones de aireación no tuvieron un efecto significativo sobre v_{CORR} ni E_{CORR}. En cambio, en la solución de pH 0,4 en condiciones de aireación natural, se observó un incremento de E_{CORR} en el tiempo y una disminución de v_{CORR} de tres órdenes de magnitud con respecto a la condición desaireada.

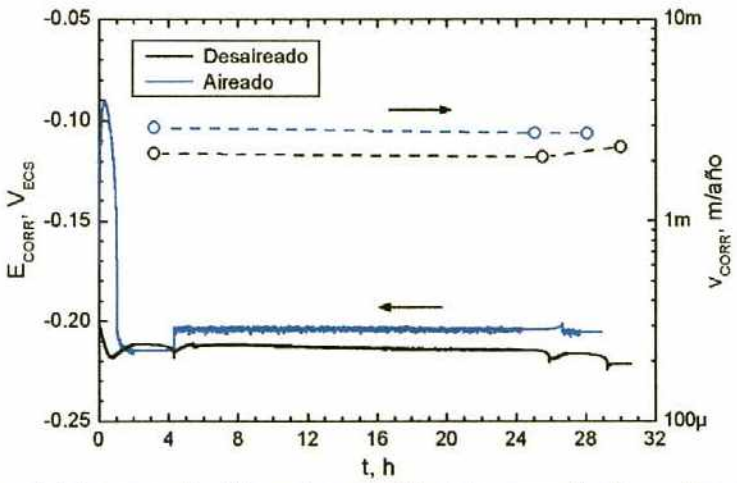


Figura 80: Potencial de corrosión (E_{CORR}) y velocidad de corrosión (v_{CORR}) en función del tiempo de inmersión para probetas prismáticas MA de aleación C-22, en solución de HCl 0,6M + NaCl 0,4M pH 0,22, a 90°C.

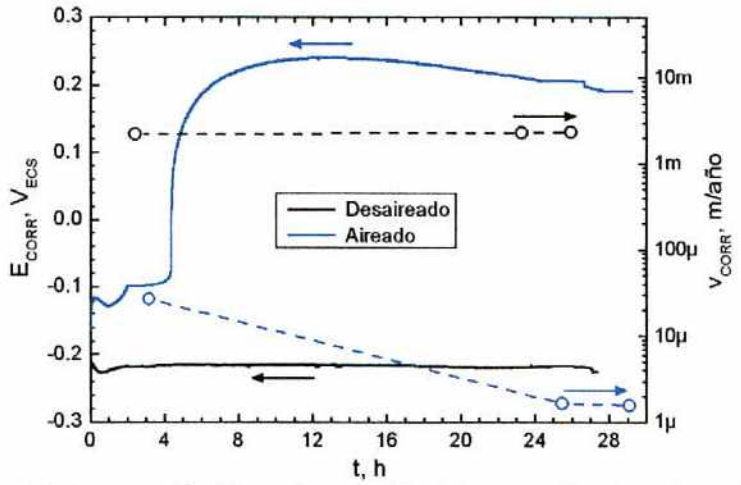


Figura 81: Potencial de corrosión (E_{CORR}) y velocidad de corrosión (v_{CORR}) en función del tiempo de inmersión para probetas prismáticas MA de aleación C-22, en solución de HCl 0,4M + NaCl 0,6M pH 0,4, a 90ºC.

En las Figuras 82-84 se presentan ensayos en soluciones de NaCl 1M de pH 1,4 a 1,7 en medio desaireado. En los mismos se observaron diferentes respuestas en idénticas condiciones experimentales. De acuerdo a la evolución de E_{CORR} en el tiempo se hallaron valores de v_{CORR} elevados o bajos. En aquellos ensayos en los que E_{CORR} se mantuvo por debajo de -0,250 V_{ECS} aproximadamente, se observó que v_{CORR} fue elevada (~100 µm/año) y aproximadamente constante en el tiempo. Por el contrario, cuando se registró un aumento de E_{CORR} en el tiempo, se observó que v_{CORR} disminuyó hasta valores de ~1 µm/año a las 24 horas de inmersión.

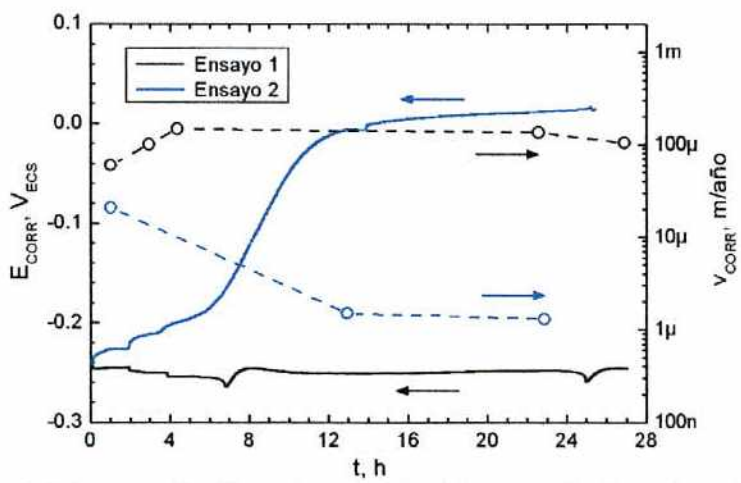


Figura 82: Potencial de corrosión (E_{CORR}) y velocidad de corrosión (v_{CORR}) en función del tiempo de inmersión para probetas prismáticas MA de aleación C-22, en solución de NaCl 1M pH 1,4, a 90ºC. Medio desaireado.

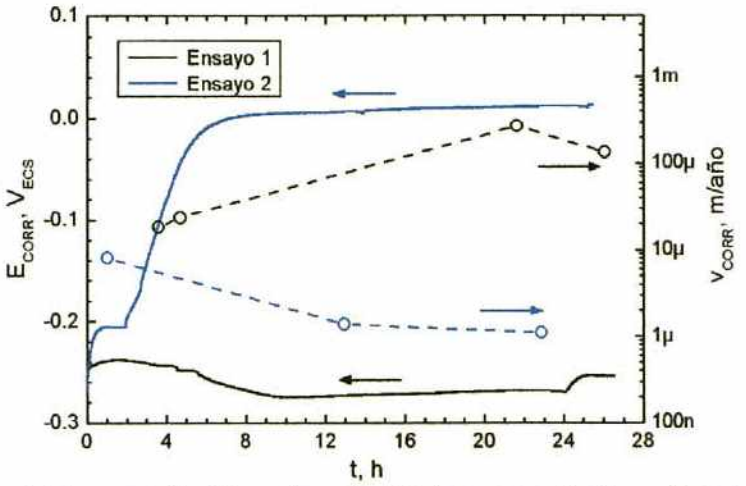


Figura 83: Potencial de corrosión (E_{CORR}) y velocidad de corrosión (v_{CORR}) en función del tiempo de inmersión para probetas prismáticas MA de aleación C-22, en solución de NaCl 1M pH 1,5, a 90°C. Medio desaireado.

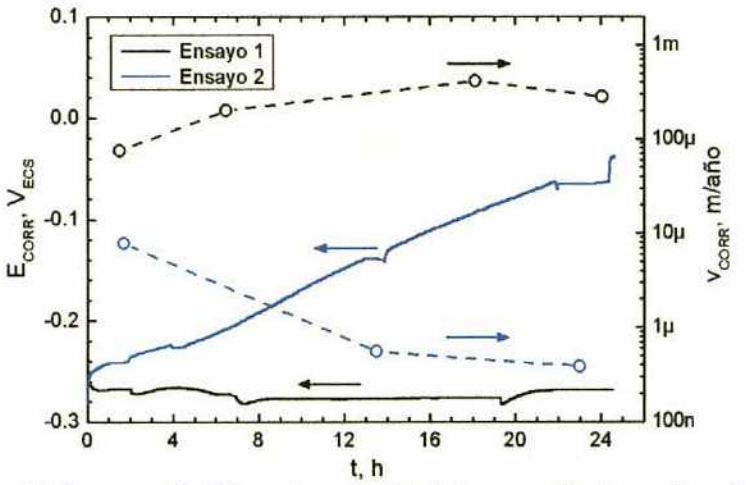


Figura 84: Potencial de corrosión (E_{CORR}) y velocidad de corrosión (v_{CORR}) en función del tiempo de inmersión para probetas prismáticas MA de aleación C-22, en solución de NaCl 1M pH 1,7, a 90°C. Medio desaireado.

Para establecer un criterio que permita diferenciar aquellos casos en los que la corrosión general ocurrió en estado activo, de los casos en que ocurrió en estado pasivo, se observó el aspecto de las probetas al finalizar los ensayos de inmersión. Se consideró que la corrosión se desarrolló en estado activo, cuando al finalizar los ensayos las probetas estuvieron cubiertas por una capa coloreada no adherente de productos de corrosión. En las Figuras 85-87 se presentan imágenes de probetas que sufrieron corrosión en estado activo luego de 24 horas de inmersión en soluciones ácidas de cloruros. Cuando el aspecto de las probetas, al finalizar los ensayos, fue idéntico al aspecto previo a comenzar los mismos, se consideró que la corrosión se desarrolló en estado pasivo. [1] Las observaciones realizadas luego de cada ensayo de inmersión se correlacionaron con i_{CORR} (v_{CORR}) y con el valor de E_{CORR} y su evolución en el tiempo. Se halló que todas las probetas que presentaron $i_{CORR} > 10$ μA/cm^2 ($v_{CORR} > 88$ μm/año) y $-0{,}280\ V_{ECS} > E_{CORR} > -0{,}160\ V_{ECS}$, sufrieron corrosión en estado activo; mientras que todas las probetas que presentaron $i_{CORR} < 1$ μA/cm^2 ($v_{CORR} < 8{,}8$ μm/año) y E_{CORR} incrementándose en el tiempo, sufrieron corrosión en estado pasivo. En los casos en que se presentó 10 μA/cm^2 > i_{CORR} > 1 μA/cm^2 (88 μm/año > v_{CORR} > 8,8 μm/año) se definió una región intermedia en la que se hallaron casos de corrosión activa y pasiva. La

corrosión pudo haber comenzado en estado activo y luego proseguir en estado pasivo (Fig. 81-84) y viceversa (Fig. 80). Esto se pudo inferir a partir de la evolución de E_{CORR} e i_{CORR} (v_{CORR}) en el tiempo. El aumento de E_{CORR} y la disminución de i_{CORR} se asoció al proceso de pasivación (Fig. 81-84). Por el contrario, una caída abrupta de E_{CORR} se interpretó como la activación de la probeta (Fig. 80). La observación de las probetas se realizó sólo al finalizar el período de inmersión, por lo cual sólo fue posible tener una imagen del estado final de cada una. El pH de cada una de las soluciones al finalizar los ensayos se mantuvo dentro del rango ±0,03 unidades de pH.

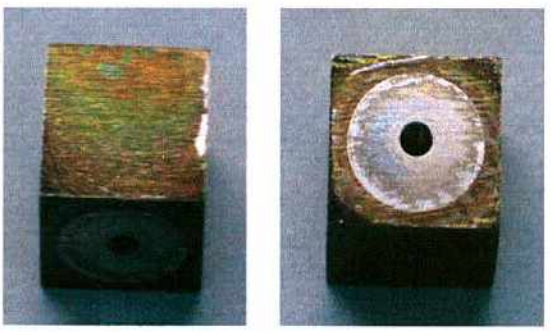


Figura 85: Imagen de una probeta prismática MA de aleación C-22 luego de 24 horas de inmersión en HCl 1M, a 90°C. Medio desaireado.

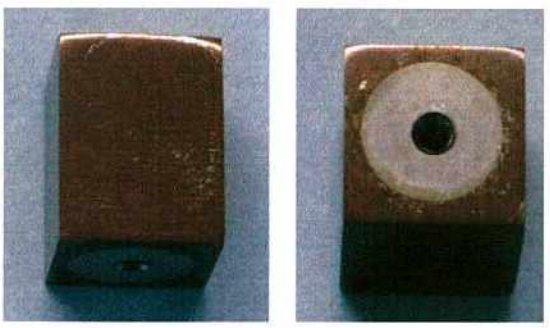


Figura 86: Imagen de una probeta prismática MA de aleación C-22 luego de 24 horas de inmersión en NaCl 1M, a pH 1,2 y 90°C. Medio desaireado.

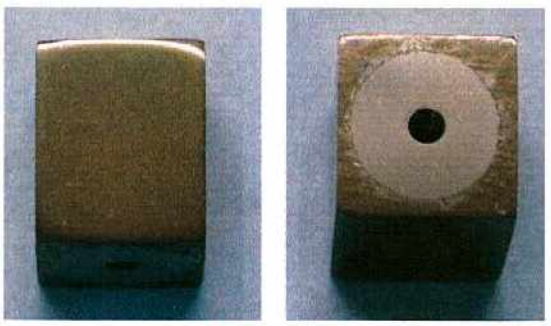


Figura 87: Imagen de una probeta prismática MA de aleación C-22 luego de 24 horas de inmersión en NaCl 1M, a pH 1,7 y 90°C. Medio desaireado.

En los ensayos realizados en los medios de mayor acidez (pH < 0,3), la aleación C-22 sufrió corrosión en estado activo tanto en condiciones desaireadas como de aireación natural (Fig. 79 y 80). Para medios con pH ≥ 0,3, la aleación sufrió corrosión en estado activo en condiciones desaireadas y mientras que se pasivó en condiciones de aireación natural

(Fig. 81). La corrosión en estado activo estuvo asociada con un valor de E_{CORR} bajo y estable en el tiempo (Fig. 79-81). La pasivación se produjo a consecuencia de un incremento significativo de E_{CORR} (Fig. 81-84). En condiciones desaireadas, la aleación sufrió corrosión en estado activo a valores de pH de hasta pH = 1,7 (Fig. 82-84). Sin embargo, en ocasiones se observó un aumento de E_{CORR} y la aleación se pasivó (Fig. 82-84). Esta disparidad en los resultados podría atribuirse al estado inicial de las probetas. En estas condiciones experimentales, se observó que en los ensayos iniciados inmediatamente luego de realizar el pulido, E_{CORR} se mantuvo bajo. Por el contrario, en los ensayos iniciados luego de 20 minutos o más tiempo de realizar el pulido, (siempre dentro de la hora posterior) E_{CORR} aumentó en el tiempo. Otra causa probable de la disparidad en los resultados es la diferencia en la concentración de O_2 disuelto. Aunque el mismo fue desplazado mediante burbujeo de N_2 de alta pureza, no se eliminó totalmente, ni se midió.

En las Figuras 88-90 se presenta un resumen de las observaciones experimentales en ensayos de inmersión, de probetas MA en soluciones ácidas de cloruros. En la Figura 88 se representan el valor máximo de E_{CORR} en soluciones naturalmente aireadas y el valor medio de E_{CORR} en soluciones desaireadas. En este último caso, se tomaron sólo aquellas experiencias en las que E_{CORR} se mantuvo constante en el tiempo (estado activo). Para pH < 0,3 los valores de E_{CORR} en condiciones aireadas y desaireadas se pueden considerar similares. En condiciones de aireación natural, es posible definir el pH de despasivación (pH_D) [22] como aquel asociado al descenso abrupto de E_{CORR}. El valor correspondiente a la aleación C-22 en soluciones de cloruros a 90°C es aproximadamente $pH_D \approx 0,3$ (Fig. 88). En la Figura 89 se representan en un diagrama E-pH todas las experiencias de EIS realizadas. El estado activo estuvo restringido a una estrecha región de bajos potenciales y bajos valores de pH. En condiciones desaireadas, el estado activo se pudo mantener aun por encima de pH_D, hasta pH ~ 1,7. En la Figura 90 se representa v_{CORR} en función [HCl] y pH. En los valores de pH correspondientes a la transición entre los estados activo y pasivo se observó un descenso abrupto de v_{CORR}. Se puede apreciar que la transición se produjo aproximadamente a pH ~ 0,3 en condiciones de aireación natural, y a pH ~ 1,7 en condiciones desaireadas. La región de $10\ \mu A/cm^2 > i_{CORR} > 1\ \mu A/cm^2$ (88 µm/año > v_{CORR} > 8,8 µm/año), definida previamente como intermedia, se correspondió con la zona de transición, tanto a pH 0,3 como a pH 1,7. En condiciones de aireación natural, la transición del estado activo al pasivo parece ser más abrupta que en condiciones desaireadas. La dispersión de v_{CORR} en el rango de pH 1,4-1,7 en condiciones desaireadas se debió a que en ocasiones se observó corrosión en estado activo y en otros casos en estado pasivo (Fig. 82-84). La velocidad de corrosión aumentó con [HCl]. Para las soluciones más concentradas (HCl 1-5M), v_{CORR} se estabilizó en 1-10 mm/año.

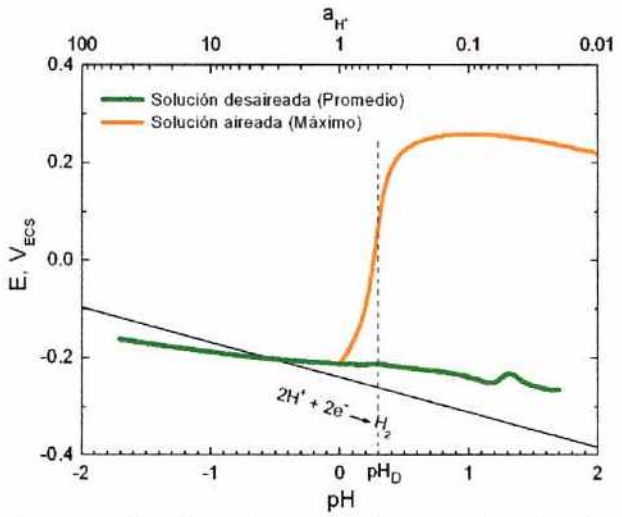


Figura 88: Potencial de corrosión (E_{CORR}) en condiciones desaireadas (valor medio) y en condiciones de aireación natural (valor máximo) en función del pH para probetas prismáticas MA de aleación C-22, en soluciones ácidas de cloruros a 90ºC.

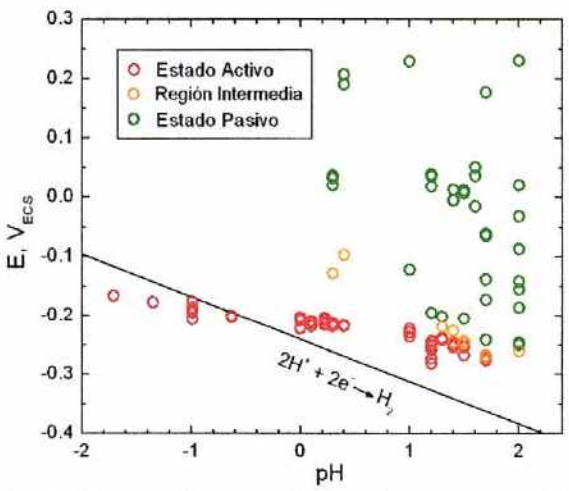


Figura 89: Diagrama potencial-pH en el que se indican los ensayos de EIS de acuerdo al valor de i_{CORR} hallado. Estado activo: i_{CORR} > 10 µA/cm^2, región intermedia: 10 µA/cm^2 > i_{CORR} > 1 µA/cm^2, estado pasivo: i_{CORR} < 1 µA/cm^2.

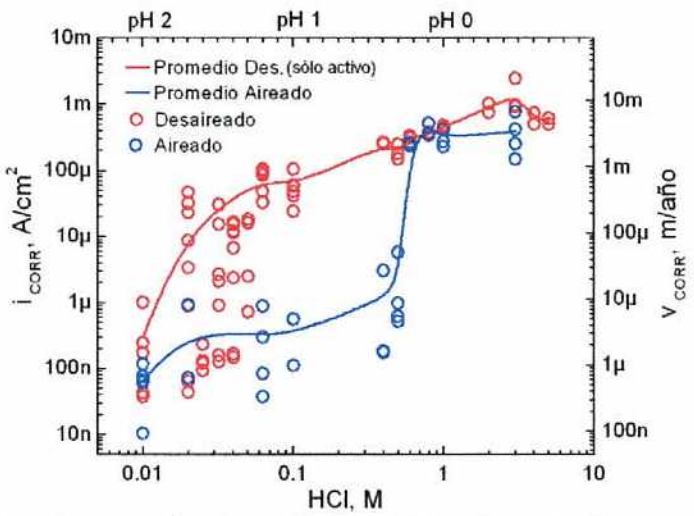


Figura 90: Velocidad de corrosión (v_{CORR}) y densidad de corriente de corrosión (i_{CORR}) en función de [HCl] para probetas prismáticas MA de aleación C-22, en soluciones ácidas de cloruros a 90ºC.

En la Figura 91 se representa v_{CORR} en función de E_{CORR} para todos los ensayos realizados en soluciones ácidas de cloruros. De acuerdo a la acidez del medio y al valor de E_{CORR}, se distinguieron dos regiones correspondientes a los estados activo y pasivo. Para potenciales bajos y soluciones más ácidas se observó un aumento de v_{CORR} con E_{CORR} (estado activo). En cambio, para potenciales altos y soluciones de menor acidez se observaron valores bajos de v_{CORR}, con menor dependencia con respecto a E_{CORR} (estado pasivo). En la región correspondiente a la corrosión en estado activo, se observó que la funcionalidad de i_{CORR} con E_{CORR} siguió la ley de Tafel. [5,6] En la Figura 92 se representa la región de corrosión en estado activo con el correspondiente ajuste de la ecuación de Tafel. Se consideraron las mediciones en probetas MA y TCP en soluciones ácidas de cloruros. Los resultados del ajuste se presentan en la Ecuación 3.

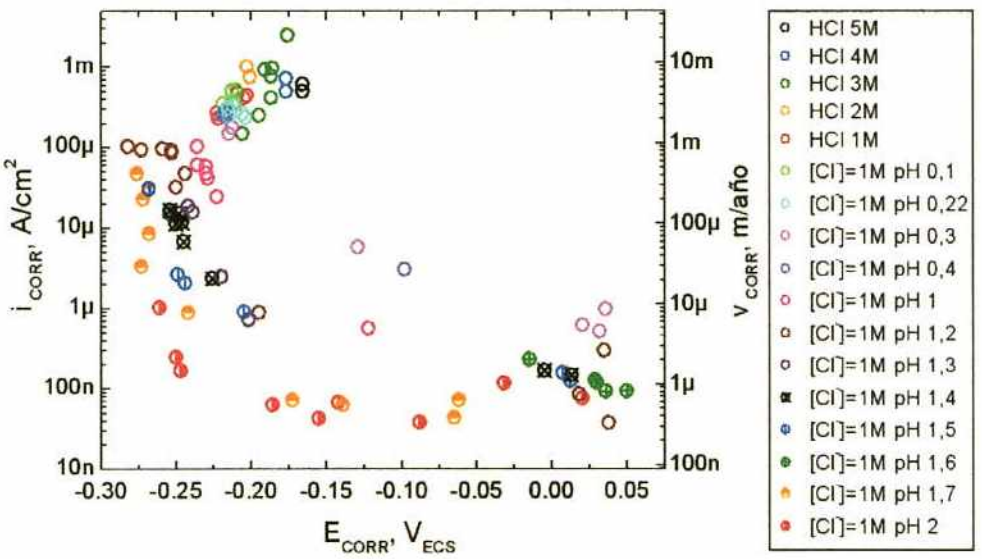


Figura 91: Velocidad de corrosión (v_{CORR}) y densidad de corriente de corrosión (i_{CORR}) en función del potencial de corrosión (E_{CORR}) para probetas prismáticas MA de aleación C-22, en soluciones ácidas de cloruros a 90°C.

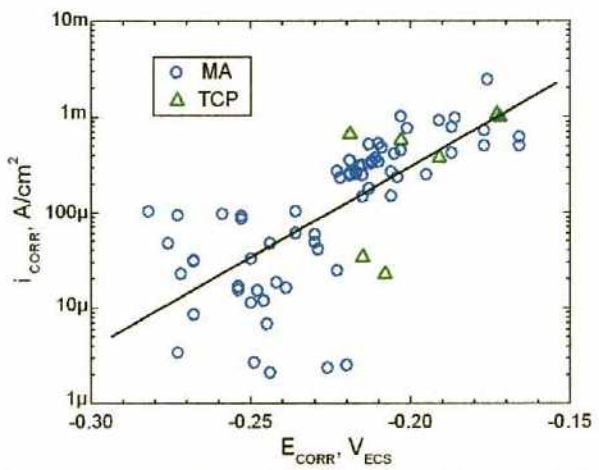


Figura 92: Densidad de corriente de corrosión (i_{CORR}) en función del potencial de corrosión (E_{CORR}) para probetas prismáticas de aleación C-22 en soluciones ácidas de cloruros a 90°C. Puntos: datos experimentales. Línea: ajuste ecuación de Tafel.

$$E_{CORR} = -0{,}015 + 0{,}053 \cdot \log(i_{CORR}) \qquad (3)$$

Las curvas de polarización de la aleación C-22 en soluciones ácidas de cloruros presentaron un pico de transición activo / pasiva que aumentó con [HCl] (Fig. 50). Sólo fue posible determinar en forma experimental la pendiente de Tafel anódica (β_A) en soluciones concentradas de HCl. Los valores hallados en esas condiciones fueron de 0,040 V/dec en HCl 4M y de 0,048 V/dec en HCl 5M. La pendiente de Tafel obtenida a partir del ajuste de ensayos de EIS en soluciones de diferente acidez (0,053 V/dec, Ec. 3) podría considerarse una estimación representativa para la corrosión en estado activo de la aleación. El valor obtenido de β_A = 0,053 V/dec indica que un incremento de potencial de 53 mV en el estado activo, conduce a un aumento de un orden de magnitud en i_{CORR} y v_{CORR}. Por lo tanto, los diferentes valores de v_{CORR} hallados entre las probetas MA y TCP en HCl 3M (Fig. 79) son atribuibles a los distintos potenciales a los cuales se hallaban las probetas en ese ensayo en particular. El mayor valor de E_{CORR} de la probeta TCP podría estar relacionado con diferencias en la cinética catódica.

En la Figura 93 se presentan los valores medios de v_{CORR} obtenidos por EIS y por método gravimétrico, en probetas prismáticas MA y TCP sumergidas en soluciones ácidas de cloruros, a 90°C. Se consideraron mediciones de hasta 30 horas de inmersión en condiciones desaireadas. Las probetas sufrieron corrosión en estado activo en todos los casos, exceptuando los ensayos realizados a pH 2. No se hallaron diferencias significativas entre los valores de v_{CORR} para probetas MA y TCP. La velocidad de corrosión obtenida por el método gravimétrico fue levemente inferior a la obtenida por el método electroquímico (EIS).

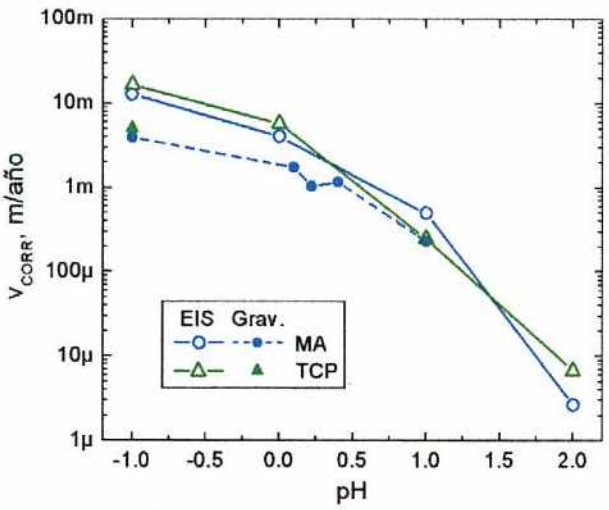


Figura 93: Velocidad de corrosión (v_{CORR}) promedio obtenida por métodos electroquímico (EIS) y gravimétrico en función del pH, para probetas prismáticas de aleación C-22 en soluciones ácidas de cloruros a 90°C. Medio desaireado.

En la Figura 94 se representa la capacidad (C) correspondiente a la constante de tiempo de frecuencias altas, asumiendo la distribución de Cole-Cole [4], en función de E_{CORR}. En la Figura 95 se representa la capacidad a f = 1000 Hz en función de E_{CORR}. Se consideraron todos los ensayos realizados en probetas MA y TCP en soluciones ácidas de cloruros. Al comparar ambos gráficos se observó la misma tendencia ya verificada en los ensayos en NaCl 1M, a pH 6 (Fig. 34), los valores de capacidad a f = 1000 Hz (Fig.95) fueron muy inferiores a los valores de capacidad de frecuencias altas

(Fig. 94). Las mediciones en probetas que sufrieron corrosión en estado activo (-0,280 V_{ECS} < E_{CORR} < -0,160 V_{ECS} y pH < 2) presentaron valores de capacidad más elevados que las mediciones en probetas que sufrieron corrosión en estado pasivo. Esto indica que la pasivación estuvo asociada con una disminución de la capacidad. La capacidad y v_{CORR} presentaron una dependencia similar con E_{CORR} (Fig. 91). Sin embargo, al pasar del estado activo al pasivo, la disminución de v_{CORR} fue más drástica que la disminución de la capacidad.

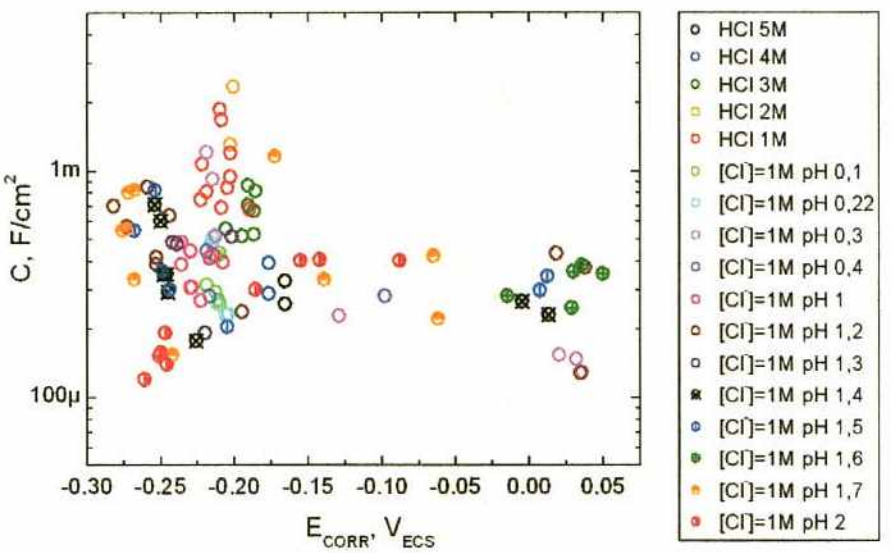


Figura 94: Capacidad (C) correspondiente a la constante de tiempo de altas frecuencias (o de la única constante de tiempo), en función del potencial de corrosión (E_{CORR}), obtenida a partir de experiencias de EIS en probetas prismáticas MA y TCP sumergidas en soluciones ácidas de cloruros a 90°C.

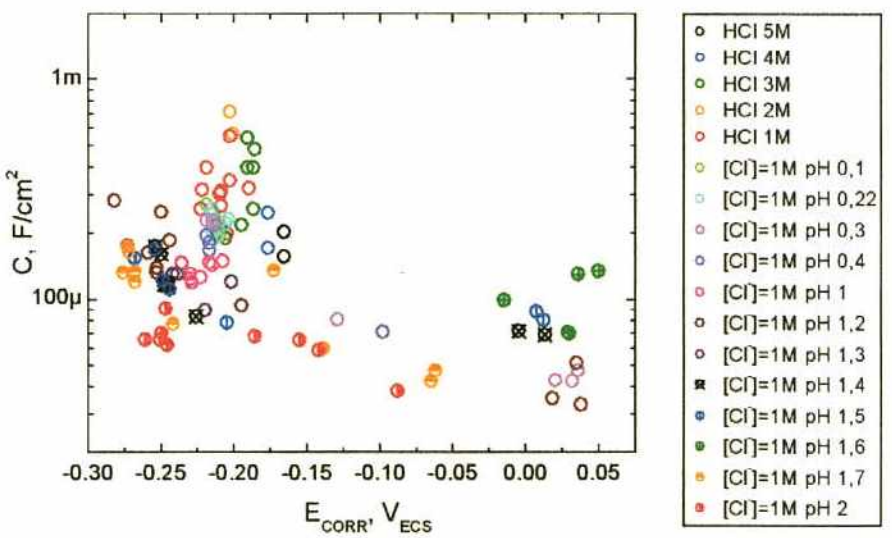


Figura 95: Capacidad (C) a f = 1000 Hz en función del potencial de corrosión (E_{CORR}), obtenida a partir de experiencias de EIS en probetas prismáticas MA y TCP sumergidas en soluciones ácidas de cloruros a 90°C.

En la Figura 96 se representa el espesor de la película pasiva (d) en función de E_{CORR}. El mismo se obtuvo indirectamente a partir de las capacidades de f = 1000 Hz y de las capacidades de frecuencias altas (Ec. 2). Al igual que en los cálculos realizados previamente (Fig. 36), se despreció la capacidad de la doble capa y se asumió un valor de $\varepsilon = 30$ para la constante

dieléctrica de la película pasiva [10-13]. Se estimó la cantidad de monocapas de Cr_2O_3 formadas, considerando un espesor de monocapa de 0,21 nm. [16] Si el espesor de la película es mayor al correspondiente a una monocapa se podría inferir que la aleación se halla en estado pasivo. Si el espesor es menor a una monocapa, el cálculo carece de sentido físico y la probeta se halla en estado activo. A consecuencia de la diferencia entre los valores de la capacidad a f = 1000 Hz y de la capacidad de frecuencias altas, el espesor obtenido fue distinto en ambos casos. Utilizando la capacidad de frecuencias altas, el espesor calculado fue inferior a 0,21 nm para casi todos los ensayos. Sin embargo, al utilizarse la capacidad a f = 1000 Hz, la discriminación entre estado activo y pasivo por formación de una monocapa de óxido posee una excelente concordancia con el criterio establecido previamente (Fig. 89).

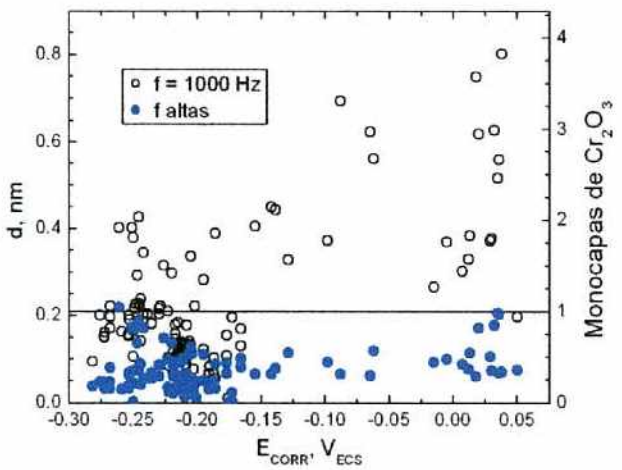


Figura 96: Espesor de la película pasiva (d) obtenido indirectamente a partir de la capacidad correspondiente a la constantes de tiempo de altas frecuencias (o de la única constante de tiempo) y a partir de la capacidad a f = 1000 Hz, en función del potencial de corrosión (E_{CORR}). Datos obtenidos experiencias de EIS en probetas prismáticas MA y TCP sumergidas en soluciones ácidas de cloruros a 90°C.

En las Figuras 97 y 98 se representan d, obtenido de la capacidad a f = 1000 Hz, junto con i_{CORR} y v_{CORR} en función de E_{CORR}, para algunas experiencias seleccionadas. Se escogieron ensayos realizados en medios de similar pH, en los que la corrosión general se desarrolló en estado activo y pasivo. En general, se observó que en aquellos ensayos en los que d > 0,21 nm (una monocapa), se cumplió que $i_{CORR} < 1\ \mu A/cm^2$. La condición de estado activo $i_{CORR} > 10\ \mu A/cm^2$ fue coincidente con d < 0,21 nm. En todas las experiencias realizadas a pH 2 (Fig. 98) se cumplió que d > 0,21 nm para todos los casos. Esto coincide con la observación de estado pasivo en todos los ensayos a pH 2, aún a bajos potenciales.

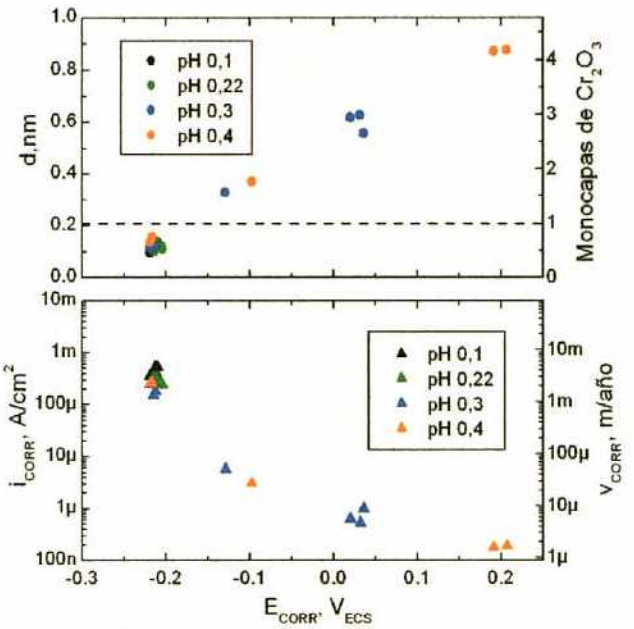


Figura 97: Espesor de la película pasiva (d) obtenido indirectamente a partir de la capacidad a f = 1000 Hz, densidad de corriente (i_{CORR}) y velocidad de corrosión (v_{CORR}) en función del potencial de corrosión (E_{CORR}). Datos obtenidos experiencias de EIS en probetas prismáticas MA sumergidas en soluciones ácidas de cloruros, a 90°C.

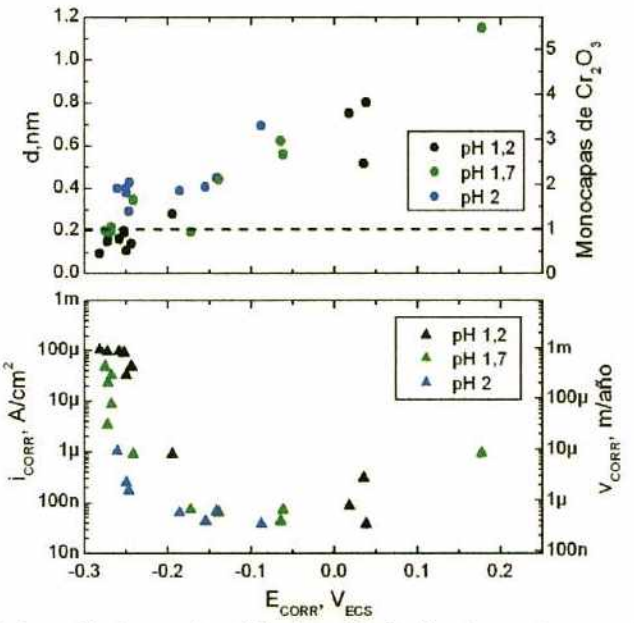


Figura 98: Espesor de la película pasiva (d) obtenido indirectamente a partir de la capacidad a f = 1000 Hz, densidad de corriente (i_{CORR}) y velocidad de corrosión (v_{CORR}) en función del potencial de corrosión (E_{CORR}). Datos obtenidos experiencias de EIS en probetas prismáticas MA sumergidas en soluciones ácidas de cloruros, a 90°C.

En las Figuras 99-107 se presentan fotografías de microscopio óptico (MO) y de microscopio electrónico de barrido (MEB) de probetas que sufrieron corrosión en estado activo al ser sumergidas en soluciones ácidas de cloruros a 90°C. La película no adherente formada durante la inmersión (Fig. 85-87) se desprendió total o parcialmente luego de la limpieza de cada probeta. En las probetas prismáticas MA, se reveló la estructura de granos de la aleación (Fig. 99-102 y 105-107). En las probetas prismáticas TCP, se observó además un ataque preferencial de los bordes de grano (Fig. 103 y 104). Se observaron picaduras del tipo *etch pitting* (Fig. 99-107). [23] Las probetas más atacadas

presentaron bandas macroscópicas en la dirección de laminación (Fig. 99, 101 y 103). En la Figura 99 se observan estas bandas en forma horizontal y las rayas del pulido en forma vertical. En la Figura 105 se observa una probeta MA, luego de la inmersión en HCl 1M, cubierta por la película no adherente. La estructura de granos del metal se puede apreciar a pesar de la presencia de la película. En las Figuras 106 y 107 se observa una probeta MA, luego de la inmersión en NaCl 1M a pH 1,5, en la cual la película se desprendió parcialmente. Mediante la técnica de microanálisis dispersivo en energía (EDX) se determinó la distribución de los elementos Ni, Cr, Mo, W y Fe en el metal y en la película superficial. Los resultados se presentan en las Figuras 108-112. La densidad de puntos es proporcional a la concentración de cada elemento. La composición de la película superficial fue diferente a la de la aleación. La película se enriqueció en Mo y W y se empobreció en Ni y Cr con respecto a la composición de la aleación. Esto puede estar relacionado con la diferente solubilidad de las sales u óxidos de los distintos metales en solución. No puede tomarse como una evidencia de disolución no estequiométrica, ya que el resto de los metales disueltos pueden haber pasado a la solución.

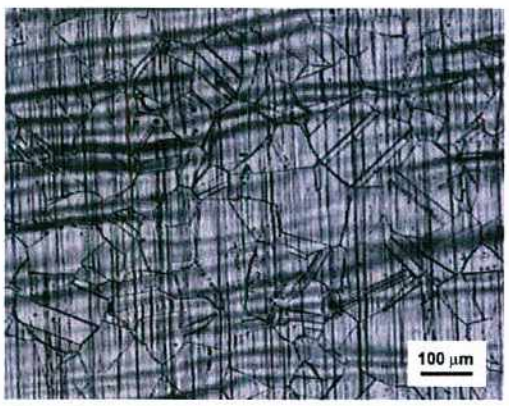


Figura 99: Imagen obtenida por MO de una probeta prismática MA de aleación C-22 luego de 24 horas de inmersión en HCl 3M, a 90°C. Medio desaireado.

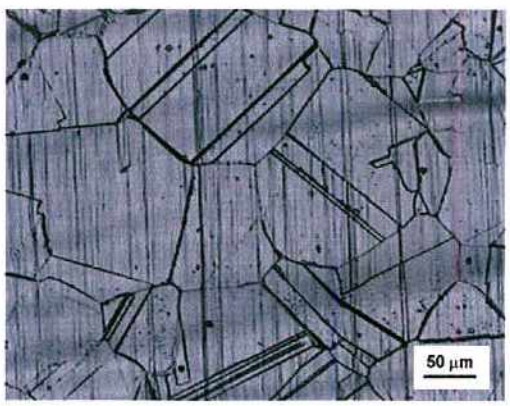


Figura 100: Imagen obtenida por MO de una probeta prismática MA de aleación C-22 luego de 24 horas de inmersión en HCl 3M, a 90°C. Medio desaireado.

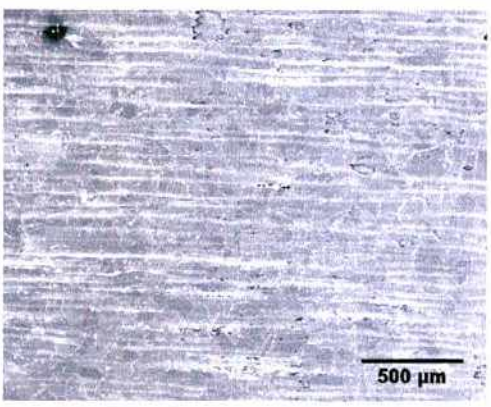


Figura 101: Imagen obtenida por MEB de una probeta prismática MA de aleación C-22 luego de 24 horas de inmersión en HCl 3M, a 90°C. Medio desaireado.

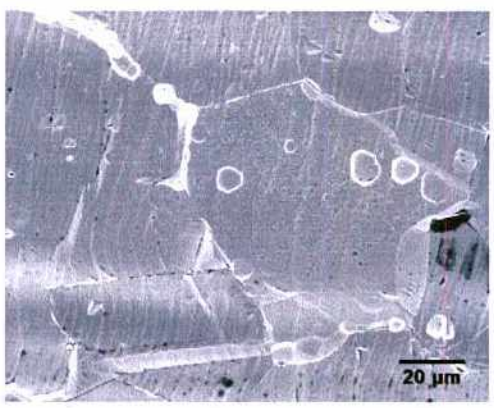


Figura 102: Imagen obtenida por MEB de una probeta prismática MA de aleación C-22 luego de 24 horas de inmersión en HCl 3M, a 90°C. Medio desaireado.

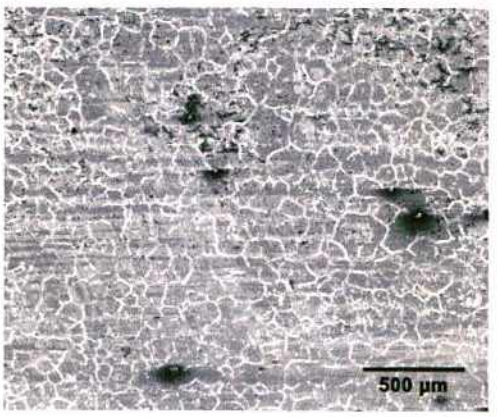


Figura 103: Imagen obtenida por MEB de una probeta prismática TCP de aleación C-22 luego de 24 horas de inmersión en HCl 3M, a 90°C. Medio desaireado.

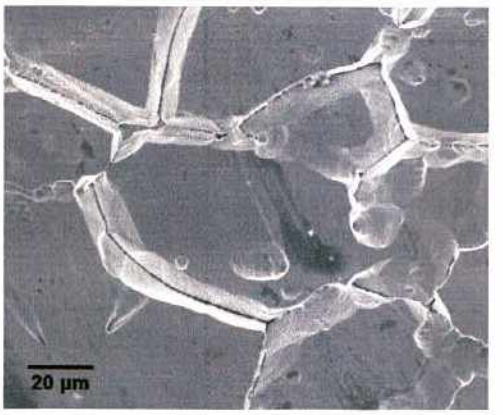


Figura 104: Imagen obtenida por MEB de una probeta prismática TCP de aleación C-22 luego de 24 horas de inmersión en HCl 3M, a 90°C. Medio desaireado.

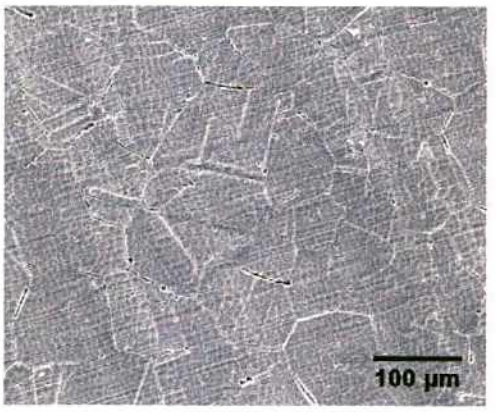


Figura 105: Imagen obtenida por MEB de una probeta prismática MA de aleación C-22 luego de 24 horas de inmersión en HCl 1M, a 90°C. Medio desaireado.

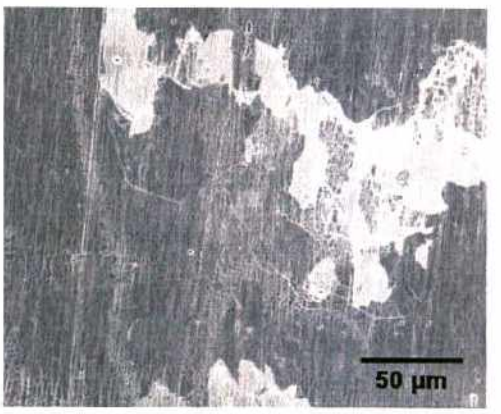


Figura 106: Imagen obtenida por MEB de una probeta prismática MA de aleación C-22 luego de 24 horas de inmersión en NaCl 1M, a pH 1,5 y 90°C. Medio desaireado.

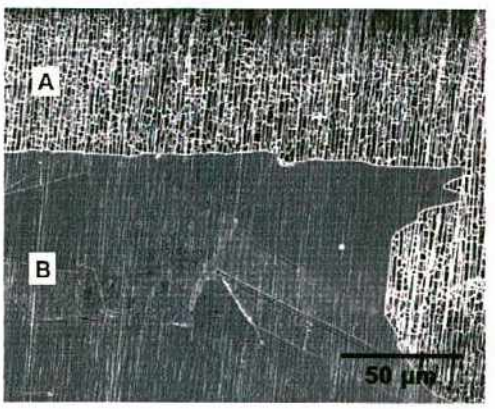


Figura 107: Imagen obtenida por MEB de una probeta prismática MA de aleación C-22 luego de 24 horas de inmersión en NaCl 1M, a pH 1,5 y 90°C. Medio desaireado.
A: zona cubierta por productos de corrosión.
B: zona libre de productos de corrosión.

Figura 108: Distribución de la concentración de Cr obtenida por EDX correspondiente a la Figura 107.

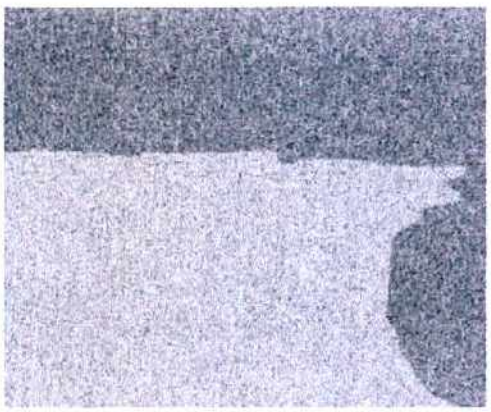


Figura 109: Distribución de la concentración de Mo obtenida por EDX correspondiente a la Figura 107.

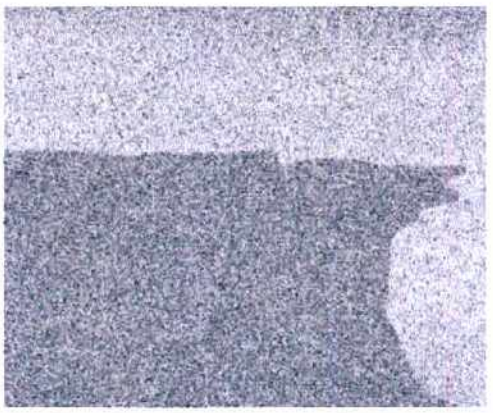


Figura 110: Distribución de la concentración de Ni obtenida por EDX correspondiente a la Figura 107.

Figura 111: Distribución de la concentración de W obtenida por EDX correspondiente a la Figura 107.

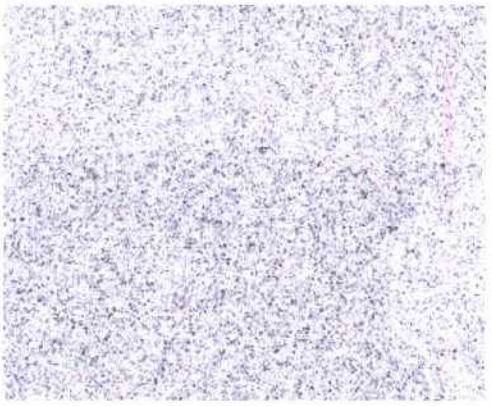


Figura 112: Distribución de la concentración de Fe obtenida por EDX correspondiente a la Figura 107.

En las Figuras 113-115 se presentan los perfiles de rugosidad de probetas, antes y después de ser inmersas por 24 horas en HCl 3M, a 90ºC. Se trazaron perfiles en direcciones aproximadamente paralela y perpendicular a la del pulido (a lo largo y a lo ancho de la muestra, respectivamente). En la probeta pulida, se observaron diferencias entre los perfiles de las direcciones perpendicular y paralela a la dirección del pulido (Fig. 113). La diferencia de alturas entre picos y valles fue del orden de 0,1 µm. En las probetas sumergidas en HCl 3M durante 24 horas, además del efecto de las rayas del pulido se superpuso el efecto de las bandas macrosócopicas (Fig. 114 y 115). Las bandas aparecieron en una dirección aproximadamente perpendicular a las rayas del pulido (Fig. 99, 101 y 103). La diferencia de alturas entre picos y valles fue mucho mayor luego de la inmersión, del orden de 10 µm. La probeta TCP presentó una mayor rugosidad que la MA. Esto se pudo deber al ataque preferencial en bordes de grano en la probeta TCP. El aumento de la rugosidad luego de las 24 horas de inmersión en HCl 3M es indicativo de que el ataque no fue completamente uniforme, sino que como se observó previamente, ocurrió en forma preferencial en determinados planos cristalinos (MA) y/o bordes de granos (TCP).

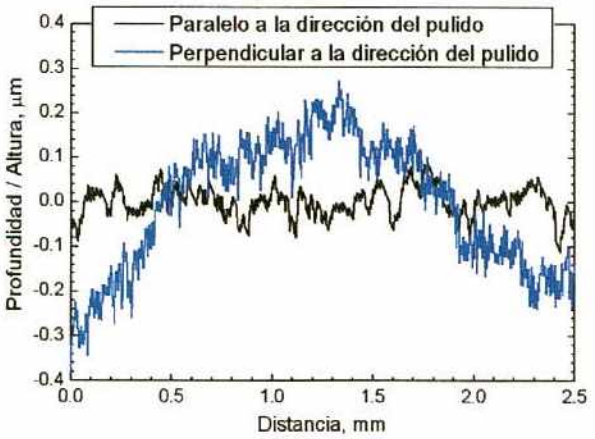


Figura 113: Perfil de rugosidad de una probeta prismática MA de aleación C-22 pulida.

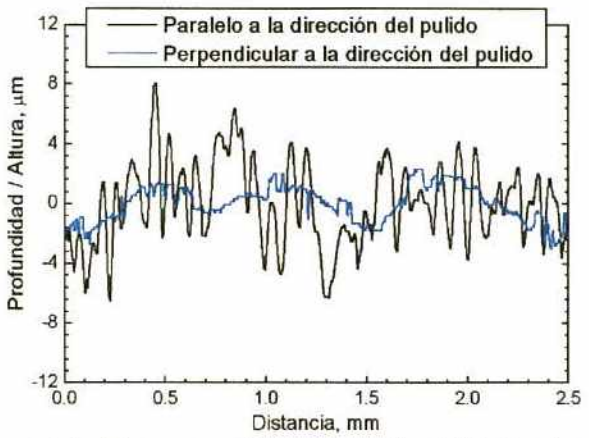


Figura 114: Perfil de rugosidad de una probeta prismática MA de aleación C-22 luego de 24 horas de inmersión en HCl 3M, a 90°C. Medio desaireado.

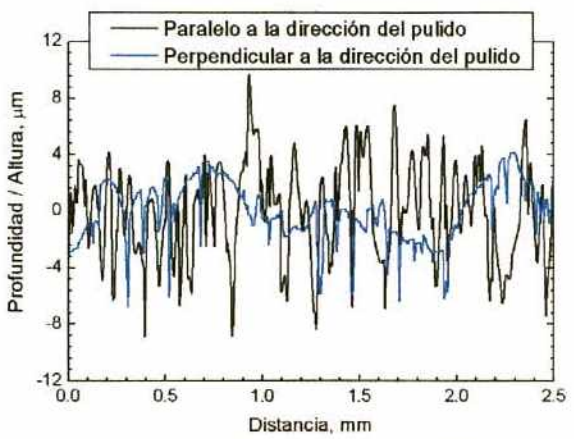


Figura 115: Perfil de rugosidad de una probeta prismática TCP de aleación C-22 luego de 24 horas de inmersión en HCl 3M, a 90°C. Medio desaireado.

Las observaciones realizadas en los ensayos de inmersión en soluciones ácidas de cloruros se indican en la Tabla 2.

	pH	Variables	Ataque	Tratamientos térmicos
Estado Activo	Aireado pH < 0,3 Desaireado pH < 1,7	E_{CORR} constante en el tiempo i_{CORR} independiente del tiempo de inmersión. Ley de Tafel: E = a + b log(i) i_{CORR} > 10 μA/cm^2 C elevada Aumenta la rugosidad.	Película superficial oscura no adherente. Se observan bordes de grano y maclas. *Etch pitting*.	Ataque preferencial en bordes de grano de probetas TCP.
Estado Pasivo	Aireado pH > 0,3 Desaireado pH > 1,7	E_{CORR} aumenta en el tiempo i_{CORR} disminuye en el tiempo. i_{CORR} < 1 μA/cm^2 C baja No varía la rugosidad.	Superficie metálica, sin evidencias de ataque.	No hay diferencias entre probetas MA y TCP.

Tabla 2: Resumen de observaciones realizadas en ensayos de inmersión en soluciones ácidas de cloruros, a 90°C. C: capacidad medida por EIS.

1.3 Cinética de Reacciones Catódicas

Se estudió la cinética de las reacciones catódicas en soluciones de cloruros de diferente pH, mediante curvas de polarización potenciodinámica (CPP). Se realizaron CPP en diferentes condiciones experimentales, con el objeto de obtener información sobre la cinética de las reacciones de reducción del medio sobre la aleación C-22 en las condiciones metalúrgicas MA y TCP. Las reacciones de reducción del solvente y del oxígeno disuelto se presentan en las Ecuaciones 4-7, para medio ácido (Ec. 4 y 6) y alcalino (Ec. 5 y 7).

$$2H^+ + 2e^- \rightarrow H_2 \qquad \text{medio ácido} \qquad (4)$$

$$2H_2O + 2e^- \rightarrow H_2 + 2OH^- \qquad \text{medio alcalino} \qquad (5)$$

$$O_2 + 4H^+ + 4e^- \rightarrow 2H_2O \qquad \text{medio ácido} \qquad (6)$$

$$O_2 + 2H_2O + 4e^- \rightarrow 4OH^- \qquad \text{medio alcalino} \qquad (7)$$

En la Figura 116 se presentan CPP de probetas prismáticas MA y TCP en NaCl 1M, a pH 6 y 9, y 90°C. Los ensayos se realizaron luego de 1 hora de inmersión en condiciones desaireadas, partiendo de un potencial 0,15 V superior a E_{CORR}, en el sentido catódico. No se hallaron diferencias significativas entre los ensayos en probetas MA y TCP. Los ensayos a pH 9 presentaron un menor valor de E_{CORR} (i = 0) que los ensayos a pH 6. Las curvas a pH 6 y 9 fueron similares en el rango de potenciales de -1,2 V_{ECS} a -0,9 V_{ECS} (correspondiente a la reacción de evolución de hidrógeno, Ec. 4 ó 5).

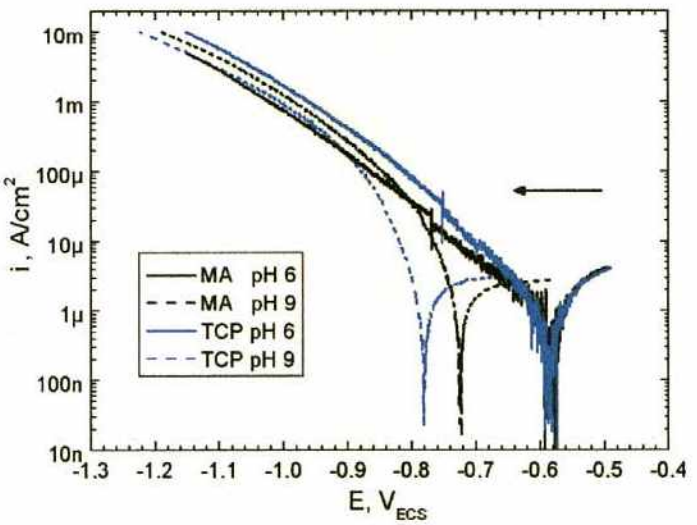


Figura 116: CPP de probetas prismáticas en NaCl 1M, a 90°C, luego de 1 hora a E_{CORR}. Medio desaireado. v_B = 0,167 mV/s. Barrido en el sentido catódico.

En las Figuras 117 y 118 se presentan CPP de probetas prismáticas MA y TCP, respectivamente, en NaCl 1M, pH 6 y 90°C, realizadas luego de diferentes tiempos de inmersión. Se observó que a medida que aumentó el tiempo de inmersión se redujo la densidad de corriente en la rama catódica de las curvas. No se observó en ningún caso una densidad de corriente límite (i_{LIM}) catódica asociada a la reducción del O_2 disuelto (Ec. 6) aunque algunas de las curvas se realizaron en condiciones de aireación natural. E_{CORR} aumentó ligeramente luego de 24 horas de inmersión. No se observaron diferencias significativas entre los ensayos en probetas MA y TCP.

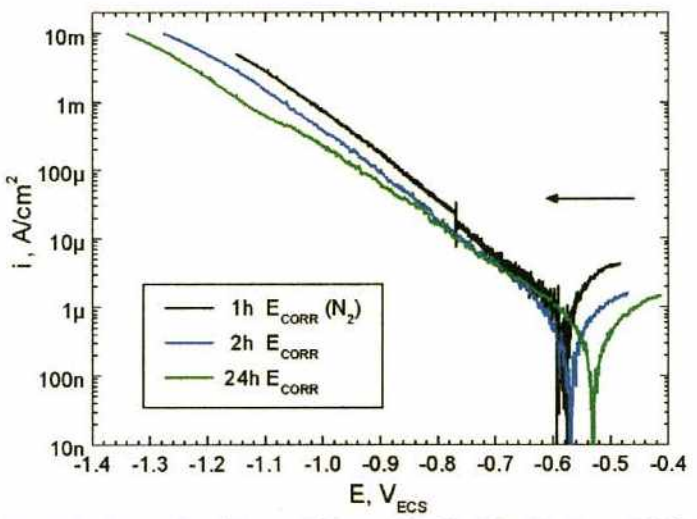


Figura 117: CPP de probetas prismáticas MA en NaCl 1M pH 6, a 90°C. v_B = 0,167 mV/s. Barrido en el sentido catódico.

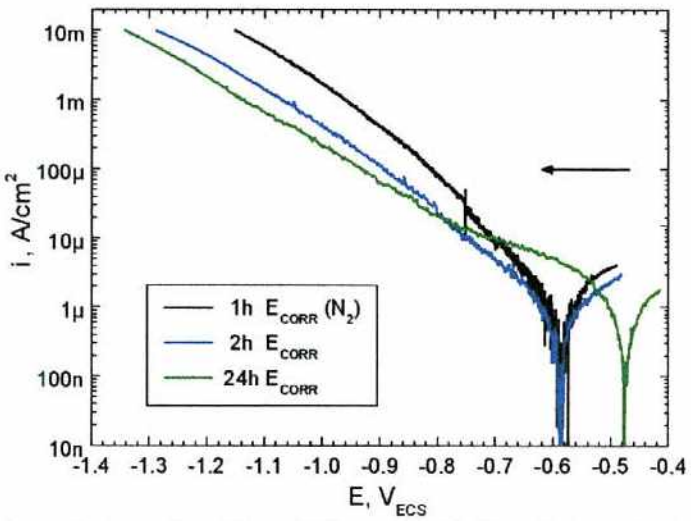


Figura 118: CPP de probetas prismáticas TCP en NaCl 1M pH 6, a 90°C. v_B = 0,167 mV/s. Barrido en el sentido catódico.

En la Figura 119 se presentan CPP de probetas prismáticas MA y TCP en NaCl 1M, pH 6 y 90°C, realizadas en el sentido anódico luego de 15 minutos de inmersión a E_{CORR} y 5 minutos al potencial inicial de -1,0 V_{ECS}. Entre -1,0 V_{ECS} y -0,8 V_{ECS} (evolución de H_2) las curvas correspondientes a probetas MA y TCP fueron coincidentes. Para E > -0,8 V_{ECS}, en la rama catódica de la curva, se observó una densidad de corriente límite (i_{LIM}) de 20-40 µA/cm^2 asociada a la reducción del O_2 disuelto. Los valores de E_{CORR} (i = 0) fueron más anódicos que los observados cuando el barrido se realizó en el sentido catódico, partiendo desde potenciales anódicos (Fig. 117 y 118). Los valores de i_{LIM} y E_{CORR} fueron mayores para las probetas MA, con respecto a las TCP.

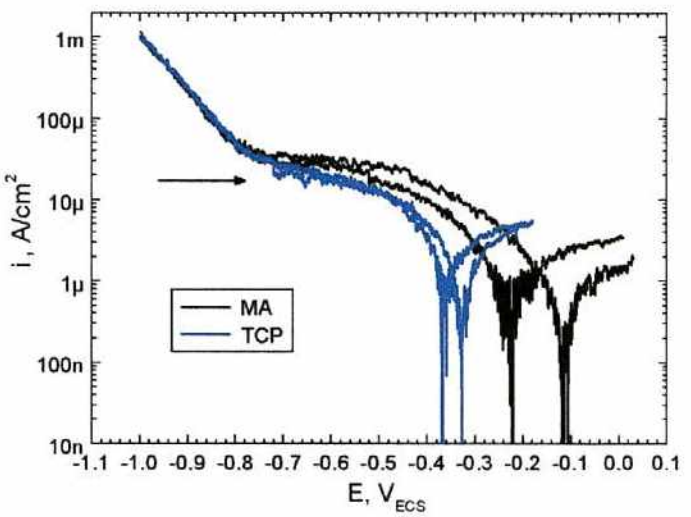


Figura 119: CPP de probetas prismáticas en NaCl 1M pH 6, a 90°C, luego de 15 minutos a E_{CORR}. Medio aireado. v_B = 0,167 mV/s. Barrido en el sentido anódico, desde -1,0 V_{ECS}.

Se realizó una serie de curvas de polarización en el sentido anódico, luego de 15 minutos de inmersión a E_{CORR} y 5 minutos de polarización a diferentes potenciales iniciales. Se utilizaron probetas prismáticas MA en NaCl 1M, pH 6 y 90°C, en condiciones de aireación natural. En la Figura 120 se presentan las CPP obtenidas, que se iniciaron a potenciales de -1,3 V_{ECS}, -1,0 V_{ECS}, -0,7 V_{ECS} y -0,5 V_{ECS}. Es importante señalar que aunque todas las experiencias se realizaron en condiciones de aireación natural, la

concentración de oxígeno disuelto pudo ser diferente en cada caso. Esto se debió a que el contraelectrodo se hallaba en el mismo compartimiento que la probeta, por lo cual al polarizarse la probeta catódicamente el contraelectrodo se polarizó anódicamente, ocurriendo sobre el mismo la reacción de descarga de O_2. De este modo, cuanto menor fue el potencial inicial de la polarización, se produjo una mayor cantidad de O_2 y consecuentemente pudo haber aumentado su concentración en la solución. El potencial inicial de la polarización tuvo un efecto importante sobre las características de la curva obtenida. Los valores de i_{LIM} y E_{CORR} (i = 0) aumentaron considerablemente al disminuir el potencial inicial de la polarización. El efecto fue más drástico para las curvas iniciadas a -1,3 V_{ECS}, -1,0 V_{ECS}. No se observaron diferencias entre las curvas iniciadas a -0,7 V_{ECS} y a -0,5 V_{ECS}.

En la Figura 121 se presenta una comparación entre CPP realizadas en los sentidos anódico y catódico, en probetas prismáticas MA en NaCl 1M naturalmente aireado, a pH 6 y 90°C. En la curva realizada en sentido catódico no hubo evidencia de la reacción de reducción de O_2 sobre la probeta. En cambio, en las curvas realizadas en sentido anódico, se observó una densidad de corriente límite (i_{LIM}) asociada a la reducción de O_2. E_{CORR} fue mayor para las curvas en sentido anódico. Para $E < -0,8\ V_{ECS}$ (evolución de H_2), la densidad de corriente de las curvas en sentido anódico fue superior.

En la Figura 122 se presentan CPP de probetas prismáticas MA y TCP realizadas para diferentes tiempos de inmersión en NaCl 1M, a pH 2 y 90°C. No se observó una región de corriente límite de O_2 en ninguna curva, aunque los ensayos luego de 24 horas de inmersión se llevaron a cabo en medio naturalmente aireado. Las curvas realizadas luego de 1 hora de inmersión presentaron mayores valores de densidad de corriente catódica y de E_{CORR}. Las probetas TCP presentaron valores de densidad de corriente catódica levemente superior a las MA.

En las Figuras 123 y 124 se presentan CPP de probetas prismáticas MA y TCP luego de 24 horas de inmersión en NaCl 1M, pH 1 y HCl 1M a 90°C. La probeta TCP presentó densidades de corriente algo mayores en la rama catódica de la curva a pH 1. En cambio, en HCl 1M no se observaron diferencias entre las probetas MA y TCP. Las curvas a pH 1 presentaron una zona de comportamiento tipo Tafel en la rama catódica, mientras que en HCl 1M la reacción catódica evidenció una mayor complejidad.

En las Figuras 125 y 126 se presentan CPP realizadas en probetas prismáticas MA en NaCl 1M a 90°C, luego de 24 horas de inmersión. La Figura 125 se focaliza en la parte catódica de las curvas. Se observó, en casi todos los casos, un comportamiento de tipo Tafel correspondiente a la reacción catódica de evolución de H_2. Las curvas se desviaron de este comportamiento para altos sobrepotenciales catódicos, debido al efecto de la caída óhmica. La recta de Tafel correspondiente a la evolución de H_2 se movió hacia mayores potenciales al disminuir el pH del medio. En general, los valores de E_{CORR} aumentaron al disminuir el pH.

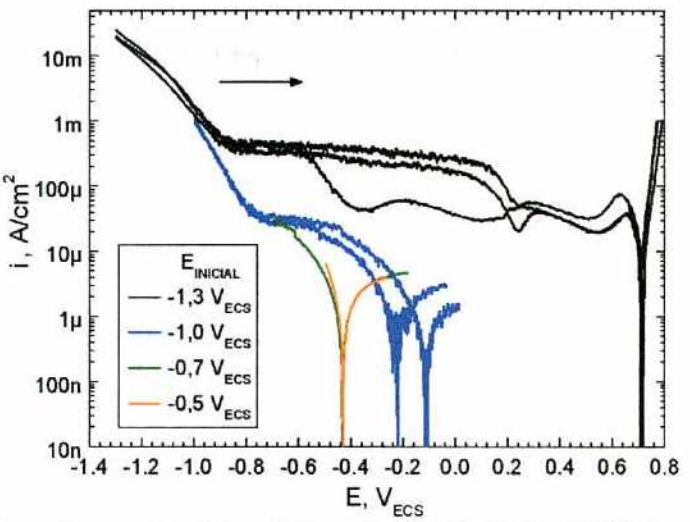


Figura 120: CPP de probetas prismáticas MA en NaCl 1M pH 6, a 90°C, luego de 15 minutos a E_{CORR}. Medio aireado. v_B = 0,167 mV/s. Barrido en el sentido anódico.

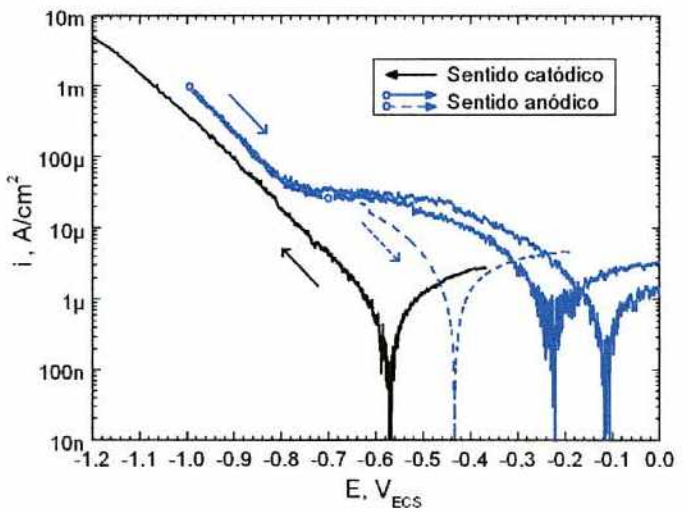


Figura 121: CPP de probetas prismáticas MA en NaCl 1M pH 6, a 90°C. v_B = 0,167 mV/s. Medio aireado. Sentido catódico: 2 horas a E_{CORR}. Sentido anódico: 15 minutos a E_{CORR}.

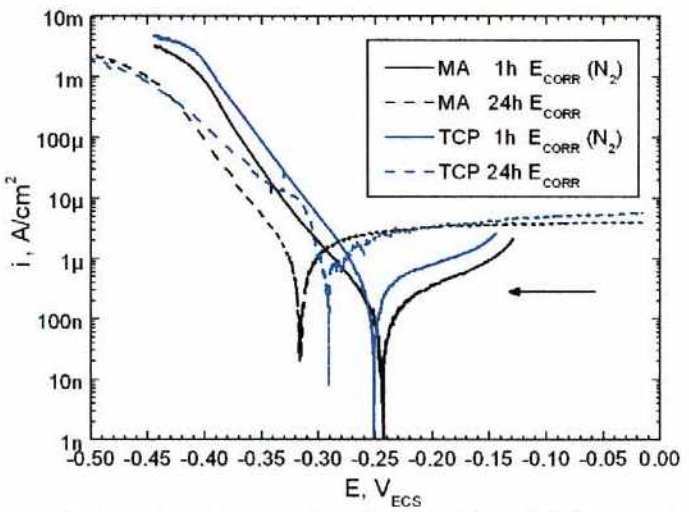


Figura 122: CPP de probetas prismáticas en NaCl 1M pH 2, a 90°C. v_B = 0,167 mV/s. Barrido en el sentido catódico.

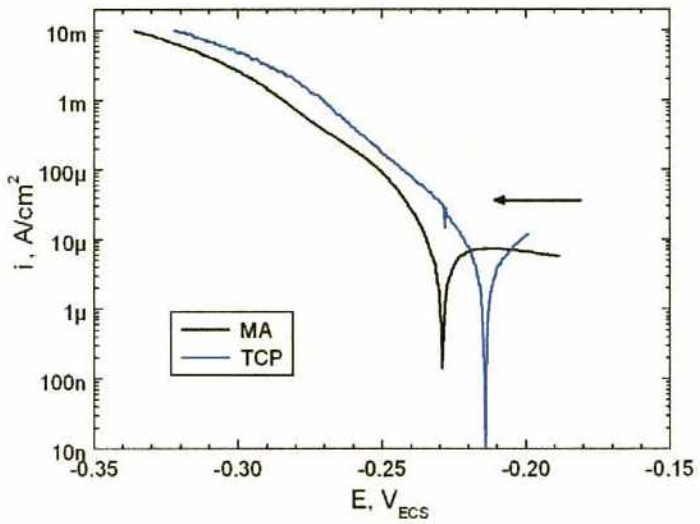


Figura 123: CPP de probetas prismáticas en NaCl 1M pH 1, a 90°C, luego de 24 horas a E_{CORR}. Medio desaireado. v_B = 0,167 mV/s. Barrido en el sentido catódico.

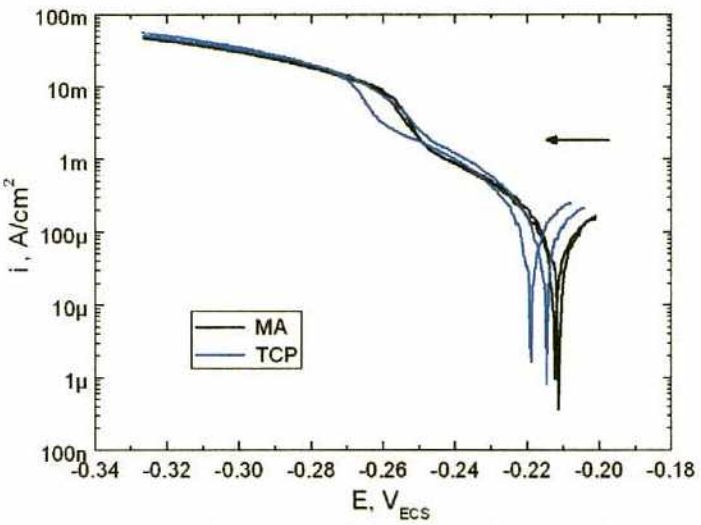


Figura 124: CPP de probetas prismáticas en HCl 1M a 90°C, luego de 24 horas a E_{CORR}. Medio desaireado. v_B = 0,167 mV/s. Barrido en el sentido catódico.

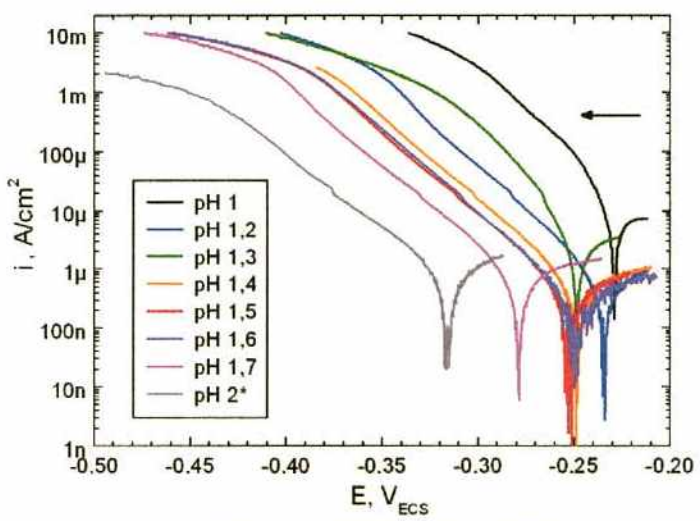


Figura 125: CPP de probetas prismáticas en NaCl 1M, a 90°C, luego de 24 horas a E_{CORR}. Medio desaireado, excepto pH 2. v_B = 0,167 mV/s. Barrido en el sentido catódico.

En la Figura 126 se presentan las curvas completas, indicándose el valor del potencial de corrosión a las 24 horas de inmersión (E_{CORR}^{24h}). El barrido de

potenciales en el sentido catódico se inició a un potencial $E_{INICIAL} = E_{CORR}^{24h} + 0,15$ V, luego de una polarización potenciostática de 5 minutos a $E_{INICIAL}$. La polarización anódica a $E_{INICIAL}$ produjo una disminución de hasta 0,4 V de E_{CORR} en la curva de polarización con respecto a E_{CORR}^{24h}. En ningún caso se observó una corriente límite (i_{LIM}) que evidenciara la reacción catódica de reducción de O_2.

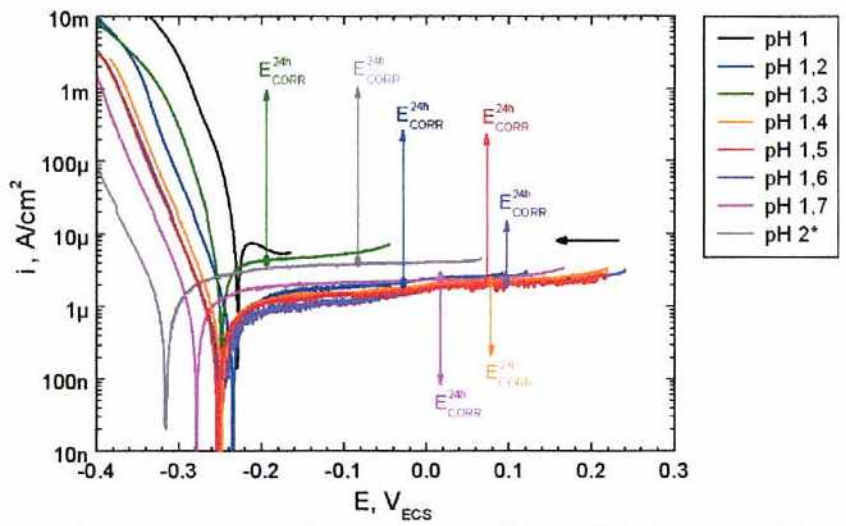


Figura 126: CPP de probetas prismáticas en NaCl 1M, a 90°C, luego de 24 horas a E_{CORR}. Medio desaireado, excepto pH 2. v_B = 0,167 mV/s. Barrido en el sentido catódico. Se indica el valor de E_{CORR} a las 24 horas, previo a la polarización (E_{CORR}^{24h}).

Los valores de las pendientes de Tafel obtenidas en los ensayos a distintos valores de pH se presentan en la Tabla 3. En las curvas realizadas a pH ≤ 2, se observaron cambios menores a 0,05 unidades de pH luego finalizados los ensayos. En cambio, en las curvas realizadas a pH 6 y pH 9 se observaron cambios de hasta 1 unidad de pH.

pH	0	1	1,2	1,3	1,4	1,5	1,6	1,7	2	6	9
β_C, V/dec	-	0,031	0,034	-	0,036	0,036	0,036	0,037	0,041	0,185	0,165

Tabla 3: Pendientes de Tafel catódicas obtenidas por ajuste lineal de CPP en soluciones de cloruros, a 90°C. Medio desaireado, excepto pH 2, 6 y 9. Barrido en el sentido catódico. Inmersión previa de 24 horas a E_{CORR}, excepto pH 9 (1 hora a E_{CORR}).

Los ensayos realizados muestran evidencias de que la formación, el crecimiento y el envejecido de la película pasiva reducen la velocidad de las reacciones catódicas que ocurren sobre la aleación. Las curvas realizadas a mayores tiempos de inmersión presentaron menores corrientes catódicas (Fig. 117, 118, 122). La corriente límite de reducción de O_2 sólo se manifestó en algunas de las curvas realizadas en el sentido anódico, y partiendo desde bajos potenciales (Fig. 120). Esto sugiere que esta corriente límite podría estar fuertemente inhibida por la presencia de la película pasiva.

En la mayor parte de los ensayos realizados no se hallaron diferencias significativas entre el comportamiento catódico de las probetas MA y TCP. En NaCl 1M a pH 1 y pH 2 (Fig. 122 y 123), las probetas TCP presentaron densidades de corriente algo mayores a las MA, en la región de potenciales correspondiente a la evolución de H_2. En las curvas realizadas en sentido

anódico en NaCl 1M pH 6 (Fig. 119) las probetas MA presentaron una mayor i_{LIM} de reducción de O_2.

2 Corrosión Localizada

En esta sección se presentan los resultados correspondientes a ensayos realizados en probetas PCA, en diferentes condiciones experimentales. Se estudió el comportamiento de la aleación C-22 en soluciones de cloruros, fluoruros y mezclas de cloruros y fluoruros de diferente pH. Los estudios realizados incluyen curvas de polarización potenciodinámica (CPP), método de Tsujikawa-Hisamatsu (THE), amperometrías, registro del potencial de corrosión en el tiempo y mediciones de EIS. El objetivo de estos ensayos es evaluar la susceptibilidad a la corrosión en rendijas de la aleación C-22 en diferentes condiciones metalúrgicas y ambientales.

2.1 Susceptibilidad a la Corrosión en Rendijas

Se realizó un estudio de la susceptibilidad a la corrosión en rendijas de la aleación C-22, en las condiciones metalúrgicas MA y TCP, en soluciones de halogenuros, a 90ºC. Se obtuvieron los parámetros críticos para el estudio de la corrosión localizada mediante los métodos de curvas de polarización potenciodinámica (CPP) y de Tsujikawa-Hisamatsu (THE).

2.1.1 Experiencias en Soluciones de Cloruros

En la Figura 127 se presentan CPP de probetas PCA MA en soluciones de cloruros de pH 0, 1 y 2, a 90ºC. En todos los casos, se detectó corrosión en rendijas al finalizar los ensayos. La curva realizada a pH 2 fue la única que presentó una región de pasividad en el barrido directo de potenciales. La curva en HCl 1M presentó un pico de transición activo / pasiva. En los tres ensayos, la superficie no ocluida de las probetas se pasivó en el barrido directo, como lo indica la ocurrencia de corrosión en rendijas. Los barridos inversos de potenciales fueron similares en los tres casos, indicando que los procesos que ocurrieron en la región ocluida en la rendija no dependen mayormente del pH exterior. No obstante, en HCl 1M la probeta no se repasivó al finalizar el ensayo, sino que volvió al estado activo inicial.

En la Figura 128 se presentan CPP de probetas PCA MA en soluciones de NaCl 1M, de pH 6 a 13, a 90ºC. Todas las curvas presentaron una amplia región de pasividad con una densidad de corriente que aumentó con el pH, especialmente al pasar de pH 12 a 13. Los barridos inversos de potenciales fueron similares en todos casos, exceptuando la curva a pH 13. En este único ensayo, no se observó corrosión en rendijas. En todos los ensayos en los que se produjo corrosión en rendijas (pH 0 a 12) los barridos inversos de potenciales fueron casi coincidentes. La histéresis observada entre los barridos directo e inverso de potenciales estuvo asociada a la corrosión en rendijas.

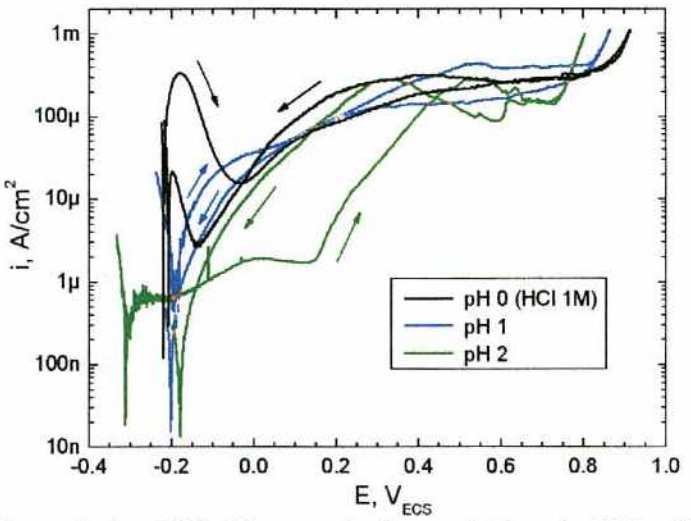


Figura 127: CPP de probetas PCA MA en soluciones ácidas de [Cl^-] = 1M, a 90°C. Medio desaireado. v_B = 0,167 mV/s.

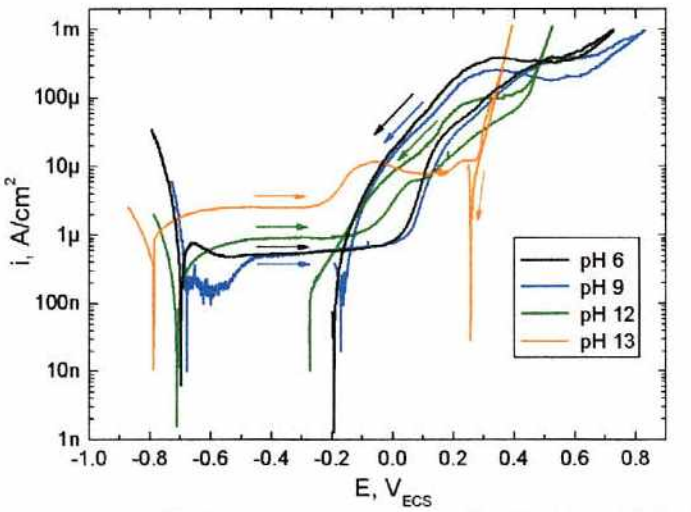


Figura 128: CPP de probetas PCA MA en soluciones de NaCl 1M, a 90°C. Medio desaireado. v_B = 0,167 mV/s.

En las Figuras 129 y 130 se presentan CPP de probetas PCA MA en soluciones de cloruros de diferente concentración, a pH 6 y 90°C. En general, las curvas presentaron una amplia región de pasividad con una densidad de corriente del orden de 1 µA/cm^2. La curva realizada en $CaCl_2$ 5M presentó un pico anódico seguido de una pequeña región de pasividad. La ruptura de la pasividad y la repasivación se produjo a menores potenciales al aumentar la concentración de cloruros. En las curvas realizadas en las soluciones más diluidas (NaCl 0,01M y NaCl 0,001M) no se alcanzó la densidad de corriente de 1 mA/cm^2 prefijada para la inversión del barrido, debido a su baja conductividad. En la Figura 131 se presenta la CPP realizada en una probeta PCA MA en NaCl 0,001M, a pH 6 y 90°C, considerando la corrección por caída óhmica. La corrección se realizó utilizando la resistencia de la solución (R_Ω) obtenida del ajuste de un ensayo de EIS previo a la CPP.

Las probetas TCP presentaron un comportamiento similar a las probetas MA en los ensayos de susceptibilidad a la corrosión en rendijas en soluciones de cloruros a pH 6 y 90°C. Esto se puede observar en la Figura 132.

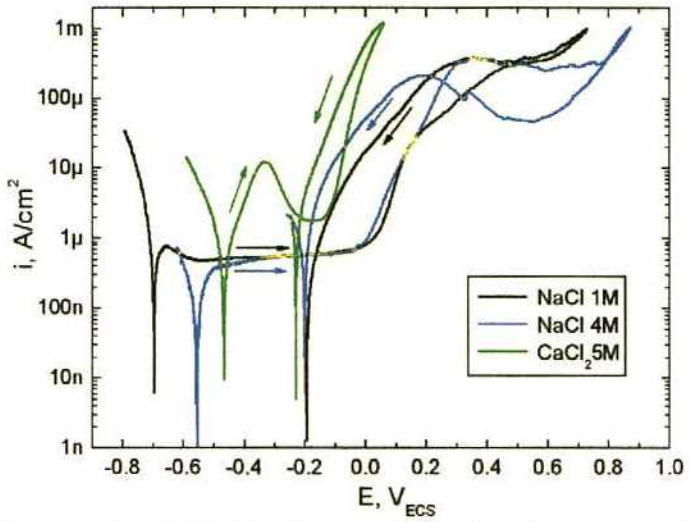


Figura 129: CPP de probetas PCA MA en soluciones de cloruros a pH 6 y 90ºC. Medio desaireado. v_B = 0,167 mV/s.

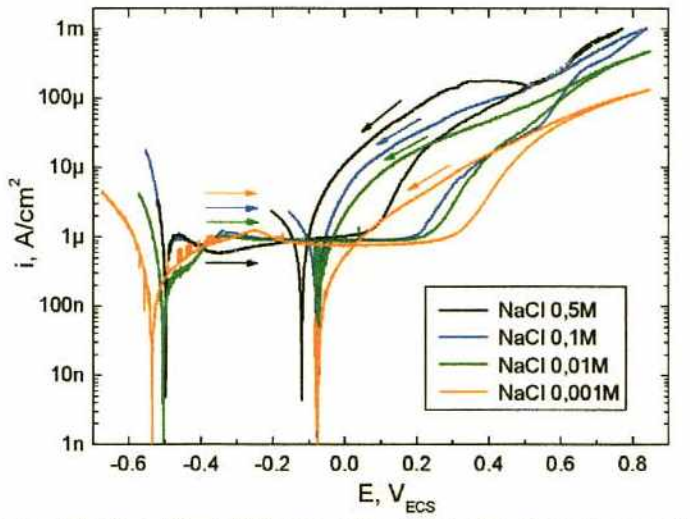


Figura 130: CPP de probetas PCA MA en soluciones de cloruros a pH 6 y 90ºC. Medio desaireado. v_B = 0,167 mV/s.

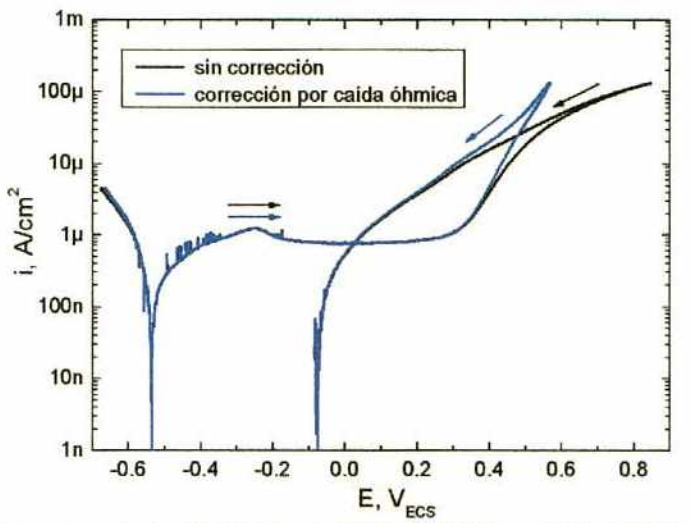


Figura 131: CPP de una probeta PCA MA en NaCl 0,001M a pH 6 y 90ºC. Medio desaireado. v_B = 0,167 mV/s.

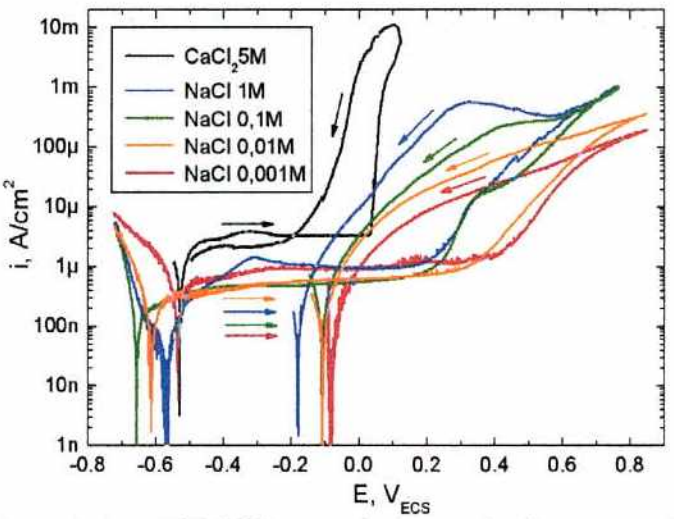


Figura 132: CPP de probetas PCA TCP en soluciones de cloruros a pH 6 y 90°C. Medio desaireado. v_B = 0,167 mV/s.

En la Figura 133 se presenta la evolución del potencial y la corriente en el tiempo durante un ensayo del método de Tsujikawa-Hisamatsu (THE), aplicado a una probeta PCA MA en NaCl 1M, a pH 6 y 90°C. Luego de la etapa potenciodinámica se aplicó una corriente de 30 µA durante dos horas y se redujo el potencial en escalones de 10 mV, observándose en los dos primeros escalones un aumento de la corriente en el tiempo. A partir del tercer escalón se observó que la corriente disminuyó en el tiempo, lo cual es indicativo de la repasivación. Se tomó como potencial de repasivación el correspondiente al tercer escalón de potenciales. Se realizaron 5 ensayos, obteniéndose un valor medio de E_{THE} = -0,158 V_{ECS} con una desviación estándar de δE_{THE} = 0,005 V. En idénticas condiciones experimentales, se obtuvieron a partir de CPP los parámetros críticos: E_{20} = 0,216 V_{ECS}, δE_{20} = 0,100 V, E_{CO} = -0,139 V_{ECS}, δE_{CO} = 0,014 V, E_{R1} = -0,139 V_{ECS} y δE_{R1} = 0,008 V_{ECS}. Los potenciales de repasivación determinados por el método THE (E_{THE}) fueron similares a los obtenidos a partir de CPP (E_{CO} y E_{R1}), aunque levemente inferiores.

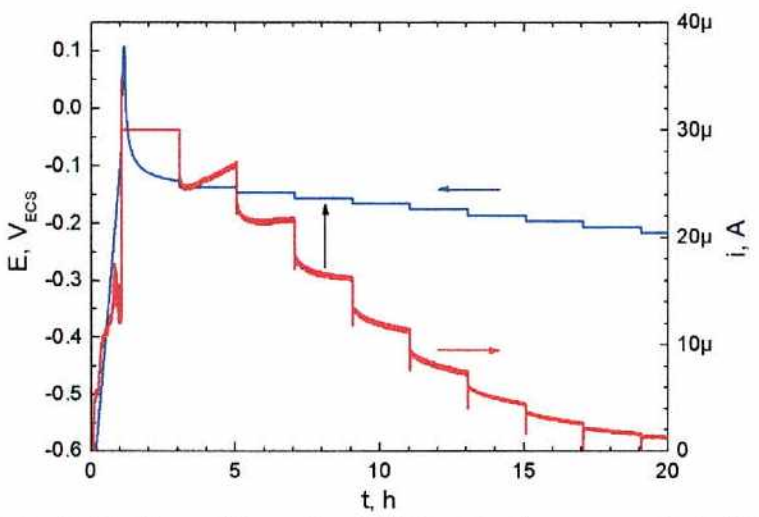


Figura 133: Método de Tsujikawa-Hisamatsu (THE) aplicado a una probeta PCA MA en NaCl 1M a pH 6 y 90°C. Medio desaireado.

En la Figura 134 se representan los potenciales de repasivación (E_{CO}, E_{R1} y E_{THE}) en función del pH en soluciones de [Cl^-]. Se observó que entre pH 1 y pH 12 los potenciales de repasivación (E_{CO} y E_{R1}) permanecieron aproximadamente constantes al variar el pH de la solución. Los valores a pH 0 no pueden considerarse válidos, ya que la aleación no se repasivó, sino que retornó a su estado activo inicial (Fig. 127). Para pH > 12 se observó un aumento de los potenciales de repasivación, indicando una inhibición de la corrosión en rendijas. Para pH 13 se produjo la inhibición total de este fenómeno.

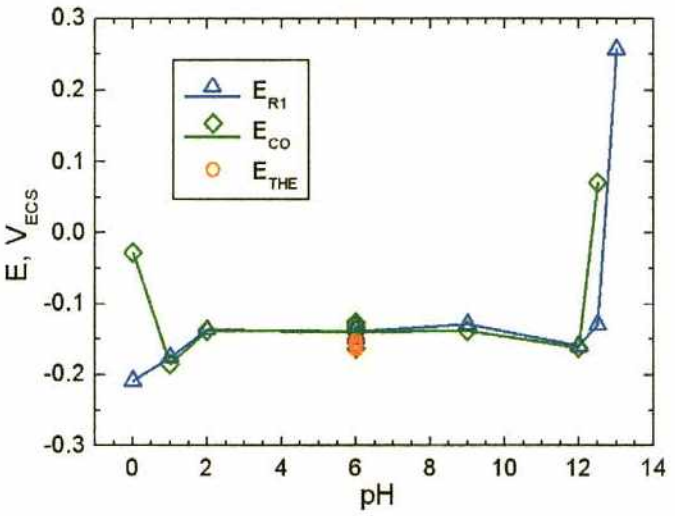


Figura 134: Potenciales críticos en función del pH, obtenidos de ensayos CPP y THE en probetas PCA MA en soluciones de [Cl^-] = 1M, a 90°C.

En las Figuras 135-137 se representan los potenciales críticos obtenidos de CPP en soluciones de cloruros a pH 6 y 90°C, en forma comparativa para probetas MA y TCP. Tanto el potencial de ruptura (E_{20}) como los potenciales de repasivación (E_{CO} y E_{R1}) tuvieron valores similares y presentaron idénticas dependencias con la concentración de cloruros para probetas MA y TCP. Estos resultados indican que la susceptibilidad a la corrosión en rendijas de probetas MA y TCP es comparable.

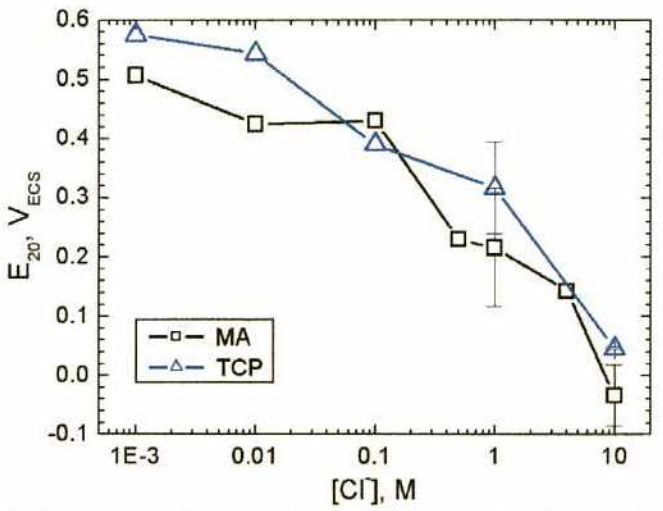


Figura 135: Potencial de ruptura de la pasividad (E_{20}) en función de la concentración de cloruros [Cl^-], obtenido en CPP de probetas PCA en soluciones de cloruros, a pH 6 y 90°C.

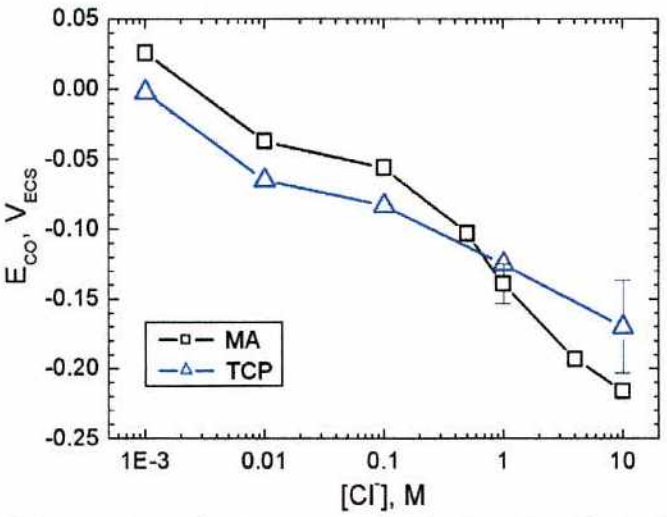


Figura 136: Potencial de repasivación de *cross over* (E_{CO}) en función de la concentración de cloruros [Cl⁻], obtenido en CPP de probetas PCA en soluciones de cloruros, a pH 6 y 90°C.

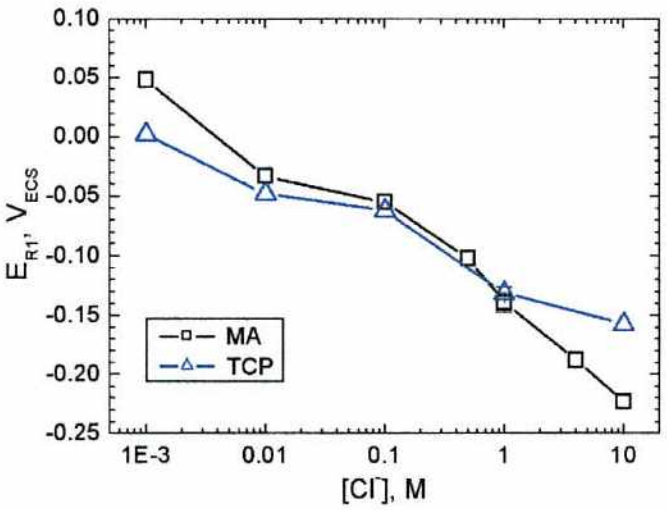


Figura 137: Potencial de repasivación (E_{R1}) en función de la concentración de cloruros [Cl⁻], obtenido en CPP de probetas PCA en soluciones de cloruros, a pH 6 y 90°C.

Se observó que los potenciales críticos disminuyeron en forma lineal a medida que se incrementó logarítmicamente la concentración de cloruros. La Ecuación 8 se utilizó para el ajuste de los potenciales críticos ($E_{CRIT} = E_{20}$, E_{CO}, E_{R1}) en función de [Cl⁻].

$$E_{CRIT} = A - B \cdot \log[Cl^-] \qquad (8)$$

Los resultados del ajuste por mínimos cuadrados de la Ecuación 8 a los datos correspondientes a probetas MA y TCP se presentan en las Ecuaciones 9-14, junto con los coeficientes de correlación (R^2) obtenidos. En la Figura 138 se representan los datos experimentales y los ajustes de los potenciales críticos para probetas MA, en función de la concentración de cloruros.

MA $E_{20} = 0{,}190 - 0{,}125 \cdot \log[Cl^-]$ $R^2 = 0{,}871$ (9)

TCP $E_{20} = 0{,}246 - 0{,}129 \cdot \log[Cl^-]$ $R^2 = 0{,}915$ (10)

MA $E_{CO} = -0{,}142 - 0{,}060 \cdot \log[Cl^-]$ $R^2 = 0{,}958$ (11)

$$\text{TCP} \quad E_{CO} = -0{,}129 - 0{,}040 \cdot \log[Cl^-] \qquad R^2 = 0{,}978 \qquad (12)$$

$$\text{MA} \quad E_{R1} = -0{,}142 - 0{,}065 \cdot \log[Cl^-] \qquad R^2 = 0{,}968 \qquad (13)$$

$$\text{TCP} \quad E_{R1} = -0{,}119 - 0{,}040 \cdot \log[Cl^-] \qquad R^2 = 0{,}967 \qquad (14)$$

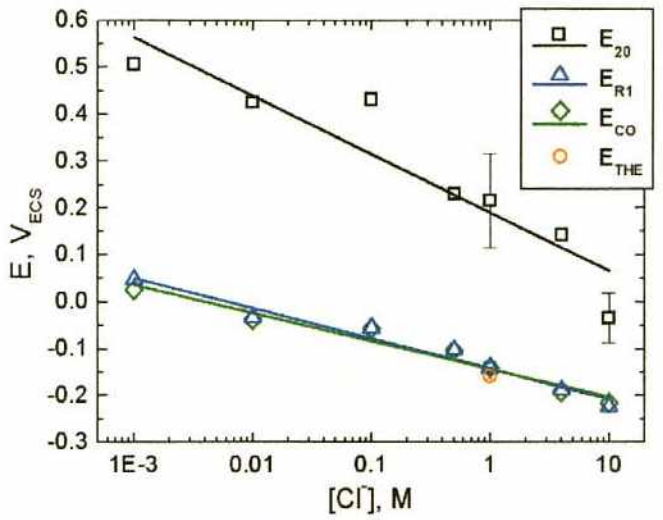


Figura 138: Potenciales críticos en función la concentración de cloruros [Cl^-], obtenidos de ensayos CPP y THE en probetas PCA MA en soluciones de cloruros a pH 6 y 90°C. Se representan con líneas los ajustes lineales de E_{20}, E_{CO} y E_{R1} en función de log[Cl^-].

Los diferentes criterios utilizados para establecer los potenciales de repasivación a partir de CPP (E_{R1} y E_{CO}) arrojaron valores similares en un amplio rango de concentraciones de cloruros y de valores de pH. Esto se debió a que la densidad de corriente de pasividad fue aproximadamente constante (~1 $\mu A/cm^2$) para [Cl^-] 0,001M-4M y para pH 2-12. El potencial E_{20} presentó una mayor variación con [Cl^-] y una mayor dispersión estadística, comparado con E_{R1} y E_{CO}. La ruptura de la pasividad, determinada por E_{20}, pudo producirse por el inicio de la corrosión localizada, el inicio de la transpasividad, o estar influenciada por ambos fenómenos. El potencial asociado al inicio de la transpasividad depende fuertemente del pH de la solución. En soluciones de cloruros de pH 6, el potencial E_{20} de probetas prismáticas oscila entre 0,36-0,54 V_{ECS}. [1] Por lo tanto, se puede afirmar que para [Cl^-] > 0,1M, E_{20} de las probetas PCA estuvo determinado por el inicio de la corrosión en rendijas (Fig. 135). Para menores concentraciones de cloruros, el inicio de la transpasividad pudo haber influenciado la determinación de E_{20}.

En las Figuras 139-153 se presentan imágenes de probetas PCA luego de ser sometidas a CPP en diferentes soluciones de cloruros, a 90°C. Para [Cl^-] ≤ 4M, el ataque localizado se produjo debajo de los formadores de rendijas, desde los bordes exteriores hacia la zona ocluida (Fig. 139-151). Para [Cl^-] = 10M, en probetas MA, el ataque localizado se produjo en las zonas adyacentes a los formadores de rendijas, desde los bordes exteriores hacia la zona no ocluida (Fig. 152). En probetas TCP, el ataque localizado se produjo además sobre las caras laterales de la probeta (Fig. 153). La profundidad máxima del ataque por corrosión en rendijas (Experimental 5) se presenta en la Tabla 4, junto con los valores de pH al finalizar cada ensayo. La superficie no ocluida de las probetas presentó, en algunos casos, colores de interferencia. Esto es indicativo de la formación de una película de óxido más gruesa que la película pasiva, atribuible a la transpasividad. [23]

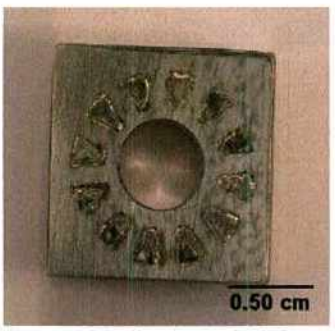


Figura 139: Probeta MA luego de CPP en HCl 1M, 90°C.



Figura 140: Probeta MA luego de CPP en NaCl 1M pH 1, 90°C.



Figura 141: Probeta MA luego de CPP en NaCl 1M pH 2, 90°C.



Figura 142: Probeta MA luego de CPP en NaCl 1M pH 6, 90°C.



Figura 143: Probeta TCP luego de CPP en NaCl 1M pH 6, 90°C.



Figura 144: Probeta MA luego de CPP en NaCl 1M pH 9, 90°C.



Figura 145: Probeta MA luego de CPP en NaCl 1M pH 12, 90°C.



Figura 146: Probeta MA luego de CPP en NaCl 1M pH 12,5, 90°C.



Figura 147: Probeta MA luego de CPP en NaCl 0,1M pH 6, 90°C.



Figura 148: Probeta MA luego de CPP en NaCl 4M pH 6, 90°C.



Figura 149: Probeta TCP luego de CPP en NaCl 0,1M pH 6, 90°C.

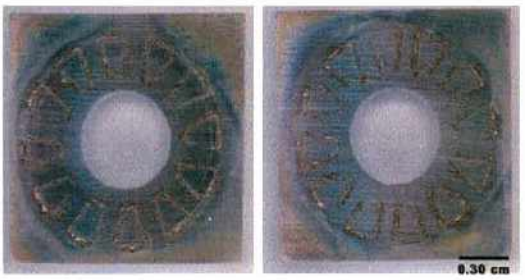


Figura 150: Probeta TCP luego de CPP en NaCl 0,01M pH 6, 90°C.

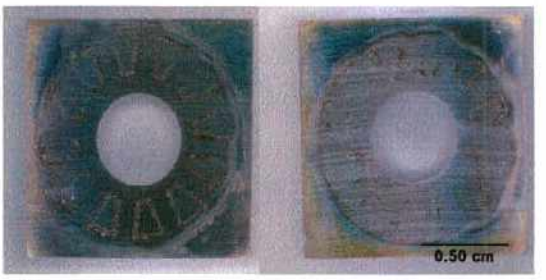


Figura 151: Probeta TCP luego de CPP en NaCl 0,001M pH 6, 90°C.

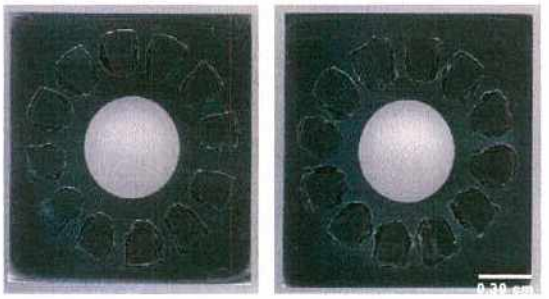


Figura 152: Probeta MA luego de CPP en $CaCl_2$ 5M pH 6, 90°C.

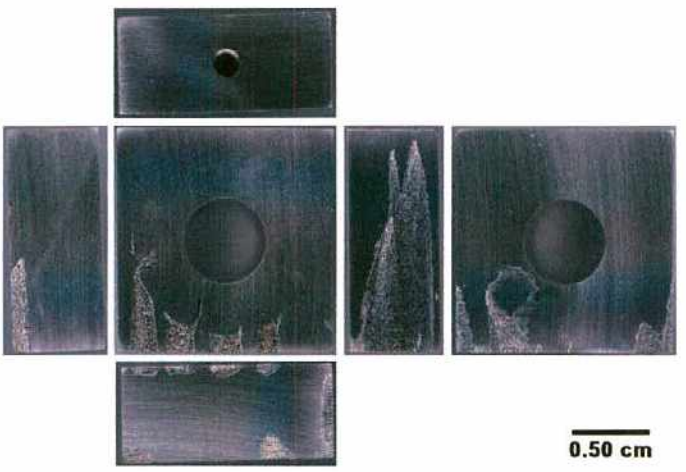


Figura 153: Probeta TCP luego de CPP en $CaCl_2$ 5M pH 6, 90°C.

Solución	Probeta	pH inicial	pH final	Profundidad máxima detectada, μm
HCl 1M	MA	0	No se midió	135
NaCl 1M	MA	1	1,0	150
NaCl 1M	MA	2	No se midió	160
NaCl 1M	MA	6	No se midió	120
NaCl 1M	MA	6	No se midió	150
NaCl 1M	MA	6	7,6	No se midió
NaCl 1M	TCP	6	7,5	170
NaCl 1M	TCP	6	7,4	200
NaCl 1M	MA	6	7,5	140
NaCl 1M	MA	9	7,7	90
NaCl 1M	MA	12	11,6	70
NaCl 1M	MA	12,5	12,4	90
NaCl 1M	MA	13	12,9	No hubo ataque
NaCl 4M	MA	5,7	6,8	110
NaCl 0,5M	MA	6	4,5	85
NaCl 0,1M	MA	6	5,0	190
NaCl 0,1M	TCP	6	7,1	110
NaCl 0,01M	MA	5,4	6,4	45
NaCl 0,01M	TCP	5,4	8,0	No se midió
NaCl 0,001M	MA	5,7	6,2	15
NaCl 0,001M	TCP	5,7	7,3	-
$CaCl_2$ 5M	MA	5,6	No se midió	No se midió
$CaCl_2$ 5M	MA	5,6	5,5	30
$CaCl_2$ 5M	TCP	5,6	No se midió	No se midió
$CaCl_2$ 5M	TCP	5,6	No se midió	No se midió

Tabla 4: Datos correspondientes a las CPP realizadas en probetas PCA MA y TCP en soluciones de cloruros, a 90°C.

En las Figuras 154-186 se presentan imágenes de microscopio electrónico de barrido (MEB) de probetas PCA luego de ser sometidas a CPP en diferentes soluciones de cloruros, a 90°C. En probetas MA, los distintos planos cristalinos se atacaron en forma diferencial, de modo tal que se observó la estructura de granos del metal, junto con maclas y picaduras (Fig. 157,158,166,170,172,173). Este tipo de ataque se denomina cristalino. [24] En probetas TCP, se observó un ataque preferencial en los bordes de grano (Fig. 174-186). Las imágenes sugieren que algunos granos pudieron haberse desprendido al perder el contacto con sus vecinos, a consecuencia de la corrosión intergranular (Fig. 176-178).

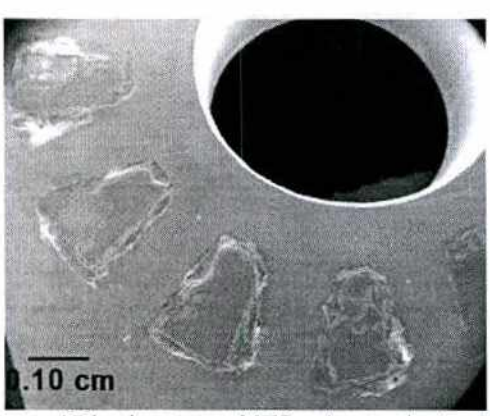


Figura 154: Imagen MEB de probeta MA luego de CPP en HCl 1M, 90°C.

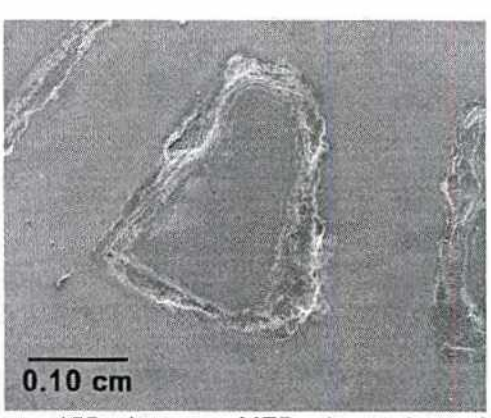


Figura 155: Imagen MEB de probeta MA luego de CPP en HCl 1M, 90°C.

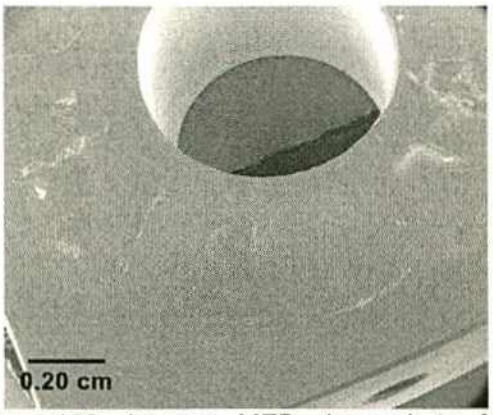


Figura 156: Imagen MEB de probeta MA luego de CPP en NaCl 1M, pH 1, 90°C.

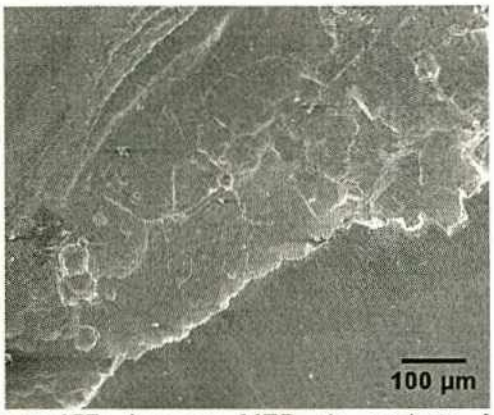


Figura 157: Imagen MEB de probeta MA luego de CPP en NaCl 1M, pH 1, 90°C.

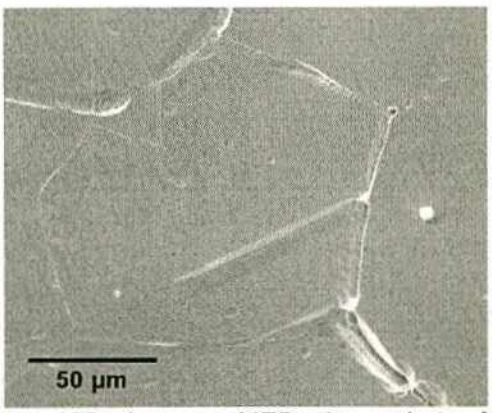


Figura 158: Imagen MEB de probeta MA luego de CPP en NaCl 1M, pH 1, 90°C.

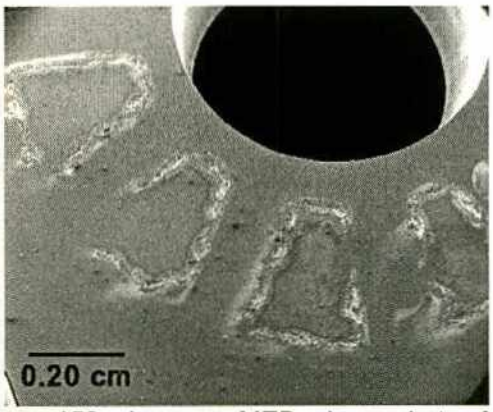


Figura 159: Imagen MEB de probeta MA luego de CPP en NaCl 1M, pH 2, 90°C.

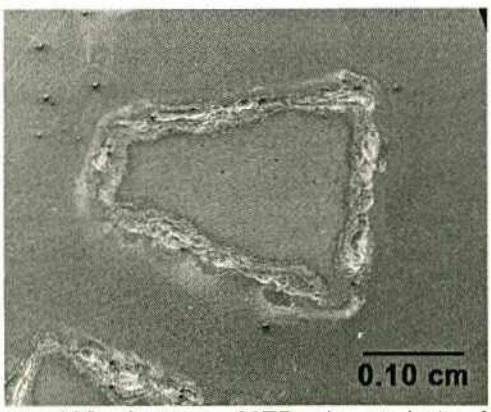


Figura 160: Imagen MEB de probeta MA luego de CPP en NaCl 1M, pH 2, 90°C.

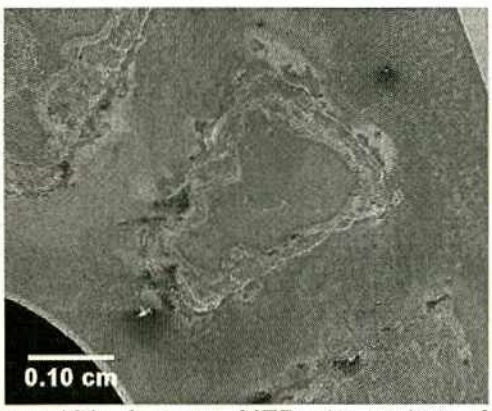


Figura 161: Imagen MEB de probeta MA luego de CPP en NaCl 1M, pH 6, 90°C.

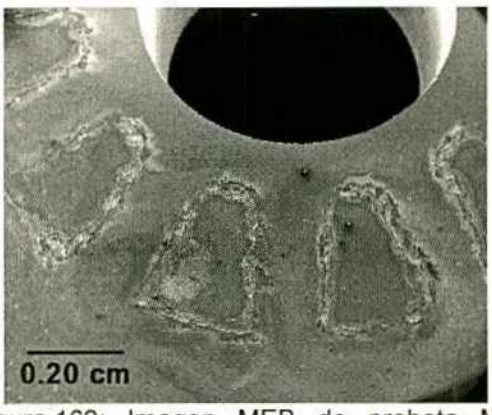


Figura 162: Imagen MEB de probeta MA luego de CPP en NaCl 1M, pH 9, 90°C.

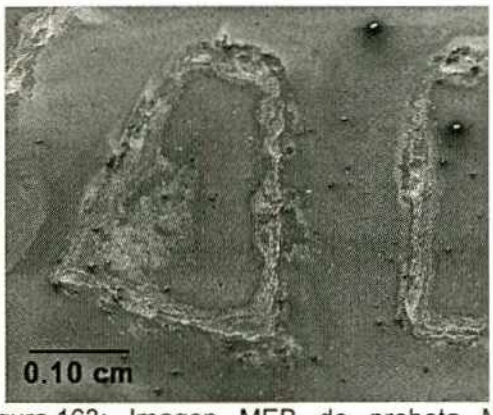


Figura 163: Imagen MEB de probeta MA luego de CPP en NaCl 1M, pH 9, 90°C.

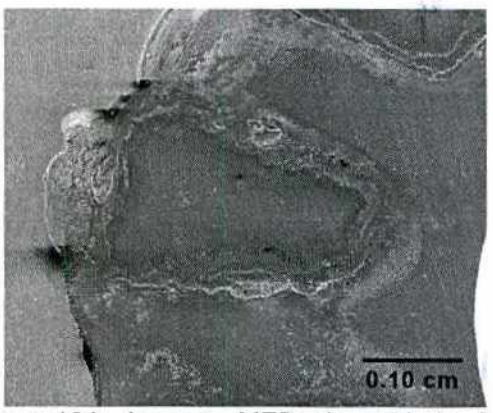


Figura 164: Imagen MEB de probeta MA luego de CPP en NaCl 1M, pH 12, 90°C.

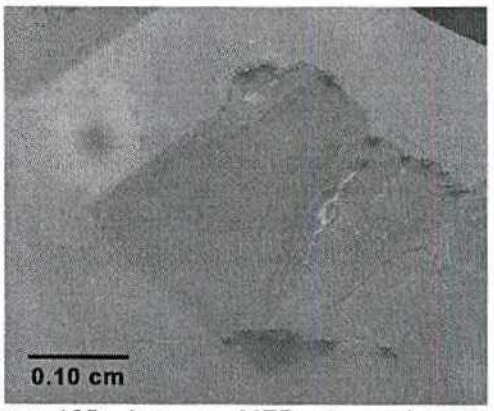


Figura 165: Imagen MEB de probeta MA luego de CPP en NaCl 1M, pH 12,5, 90°C.

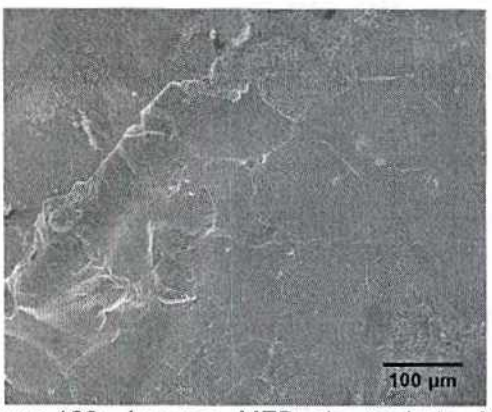


Figura 166: Imagen MEB de probeta MA luego de CPP en NaCl 0,1M, pH 6, 90°C.

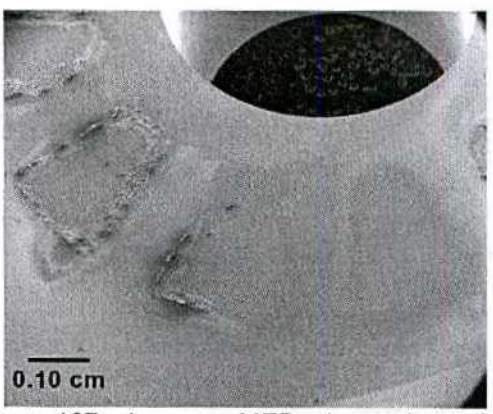


Figura 167: Imagen MEB de probeta MA luego de CPP en NaCl 0,01M, pH 6, 90°C.

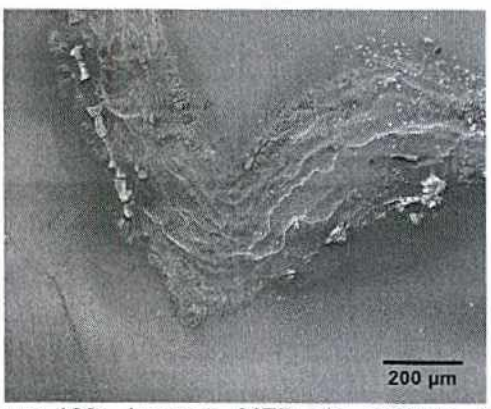


Figura 168: Imagen MEB de probeta MA luego de CPP en NaCl 0,01M, pH 6, 90°C.

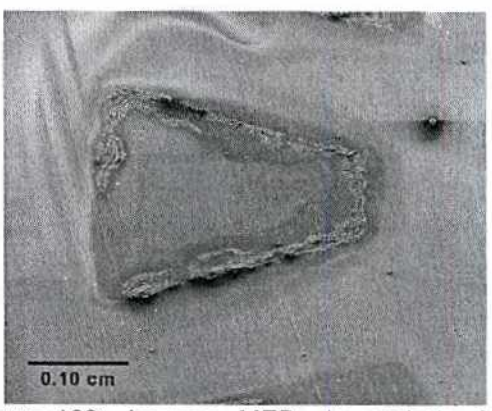


Figura 169: Imagen MEB de probeta MA luego de CPP en NaCl 0,001M, pH 6, 90°C.

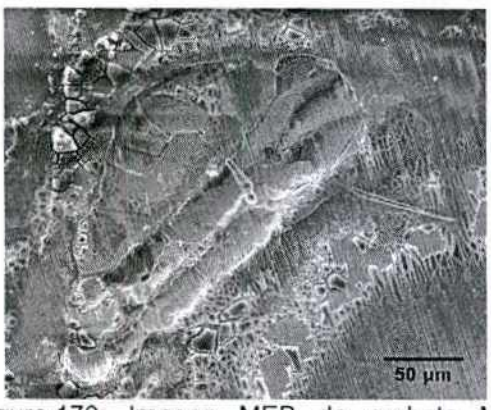


Figura 170: Imagen MEB de probeta MA luego de CPP en NaCl 0,001M, pH 6, 90°C.

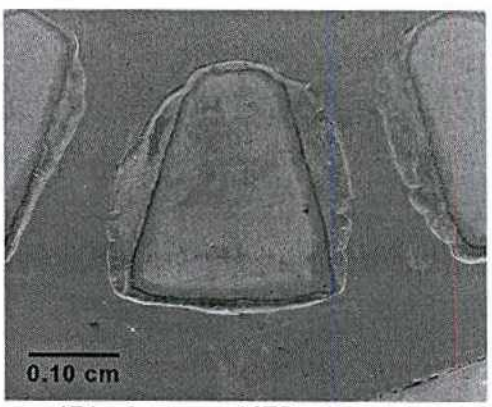


Figura 171: Imagen MEB de probeta MA luego de CPP en $CaCl_2$ 5M, pH 6, 90°C.

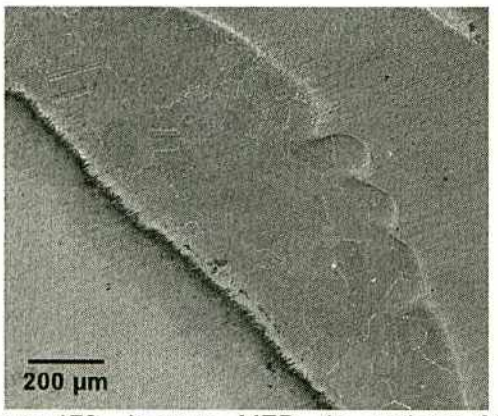


Figura 172: Imagen MEB de probeta MA luego de CPP en $CaCl_2$ 5M, pH 6, 90°C.

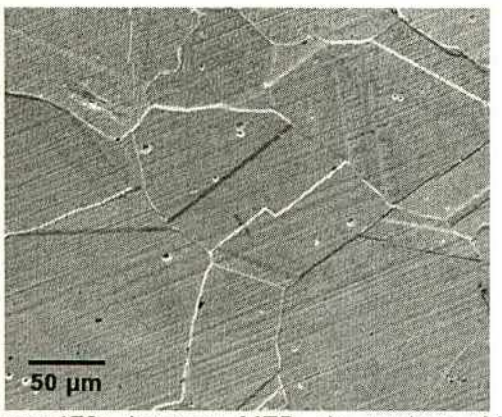


Figura 173: Imagen MEB de probeta MA luego de CPP en $CaCl_2$ 5M, pH 6, 90°C.

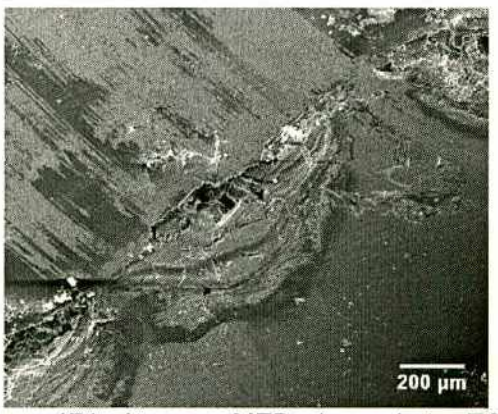


Figura 174: Imagen MEB de probeta TCP luego de CPP en NaCl 1M, pH 6, 90°C.

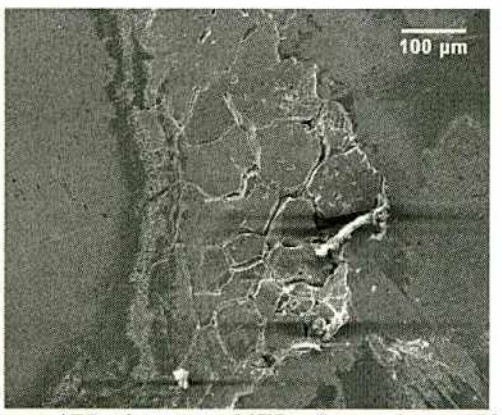


Figura 175: Imagen MEB de probeta TCP luego de CPP en NaCl 1M, pH 6, 90°C.

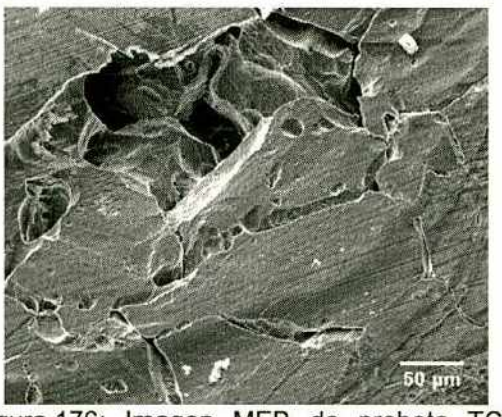


Figura 176: Imagen MEB de probeta TCP luego de CPP en NaCl 1M, pH 6, 90°C.

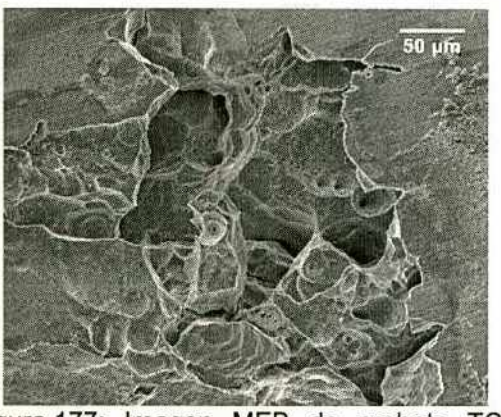


Figura 177: Imagen MEB de probeta TCP luego de CPP en NaCl 1M, pH 6, 90°C.

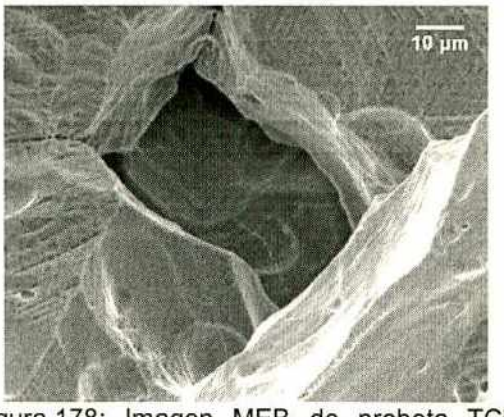


Figura 178: Imagen MEB de probeta TCP luego de CPP en NaCl 1M, pH 6, 90°C.

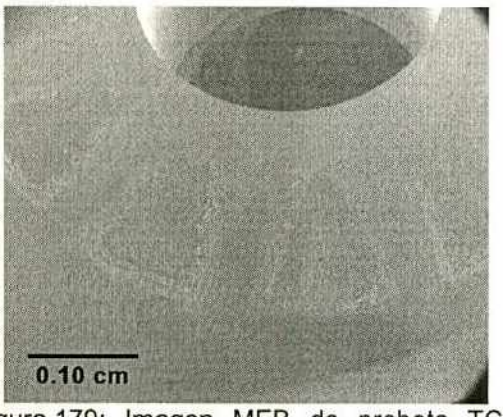


Figura 179: Imagen MEB de probeta TCP luego de CPP en NaCl 0,1M, pH 6, 90°C.

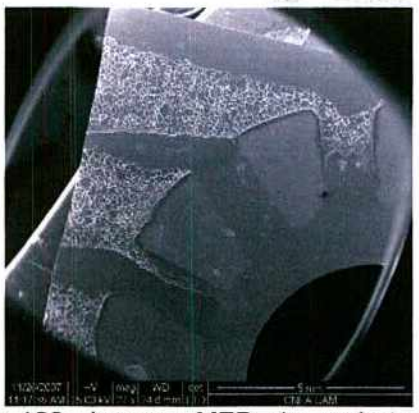


Figura 180: Imagen MEB de probeta TCP luego de CPP en $CaCl_2$ 5M, pH 6, 90°C.

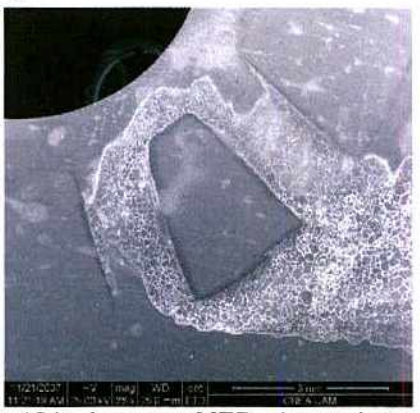


Figura 181: Imagen MEB de probeta TCP luego de CPP en $CaCl_2$ 5M, pH 6, 90°C.

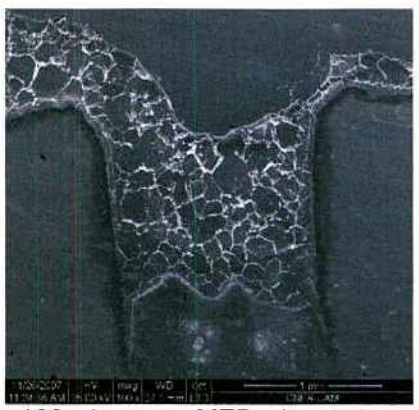


Figura 182: Imagen MEB de probeta TCP luego de CPP en $CaCl_2$ 5M, pH 6, 90°C.

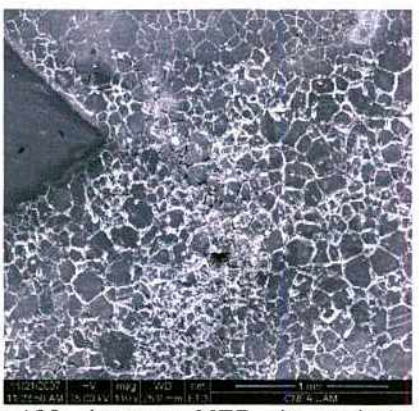


Figura 183: Imagen MEB de probeta TCP luego de CPP en $CaCl_2$ 5M, pH 6, 90°C.

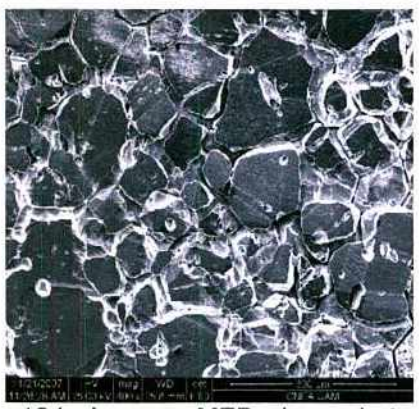


Figura 184: Imagen MEB de probeta TCP luego de CPP en $CaCl_2$ 5M, pH 6, 90°C.

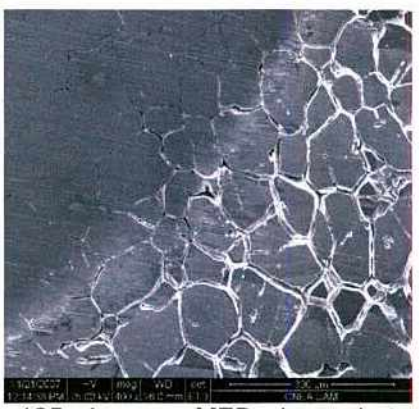


Figura 185: Imagen MEB de probeta TCP luego de CPP en $CaCl_2$ 5M, pH 6, 90°C.



Figura 186: Imagen MEB de probeta TCP luego de CPP en $CaCl_2$ 5M, pH 6, 90°C.

2.1.2 Experiencias en Soluciones de Fluoruros

En la Figura 187 se presentan CPP de probetas PCA MA en soluciones saturadas de fluoruros (~1M) de pH 6 y 9, a 90°C. En ningún caso, se detectó corrosión en rendijas al finalizar los ensayos. No hubo histéresis entre los barridos directo e inverso de potenciales. Se observó una amplia región de pasividad. La densidad de corriente de pasividad aumentó al disminuir el pH. El inicio de la transpasividad ocurrió a menores potenciales al aumentar el pH.

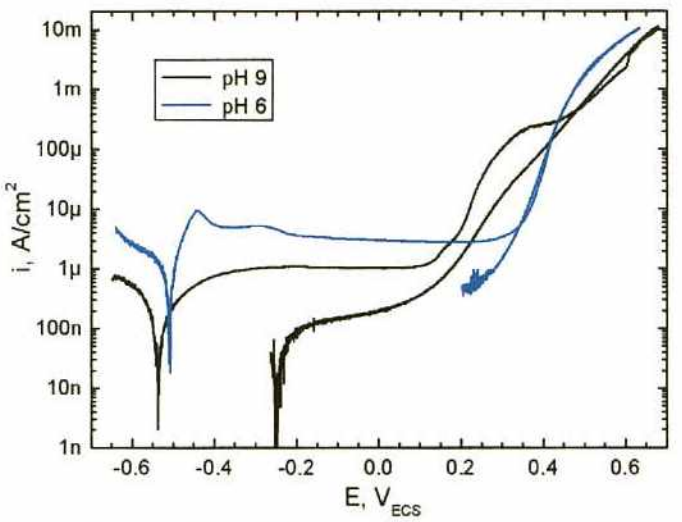


Figura 187: CPP de probetas PCA MA en NaF saturado a 90°C. Medio desaireado. v_B = 0,167 mV/s.

En las Figuras 188 y 189 se presentan imágenes de una probeta PCA MA luego de una CPP realizada en NaF_{SAT} pH 9, a 90°C. No se observaron signos de ataque localizado por corrosión en rendijas. Se observaron colores de interferencia en la superficie no ocluida.

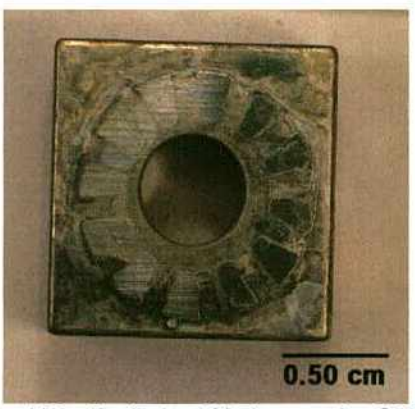


Figura 188: Probeta MA luego de CPP en NaF saturado (~1M) pH 9, 90°C.



Figura 189: Imagen MEB de probeta MA luego de CPP en NaF saturado (~1M) pH 9, 90°C.

2.1.3 Experiencias en Soluciones de Cloruros y Fluoruros

En las Figuras 190-195 se presentan CPP de probetas PCA MA en soluciones de cloruros y fluoruros de diferentes concentraciones. Se utilizaron concentraciones de cloruros de $[Cl^-]$ = 1M, 0,5M, 0,2M, 0,1M, 0,01M y 0,001M.

Se varió la concentración de fluoruros de forma tal de obtenerse relaciones molares $[F^-]/[Cl^-]$ entre 0,1 y 10. En soluciones concentradas, se utilizaron sales de potasio (KCl y KF), debido a la menor solubilidad de las sales de sodio (NaCl y NaF).

Las curvas obtenidas presentaron, en general, una amplia región de pasividad. La ruptura de la pasividad se produjo a consecuencia del inicio de la corrosión en rendijas, la disolución transpasiva o por ambos fenómenos. En soluciones con alta concentración de fluoruros se observó una mayor densidad de corriente de pasividad (Fig. 190-192). En las soluciones con $[F^-] = 5M$ y 3,5M (Fig. 190 y 191) se presentó un pico anódico en la región de transpasividad, luego del cual la corriente disminuyó a valores cercanos a los de pasividad. La histéresis entre los barridos directo e inverso de potenciales se asoció con la ocurrencia de corrosión en rendijas. Al aumentar la relación $[F^-]/[Cl^-]$ disminuyó la histéresis entre los barridos de potenciales. En algunos casos, la histéresis se eliminó casi por completo (Fig. 192-195), lo cual fue indicativo de la inhibición de la corrosión en rendijas. La histéresis entre los barridos de potenciales también disminuyó al reducirse $[Cl^-]$. En los ensayos realizados en soluciones diluidas, se observó un efecto apreciable de la caída óhmica sobre las curvas de polarización (Fig. 194). Se realizaron correcciones utilizando la resistencia de la solución (R_Ω) obtenida del ajuste de un ensayo de EIS previo a la CPP. Las mismas afectaron sólo a la región de transpasividad (Fig. 195).

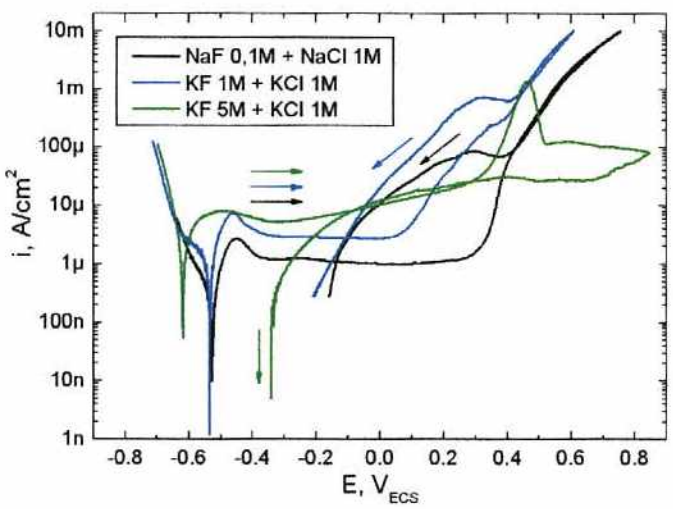


Figura 190: CPP de probetas PCA MA en soluciones de cloruros y fluoruros a pH 6 y 90°C. Medio desaireado. v_B = 0,167 mV/s.

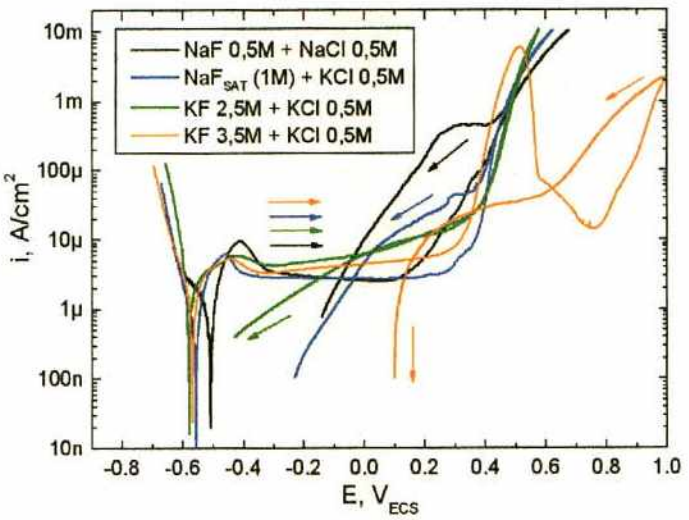


Figura 191: CPP de probetas PCA MA en soluciones de cloruros y fluoruros a pH 6 y 90ºC. Medio desaireado. v_B = 0,167 mV/s.

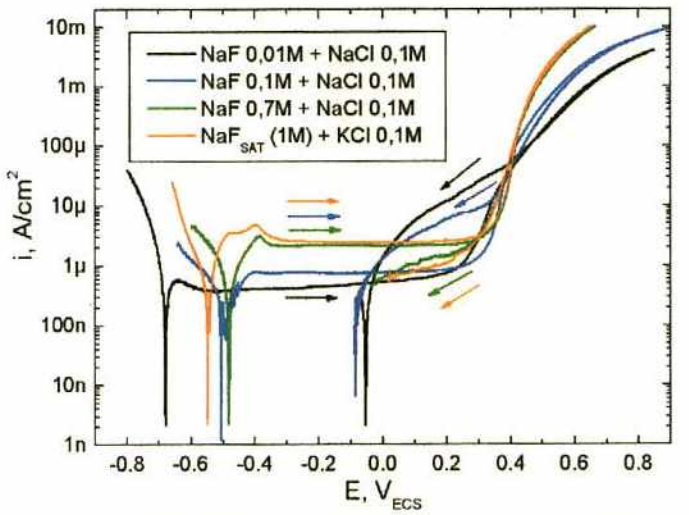


Figura 192: CPP de probetas PCA MA en soluciones de cloruros y fluoruros a pH 6 y 90ºC. Medio desaireado. v_B = 0,167 mV/s.

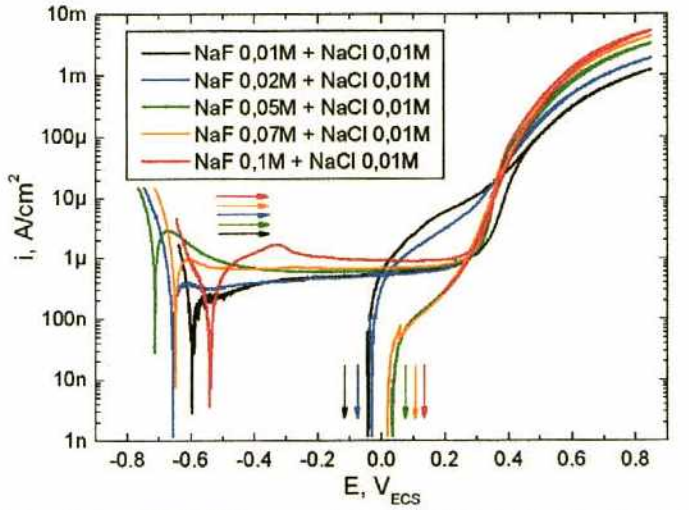


Figura 193: CPP de probetas PCA MA en soluciones de cloruros y fluoruros a pH 6 y 90ºC. Medio desaireado. v_B = 0,167 mV/s.

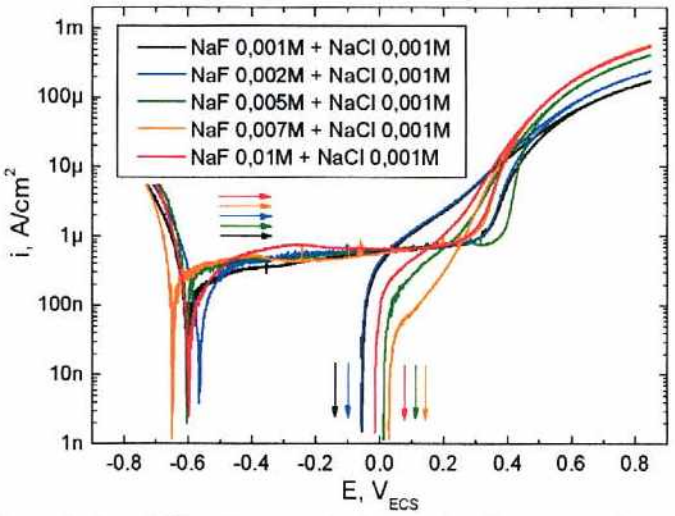


Figura 194: CPP de probetas PCA MA en soluciones de cloruros y fluoruros a pH 6 y 90°C. Medio desaireado. v_B = 0,167 mV/s.

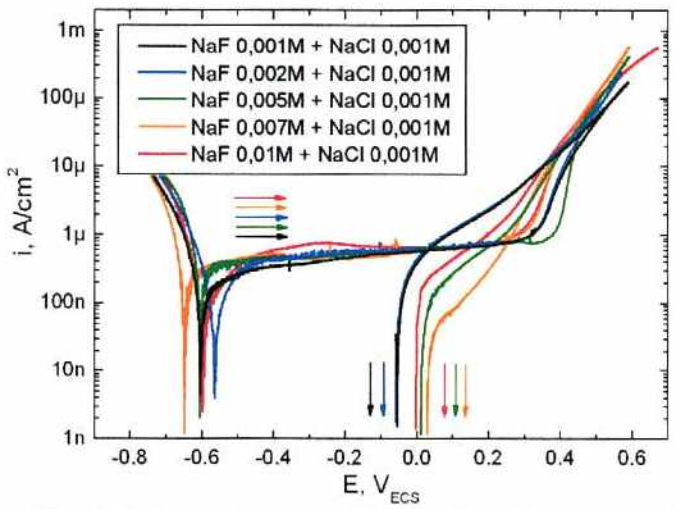


Figura 195: Idem Fig. 194. Corrección por caída óhmica utilizando R_Ω obtenida por EIS.

En las Figuras 196-213 se presentan fotografías de las probetas luego de las CPP en soluciones de cloruros y fluoruros, a 90°C. El ataque localizado se produjo solamente debajo de los formadores de rendijas, desde los bordes exteriores hacia la zona ocluida. La profundidad máxima del ataque por corrosión en rendijas medida utilizando el microscopio óptico (Experimental 5) se presenta en la Tabla 5, junto con los valores de pH al finalizar cada ensayo. Las probetas ensayadas en soluciones con altas relaciones $[F^-]/[Cl^-]$ y bajas $[Cl^-]$ presentaron menor ataque. La superficie no ocluida de las probetas presentó, en algunos casos, colores de interferencia. Esto podría atribuirse a la transpasividad. [23] En las soluciones con alta concentración de fluoruros, se observó la formación de un precipitado verdoso sobre la probeta (Fig. 197-199, 201 y 202). El pH inicial de cada solución fue cercano a 6, modificándose en menos de 1 unidad al finalizar cada ensayo (Tabla 5).



Figura 196: Probeta MA luego de CPP en NaF 0,1M + NaCl 1M, pH 6 y 90°C.



Figura 197: Probeta MA luego de CPP en KF 1M + KCl 1M, pH 6 y 90°C.



Figura 198: Probeta MA luego de CPP en KF 2M + KCl 1M, pH 6 y 90°C.



Figura 199: Probeta MA luego de CPP en KF 5M + KCl 1M, pH 6 y 90°C.



Figura 200: Probeta TCP luego de CPP en NaF 0,5M + NaCl 0,5M, pH 6 y 90°C.



Figura 201: Probeta MA luego de CPP en KF 3,5M + KCl 0,5M, pH 6 y 90°C.

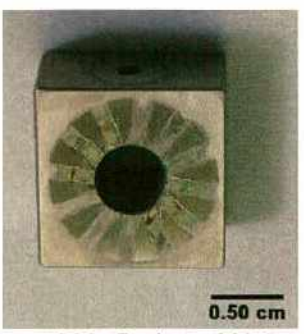


Figura 202: Probeta MA luego de CPP en KF 5M + KCl 0,5M, pH 6 y 90°C.



Figura 203: Probeta MA luego de CPP en NaF 0,01M + NaCl 0,1M, pH 6 y 90°C.



Figura 204: Probeta MA luego de CPP en NaF 0,2M + NaCl 0,1M, pH 6 y 90°C.



Figura 205: Probeta MA luego de CPP en NaF 0,5M + NaCl 0,1M, pH 6 y 90°C.

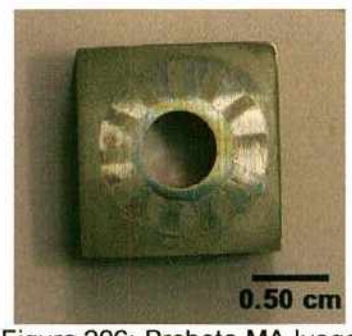


Figura 206: Probeta MA luego de CPP en NaF 0,7M + NaCl 0,1M, pH 6 y 90°C.



Figura 207: Probeta MA luego de CPP en NaF_{SAT} (~1M) + NaCl 0,1M, pH 6 y 90°C.



Figura 208: Probeta MA luego de CPP en NaF 0,01M + NaCl 0,01M, pH 6 y 90°C.



Figura 209: Probeta MA luego de CPP en NaF 0,02M + NaCl 0,01M, pH 6 y 90°C.

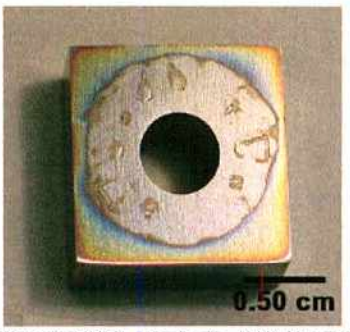


Figura 210: Probeta MA luego de CPP en NaF 0,001M + NaCl 0,001M, pH 6 y 90°C.



Figura 211: Probeta MA luego de CPP en NaF 0,002M + NaCl 0,001M, pH 6 y 90°C.

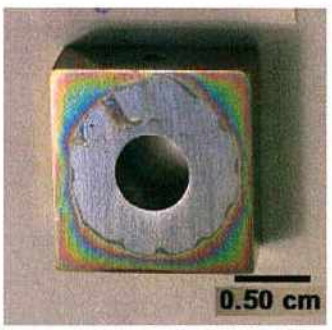


Figura 212: Probeta MA luego de CPP en NaF 0,005M + NaCl 0,001M, pH 6 y 90°C.

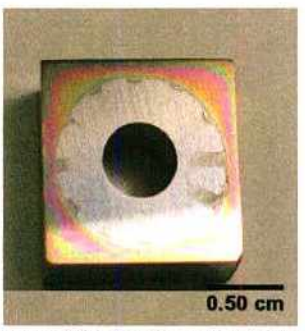


Figura 213: Probeta MA luego de CPP en NaF 0,007M + NaCl 0,001M, pH 6 y 90°C.

Solución	pH inicial	pH final	Profundidad máxima detectada, μm
NaF_{SAT} (~1M)	6	6,3	No hubo ataque
NaF_{SAT} (~1M)	6	6,5	No hubo ataque
NaF_{SAT} (~1M)	6	6,2	No hubo ataque
NaF_{SAT} (~1M)	9	8,55	No hubo ataque
NaF_{SAT} (~1M)	9	8,5	No hubo ataque
NaF_{SAT} (~1M)	9	7,9	No hubo ataque
NaF 0,1M + NaCl 1M	6	6,2	95
NaF 0,1M + NaCl 1M	6	6,5	80
KF 1M + KCl 1M	6	6,3	110
KF 2M + KCl 1M	6,2	6,5	130
KF 5M + KCl 1M	6,9	6,8	40
NaF 0,5M + NaCl 0,5M	6	6,7	135
NaF_{SAT} (~1M) + KCl 0,5M	6	6,3	50
KF 2,5M + KCl 0,5M	6,2	6,4	40
KF 3,5M + KCl 0,5M	6,8	6,7	40
NaF_{SAT} (~1M) + KCl 0,2M	6	6,3	30
NaF 0,01M + NaCl 0,1M	6	6,6	80
NaF 0,1M + NaCl 0,1M	5,7	6,3	90
NaF 0,2M + NaCl 0,1M	6	6,3	80
NaF 0,2M + NaCl 0,1M	6	6,4	40
NaF 0,5M + NaCl 0,1M	6	6,7	75
NaF 0,7M + NaCl 0,1M	6	6,4	25
NaF_{SAT} (~1M) + KCl 0,1M	6	6,3	No hubo ataque
NaF 0,01M + NaCl 0,01M	5,6	6,5	15
NaF 0,02M + NaCl 0,01M	6	6,6	105
NaF 0,05M + NaCl 0,01M	6,1	6,6	No hubo ataque
NaF 0,07M + NaCl 0,01M	6	6,6	No hubo ataque
NaF 0,1M + NaCl 0,01M	6,2	6,5	No hubo ataque
NaF 0,001M + NaCl 0,001M	5,9	6,6	15
NaF 0,002M + NaCl 0,001M	5,9	6,4	10
NaF 0,002M + NaCl 0,001M	5,9	6,8	10
NaF 0,005M + NaCl 0,001M	5,9	5,9	10
NaF 0,007M + NaCl 0,001M	5,9	6,8	No hubo ataque
NaF 0,01M + NaCl 0,001M	5,9	6,7	No hubo ataque
NaF 0,01M + NaCl 0,001M	5,9	4,8	No hubo ataque

Tabla 5: Datos correspondientes a las CPP realizadas en probetas PCA MA en soluciones de fluoruros, y de fluoruros y cloruros, a 90°C.

En las Figuras 214-245 se presentan imágenes de microscopio electrónico de barrido (MEB) de probetas PCA MA luego de ser sometidas a CPP en diferentes soluciones de cloruros y fluoruros, a 90°C. Se puede apreciar el ataque localizado debajo de los formadores de rendijas (Fig. 214, 215, 218, 219, 221, 224, 225, 227, 237, 243 y 244). Al igual que en los ensayos realizados en soluciones puras de cloruros, en las zonas atacadas se observó la estructura de granos del metal, junto con maclas y picaduras (Fig. 216, 217, 220, 222, 223, 226, 228-230, 233 y 239). En las regiones adyacentes a las zonas atacadas se observaron productos de corrosión (Fig. 216, 217, 219, 220, 222, 223, 225, 226, 228, 233, 238, 239, 244 y 245). En las probetas ensayadas en soluciones con alta concentración de fluoruros se observaron precipitados en la región no ocluida (Fig. 218-220, 231, 232, 234-237, 240 y 241).

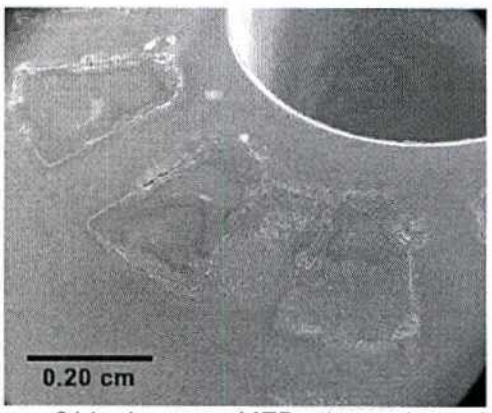


Figura 214: Imagen MEB de probeta MA luego de CPP en NaF 0,1M + NaCl 1M, 90°C.

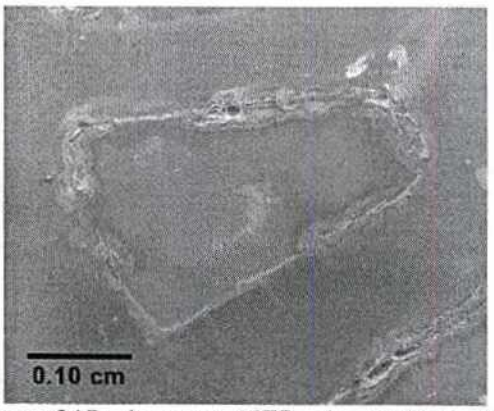


Figura 215: Imagen MEB de probeta MA luego de CPP en NaF 0,1M + NaCl 1M, 90°C.

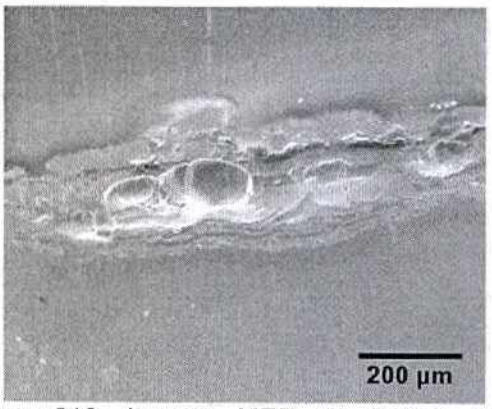


Figura 216: Imagen MEB de probeta MA luego de CPP en NaF 0,1M + NaCl 1M, 90°C.

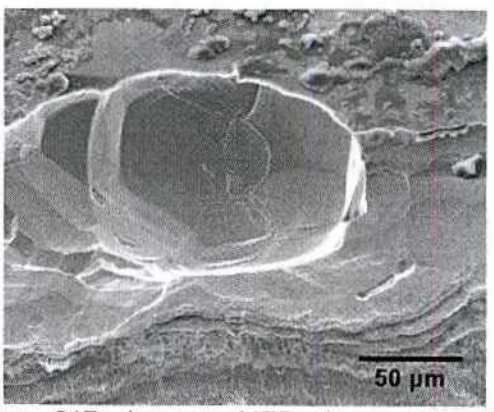


Figura 217: Imagen MEB de probeta MA luego de CPP en NaF 0,1M + NaCl 1M, 90°C.

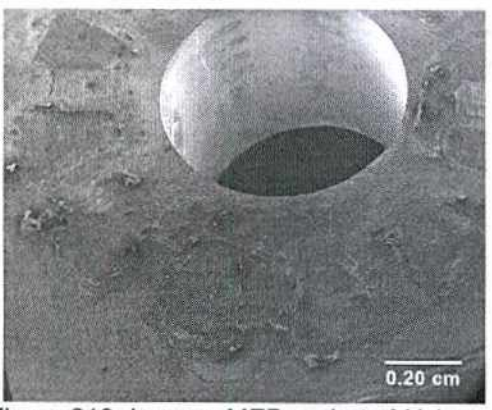


Figura 218: Imagen MEB probeta MA luego de CPP en KF 1M + KCl 1M, 90°C.

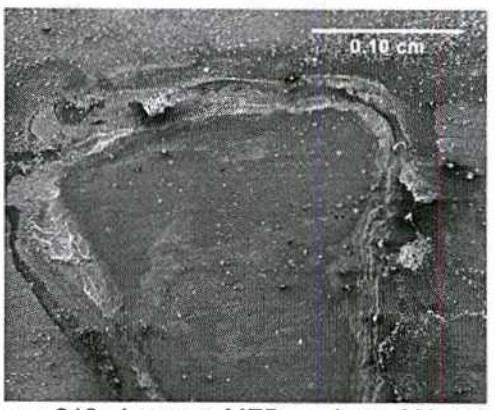


Figura 219: Imagen MEB probeta MA luego de CPP en KF 1M + KCl 1M, 90°C.

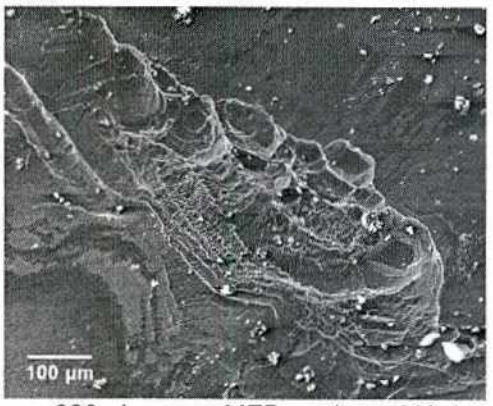


Figura 220: Imagen MEB probeta MA luego de CPP en KF 1M + KCl 1M, 90°C.

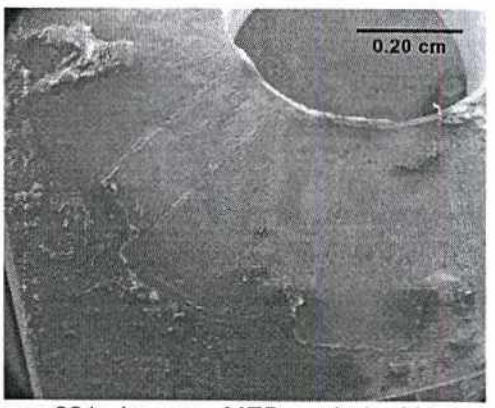


Figura 221: Imagen MEB probeta MA luego de CPP en KF 2M + KCl 1M, 90°C.

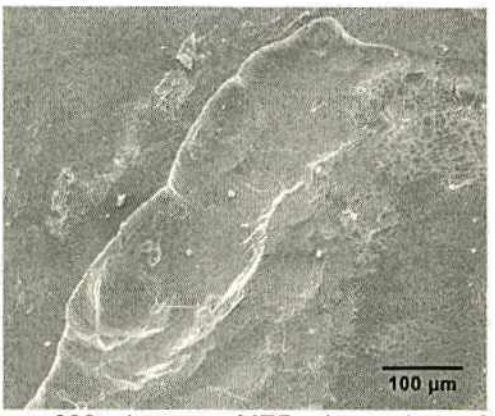


Figura 222: Imagen MEB de probeta MA luego de CPP en KF 2M + KCl 1M, 90°C.

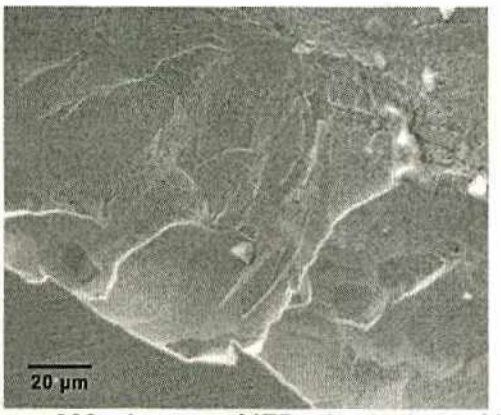


Figura 223: Imagen MEB de probeta MA luego de CPP en KF 2M + KCl 1M, 90°C.

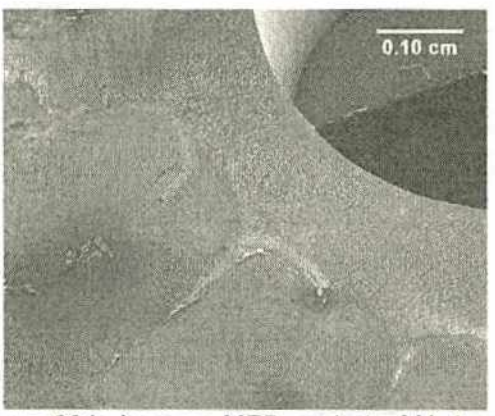


Figura 224: Imagen MEB probeta MA luego de CPP en NaF 0,5M + NaCl 0,5M, 90°C.

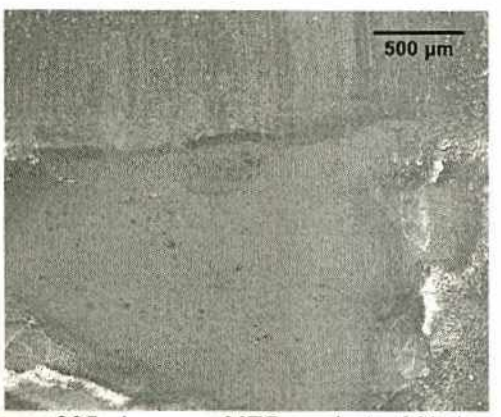


Figura 225: Imagen MEB probeta MA luego de CPP en NaF 0,5M + NaCl 0,5M, 90°C.

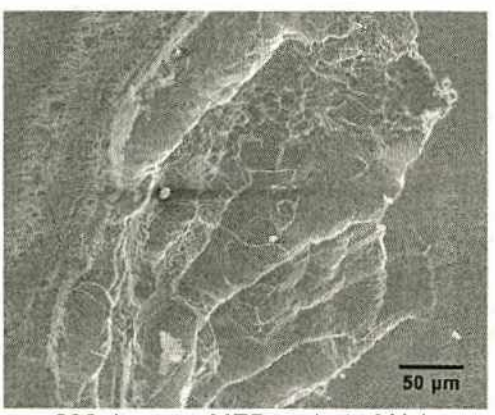


Figura 226: Imagen MEB probeta MA luego de CPP en NaF 0,5M + NaCl 0,5M, 90°C.

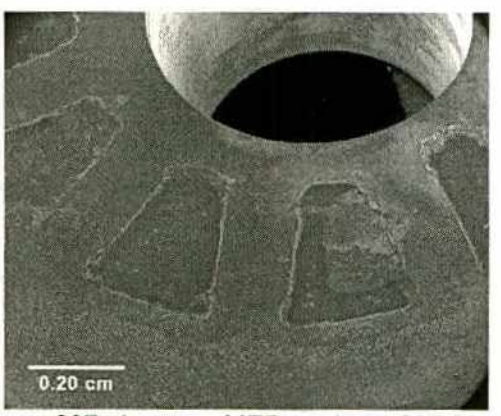


Figura 227: Imagen MEB probeta MA luego de CPP en NaF_{SAT} (~1M) + KCl 0,5M, 90°C.

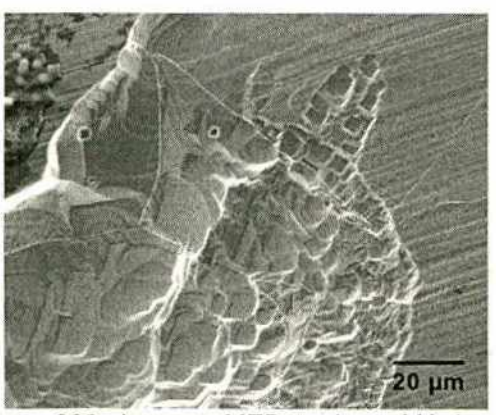


Figura 228: Imagen MEB probeta MA luego de CPP en NaF_{SAT} (~1M) + KCl 0,5M, 90°C.

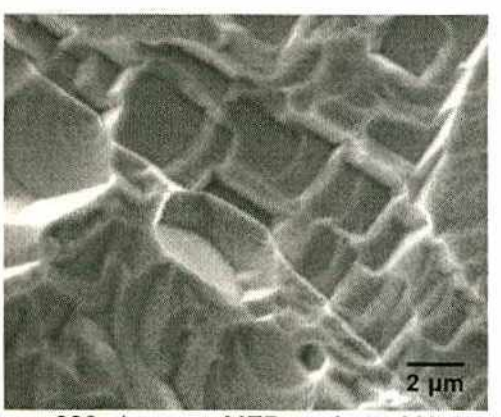


Figura 229: Imagen MEB probeta MA luego de CPP en NaF_{SAT} (~1M) + KCl 0,5M, 90°C.

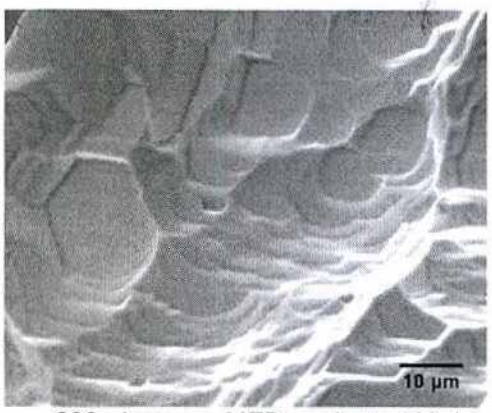


Figura 230: Imagen MEB probeta MA luego de CPP en NaF_{SAT} (~1M) + KCl 0,5M, 90°C.

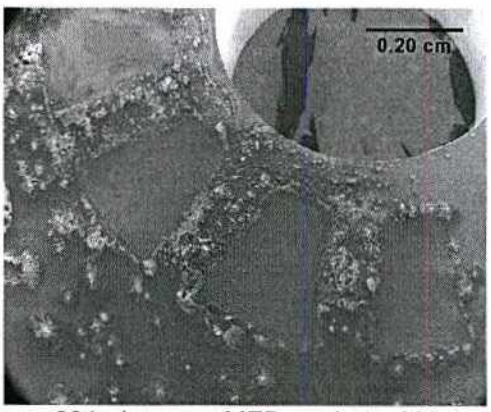


Figura 231: Imagen MEB probeta MA luego de CPP en KF 3,5M + KCl 0,5M, 90°C.

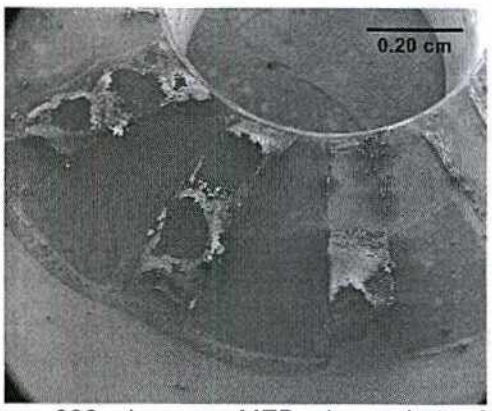


Figura 232: Imagen MEB de probeta MA luego de CPP en KF 5M + KCl 0,5M, 90°C.

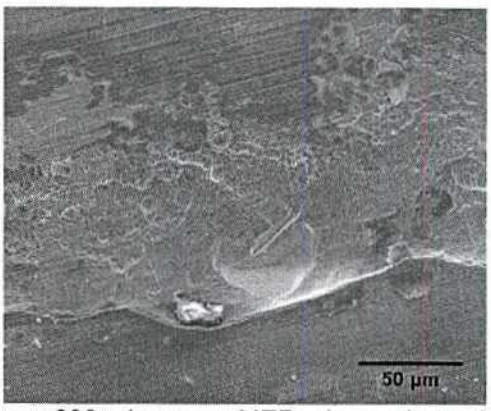


Figura 233: Imagen MEB de probeta MA luego de CPP en KF 5M + KCl 0,5M, 90°C.

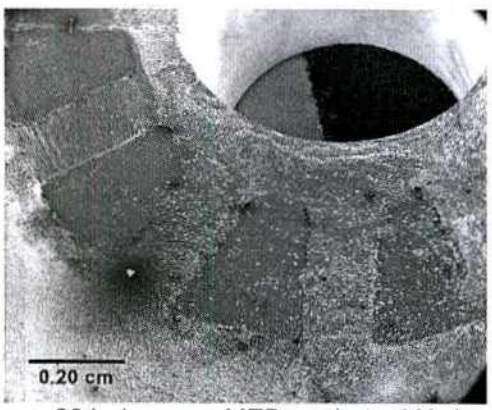


Figura 234: Imagen MEB probeta MA luego de CPP en NaF_{SAT} (~1M) + NaCl 0,2M, 90°C.

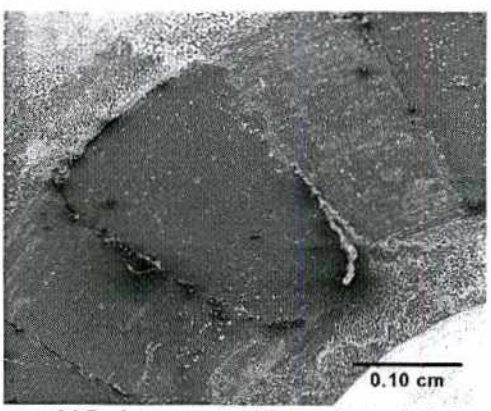


Figura 235: Imagen MEB probeta MA luego de CPP en NaF_{SAT} (~1M) + NaCl 0,2M, 90°C.

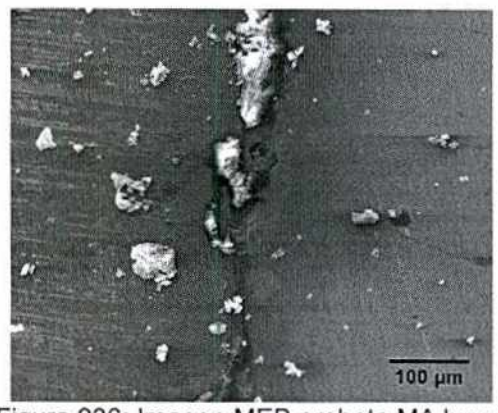


Figura 236: Imagen MEB probeta MA luego de CPP en NaF_{SAT} (~1M) + NaCl 0,2M, 90°C.

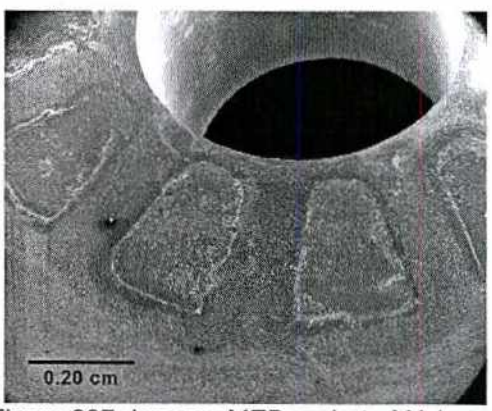


Figura 237: Imagen MEB probeta MA luego de CPP en NaF 0,2M + NaCl 0,1M, 90°C.

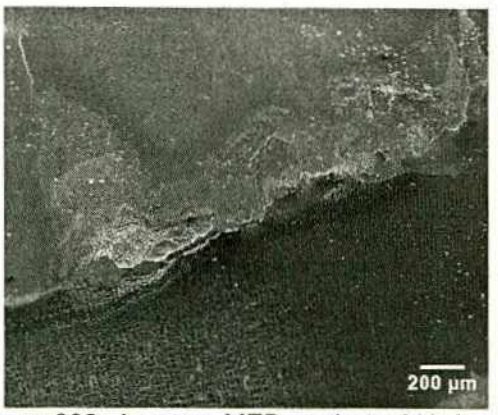


Figura 238: Imagen MEB probeta MA luego de CPP en NaF 0,2M + NaCl 0,1M, 90°C.

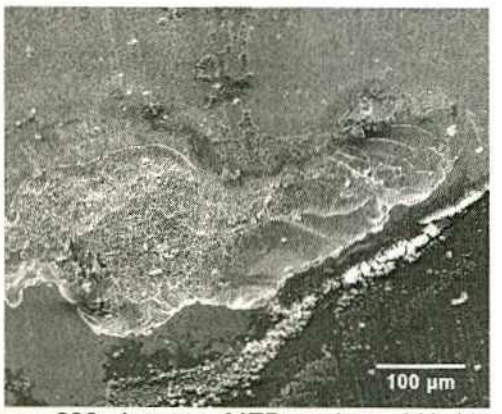


Figura 239: Imagen MEB probeta MA luego de CPP en NaF 0,2M + NaCl 0,1M, 90°C.

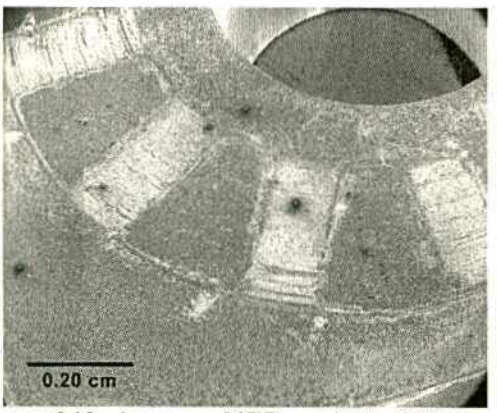


Figura 240: Imagen MEB probeta MA luego de CPP en NaF 0,7M + NaCl 0,1M, 90°C.

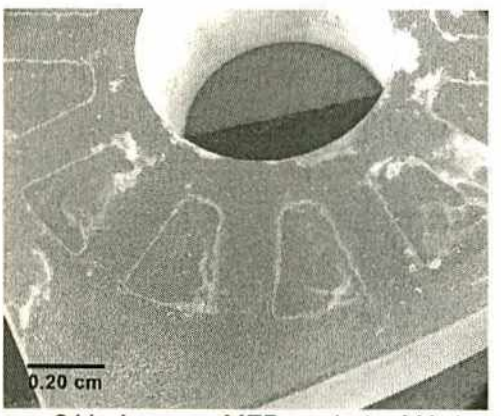


Figura 241: Imagen MEB probeta MA luego de CPP en NaF_{SAT} (~1M) + NaCl 0,1M, 90°C.

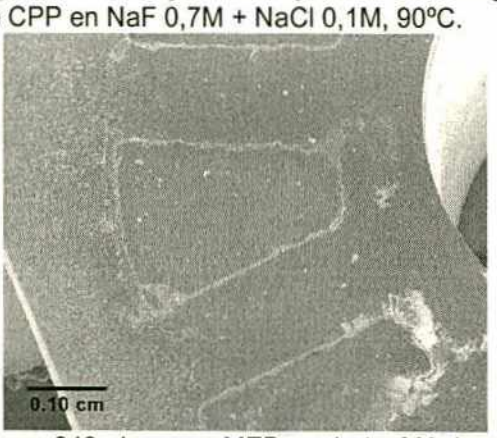


Figura 242: Imagen MEB probeta MA luego de CPP en NaF_{SAT} (~1M) + NaCl 0,1M, 90°C.

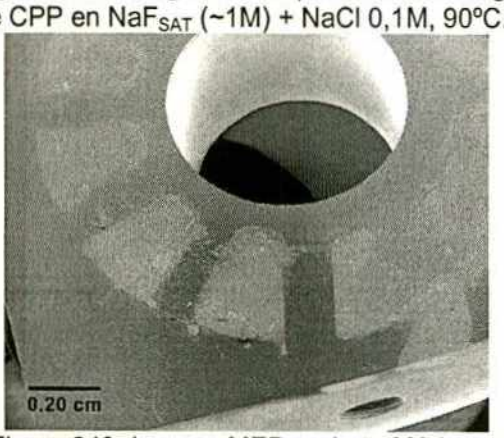


Figura 243: Imagen MEB probeta MA luego de CPP en NaF 0,01M + NaCl 0,01M, 90°C.

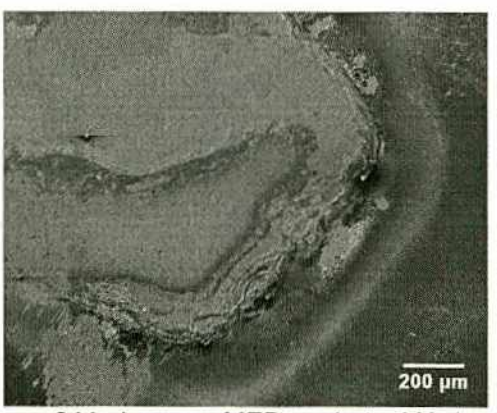


Figura 244: Imagen MEB probeta MA luego de CPP en NaF 0,01M + NaCl 0,01M, 90°C.

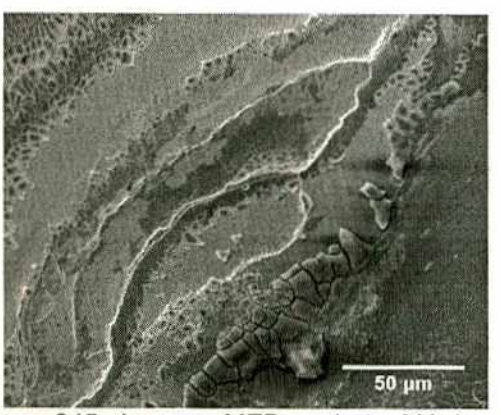


Figura 245: Imagen MEB probeta MA luego de CPP en NaF 0,01M + NaCl 0,01M, 90°C.

En la Figura 246 se presenta la densidad de corriente de pasividad (i_{PAS}) obtenida a E = -0,1 V_{ECS} de las CPP, en función de la concentración de fluoruros de la solución. Se escogió un potencial de plena pasividad para todas las soluciones estudiadas. El valor de i_{PAS} fue aproximadamente constante para $[F^-]$ = < 0,1M, independientemente de la concentración de cloruros de cada solución. Para $[F^-]$ = >0,1M, i_{PAS} aumentó considerablemente con la concentración de fluoruros. La concentración de cloruros de la solución no afectó significativamente el valor de i_{PAS}.

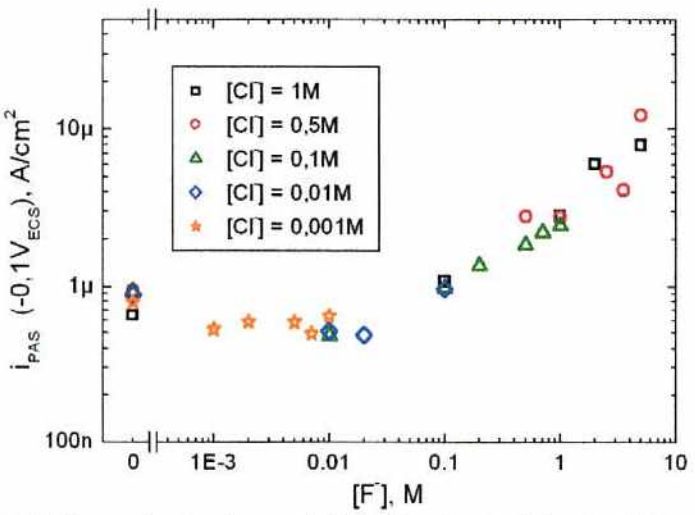


Figura 246: Densidad de corriente de pasividad (i_{PAS}) extraída de CPP a un potencial de -0,1 V_{ECS} en función de la concentración de fluoruros $[F^-]$.

Debido a la importante diferencia entre i_{PAS} en los medios con altas concentraciones de fluoruro ($[F^-]$ = > 0,1M) y en los medios con bajas concentraciones de fluoruro, se escogió a E_{CO} como potencial de repasivación con fines comparativos. Esto se fundamentó en que las mayores densidades de corriente de pasividad de los medios con $[F^-]$ = > 0,1M podrían distorsionar el efecto inhibidor de este ion si se utiliza como criterio E_{R1}.

En la Figura 247 se representa E_{CO} en función de la concentración de cloruros de la solución, para diferentes relaciones molares $[F^-]/[Cl^-]$. En general, E_{CO} disminuyó al aumentar $[Cl^-]$. Para relaciones $[F^-]/[Cl^-] > 2$, se observó un aumento significativo de E_{CO}. La inhibición total de la corrosión en rendijas se alcanzó sólo para $[Cl^-] < 0,5$ y relaciones $[F^-]/[Cl^-] = 7$ y 10. El ion fluoruro fue un inhibidor más efectivo en las soluciones de cloruros más diluidas.

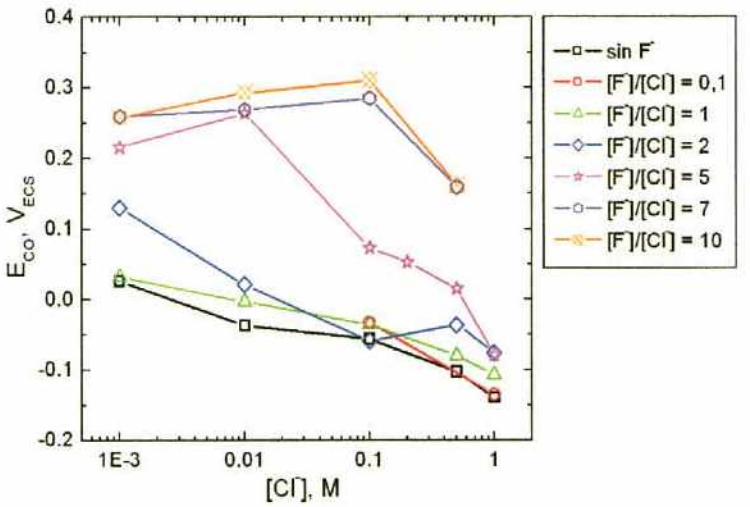


Figura 247: Potencial de repasivación (E_{CO}) obtenido de CPP, en función de la concentración de cloruros [Cl^-], para diferentes relaciones molares fluoruro / cloruro, a pH 6 y 90°C.

2.2 Experiencias a Potencial Constante

2.2.1 Experiencias en Soluciones de Cloruros

Se realizaron ensayos electroquímicos utilizando probetas PCA MA en solución desaireada de NaCl 1M, pH 2 a 90°C. Estos ensayos consistieron en una serie de etapas que se indican a continuación.

- Etapa 1: Registro del potencial de corrosión (E_{CORR}) durante los primeros 15 minutos de inmersión.
- Etapa 2: Aplicación de un potencial anódico constante entre -0,2 V_{ECS} y 0,7 V_{ECS} por un período de tiempo suficiente para producir la propagación de la corrosión en rendijas.
- Etapa 3: Ensayo de EIS al correspondiente potencial aplicado.
- Etapa 4: Aplicación del mismo potencial anódico.
- Etapa 5: (Repasivación) Polarización potenciodinámica en el sentido catódico, a v_B = 0,167 mV/s, hasta alcanzar una densidad de corriente catódica i < -1 μA/cm^2.

En algunos ensayos sólo se realizaron las Etapas 1 y 2.

En la Figura 248 se presentan los transitorios de corriente de polarización potenciostática correspondientes a las Etapas 2-4. Para cada potencial aplicado, se distinguieron dos regiones. La primera (Región 1) se caracterizó por una disminución de la densidad de corriente con el tiempo de polarización. Esta región se asoció a la formación de la película pasiva. [25] En la segunda región (Región 2) se observó un incremento de la corriente vinculado a la nucleación y propagación de la corrosión en rendijas. [25] En general, las densidades de corriente medidas aumentaron con el potencial aplicado.

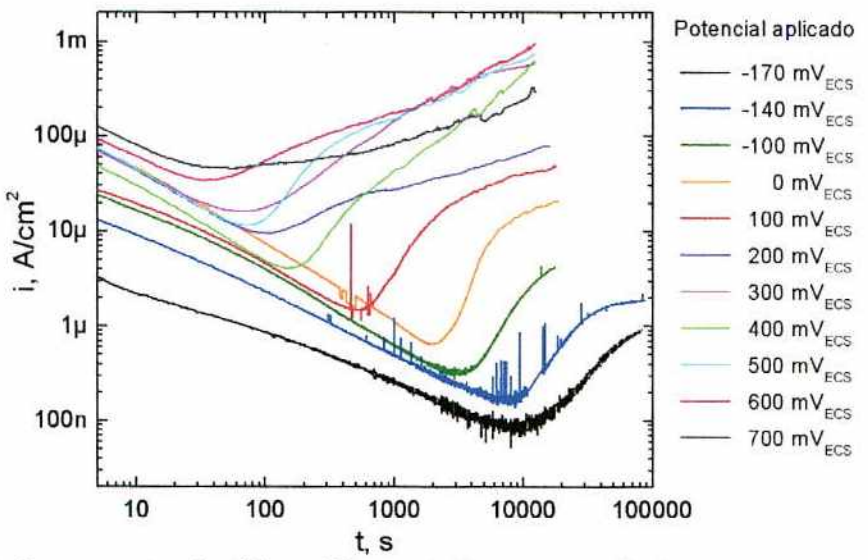


Figura 248: Curvas potenciostáticas (Etapas 2-4) correspondientes a ensayos a diferentes potenciales aplicados, en probetas PCA MA sumergidas en NaCl 1M pH 2, desaireado a 90°C.

Para cada potencial aplicado en las Etapas 2-4 se definió el tiempo de incubación (t_{INC}) para el inicio de la corrosión en rendijas, tal como se indica en la Figura 249. El mismo se definió en la intersección de las rectas correspondientes a los ajustes lineales de las curvas log(i) vs. log(t), en las Regiones 1 y 2. La representación de $\log(t_{INC})$ en función del potencial aplicado (Fig. 250), indica que $\log(t_{INC})$ disminuyó en forma lineal con el potencial, entre -0,17 V_{ECS} y 0,2 V_{ECS}, de acuerdo a la Ecuación 15.

$$\log[t_{INC}(s)] = 3{,}18 - 5{,}34 \cdot E(V_{ECS}) \qquad R^2 = 0{,}925 \quad (15)$$

Para potenciales mayores a 0,2 V_{ECS}, $\log(t_{INC})$ resultó independiente del potencial aplicado y la corrosión en rendijas se inició de forma inmediata, en menos de 100 s. Para potenciales aplicados menores que -0,17 V_{ECS} no se observó corrosión en rendijas.

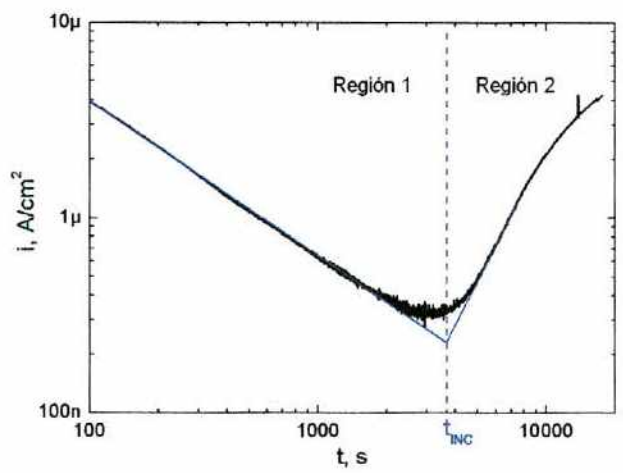


Figura 249: Curva potenciostática (Etapas 2-4) a un potencial aplicado de -0,1 V_{ECS}, en probetas PCA MA sumergidas en NaCl 1M pH 2, desaireado a 90°C. Se presentan los ajustes lineales utilizados para la determinación del tiempo de incubación (t_{INC}) para el inicio de la corrosión en rendijas.

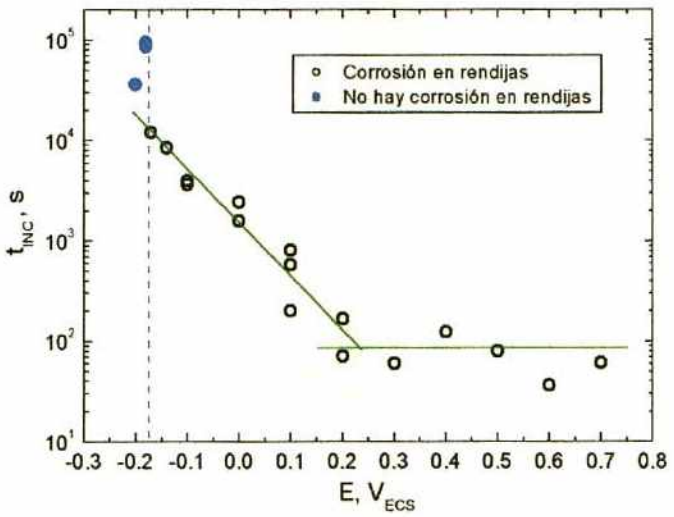


Figura 250: Tiempo de incubación (t_{INC}) para el inicio de la corrosión en rendijas en función del potencial aplicado correspondiente a ensayos en probetas PCA MA en NaCl 1M a pH 2 y 90°C.

En la Etapa 3 se realizaron medidas de EIS a los correspondientes potenciales aplicados. Las mediciones se realizaron generalmente en la Región 2 ($t > t_{INC}$). En las Figuras 251-253 se presentan los diagramas de plano complejo correspondientes a estas mediciones de EIS. Todos los diagramas presentaron la forma de una semicircunferencia achatada, que es característica de los procesos controlados por transferencia de carga. El tamaño de la semicircunferencia disminuyó al aumentar el potencial aplicado, lo que indica un aumento de la velocidad del proceso corrosivo. En la Figura 251 se presentan las mediciones realizadas a potenciales aplicados bajos. Los diagramas correspondientes a E = -0,18 V_{ECS} (24,6 h.) y E = -0,14 V_{ECS} (3,5 h.) fueron los únicos realizados en la Región 1 ($t < t_{INC}$). En las mediciones de EIS a E = -0,14 V_{ECS}, se observó una disminución del tamaño de la semicircunferencia capacitiva al pasar de la Región 1 (3,5 h.) a la Región 2 (24,7 h). Esto evidenció el inicio de la corrosión en rendijas. En ninguna de las mediciones aparecieron indicios de un control cinético por difusión. Sin embargo, la corrosión localizada se caracteriza por ser un proceso no estacionario, lo cual pudo haber afectado la validez de los datos de EIS a bajas frecuencias. En la Figura 253 se observa que los puntos de bajas frecuencias se apartaron del comportamiento capacitivo. La mayor parte de las mediciones se finalizaron a una frecuencia de 10 mHz debido a errores en la integración de la impedancia, atribuibles a la inestabilidad del proceso de corrosión en rendijas.

Se realizaron ajustes de circuitos equivalentes sencillos, con una o dos constantes de tiempo (Fig. 24 y 25), a los datos de EIS. En la Figura 254 se presentan las capacidades y las resistencias de altas y bajas frecuencias, obtenidas por ajustes, en función del potencial aplicado. Los valores medios de las capacidades de altas y bajas frecuencias se calcularon por el método de Cole-Cole. También se representa la capacidad calculada a una frecuencia de f = 1000 Hz. Los valores de resistencias de bajas frecuencias fueron 2 ó 3 órdenes de magnitud mayores que los de resistencias de altas frecuencias. La resistencia de bajas frecuencias se asoció al proceso corrosivo. Sólo en las mediciones de EIS en la Región 1 ($t < t_{INC}$) se obtuvieron resistencia de bajas frecuencias mayores a 100 $k\Omega.cm^2$ [ensayos a E = -0,18 V_{ECS} (24,6 h.) y E = -0,14 V_{ECS} (3,5 h.)]. Las resistencias de bajas frecuencias

correspondientes a mediciones en la Región 1 ($t > t_{INC}$) fueron de 1-100 kΩ.cm^2. En general, disminuyeron con el potencial aplicado.

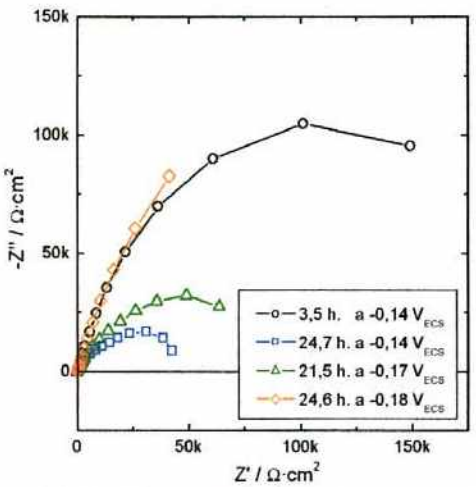


Figura 251: Diagrama de plano complejo correspondiente a mediciones de EIS (Etapa 3) en probetas PCA MA a diferentes tiempos de polarización y potenciales aplicados en NaCl 1M a pH 2 y 90°C. Medio desaireado.

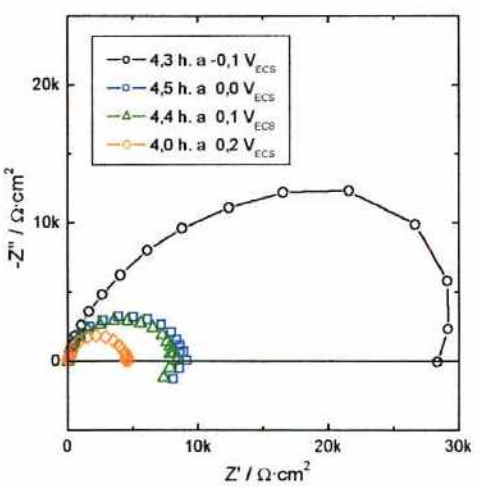


Figura 252: Diagrama de plano complejo correspondiente a mediciones de EIS (Etapa 3) en probetas PCA MA a diferentes tiempos de polarización y potenciales aplicados en NaCl 1M a pH 2 y 90°C. Medio desaireado.

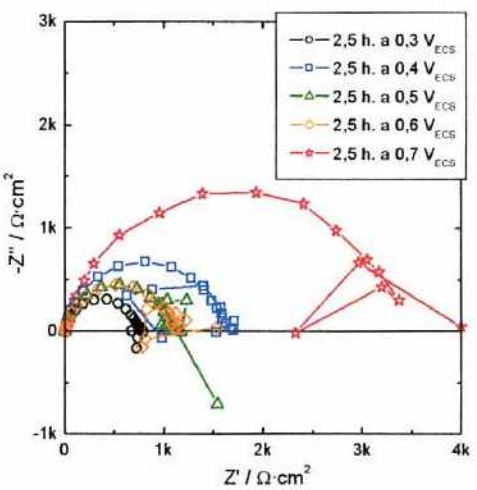


Figura 253: Diagrama de plano complejo correspondiente a mediciones de EIS (Etapa 3) en probetas PCA MA a diferentes tiempos de polarización y potenciales aplicados en NaCl 1M a pH 2 y 90°C. Medio desaireado.

Los valores de capacidad de bajas frecuencias fueron mayores que los de altas frecuencias (Fig. 254). La capacidad a f = 1000 Hz fue inferior a la capacidad obtenida a partir de los ajustes. Las capacidades disminuyeron con el potencial aplicado entre -0,2 V_{ECS} y 0,5 V_{ECS} y aumentaron entre 0,5 V_{ECS} y 0,7 V_{ECS}.

En la Figura 255 se presentan las capacidades a f = 1000 Hz obtenidas en las experiencias de EIS (Etapa 3), junto con las capacidades obtenidas en un ensayo de Mott-Schottky luego de 2 horas de polarización a 0,1 V_{ECS} (Fig. 44). La capacidad obtenida en ensayos de Mott-Schottky corresponde a la película pasiva formada a 0,1 V_{ECS}; mientras que en los ensayos de EIS, la medición de la capacidad se realiza al mismo potencial aplicado. Se observó que las capacidades obtenidas por ambos métodos presentaron la misma funcionalidad con el potencial, aunque con diferencias cuantitativas. La

corrosión localizada en las rendijas activas se desarrolló en paralelo con la disolución pasiva en el resto de la superficie de cada probeta. Cada proceso se desarrolló sobre un área diferente. La capacidad involucrada en el proceso de corrosión localizada es la asociada a la doble capa eléctrica (C_{DC}) (suponiendo que no hay adsorción específica de iones). En la corrosión pasiva, la capacidad de la película formada (C_P) es la preponderante. De este modo, la capacidad medida en los ensayos de EIS (C_M) estaría influenciada tanto por la doble capa eléctrica (corrosión localizada en estado activo) como por la película pasiva (corrosión general en estado pasivo). La concordancia de los datos de EIS con la experiencia de Mott-Schottky indica que la capacidad de la región de carga espacial de la película pasiva sería la predominante. Esto se describe en la Ecuación 16.

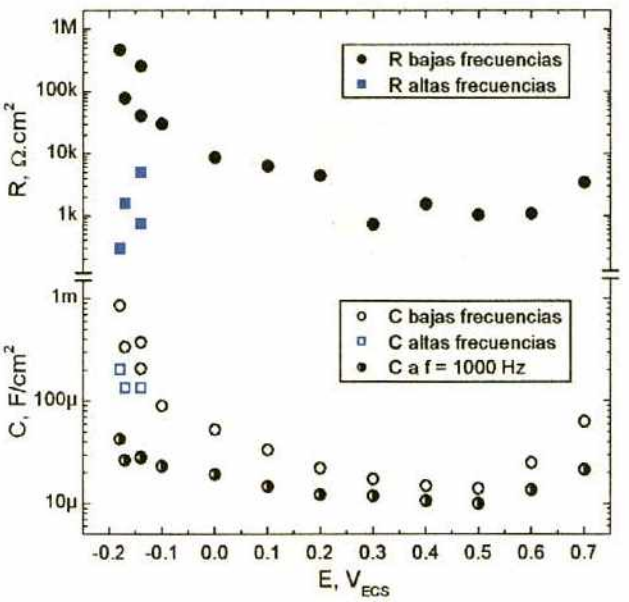


Figura 254: Resistencias y capacidades de altas y bajas frecuencias, obtenidas por ajustes de circuitos equivalentes sencillos a los datos de EIS (Etapa 3), en función del potencial aplicado. Se representa también la capacidad a f = 1000 Hz.

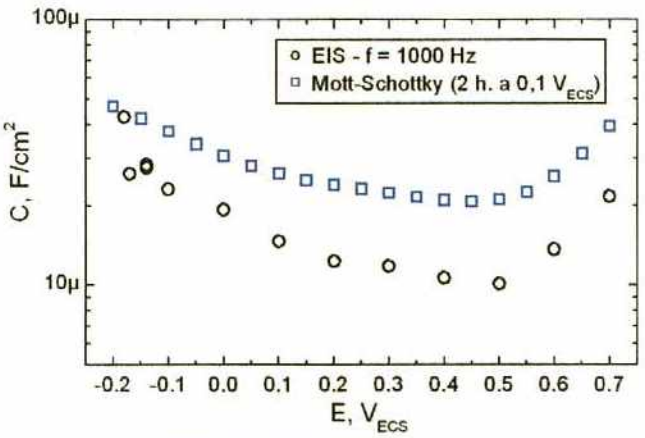


Figura 255: Capacidades a f = 1000 Hz obtenidas en experiencias de EIS (Etapa 3) y en ensayos de Mott-Schottky (polarización a 0,1 V_{ECS} por 2 horas) en una probeta prismática. Ensayos en NaCl 1M a pH 2 y 90°C.

$$C_M = \frac{C_{DC} \cdot A_{REND} + C_P \cdot A_P}{A_{REND} + A_P} \qquad (16)$$

En la combinación en paralelo de capacidades, predomina la capacidad más elevada. En este caso, aunque C_{DC} es mayor que C_P, la película pasiva ocupa un área (A_P) mayor que el área de la región de ataque localizado (A_{REND}). A consecuencia de esto, predomina la capacidad de la película pasiva determinada por sus propiedades semiconductoras. Es importante aclarar que aunque existen dos procesos diferentes ocurriendo en paralelo, sus constantes de tiempo son similares y no se resuelven en frecuencia. Por eso los ajustes se realizaron con un circuito sencillo de una sola constante de tiempo.

En la Figura 256 se presentan las curvas de repasivación (Etapa 5), luego de la propagación de la corrosión en rendijas, para los distintos potenciales iniciales aplicados (Etapas 2-4). La forma de las curvas fue similar en todos los casos, siendo casi independiente del potencial inicial aplicado.

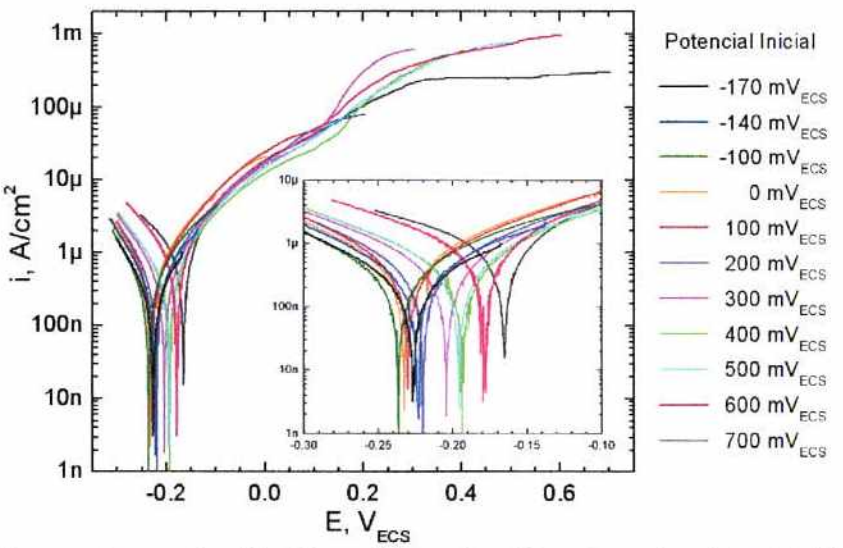


Figura 256: Curvas de repasivación (Etapa 5) para los diferentes potenciales iniciales aplicados (Etapas 2-4) en NaCl 1M a pH 2 y 90°C. Medio desaireado.

En las Figuras 257 y 258 se presenta el potencial de repasivación (E_{R1}), obtenido en la Etapa 5 (Fig. 256), en función del potencial inicial aplicado, y de la carga circulada, respectivamente. La carga circulada considerada fue la asociada al proceso de corrosión en rendijas: Etapas 2-4 (sólo a partir de t_{INC}) y Etapa 5. Se normalizó la carga con el área total de la probeta. Los ensayos realizados abarcaron casi tres órdenes de magnitud de carga circulada. Esto implica diferentes órdenes de magnitud en la propagación del ataque localizado.

Los valores de E_{R1} determinados estuvieron en el rango de -0,2 V_{ECS} a -0,14 V_{ECS}. Se observó que los mayores valores de E_{R1} se determinaron para altos potenciales iniciales aplicados ($E > 0,2\ V_{ECS}$) y altas cargas circuladas ($q > 1$ Coul/cm^2). En una sección posterior se analizarán los factores que intervienen en la determinación de E_{R1}.

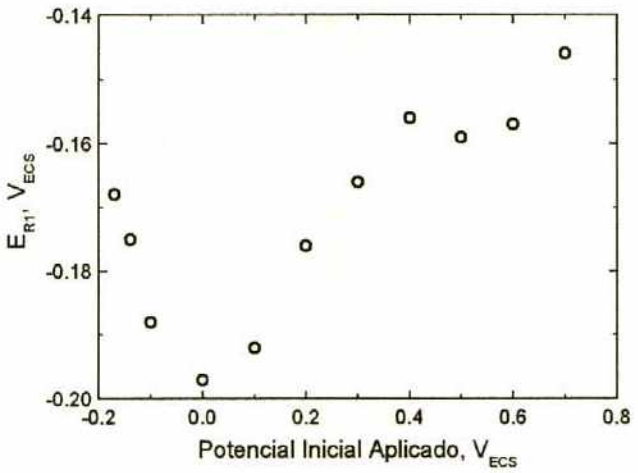


Figura 257: Potencial de repasivación (E_{R1}) determinado en la Etapa 5, en función del potencial inicial aplicado en las Etapas 2-4.

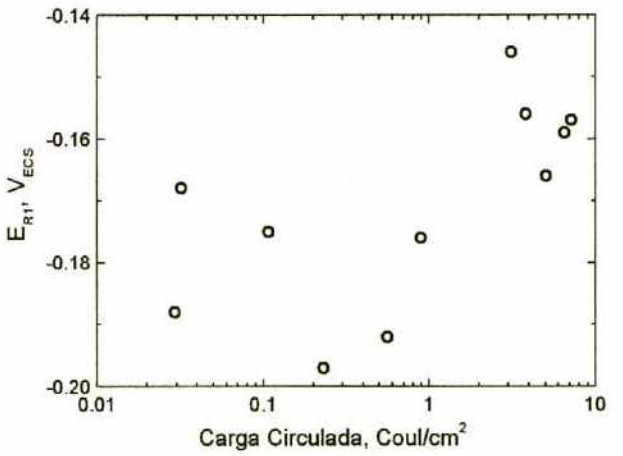


Figura 258: Potencial de repasivación (E_{R1}) determinado en la Etapa 5, en función de la carga circulada. Se consideró la carga circulada durante las Etapas 2-4 (sólo a partir de t_{INC}) y la Etapa 5. Se normalizó la carga con el área total de la probeta.

En las Figuras 259-269 se presentan imágenes de las probetas y de los contornos atacados por corrosión en rendijas luego de los ensayos realizados (Etapas 1-5). Los contornos fueron obtenidos utilizando el software de procesamiento de imágenes ImageJ 1.32j (dominio público). Mediante estos contornos se estimó el área atacada por corrosión en rendijas. La misma estuvo en el rango de 0,3 cm^2 a 0,8 cm^2. El ataque localizado se desarrolló en areas adyacentes a los bordes de los formadores de rendijas, tanto hacia adentro como hacia fuera de la región ocluida. Para potenciales en el rango 0,4-0,7 V_{ECS}, se observó ataque debajo del tapón superior de PTFE. Se detectaron productos de corrosión en las regiones atacadas, y en regiones adyacentes. Para potenciales aplicados elevados, se observaron abundantes productos de corrosión sobre la superficie no ocluida de las probetas. Estas superficies no ocluidas sufrieron corrosión en estado pasivo, en todos los casos, sin observarse indicios de transpasividad. La disolución transpasiva de la aleación C-22, en las condiciones experimentales estudiadas (NaCl 1M, pH 2 y 90°C), ocurre a potenciales mayores a 0,7 V_{ECS}. [1]

Figuras 259-269: Probetas PCA MA y contornos de la región atacada por corrosión en rendijas luego de los ensayos en NaCl 1M, pH 2 y 90°C. Los contornos fueron obtenidos con el software ImageJ 1.32j. En cada figura se indica el potencial aplicado en las Etapas 2-4 y el área atacada por corrosión en rendijas (A_{REND}).

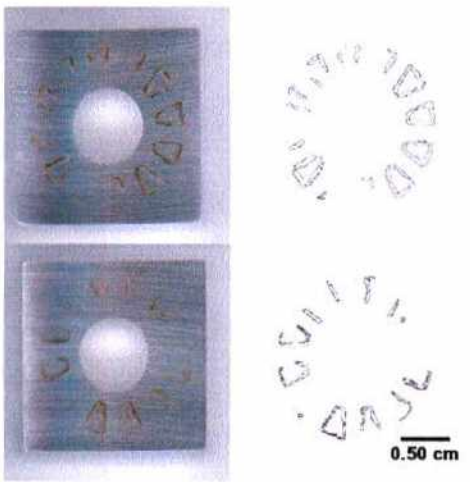


Figura 259: E = -0,17 V_{ECS} - A_{REND} = 0,3 cm^2

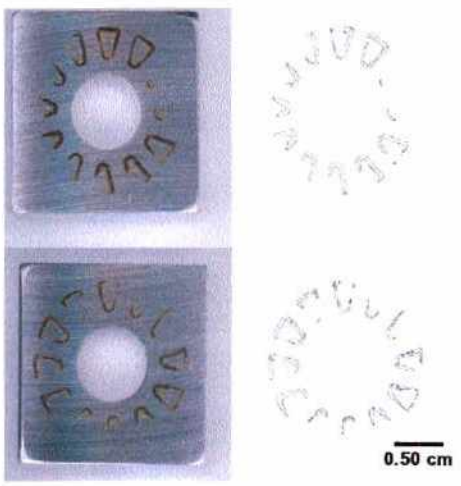


Figura 260: E = -0,14 V_{ECS} - A_{REND} = 0,3 cm^2

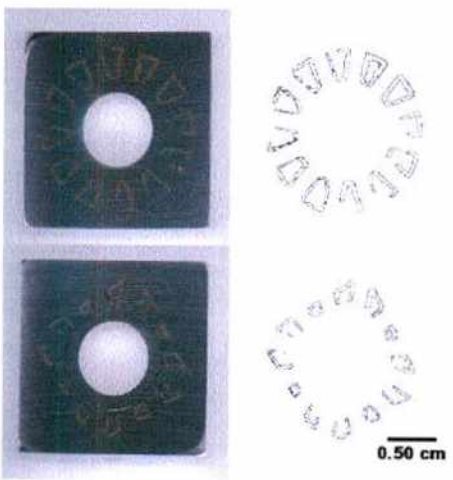


Figura 261: E = -0,1 V_{ECS} - A_{REND} = 0,43 cm^2

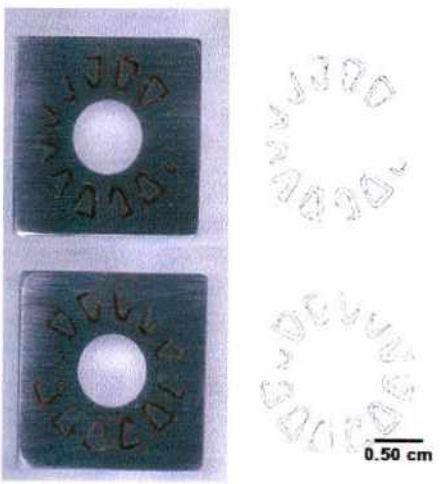


Figura 262: E = 0,0 V_{ECS} - A_{REND} = 0,53 cm^2

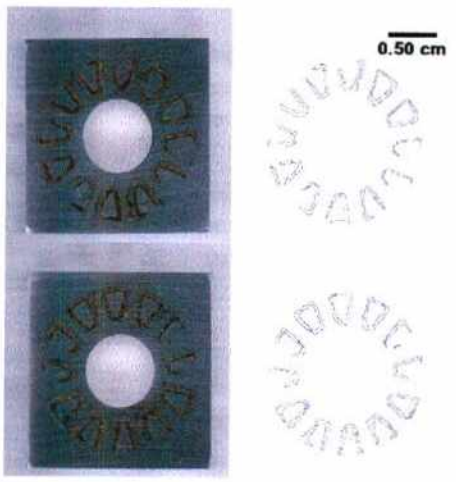


Figura 263: E = 0,1 V_{ECS} - A_{REND} = 0,45 cm^2

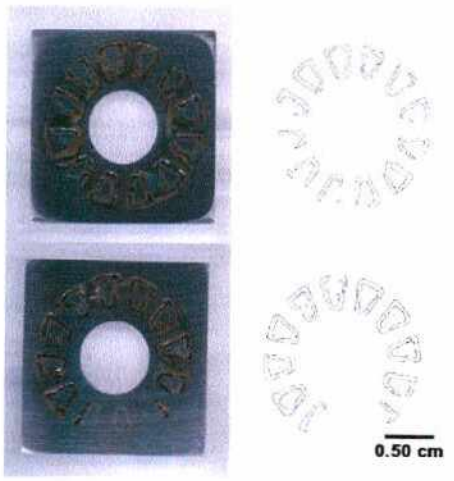


Figura 264: E = 0,2 V_{ECS} - A_{REND} = 0,6 cm^2

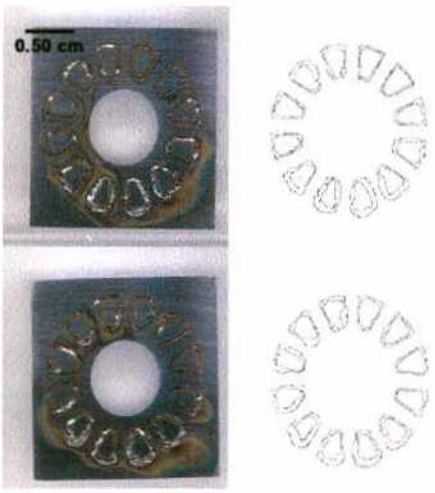


Figura 265: E = 0,3 V_{ECS} - A_{REND} = 0,67 cm^2

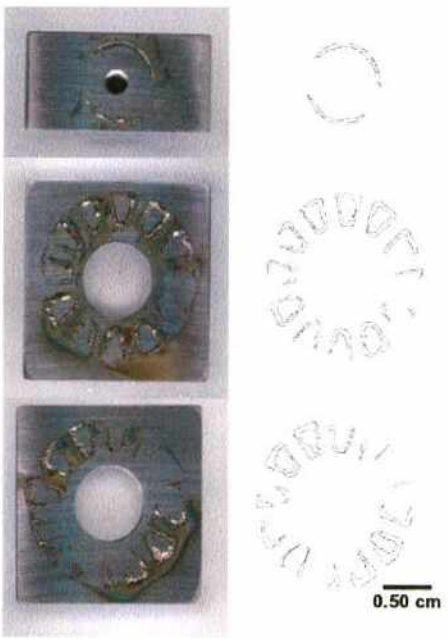


Figura 266: E = 0,4 V_{ECS} - A_{REND} = 0,53 cm^2

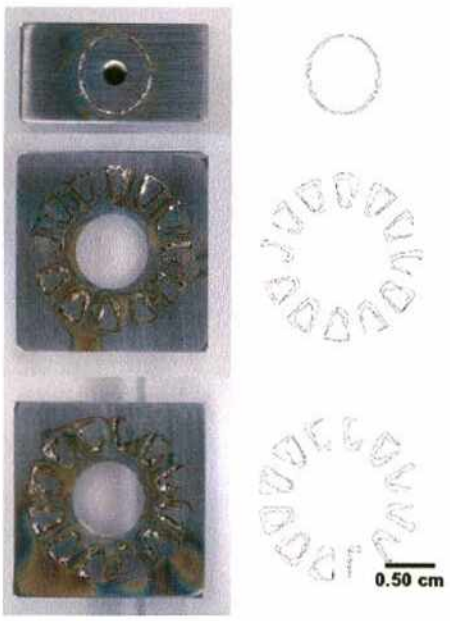


Figura 267: E = 0,5 V_{ECS} - A_{REND} = 0,64 cm^2

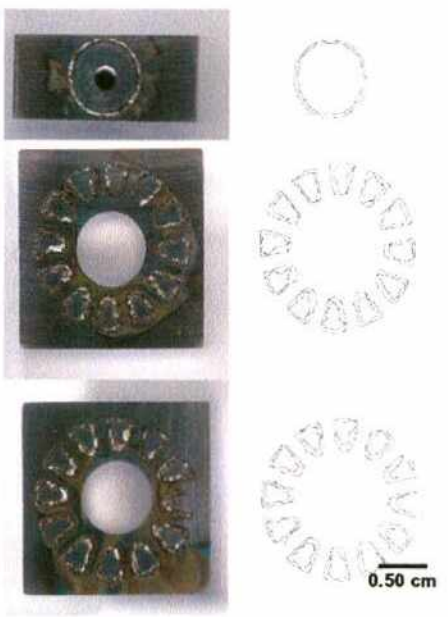


Figura 268: E = 0,6 V_{ECS} - A_{REND} = 0,75 cm^2

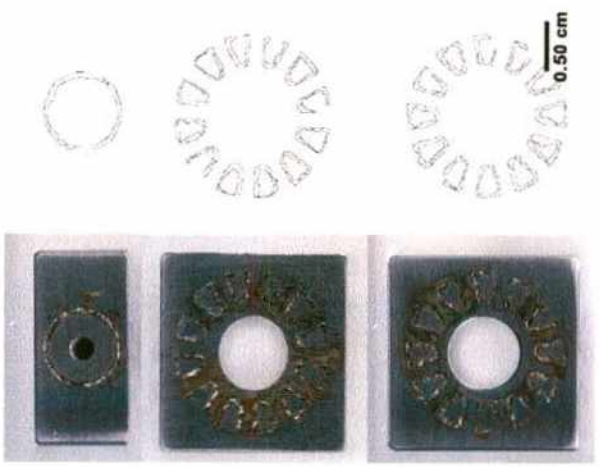


Figura 269: E = 0,7 V_{ECS} - A_{REND} = 0,69 cm^2

En la Figura 270 se presentan transitorios de corriente de polarización potenciostática de 24 horas de duración (sólo Etapa 2), a diferentes potenciales aplicados, en probetas PCA MA en NaCl 1M, pH 2 y 90°C. Se presentan imágenes de cada una de las probetas al finalizar los ensayos. La densidad de corriente alcanzada a las 24 horas de polarización aumentó con el potencial aplicado. Para E = 0,2 V_{ECS}, la densidad de corriente alcanzó un máximo y comenzó a disminuir en el tiempo. Algunos autores han asociado esta observación con la repasivación de la corrosión en rendijas. [25] El grado de ataque localizado sufrido aumentó con el potencial aplicado.

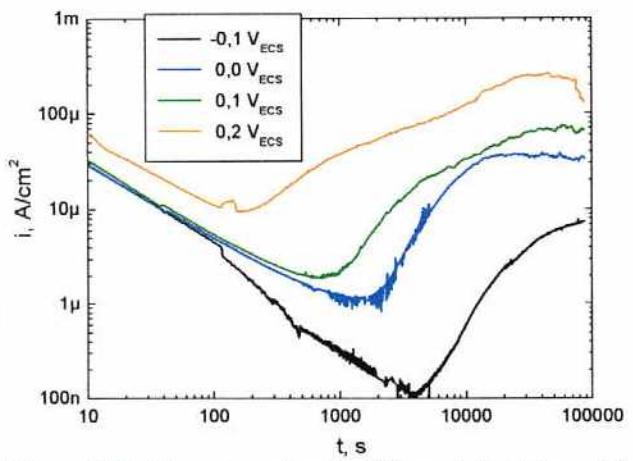
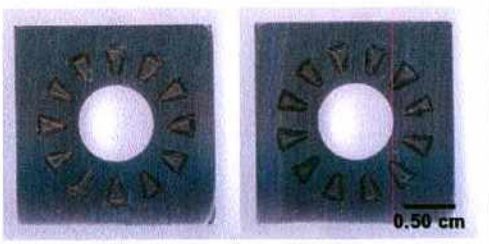
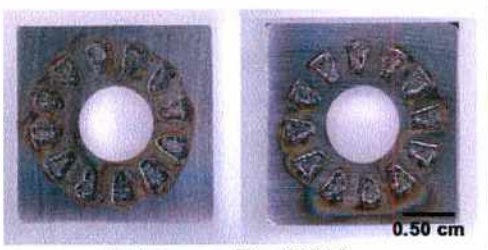


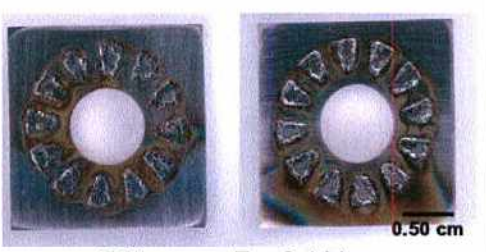
Figura 270: Curvas potenciostáticas (sólo Etapa 2) correspondientes a ensayos de 24 horas a diferentes potenciales aplicados, en probetas PCA MA sumergidas en NaCl 1M pH 2, desaireado a 90°C. Se presentan las imágenes de las probetas luego de cada ensayo.



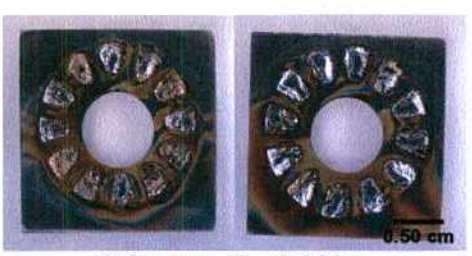
24 horas a E = -0,1 V_{ECS}



24 horas a E = 0,0 V_{ECS}



24 horas a E = 0,1 V_{ECS}



24 horas a E = 0,2 V_{ECS}

En las Figuras 271-273 se presentan transitorios de corriente de polarización potenciostática, para un mismo potencial aplicado y diferentes tiempos de polarización. Se presentan imágenes de cada una de las probetas al finalizar los ensayos. Las probetas polarizadas por 24 horas se observan en la Figura 270. La polarización aplicada se detuvo a diferentes tiempos, mayores que t_{INC}, observándose el aspecto de las probetas al finalizar los ensayos. En todos los casos, se observó que el área atacada aumentó con el tiempo de polarización. Las curvas para los diferentes tiempos de polarización a un mismo potencial fueron similares, exceptuando una curva a E = 0,1 V_{ECS} (Fig. 272), que presentó un valor de t_{INC} menor que las otras dos restantes.

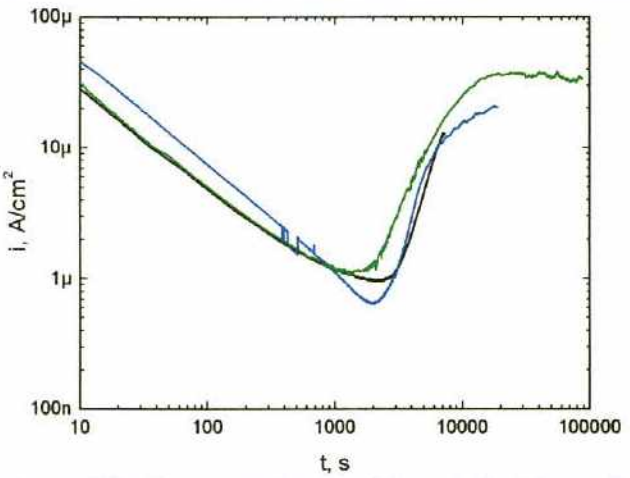
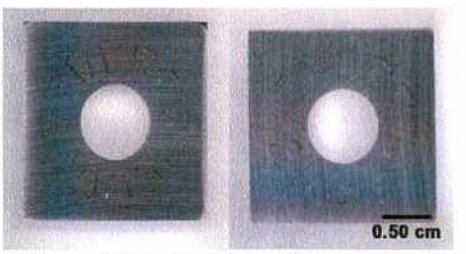
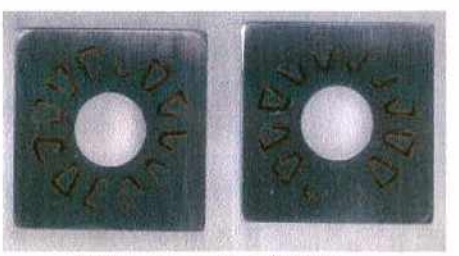


Figura 271: Curvas potenciostáticas (sólo Etapa 2) correspondientes a ensayos a E = 0,0 V_{ECS}, en probetas PCA MA sumergidas en NaCl 1M pH 2, desaireado a 90ºC. Se presentan las imágenes de las probetas luego de cada ensayo.



2 horas a E = 0,0 V_{ECS}



5,2 horas a E = 0,0 V_{ECS}

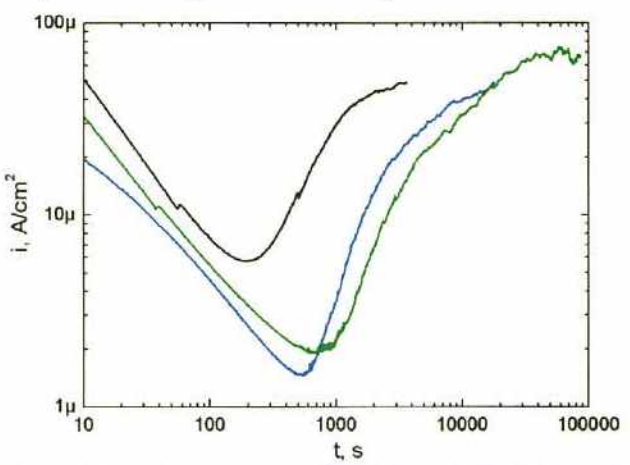
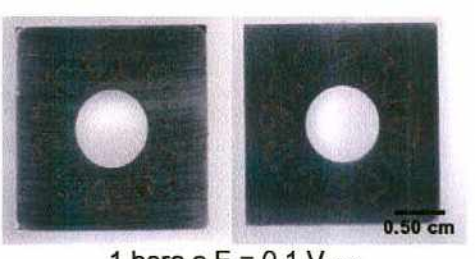
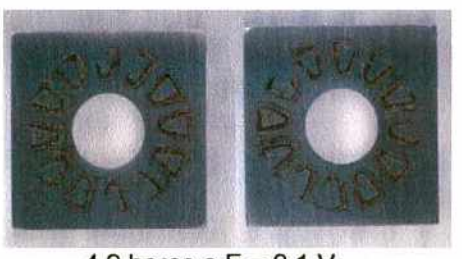


Figura 272: Curvas potenciostáticas (sólo Etapa 2) correspondientes a ensayos a E = 0,1 V_{ECS}, en probetas PCA MA sumergidas en NaCl 1M pH 2, desaireado a 90ºC. Se presentan las imágenes de las probetas luego de cada ensayo



1 hora a E = 0,1 V_{ECS}



4,9 horas a E = 0,1 V_{ECS}

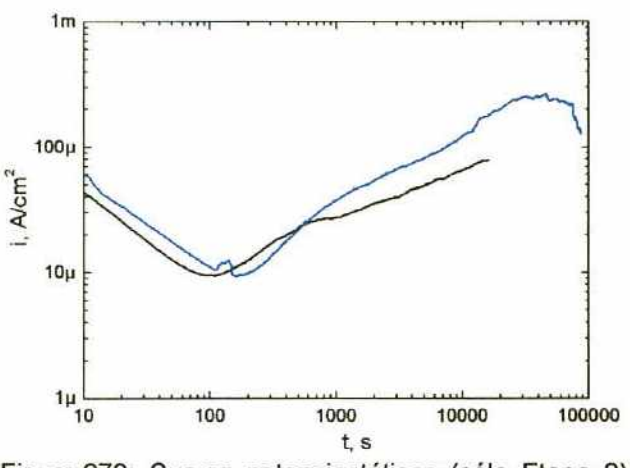
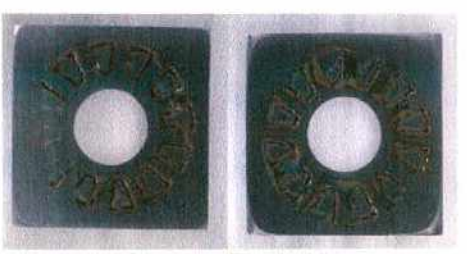
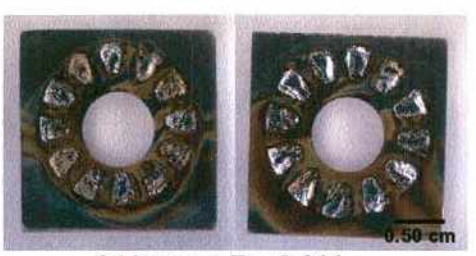


Figura 273: Curvas potenciostáticas (sólo Etapa 2) correspondientes a ensayos a E = 0,2 V_{ECS}, en probetas PCA MA sumergidas en NaCl 1M pH 2, desaireado a 90ºC. Se presentan las imágenes de las probetas luego de cada ensayo.



4,4 horas a E = 0,2 V_{ECS}



24 horas a E = 0,2 V_{ECS}

En las Figuras 274 y 275 se representa la profundidad del ataque por corrosión en rendijas en función de la carga circulada. Se consideraron la profundidad calculada de acuerdo a la ley de Faraday (asumiendo disolución estequiométrica de los aleantes mayoritarios y utilizando el área determinada A_{REND}) y la profundidad máxima determinada por observación en el microscopio óptico. En la Figura 274 se normalizó la carga con el área total de cada probeta, mientras que en la Figura 275 se normalizó la carga con el área atacada por corrosión en rendijas. Se observó que la profundidad máxima detectada fue aproximadamente un orden de magnitud mayor a la calculada mediante la ley de Faraday. La profundidad de ataque determinada utilizando la ley de Faraday representa un valor medio suponiendo que el perfil de ataque por corrosión en rendijas es plano. Los valores máximos medidos indicaron la presencia de crestas y valles en la zona atacada, revelando que el perfil de ataque es más complejo.

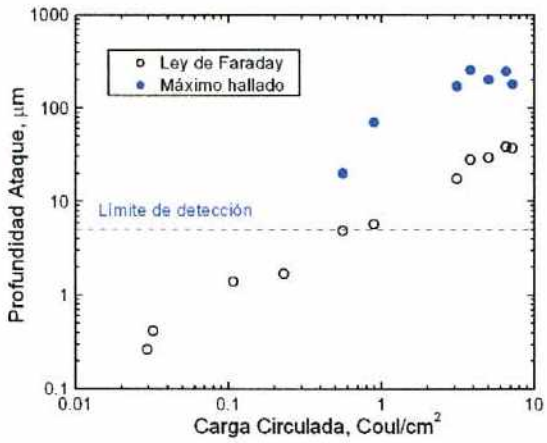


Figura 274: Profundidad del ataque por corrosión en rendijas en función de la carga circulada. Se consideró la carga durante las Etapas 2-4 (sólo a partir de t_{INC}) y la Etapa 5. Se normalizó la carga con el área total de la probeta.

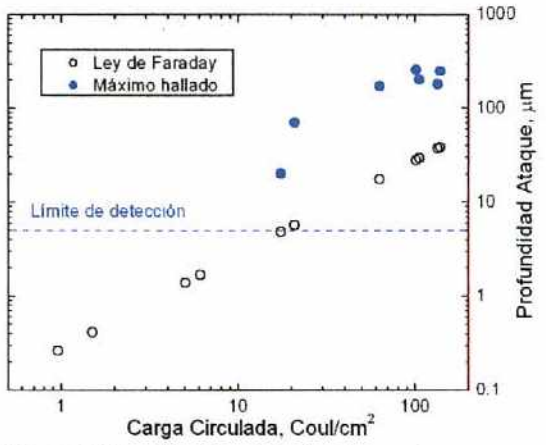


Figura 275: Profundidad del ataque por corrosión en rendijas en función de la carga circulada. Se consideró la carga durante las Etapas 2-4 (sólo a partir de t_{INC}) y la Etapa 5. Se normalizó la carga con el área atacada por corrosión en rendijas.

En las Figuras 276-279 se presentan los perfiles de ataque por corrosión en rendijas de probetas PCA MA, luego de ser ensayadas a 0,4 V_{ECS} y 0,5 V_{ECS}. Se debe notar que la escala de profundidad (eje Y) se mide en micrómetros (µm), mientras que la de distancia (eje X) se mide en milímetros (mm). Los perfiles se obtuvieron mediante un rugosímetro que se desplazó de forma horizontal y vertical a través de la superficie de la probeta, tal como lo indican las rectas 1 y 2 en la Figura 276. Se observó la presencia de perfiles de ataque indicativos de una variación de la densidad de corriente anódica con la posición dentro de la rendija. Los perfiles obtenidos indican que el área que sufre corrosión en rendijas es mayor al área determinada utilizando el software de procesamiento de imágenes. Este efecto es más pronunciado en aquellas probetas que han sufrido ataques severos (mayor carga circulada). En la Figura 279 se presenta un esquema comparativo del perfil estimado mediante el procesamiento de imágenes, aplicando la ley de Faraday, con el perfil determinado con el rugosímetro. Las zonas atacadas denominadas 1-4, se presentan ampliadas en las Figuras 280-283 . En las mismas, la relación entre los ejes de profundidad y distancia es de uno a uno, para visualizar correctamente las diferencias entre el perfil plano y el perfil real de ataque.

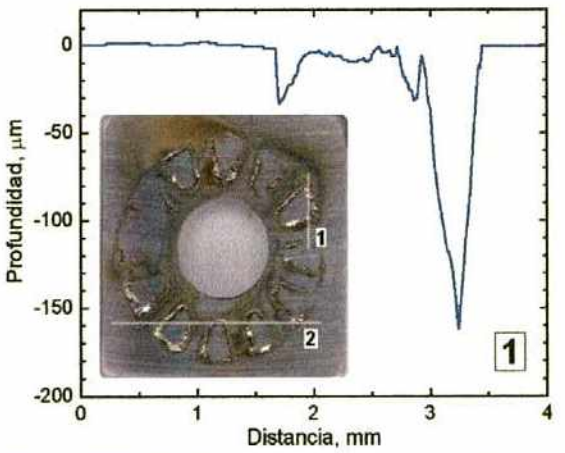


Figura 276: Perfil [recta 1] de ataque de una probeta PCA MA luego de polarización a 0,4 V_{ECS} en NaCl 1M a pH 2, y 90°C.

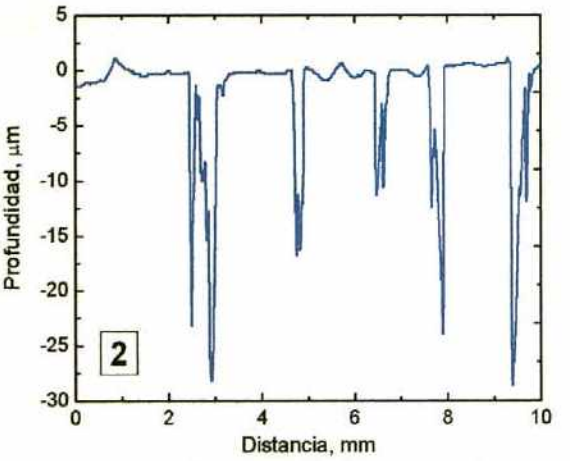


Figura 277: Perfil [recta 2] de ataque de una probeta PCA MA luego de polarización a 0,4 V_{ECS} en NaCl 1M a pH 2, y 90°C.

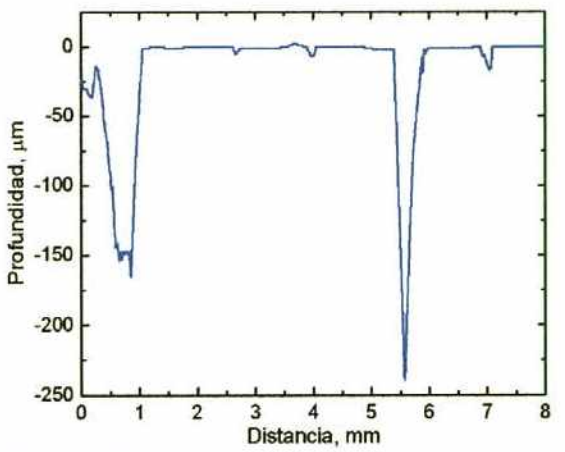


Figura 278: Perfil de ataque de una probeta PCA MA luego de polarización a 0,5 V_{ECS} en NaCl 1M a pH 2, y 90°C.

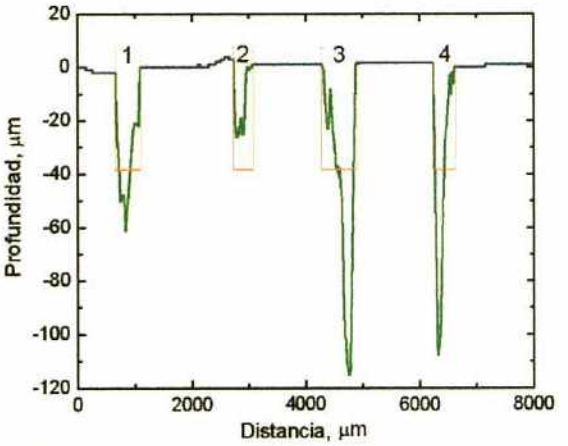


Figura 279: Perfil de ataque de una probeta PCA MA luego de polarización a 0,5 V_{ECS} en NaCl 1M a pH 2, y 90°C. Se presenta el perfil plano estimado mediante la ley de Faraday.

Para realizar una estimación cuantitativa de la relación entre el área real con respecto al área determinada mediante procesamiento de imágenes, se midió la longitud de los perfiles de ataque y se los comparó con la longitud de los perfiles estimados mediante la ley de Faraday. Estos perfiles se presentan en colores verde y naranja, respectivamente en las Figuras 280-283. El perfil real de ataque fue 10-30% mayor al estimado por la ley de Faraday.

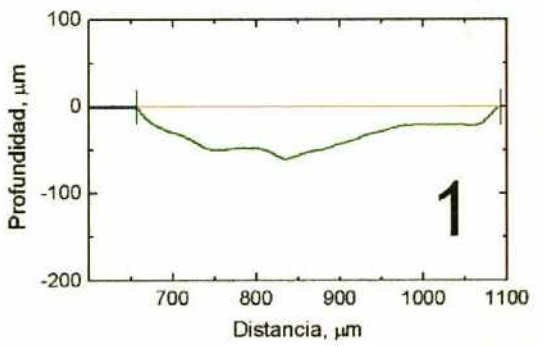


Figura 280: Perfil de ataque de una probeta PCA MA luego de polarización a 0,5 V_{ECS} en NaCl 1M a pH 2, y 90°C. Zona 1 de Fig. 279.

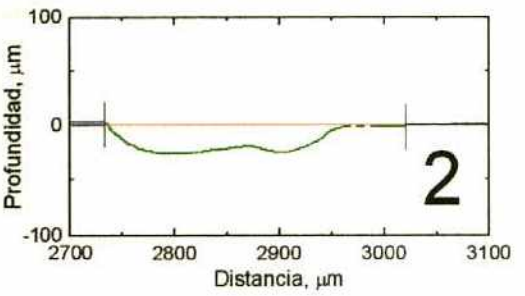


Figura 281: Perfil de ataque de una probeta PCA MA luego de polarización a 0,5 V_{ECS} en NaCl 1M a pH 2, y 90°C. Zona 2 de Fig. 279.

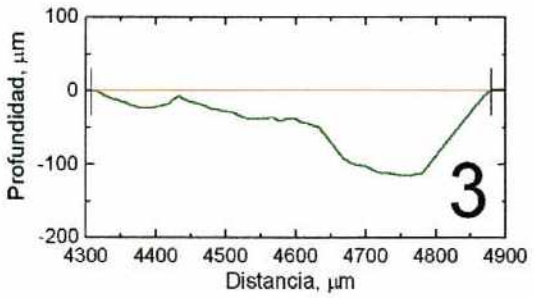


Figura 282: Perfil de ataque de una probeta PCA MA luego de polarización a 0,5 V_{ECS} en NaCl 1M a pH 2, y 90°C. Zona 3 de Fig. 279.

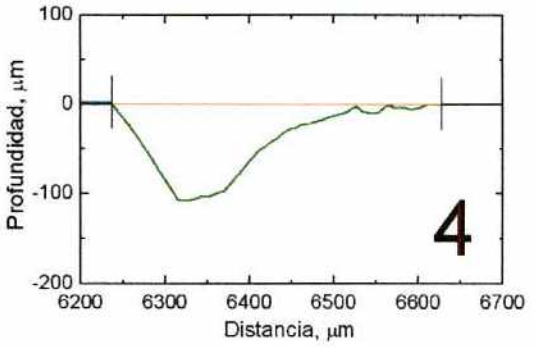


Figura 283: Perfil de ataque de una probeta PCA MA luego de polarización a 0,5 V_{ECS} en NaCl 1M a pH 2, y 90°C. Zona 4 de Fig. 279.

Extrapolando los resultados del perfil de ataque a la superficie atacada, se puede concluir que en aquellas probetas que han sufrido ataques severos (mayor carga circulada) la superficie real atacada fue un 20-70% mayor a la superficie determinada mediante procesamiento de imágenes. Esta corrección sería aplicable a ensayos en los cuales la carga circulada (q) fue elevada. Tomando como referencia la Figura 274, la corrección podría aplicarse para $q > 1$ Coul/cm^2.

La corriente total (I) que se midió a lo largo de la polarización potenciostática (Etapas 2-4) se puede expresar de acuerdo a la Ecuación 17, despreciando las reacciones catódicas dentro de la rendija. La densidad de corriente de pasividad (i_P) disminuyó con el tiempo de polarización (Fig. 248), mientras que el área pasiva (A_P) permaneció aproximadamente constante. El área atacada por corrosión en rendijas (A_{REND}) aumentó con el tiempo de polarización (Fig. 271-273). La densidad de corriente de corrosión en rendijas (i_{REND}) puede considerarse constante en el tiempo durante la etapa de propagación, siendo sólo una función del potencial. [26] De este modo, i_{REND} puede calcularse a partir de la Ecuación 18, conociendo la corriente (I) y el área atacada (A_{REND}) al finalizar la Etapa 4.

$$I(t) = i_P(t) \cdot A_P + i_{REND} \cdot A_{REND}(t) \qquad (17)$$

$$i_{REND} = \frac{I(t) - i_P(t) \cdot A_P}{A_{REND}(t)} \approx \frac{I}{A_{REND}} \qquad (18)$$

En la Figura 284 se representa la densidad de corriente media en la rendija (i_{REND}) en función del potencial aplicado. El cálculo se realizó de acuerdo a la Ecuación 18. Para aquellos ensayos con $q > 1$ Coul/cm^2, se presenta también el valor de i_{REND} corregido, teniendo en cuenta un incremento de 40% del área atacada (A_{REND}). Se observó una dependencia de tipo Tafel de i_{REND} vs. E en el rango -0,17 V_{ECS} a 0,2 V_{ECS}. La pendiente de Tafel calculada mediante regresión lineal fue de 0,20 V/log(i). Entre 0,3 V_{ECS} y 0,6 V_{ECS}, i_{REND} presentó un valor constante de 10-20 mA/cm^2, disminuyendo levemente para 0,7 V_{ECS}. La corrección del área, teniendo en cuenta el efecto del verdadero perfil de ataque, no modificó sensiblemente el valor de i_{REND}, dentro del error experimental asociado a una velocidad de corrosión.

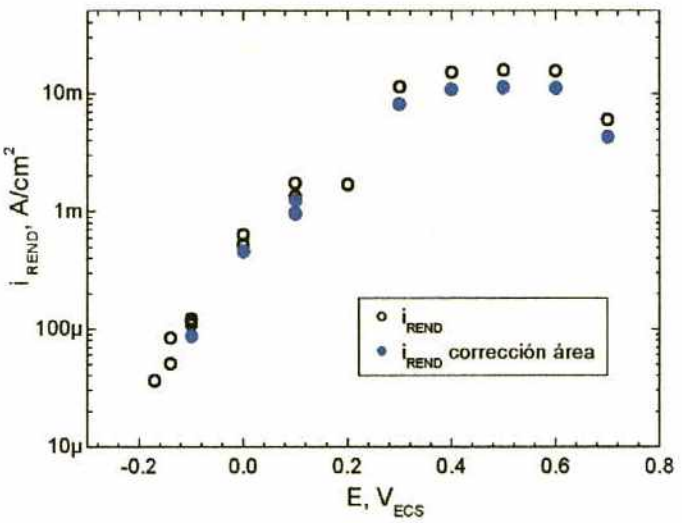


Figura 284: Densidad de corriente de corrosión en rendijas (i_{REND}) en función del potencial aplicado. Cálculos correspondientes a ensayos en NaCl 1M, a pH 2 y 90°C. Corrección área: el área atacada se consideró un 40% mayor para ensayos con q > 1 Coul/cm^2.

En las Figuras 285-320 se presentan imágenes de microscopio electrónico de barrido (MEB) de probetas PCA MA luego de ser sometidas a ensayos electroquímicos (Etapas 1-5) en NaCl 1M, a pH 2 y 90°C. Se puede apreciar el ataque localizado debajo de los formadores de rendijas (Fig. 285-320). En las zonas atacadas se observó la estructura de granos del metal, junto con maclas y picaduras (Fig. 288, 292, 294, 297, 298, 303, 305, 306, 308, 312-315). En las regiones adyacentes a las zonas atacadas o sobre las mismas, se observaron productos de corrosión (Fig. 286-289, 294, 305, 306). En las probetas más atacadas por corrosión en rendijas se observaron líneas de ataque que atravesaron los granos (Fig. 308-310, 314, 317-320).

La composición química elemental de los productos de corrosión se analizó mediante la técnica de microanálisis dispersivo en energía (EDX). Se realizaron análisis puntuales de los productos de corrosión formados en los ensayos a diferentes potenciales aplicados (Etapa 2-4). Los resultados se hallan en la Tabla 6. Además de los elementos mayoritarios presentes en la aleación, se hallaron Mn, Cl y en algunos casos Si. Los componentes principales de los productos de corrosión fueron Mo, Cr y Ni. En la Tabla 7 se presenta la relación entre la composición atómica de los productos de corrosión con respecto a la composición atómica de la aleación, para los constituyentes principales de la aleación C-22. Se observó que los productos de corrosión estuvieron enriquecidos en W y Mo y empobrecidos en Ni y Cr, con respecto a su contenido en la aleación. Esto podría ser consecuencia de la diferente solubilidad de los compuestos formados. Esta observación no indica necesariamente una disolución no estequiométrica, dado que no se consideran los elementos en solución.

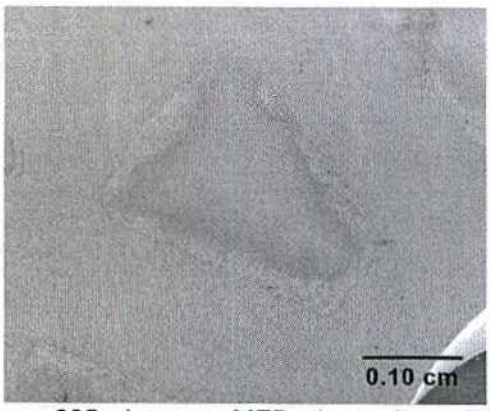


Figura 285: Imagen MEB de probeta PCA MA, E = -0,17 V_{ECS}, NaCl 1M pH 2, 90ºC.

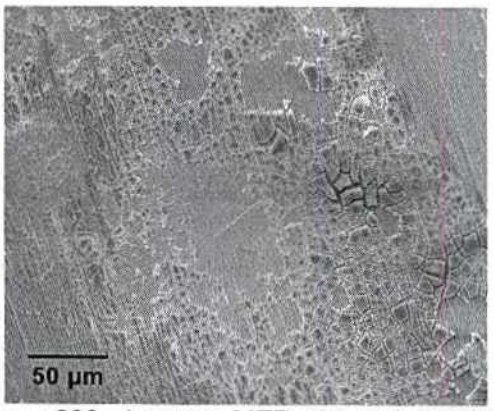


Figura 286: Imagen MEB de probeta PCA MA, E = -0,17 V_{ECS}, NaCl 1M pH 2, 90ºC.

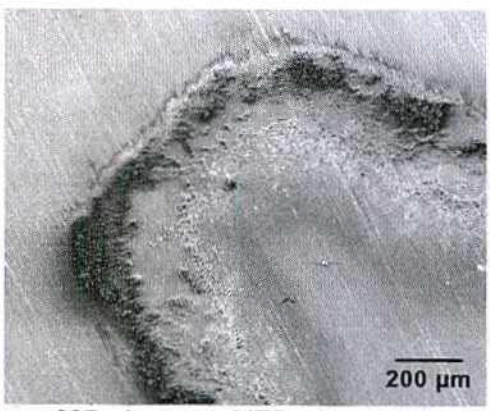


Figura 287: Imagen MEB de probeta PCA MA, E = -0,14 V_{ECS}, NaCl 1M pH 2, 90ºC.

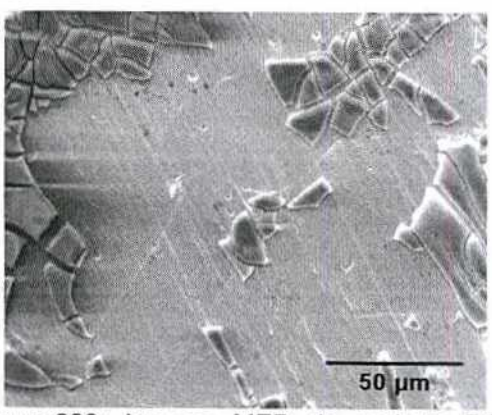


Figura 288: Imagen MEB de probeta PCA MA, E = -0,14 V_{ECS}, NaCl 1M pH 2, 90ºC.

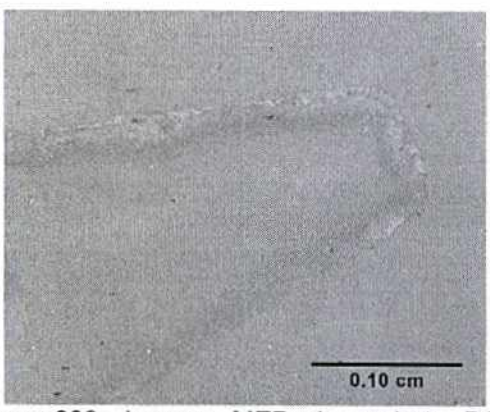


Figura 289: Imagen MEB de probeta PCA MA, E = -0,1 V_{ECS}, NaCl 1M pH 2, 90ºC.

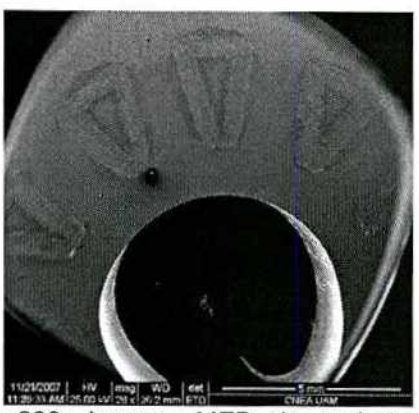


Figura 290: Imagen MEB de probeta PCA MA, E = -0,1 V_{ECS}, 24 h., NaCl 1M pH 2, 90ºC.



Figura 291: Imagen MEB de probeta PCA MA, E = -0,1 V_{ECS}, 24 h., NaCl 1M pH 2, 90ºC.

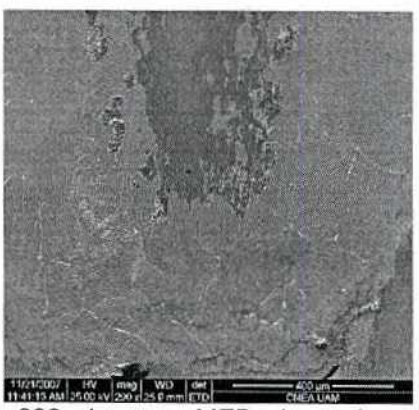


Figura 292: Imagen MEB de probeta PCA MA, E = -0,1 V_{ECS}, 24 h., NaCl 1M pH 2, 90ºC.

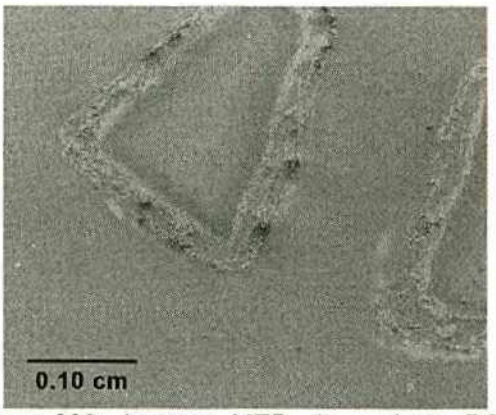


Figura 293: Imagen MEB de probeta PCA MA, E = 0 V_{ECS}, NaCl 1M pH 2, 90°C.

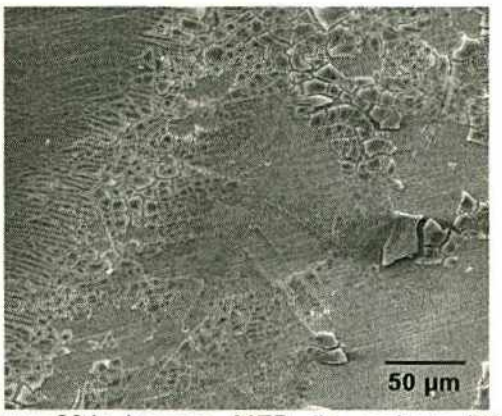


Figura 294: Imagen MEB de probeta PCA MA, E = 0 V_{ECS}, NaCl 1M pH 2, 90°C.



Figura 295: Imagen MEB de probeta PCA MA, E = 0 V_{ECS}, 24 h., NaCl 1M pH 2, 90°C.

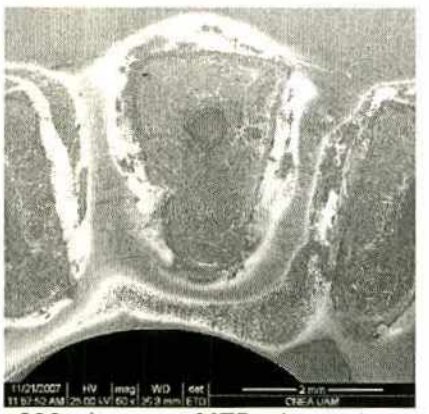


Figura 296: Imagen MEB de probeta PCA MA, E = 0 V_{ECS}, 24 h., NaCl 1M pH 2, 90°C.



Figura 297: Imagen MEB de probeta PCA MA, E = 0 V_{ECS}, 24 h., NaCl 1M pH 2, 90°C.



Figura 298: Imagen MEB de probeta PCA MA, E = 0 V_{ECS}, 24 h., NaCl 1M pH 2, 90°C.

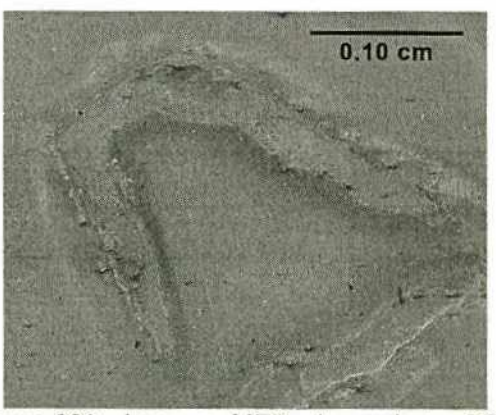


Figura 299: Imagen MEB de probeta PCA MA, E = 0,1 V_{ECS}, NaCl 1M pH 2, 90°C.

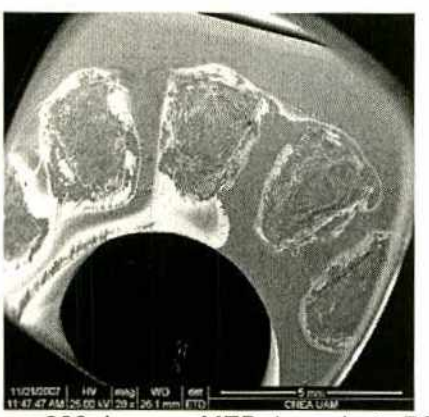


Figura 300: Imagen MEB de probeta PCA MA, E = 0,1 V_{ECS}, 24 h., NaCl 1M pH 2, 90°C.



Figura 301: Imagen MEB de probeta PCA MA, E = 0,1 V_{ECS}, 24 h., NaCl 1M pH 2, 90°C.

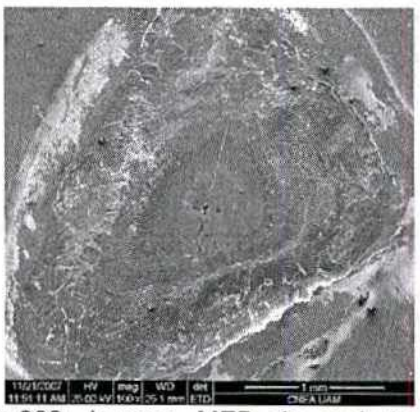


Figura 302: Imagen MEB de probeta PCA MA, E = 0,1 V_{ECS}, 24 h., NaCl 1M pH 2, 90°C.



Figura 303: Imagen MEB de probeta PCA MA, E = 0,1 V_{ECS}, 24 h., NaCl 1M pH 2, 90°C.

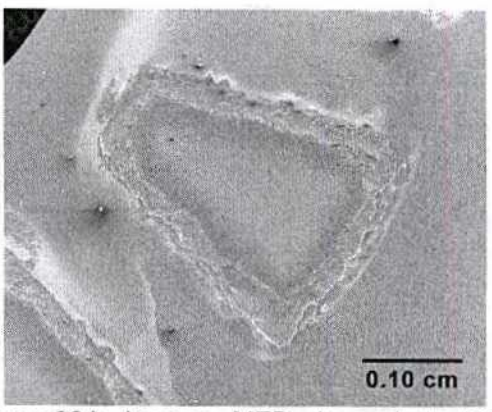


Figura 304: Imagen MEB de probeta PCA MA, E = 0,2 V_{ECS}, NaCl 1M pH 2, 90°C.

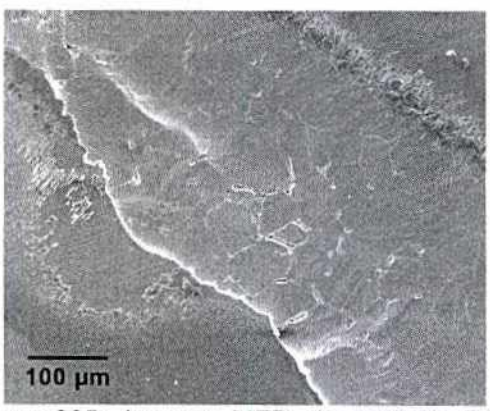


Figura 305: Imagen MEB de probeta PCA MA, E = 0,2 V_{ECS}, NaCl 1M pH 2, 90°C.

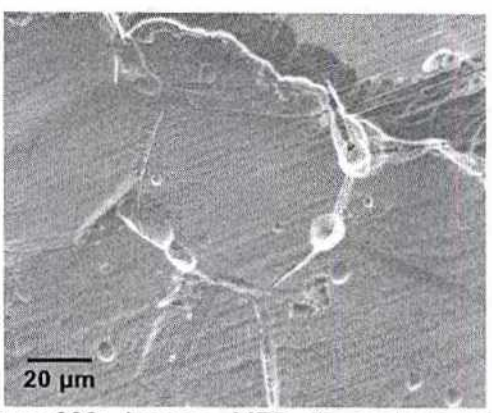


Figura 306: Imagen MEB de probeta PCA MA, E = 0,2 V_{ECS}, NaCl 1M pH 2, 90°C.

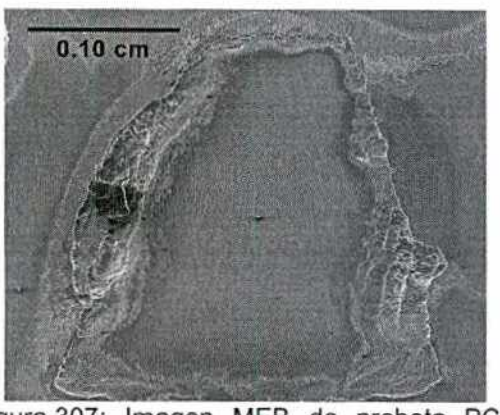


Figura 307: Imagen MEB de probeta PCA MA, E = 0,3 V_{ECS}, NaCl 1M pH 2, 90°C.

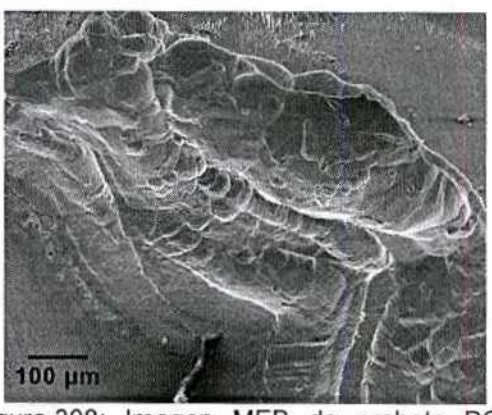


Figura 308: Imagen MEB de probeta PCA MA, E = 0,3 V_{ECS}, NaCl 1M pH 2, 90°C.

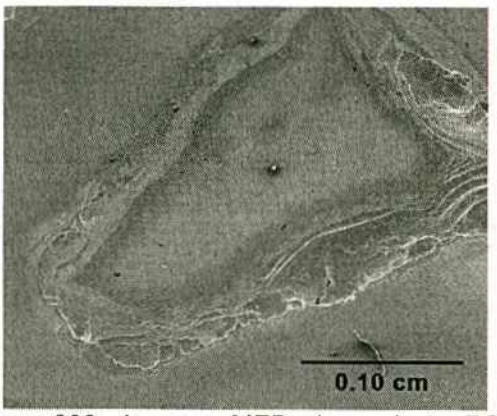


Figura 309: Imagen MEB de probeta PCA MA, E = 0,4 V_{ECS}, NaCl 1M pH 2, 90°C.

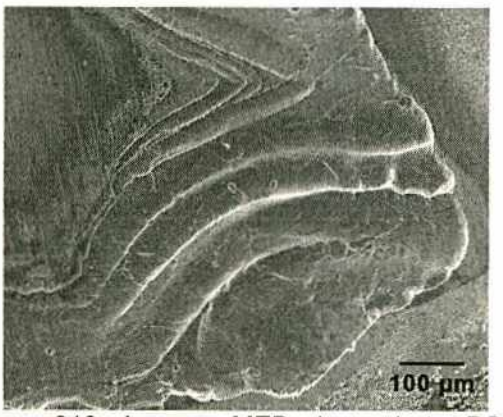


Figura 310: Imagen MEB de probeta PCA MA, E = 0,4 V_{ECS}, NaCl 1M pH 2, 90°C.

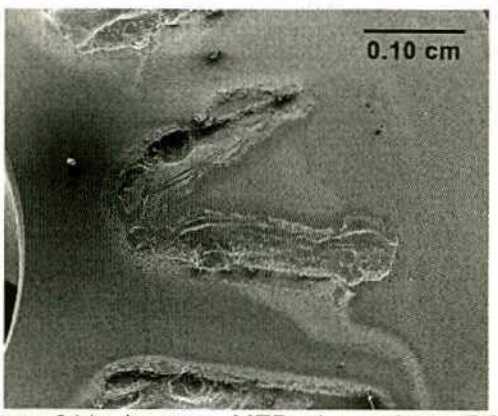


Figura 311: Imagen MEB de probeta PCA MA, E = 0,5 V_{ECS}, NaCl 1M pH 2, 90°C.

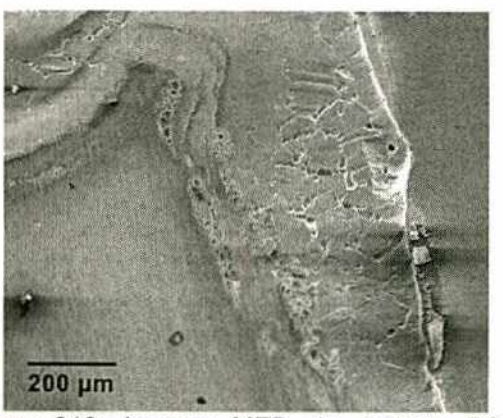


Figura 312: Imagen MEB de probeta PCA MA, E = 0,5 V_{ECS}, NaCl 1M pH 2, 90°C.

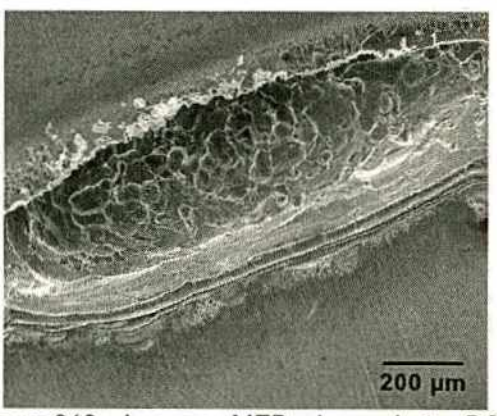


Figura 313: Imagen MEB de probeta PCA MA, E = 0,5 V_{ECS}, NaCl 1M pH 2, 90°C.

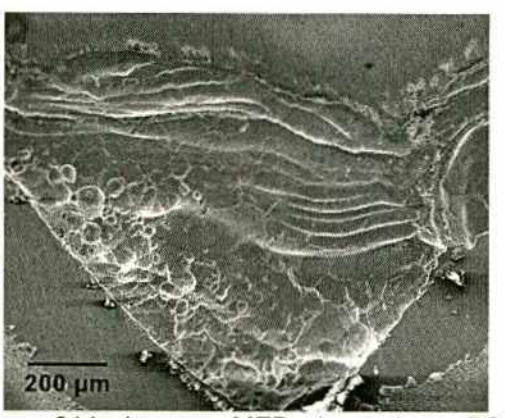


Figura 314: Imagen MEB de probeta PCA MA, E = 0,5 V_{ECS}, NaCl 1M pH 2, 90°C.

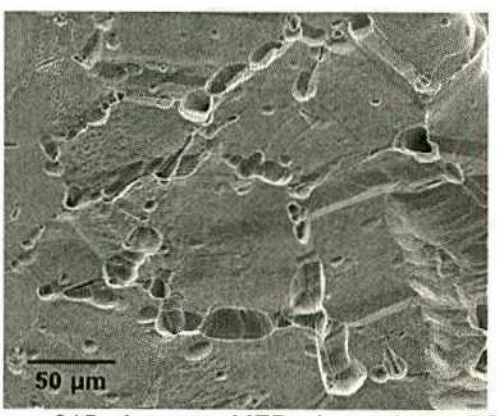


Figura 315: Imagen MEB de probeta PCA MA, E = 0,5 V_{ECS}, NaCl 1M pH 2, 90°C.

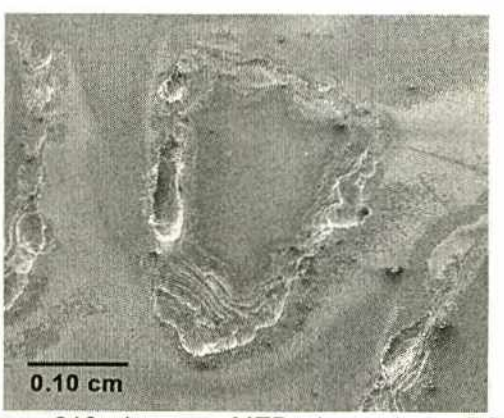


Figura 316: Imagen MEB de probeta PCA MA, E = 0,6 V_{ECS}, NaCl 1M pH 2, 90°C.

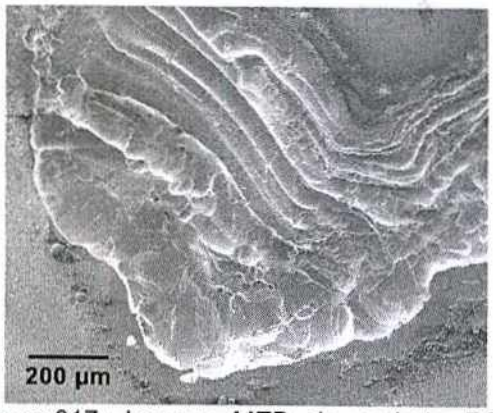


Figura 317: Imagen MEB de probeta PCA MA, E = 0,6 V_{ECS}, NaCl 1M pH 2, 90°C.

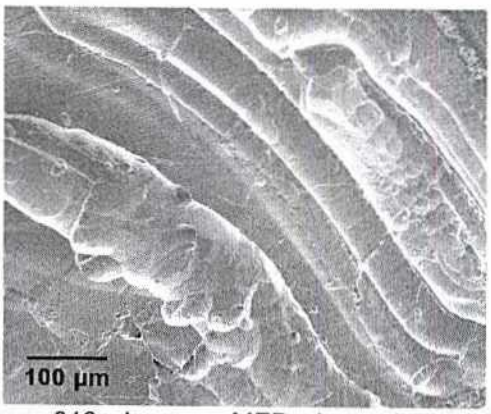


Figura 318: Imagen MEB de probeta PCA MA, E = 0,6 V_{ECS}, NaCl 1M pH 2, 90°C.

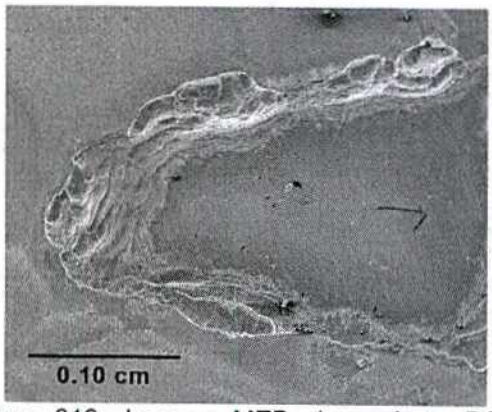


Figura 319: Imagen MEB de probeta PCA MA, E = 0,7 V_{ECS}, NaCl 1M pH 2, 90°C.

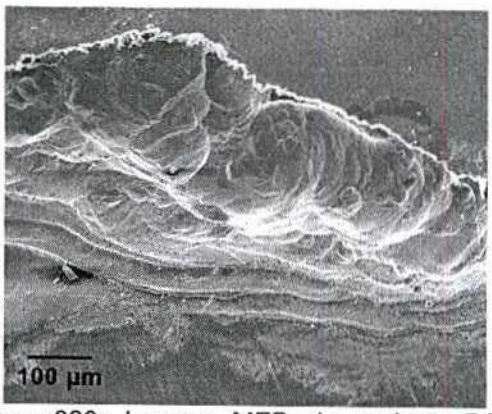


Figura 320: Imagen MEB de probeta PCA MA, E = 0,7 V_{ECS}, NaCl 1M pH 2, 90°C.

Porcentaje atómico de elementos presentes en los productos de corrosión								
E, V_{ECS}	Mo	Si	Cl	Cr	Mn	Fe	Ni	W
-0.170	33.6	-	5.6	25.8	1.5	3.1	23.3	7.3
-0.140	38.7	-	9.0	22.5	1.5	-	17.1	11.3
-0.100	38.6	-	6.1	21.0	1.6	2.7	20.8	9.3
0.000	43.1	-	6.6	15.6	1.9	2.7	17.0	13.2
0.100	29.5	11.2	6.6	19.6	1.4	2.7	20.6	8.3
0.200	45.0	-	7.7	14.7	2.2	3.0	15.3	12.1
0.300	24.8	7.0	4.0	19.3	1.4	3.1	35.8	4.6
0.400	19.8	7.5	5.0	23.8	1.2	3.1	34.9	4.6
0.500	25.7	9.8	5.2	20.3	1.3	2.9	28.6	6.2
0.600	32.3	-	5.0	24.7	1.1	2.7	29.2	5.0
0.700	22.4	7.4	3.1	20.3	1.2	3.0	37.9	4.7
0.700	35.4	16.5	9.1	12.5	1.8	2.5	10.0	12.2
Promedio	32.4	9.9	6.1	20.0	1.5	2.9	24.2	8.2

Tabla 6: Porcentaje atómico de elementos presentes en los productos de corrosión hallados mediante EDX sobre probetas PCA MA luego de los ensayos de polarización anódica en NaCl 1M a pH 2 y 90°C.

% atómico de X en producto de corrosión / % atómico de X en aleación C-22					
E, V_{ECS}	Ni	Cr	Mo	W	Fe
-0.170	0.41	1.07	4.36	7.82	1.00
-0.140	0.30	0.94	5.03	12.27	-
-0.100	0.36	0.87	5.02	10.05	0.89
0.000	0.30	0.66	5.65	14.35	0.90
0.100	0.42	0.94	4.41	10.32	1.00
0.200	0.28	0.63	6.02	13.48	1.03
0.300	0.67	0.85	3.42	5.25	1.09
0.400	0.66	1.07	2.78	5.38	1.10
0.500	0.56	0.94	3.71	7.38	1.05
0.600	0.50	1.01	4.13	5.32	0.88
0.700	0.70	0.89	3.06	5.35	1.04
0.700	0.22	0.67	5.89	16.83	1.05
Promedio	0.45	0.88	4.46	9.48	1.00

Tabla 7: Cociente del porcentaje atómico de elementos hallados en los productos de corrosión y del porcentaje atómico nominal de elementos en la aleación C-22.

2.2.2 Experiencias en Soluciones de Cloruros y Fluoruros

Se realizaron ensayos electroquímicos utilizando probetas PCA MA en soluciones desaireadas de cloruros y fluoruros, a pH 6 y 90°C. La concentración de cloruros utilizada fue de 0,1M, mientras que la concentración de fluoruros varió entre 0,01M y 1M. Estos ensayos consistieron en dos etapas.

- Etapa 1: Registro del potencial de corrosión (E_{CORR}) durante los primeros 15 minutos de inmersión.
- Etapa 2: Aplicación de un potencial anódico constante de 0,0 V_{ECS} (plena zona pasiva) por un período de tiempo de 24 horas.

En la Figura 321 se presentan las curvas de polarización potenciostática correspondientes a la Etapa 2. Análogamente a lo observado en las experiencias en NaCl 1M (Fig. 248), se distinguieron dos ó tres regiones en las curvas potenciostáticas. En la primera región se observó una disminución de la corriente con el tiempo de polarización, asociada a la formación de la película pasiva. [25] En la segunda región se observó un incremento de la corriente vinculado a la nucleación y propagación de la corrosión en rendijas. [25] En algunos casos, se observó una tercera región caracterizada por la disminución de la corriente en el tiempo. La misma se asoció al proceso de repasivación. [25]

La corriente en la región de pasivación aumentó con la concentración de fluoruros de la solución, para $[F^-] > 0,1M$. Por el contrario, la corriente en la región de propagación de la corrosión en rendijas, disminuyó con la concentración de fluoruros de la solución, para $[F^-] \geq 0,1M$. La región de repasivación sólo se observó para $0,2M \leq [F^-] \leq 0,7M$. El ión fluoruro presentó un efecto inhibidor de la corrosión en rendijas y simultáneamente causó un incremento de la velocidad de disolución pasiva de la aleación, para relaciones molares $[F^-]/[Cl^-] \geq 1$.

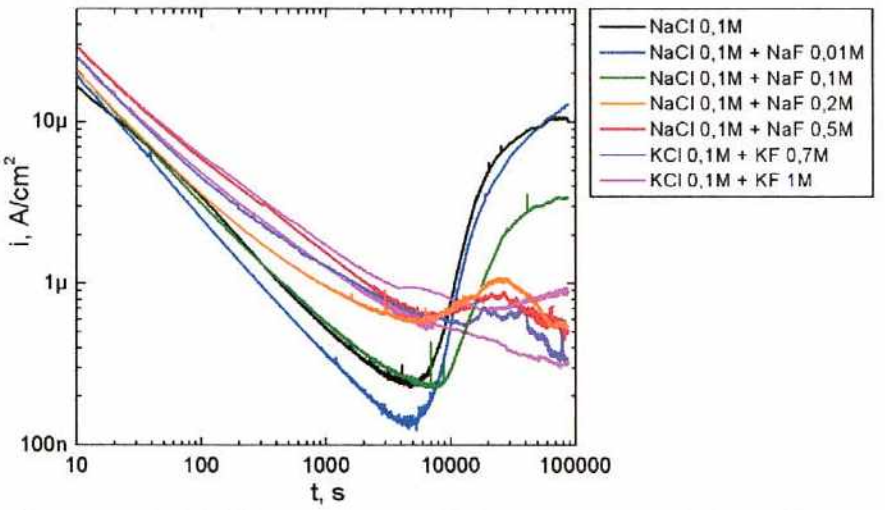


Figura 321: Curvas potenciostáticas correspondientes a ensayos a E = 0,0 V_{ECS}, en probetas PCA MA sumergidas en soluciones desaireadas de cloruros y fluoruros, a pH 6 y 90°C.

En la Figura 322 se presenta la carga total circulada en los ensayos potenciostáticos (Fig. 321) en función de la relación molar $[F^-]/[Cl^-]$. Se observa que la carga circulada disminuyó al aumentar $[F^-]/[Cl^-]$ entre 0 y 2, y se mantuvo aproximadamente constante para valores mayores de $[F^-]/[Cl^-]$. La disminución inicial de la carga puede atribuirse a una reducción del daño por corrosión en rendijas. Para $[F^-]/[Cl^-] \geq 2$, la magnitud de la carga debida al proceso de corrosión localizada fue similar a la del proceso de corrosión general. A consecuencia de ello, no se observó ningún efecto apreciable en un amplio rango de relaciones molares.

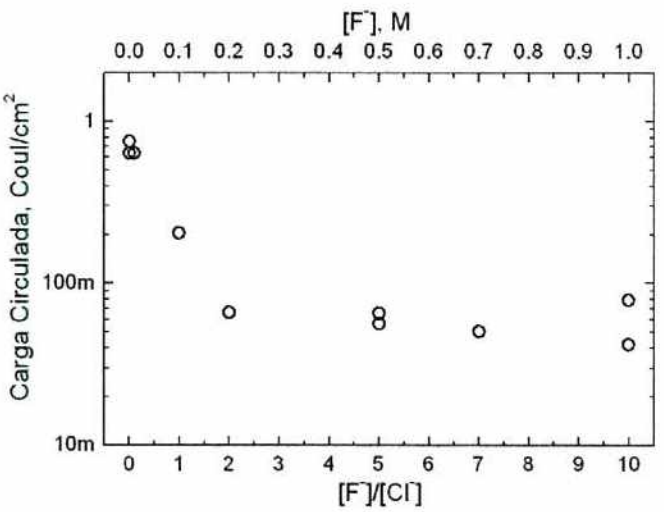


Figura 322: Carga total circulada en las curvas potenciostáticas de 24 horas a E = 0,0 V_{ECS} (Fig. 321) en función de la relación molar $[F^-]/[Cl^-]$.

En la Figura 323 se representa el tiempo de incubación (t_{INC}) para el inicio de la corrosión en rendijas en función del potencial, en forma comparativa para los ensayos en NaCl 1M y en soluciones de cloruros y fluoruros. El tiempo de incubación se estimó de acuerdo a lo indicado en la Figura 249. En los ensayos en soluciones con $[F^-] > 0,1M$, la diferenciación entre las regiones fue más compleja (Fig. 321). No obstante, t_{INC} se determinó de acuerdo al criterio previamente establecido. El tiempo de incubación aumentó en las experiencias con $[Cl^-] = 0,1M$ con respecto a las experiencias en NaCl 1M, a un

mismo potencial de E 0,0 V_{ECS}. La variación de [F^-] entre 0,01M y 0,7M no produjo un efecto apreciable sobre t_{INC}.

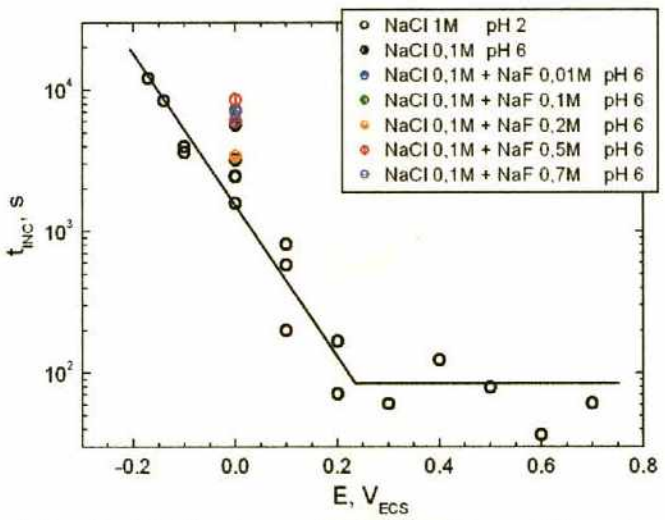


Figura 323: Tiempo de incubación (t_{INC}) para el inicio de la corrosión en rendijas en función del potencial aplicado. Resultados correspondiente a ensayos en probetas PCA MA en NaCl 1M a pH 2, y en NaCl 0,1M + NaF xM a pH 6 y 90°C (x: 0M, 0,01M, 0,1M, 0,2M, 0,5M y 0,7M).

La densidad de corriente media en la rendija (i_{REND}) se calculó de acuerdo a la Ecuación 18, de modo análogo a lo realizado en ensayos en NaCl 1M. La estimación de i_{REND} se consideró válida sólo en aquellos ensayos que finalizaron en la región de propagación de la corrosión en rendijas (Región 2) y que presentaron una clara distinción entre las Regiones 1 y 2. En la Figura 324, se presenta i_{REND} en función del potencial, en forma comparativa para los ensayos en NaCl 1M y en soluciones de cloruros y fluoruros. El valor de i_{REND} a E 0,0 V_{ECS} no disminuyó significativamente al reducirse [Cl^-] de 1M a 0,1M. La adición de fluoruro en relación molar [F^-]/[Cl^-] = 1 condujo a una disminución de i_{REND}. Los valores de i_{REND} para soluciones con relaciones molares [F^-]/[Cl^-] > 1 no pudieron ser calculados. Considerando las curvas potenciostáticas registradas (Fig. 321), se podría estimar que i_{REND} sería en todos los casos, menor a 100 μA/cm^2 para E 0,0 V_{ECS}.

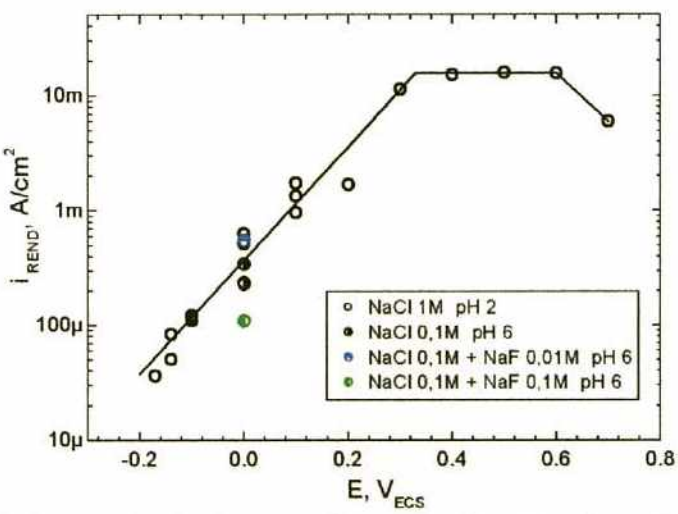


Figura 324: Densidad de corriente de corrosión en rendijas (i_{REND}) en función del potencial aplicado. Cálculos correspondientes a ensayos en NaCl 1M, a pH 2 y y en NaCl 0,1M + NaF xM a pH 6 y 90°C (x: 0M, 0,01M, 0,1M y 0,2M).

En las Figuras 325-336 se presentan fotografías de las probetas PCA MA ensayadas en soluciones de cloruros y fluoruros, a pH 6 y 90°C. Se observó ataque localizado debajo de los formadores de rendijas. La magnitud del ataque se redujo considerablemente a medida que aumentó [F^-], especialmente para [F^-] > 0,1M. No se observó la inhibición completa de la corrosión en rendijas en ningún caso. Para [F^-] = 0,7M y 1M, el ataque localizado se redujo a la superficie debajo de uno o dos dientes de los formadores de rendijas. La profundidad del ataque fue menor a 5 µm en todos los ensayos. En algunos casos, se depositaron productos de corrosión sobre la superficie no ocluida de las probetas.

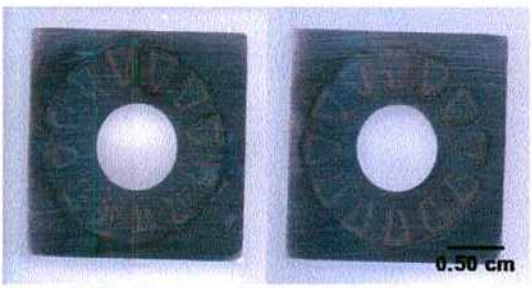


Figura 325: Probeta PCA MA luego de 6 h. a 0,0 V_{ECS} en NaCl 0,1M, pH 6 y 90°C.

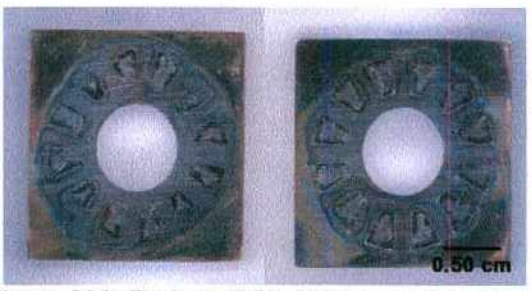


Figura 326: Probeta PCA MA luego de 24 h. a 0,0 V_{ECS} en NaCl 0,1M, pH 6 y 90°C.

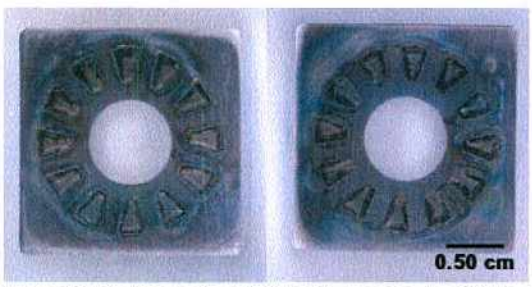


Figura 327: Probeta PCA MA luego de 24 h. a 0,0 V_{ECS} en NaCl 0,1M, pH 6 y 90°C.

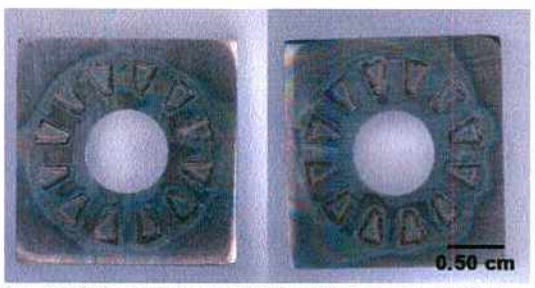


Figura 328: Probeta PCA MA luego de 24 h. a 0,0 V_{ECS} en NaCl 0,1M + NaF 0,01M, pH 6 y 90°C.

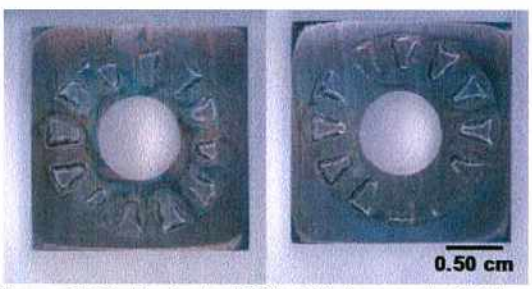


Figura 329: Probeta PCA MA luego de 24 h. a 0,0 V_{ECS} en NaCl 0,1M + NaF 0,1M, pH 6 y 90°C.

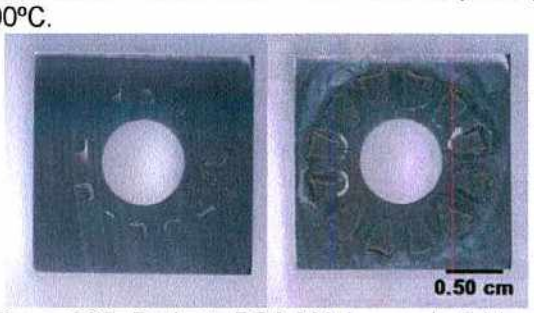


Figura 330: Probeta PCA MA luego de 24 h. a 0,0 V_{ECS} en NaCl 0,1M + NaF 0,2M, pH 6 y 90°C.

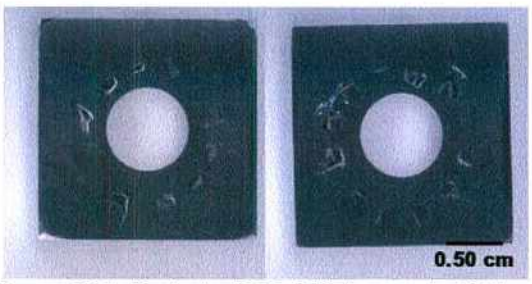


Figura 331: Probeta PCA MA luego de 24 h. a 0,0 V_{ECS} en NaCl 0,1M + NaF 0,5M, pH 6 y 90°C.

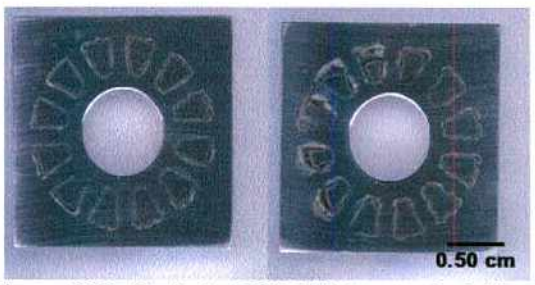


Figura 332: Probeta PCA MA luego de 24 h. a 0,0 V_{ECS} en NaCl 0,1M + NaF 0,5M, pH 6 y 90°C.

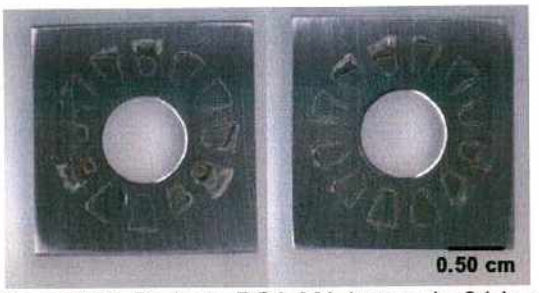


Figura 333: Probeta PCA MA luego de 24 h. a 0,0 V_{ECS} en KCl 0,1M + KF 0,7M, pH 6 y 90°C.

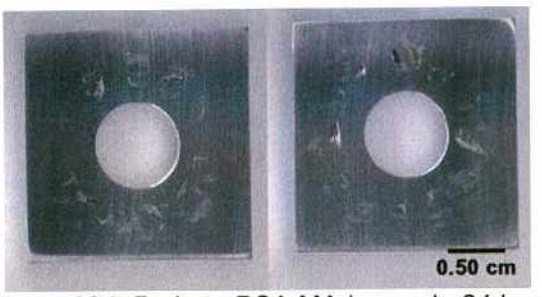


Figura 334: Probeta PCA MA luego de 24 h. a 0,0 V_{ECS} en KCl 0,1M + KF 1M, pH 6 y 90°C.

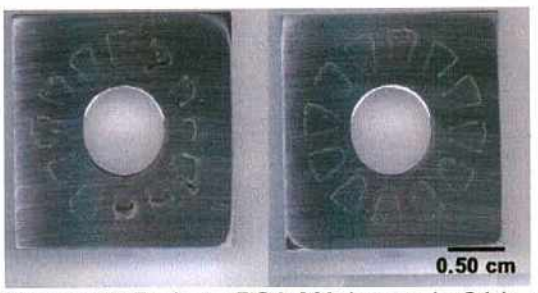


Figura 335: Probeta PCA MA luego de 24 h. a 0,0 V_{ECS} en KCl 0,1M + KF 1M, pH 6 y 90°C.



Figura 336: Probeta PCA MA luego de 24 h. a 0,0 V_{ECS} en KCl 0,1M + KF 1M, pH 6 y 90°C.

En las Figuras 337-344 se presentan fotografías de microscopio óptico (MO) de probetas PCA MA ensayadas en soluciones de cloruros y fluoruros, a pH 6 y 90°C. Se observó un ataque de tipo cristalino, evidenciando la estructura de granos del metal, junto con maclas y picaduras del tipo *etch pitting*. Sobre las superficies atacadas y en regiones adyacentes se observaron productos de corrosión.

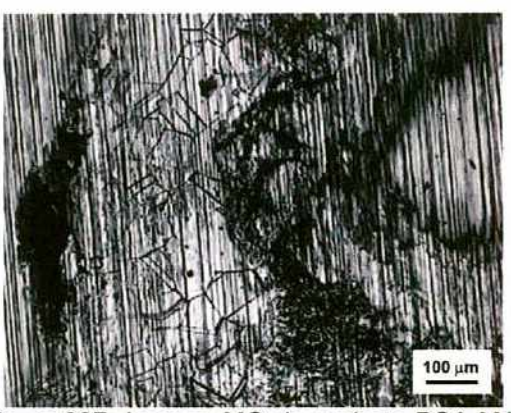


Figura 337: Imagen MO de probeta PCA MA, luego de 24 h. a 0,0 V_{ECS} en NaCl 0,1M, pH 6 y 90°C.



Figura 338: Imagen MO de probeta PCA MA, luego de 24 h. a 0,0 V_{ECS} en NaCl 0,1M, pH 6 y 90°C.

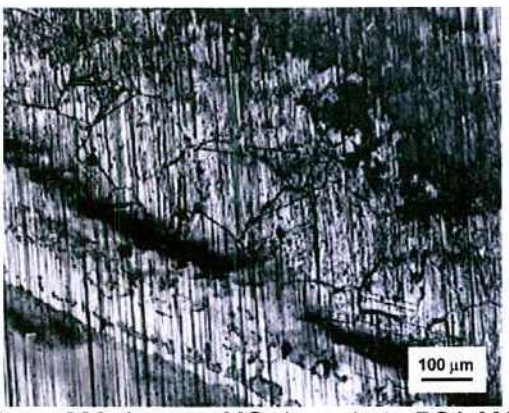


Figura 339: Imagen MO de probeta PCA MA, luego de 24 h. a 0,0 V_{ECS} en NaCl 0,1M + NaF 0,01M, pH 6 y 90°C.

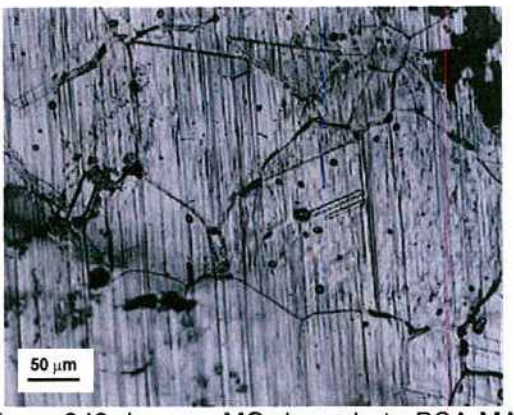


Figura 340: Imagen MO de probeta PCA MA, luego de 24 h. a 0,0 V_{ECS} en NaCl 0,1M + NaF 0,01M, pH 6 y 90°C.

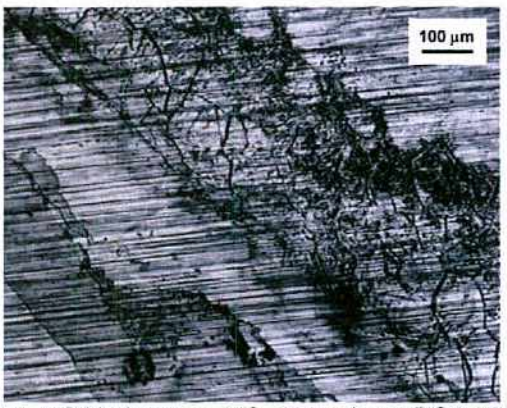


Figura 341: Imagen MO de probeta PCA MA, luego de 24 h. a 0,0 V_{ECS} en NaCl 0,1M + NaF 0,1M, pH 6 y 90°C.

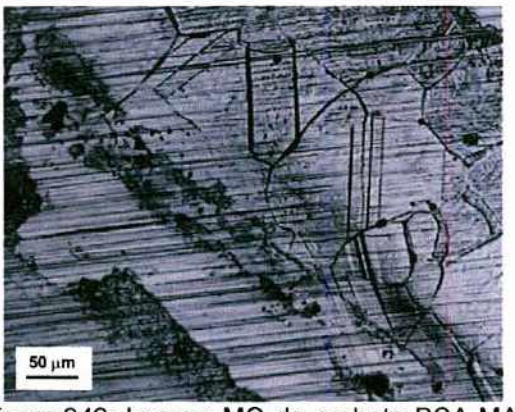


Figura 342: Imagen MO de probeta PCA MA, luego de 24 h. a 0,0 V_{ECS} en NaCl 0,1M + NaF 0,1M, pH 6 y 90°C.

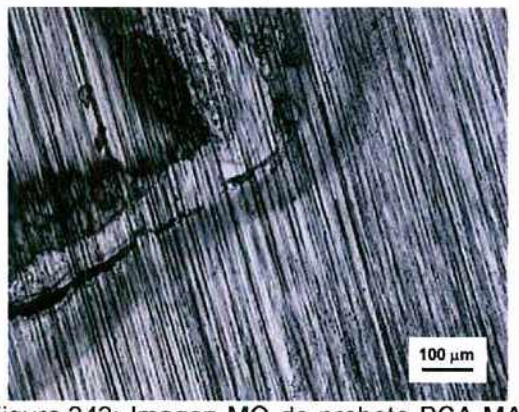


Figura 343: Imagen MO de probeta PCA MA, luego de 24 h. a 0,0 V_{ECS} en NaCl 0,1M + NaF 0,2M, pH 6 y 90°C.

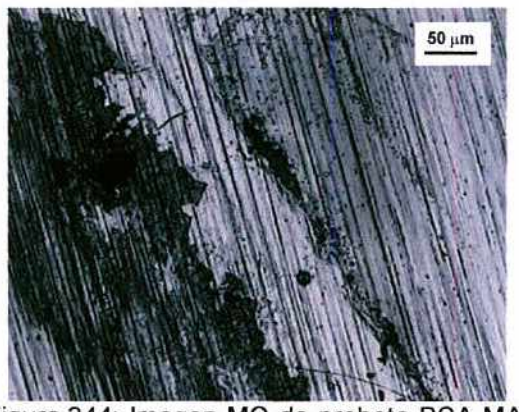


Figura 344: Imagen MO de probeta PCA MA, luego de 24 h. a 0,0 V_{ECS} en NaCl 0,1M + NaF 0,2M, pH 6 y 90°C.

2.3 Experiencias al Potencial de Corrosión

Se realizaron ensayos de inmersión en solución aireada de NaCl a pH 2 y 90°C, utilizando probetas PCA MA y TCP. En una serie de ensayos se registró el potencial de corrosión, realizandose mediciones de EIS a diferentes tiempos de inmersión. En otra serie de ensayos se formó un par galvánico entre una probeta PCA MA y una lámina de aleación C-22 MA con un área

aproximada de 54 cm^2. Se registró el potencial de corrosión y la corriente del par galvánico formado. En algunos ensayos, se desconetó el par a un determinado tiempo de inmersión y se continuó monitoreando el potencial de corrosión de la probeta PCA. Adicionalmente, se realizaron ensayos utilizando probetas prismáticas, en idénticas condiciones experimentales, con fines comparativos.

En las Figuras 345-349 se presentan los resultados correspondientes a ensayos de inmersión en probetas PCA MA en solución naturalmente aireada de NaCl 1M, a pH 2 y 90°C. En general, se observó un incremento significativo de E_{CORR} durante las primeras 5 horas de inmersión, hasta alcanzar un valor máximo. Luego de este período, E_{CORR} disminuyó y se estabilizó en un valor de aproximadamente -0,15 V_{ECS}. Se realizaron mediciones de EIS a diferentes tiempos de inmersión. A partir de las mismas, se calculó i_{CORR}, mediante el ajuste de circuitos equivalentes sencillos a los datos de EIS. Los valores de i_{CORR} fueron estables en el tiempo y oscilaron entre 40 nA/cm^2 y 500 nA/cm^2. Al finalizar los ensayos, se observó corrosión en rendijas debajo de los formadores de rendijas. Esto indica que la distribución de densidades de corriente no fue uniforme en toda la probeta, y por lo tanto los valores de i_{CORR} obtenidos deben tomarse como valores medios. Los mismos no son representativos de la densidad de corriente de pasividad ni de la densidad de corriente de corrosión en rendijas.

En las Figuras 350-352 se presentan los resultados correspondientes a ensayos de inmersión en probetas PCA TCP en solución naturalmente aireada de NaCl 1M, a pH 2 y 90°C. A diferencia de lo observado en probetas MA, no se registró un valor máximo de E_{CORR} en el tiempo, sino que E_{CORR} aumentó hasta alcanzar un valor estable a las 5 horas de inmersión. El valor de E_{CORR} a las 24 horas de inmersión fue de aproximadamente -0,12 V_{ECS}. Los valores de i_{CORR} fueron estables en el tiempo y oscilaron entre 100 nA/cm^2 y 300 nA/cm^2. Al finalizar los ensayos, se observó corrosión en rendijas debajo de los formadores de rendijas.

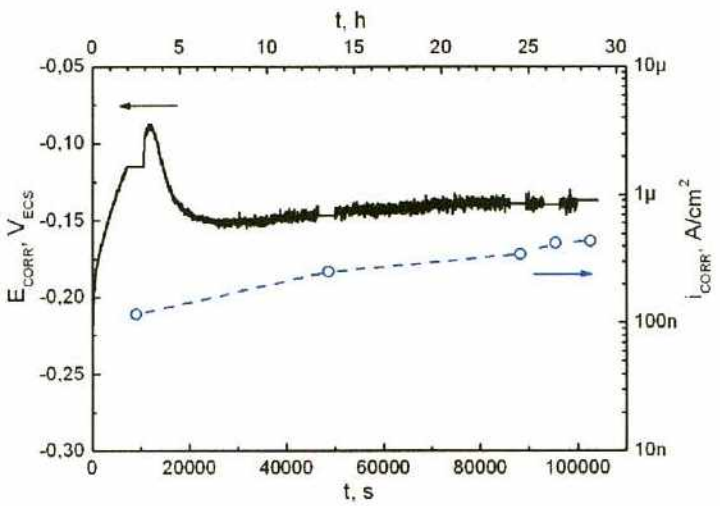


Figura 345: Potencial de corrosión (E_{CORR}) y densidad de corriente de corrosión (i_{CORR}) obtenida por EIS en función del tiempo de inmersión, para una probeta PCA MA en NaCl 1M, naturalmente aireado, a pH 2 y 90°C.

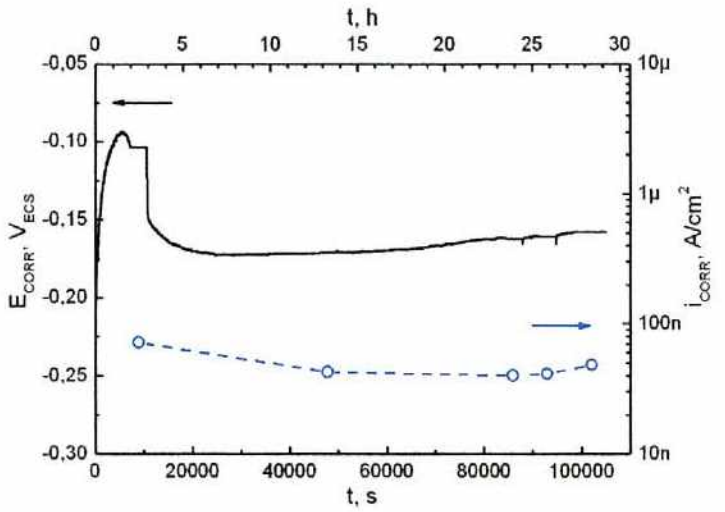


Figura 346: Potencial de corrosión (E_{CORR}) y densidad de corriente de corrosión (i_{CORR}) obtenida por EIS en función del tiempo de inmersión, para una probeta PCA MA en NaCl 1M, naturalmente aireado, a pH 2 y 90ºC.

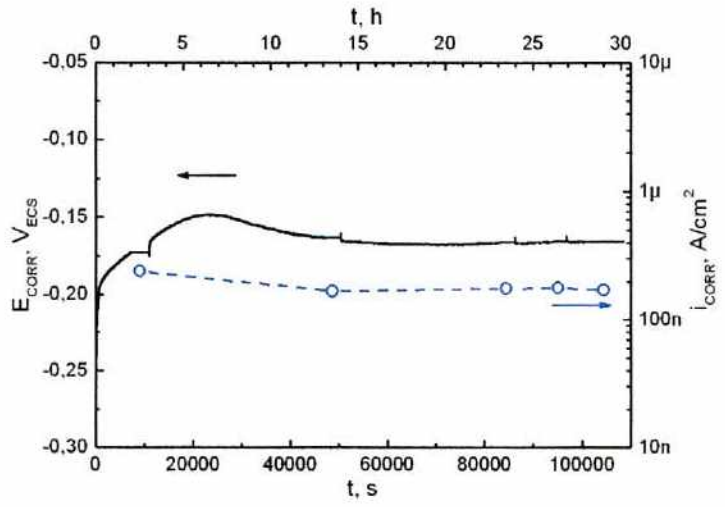


Figura 347: Potencial de corrosión (E_{CORR}) y densidad de corriente de corrosión (i_{CORR}) obtenida por EIS en función del tiempo de inmersión, para una probeta PCA MA en NaCl 1M, naturalmente aireado, a pH 2 y 90ºC.

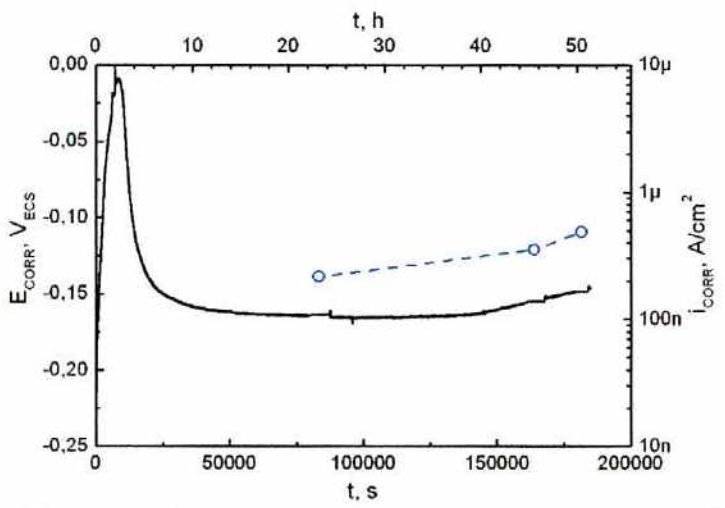


Figura 348: Potencial de corrosión (E_{CORR}) y densidad de corriente de corrosión (i_{CORR}) obtenida por EIS en función del tiempo de inmersión, para una probeta PCA MA en NaCl 1M, naturalmente aireado, a pH 2 y 90ºC.

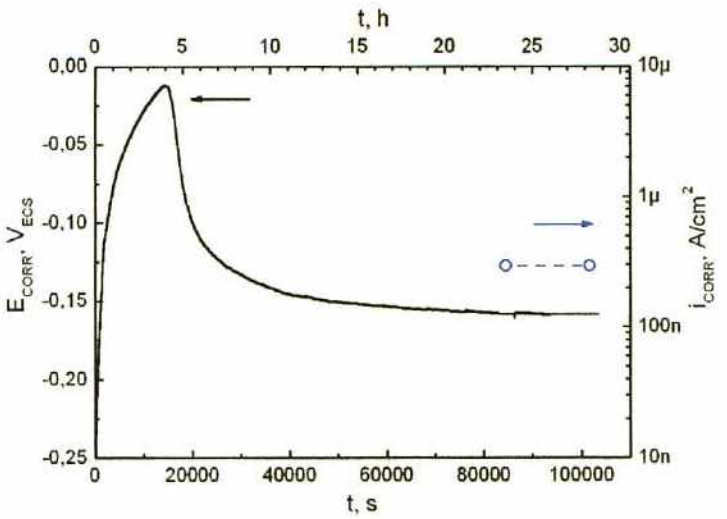


Figura 349: Potencial de corrosión (E_{CORR}) y densidad de corriente de corrosión (i_{CORR}) obtenida por EIS en función del tiempo de inmersión, para una probeta PCA MA en NaCl 1M, naturalmente aireado, a pH 2 y 90ºC.

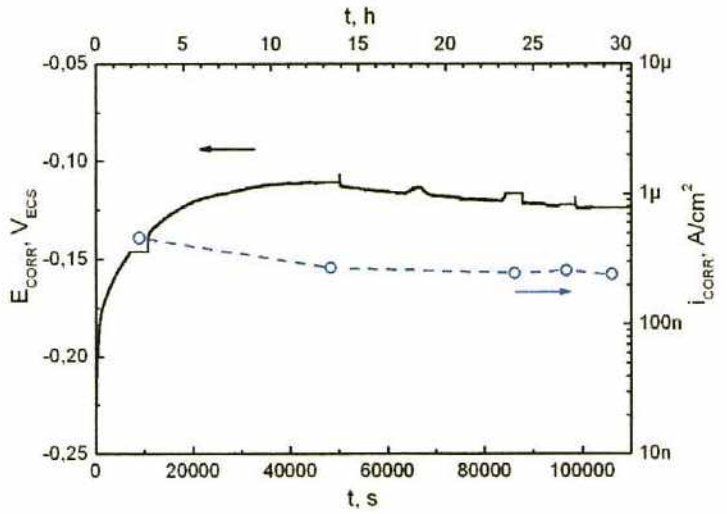


Figura 350: Potencial de corrosión (E_{CORR}) y densidad de corriente de corrosión (i_{CORR}) obtenida por EIS en función del tiempo de inmersión, para una probeta PCA TCP en NaCl 1M, naturalmente aireado, a pH 2 y 90ºC.

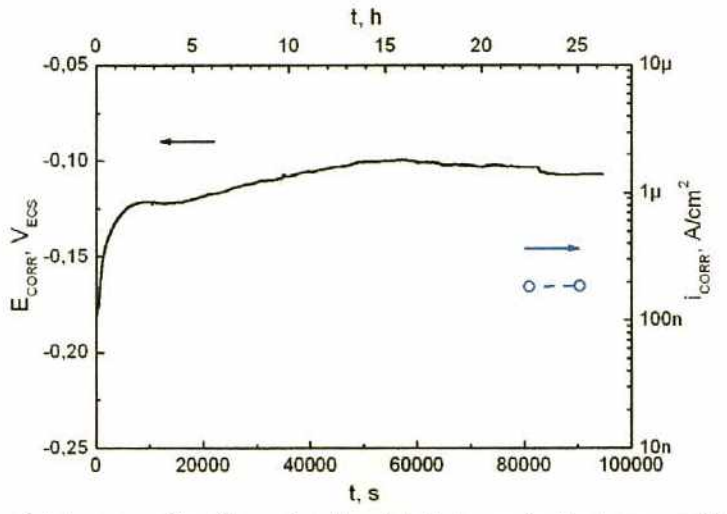


Figura 351: Potencial de corrosión (E_{CORR}) y densidad de corriente de corrosión (i_{CORR}) obtenida por EIS en función del tiempo de inmersión, para una probeta PCA TCP en NaCl 1M, naturalmente aireado, a pH 2 y 90ºC.

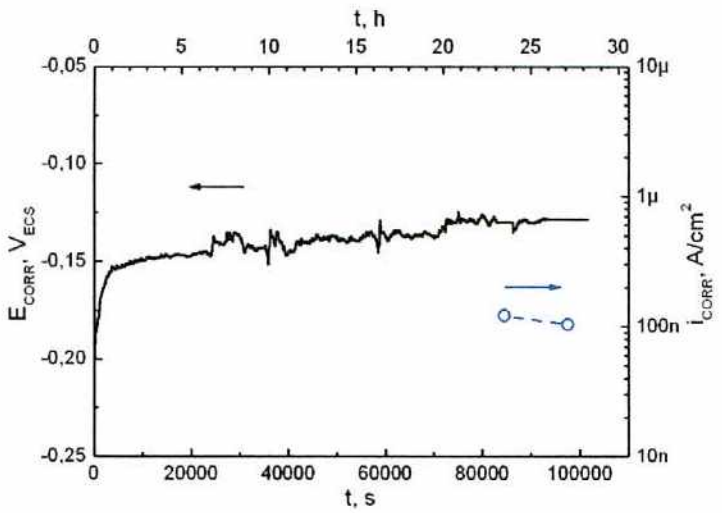


Figura 352: Potencial de corrosión (E_{CORR}) y densidad de corriente de corrosión (i_{CORR}) obtenida por EIS en función del tiempo de inmersión, para una probeta PCA TCP en NaCl 1M, naturalmente aireado, a pH 2 y 90ºC.

En la Figura 353 se presenta la evolución de E_{CORR} para probetas PCA y prismáticas, MA y TCP, en función del tiempo de inmersión. Las probetas prismáticas alcanzaron valores de E_{CORR} a las 24 horas de inmersión, de entre 200 mV y 300 mV superiores a los correspondientes a las probetas PCA. Todas las probetas PCA ensayadas sufrieron corrosión en rendijas, mientras que las probetas prismáticas permanecieron en estado pasivo.

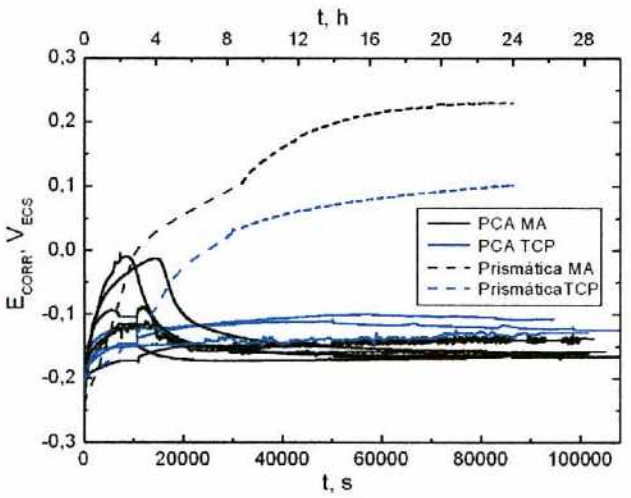


Figura 353: Potencial de corrosión (E_{CORR}) en función del tiempo de inmersión, para probetas PCA y prismáticas, MA y TCP, en solución naturalmente aireada de NaCl 1M, a pH 2 y 90ºC.

En la Figura 354 se presenta la evolución de i_{CORR} (v_{CORR}) para probetas PCA y prismáticas, MA y TCP, en función del tiempo de inmersión. La velocidad de corrosión de las probetas prismáticas disminuyó un orden de magnitud durante las 24 horas de inmersión. En cambio, para probetas PCA, v_{CORR} fue casi constante en el tiempo. A las 24 horas de inmersión, las probetas PCA presentaron valores de i_{CORR} (v_{CORR}) un orden de magnitud mayor que los de las probetas prismáticas. Esto se atribuyó a la ocurrencia de corrosión en rendijas en las probetas PCA.

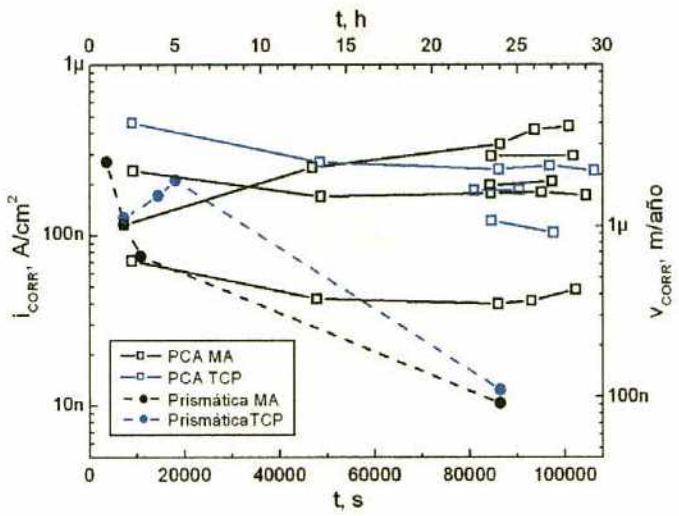


Figura 354: Densidad de corriente de corrosión (i_{CORR}) y velocidad de corrosión (v_{CORR}) obtenidas por EIS, en función del tiempo de inmersión, para probetas PCA y prismáticas, MA y TCP, en solución naturalmente aireada de NaCl 1M, a pH 2 y 90°C.

Se utilizó un circuito equivalente con dos constantes de tiempo para ajustarse a los datos de EIS (Fig. 25) correspondientes a probetas PCA en NaCl 1M pH 2 y 90°C. La resistencia de polarización (R_P) se asoció con la resistencia de bajas frecuencias. En la Figura 355 se representa i_{CORR} (v_{CORR}) en función de E_{CORR} para probetas PCA MA y TCP. Se consideraron sólo ensayos realizados a más de 20 horas de inmersión. Las velocidades de corrosión de las probetas MA y TCP fueron similares, aunque las probetas TCP presentaron mayores valores de E_{CORR}. Se puede observar la diferencia con respecto a los valores de i_{CORR} (v_{CORR}) de probetas prismáticas.

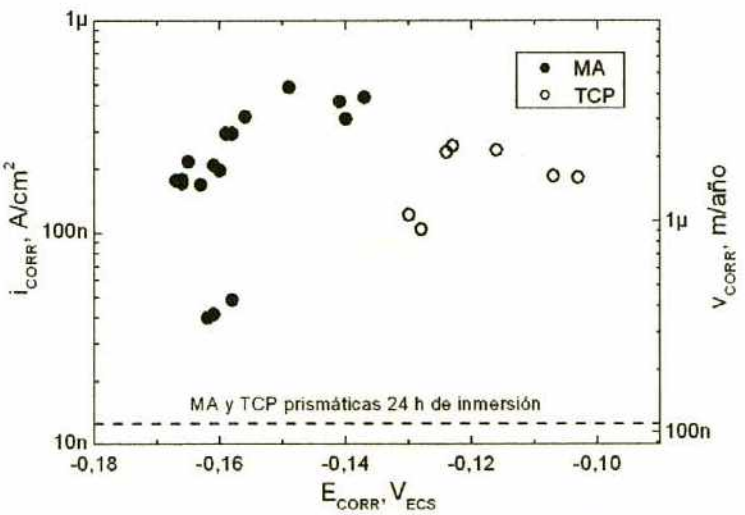


Figura 355: Densidad de corriente de corrosión (i_{CORR}) y velocidad de corrosión general (v_{CORR}) obtenida por EIS en función del potencial de corrosión (E_{CORR}) para probetas PCA MA y TCP, en NaCl 1M naturalmente aireado, a pH 2 y 90°C. Se consideraron sólo los ensayos realizados a más de 20 horas de inmersión.

En la Figura 356 se representan las capacidades de altas y bajas frecuencias (C_{AF} y C_{BF}), obtenidas por ajustes a los datos de EIS, en función de E_{CORR}. Se consideraron sólo ensayos realizados a más de 20 horas de inmersión. Los valores de C_{AF} fueron mayores a los de C_{BF}, aunque ambas capacidades fueron de un mismo orden de magnitud. Las capacidades correspondientes a probetas MA y TCP fueron similares.

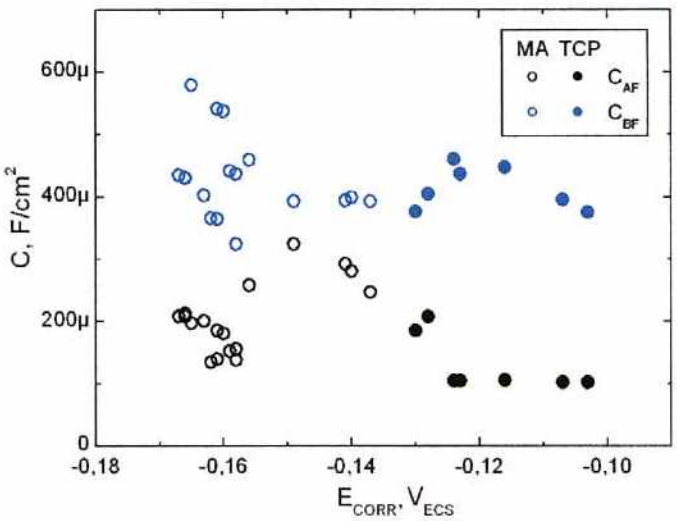


Figura 356: Capacidades de frecuencias altas (C_{AF}) y bajas (C_{BF}), obtenidas por ajustes a los datos de EIS, en función del potencial de corrosión (E_{CORR}) para probetas PCA MA y TCP, en NaCl 1M naturalmente aireado, a pH 2 y 90ºC. Se consideraron sólo los ensayos realizados a más de 20 horas de inmersión.

En las Figuras 357 y 358 se representan E_{CORR} y la corriente de par galvánico (I_{PAR}) del par formado por una probeta PCA MA y una lámina de aleación C-22 MA, en función del tiempo de inmersión. La lámina de aleación C-22 se comportó como cátodo a lo largo de toda la experiencia. Todas las probetas PCA ensayadas sufrieron corrosión en rendijas. La evolución de E_{CORR} en el tiempo para el par galvánico fue similar al de las probetas PCA MA (Fig. 345-349). Se observó un incremento significativo de E_{CORR} durante la primera hora de inmersión, hasta alcanzar un valor máximo. Luego de este período, E_{CORR} disminuyó y se estabilizó en aproximadamente -0,15 V_{ECS}. I_{PAR} disminuyó durante la primera hora de inmersión hasta alcanzar un valor mínimo. Luego aumentó y se estabilizó en aproximadamente 33 µA. El tiempo correspondiente al valor mínimo de I_{PAR} se correlacionó con el correspondiente al máximo de E_{CORR}, sugiriendo que ambos eventos son indicativos del inicio de la corrosión en rendijas.

En los ensayos representados en la Figura 358 se desconectó el par galvánico a las 24 horas de inmersión, registrándose luego el potencial de corrosión de la probeta PCA. Al desconectar el par, se observó una dimsinución brusca de E_{CORR} de 50-60 mV. Luego E_{CORR} aumentó, estabilizándose en un valor más bajo que el correspondiente a las 24 horas de inmersión del par galvánico.

En la Figura 359 se representan los tiempos correspondientes al máximo de E_{CORR} y al mínimo de I_{PAR} (en los casos en que corresponde) en los ensayos de inmersión realizados en probetas PCA MA y en pares galvánicos probeta-lámina, en NaCl 1M, a pH 2 y 90ºC. Los tiempos correspondientes al máximo de E_{CORR} fueron mayores en los ensayos en probetas PCA (promedio t = 7600 s) con respecto a los ensayos en pares galvánicos (promedio t = 4300 s). En los ensayos en pares galvánicos se pudo comprobar que el máximo de E_{CORR} se correlacionó con el mínimo de I_{PAR}. El incremento de I_{PAR} a partir del mínimo se atribuyó al inicio de la corrosión en rendijas. El mínimo de I_{PAR} se observó, en todos los casos, antes que el máximo de E_{CORR}.

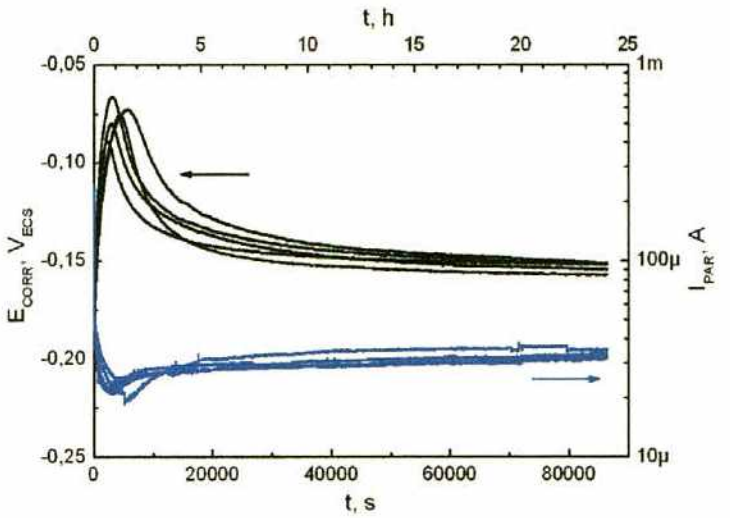


Figura 357: Potencial de corrosión (E_{CORR}) y corriente de par galvánico (i_{PAR}) en función del tiempo de inmersión, para pares galvánicos formados por una probeta PCA MA (área: 14 cm^2) y una lámina de aleación C-22 MA (área: 54 cm^2) en NaCl 1M, natural. aireado, a pH 2 y 90°C.

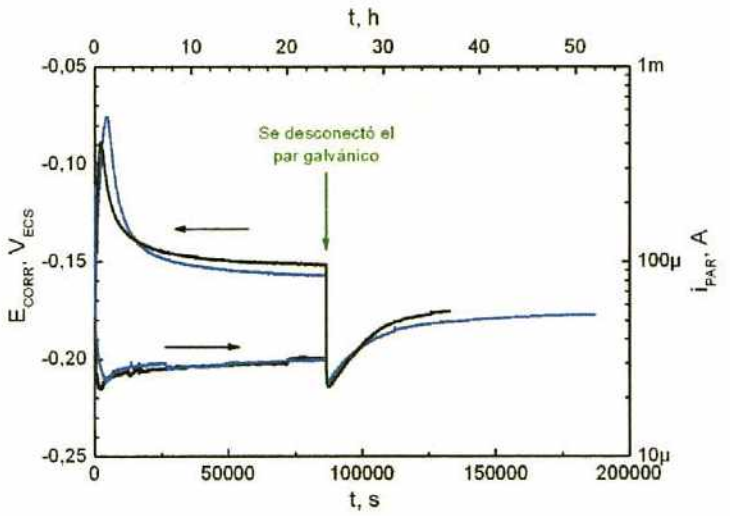


Figura 358: Potencial de corrosión (E_{CORR}) y corriente de par galvánico (i_{PAR}) en función del tiempo de inmersión, para pares galvánicos formados por una probeta PCA MA (área: 14 cm^2) y una lámina de aleación C-22 MA (área: 54 cm^2) en NaCl 1M, naturalmente aireado, a pH 2 y 90°C. A las 24 horas de inmersión se desconectó el par y se registró E_{CORR} de la probeta PCA.

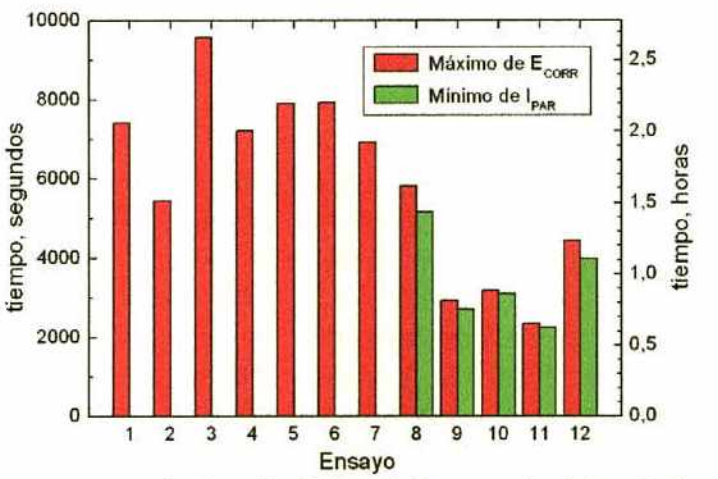


Figura 359: Tiempos correspondientes al máximo de E_{CORR} y al mínimo de I_{PAR} (en los casos en que corresponde) en los ensayos de inmersión realizados en probetas PCA MA y en pares galvánicos formados por una probeta PCA MA y una lámina de aleación C-22 MA, en NaCl 1M naturalmente aireado, a pH 2 y 90°C.

En la Figura 360 se representan E_{CORR} y la corriente del par galvánico (I_{PAR}) formado por una probeta PCA MA y una lámina de aleación C-22 MA y del par formado por una probeta prismática MA y la misma lámina, en función del tiempo de inmersión. Tanto la probeta PCA como la probeta prismática se comportaron como ánodos en los respectivos pares galvánicos. Para la probeta prismática, se observó un incremento de E_{CORR} hasta un valor estable de aproximadamente 0,15 V_{ECS} y una disminución de I_{PAR} hasta aproximadamente 16 µA a las 24 horas de inmersión. En cambio, la probeta PCA presentó un máximo en E_{CORR} y un mínimo en I_{PAR}. Los valores a las 24 horas de inmersión fueron de E_{CORR} = -0,15 V_{ECS} e I_{PAR} = 32 µA. Las diferencias observadas son atribuibles a la ocurrencia de corrosión en rendijas en la probeta PCA.

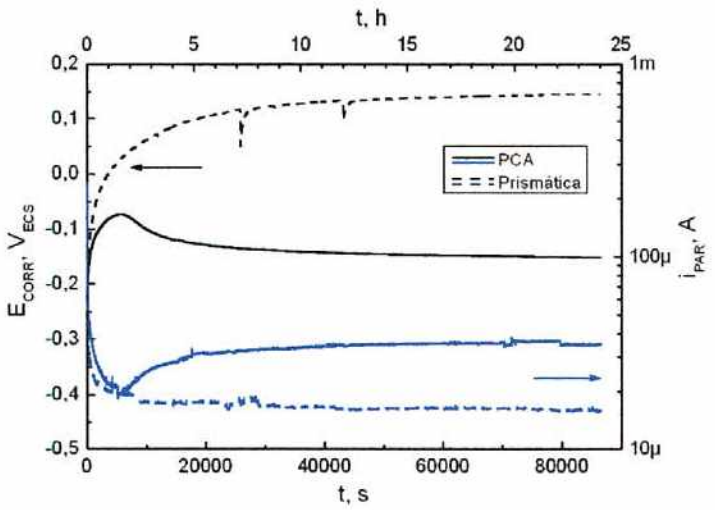


Figura 360: Potencial de corrosión (E_{CORR}) y corriente de par galvánico (i_{PAR}) en función del tiempo de inmersión, para pares galvánicos formados por una probeta PCA MA (área: 14 cm^2) y una lámina de aleación C-22 MA (área: 54 cm^2) y por una probeta prismática MA (área: 10 cm^2) y una lámina de aleación C-22 MA, en NaCl 1M naturalmente aireado, a pH 2 y 90°C.

En la Figura 361 se representan E_{CORR} e I_{PAR} del par galvánico formado por una probeta PCA MA y una lámina de aleación C-22 MA, en función del tiempo de inmersión. Los ensayos se realizaron en idénticas condiciones experimentales, exceptuando la concentración de cloruros, que se varió entre 0,01M y 1M. El valor de E_{CORR} a las 24 horas de inmersión aumentó al dismunuir la concentración de cloruros de la solución. Por otra parte, la corriente del par galvánico disminuyó junto con la concentración de cloruros. En todos los casos de observó corrosión en rendijas debajo de los formadores de rendijas.

En la Figura 362 se representan E_{CORR} e I_{PAR} correspondientes a las 24 horas de inmersión en los ensayos de la Figura 361, en función de la concentración de cloruros [Cl^-]. Adicionalmente, se representa el potencial de repasivación (E_{CO}) obtenido previamente para cada concentración de cloruros (Fig. 136). E_{CORR} a las 24 horas de inmersión disminuyó al aumentar [Cl^-], siguiendo la misma tendencia que E_{CO}. E_{CORR} se mantuvo 20-30 mV por debajo de E_{CO}, lo que indica que la corrosión en rendijas se propagó a potenciales levemente inferiores a los respectivos potenciales de repasivación. I_{PAR} aumentó con [Cl^-].

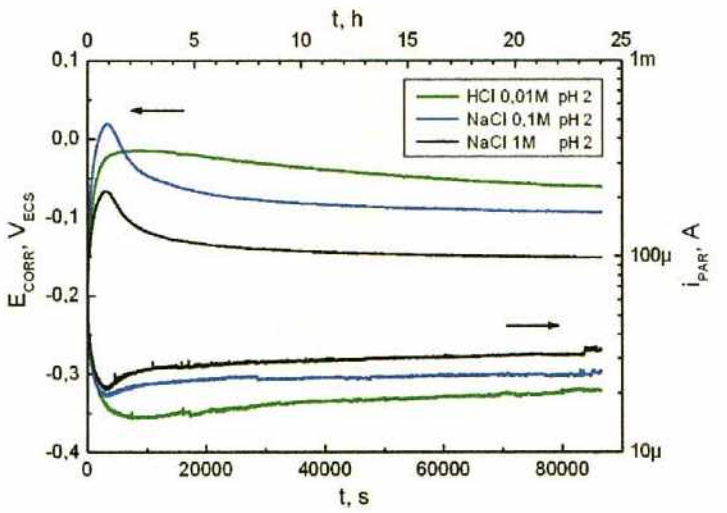


Figura 361: Potencial de corrosión (E_{CORR}) y corriente de par galvánico (i_{PAR}) en función del tiempo de inmersión, para pares galvánicos formados por una probeta PCA MA (área: 14 cm^2) y una lámina de aleación C-22 MA (área: 54 cm^2) en solución de cloruros naturalmente aireada, a pH 2 y 90°C.

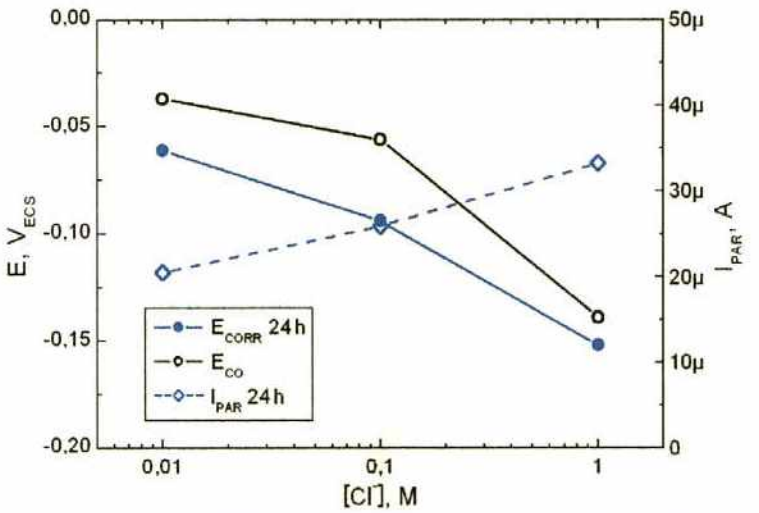


Figura 362: Potencial de corrosión (E_{CORR}) y corriente de par galvánico (I_{PAR}) a las 24 horas de inmersión en función de la concentración de cloruros [Cl^-], correspondiente a los ensayos de inmersión realizados en pares galvánicos formados por una probeta PCA MA y una lámina de aleación C-22 MA en soluciones de cloruros naturalmente aireadas, a pH 2 y 90°C.

En las Figuras 363-368 se presentan imágenes de probetas PCA luego de diferentes ensayos de inmersión en NaCl 1M naturalmente aireado, a pH 2 y 90°C. En idénticas condiciones experimentales, las probetas MA presentaron una mayor superficie atacada que las TCP (Fig. 363-365). A partir de la estimación del área atacada en cada caso se calcularon valores de i_{CORR} de 30 µA/cm^2 para probetas MA y de 100 µA/cm^2 para probetas TCP. Para calcular estos valores se reemplazó el área total de la probeta por el área atacada por corrosión en rendijas, suponiéndose que toda la corriente medida se debe al proceso de corrosión localizada. El área atacada por corrosión en rendijas se obtuvo mediante un software de procesamiento de imágenes. Las estimaciones así obtenidas representan un valor límite superior.

Las probetas ensayadas formando un par galvánico con la lámina de Aleación C-22 MA presentaron una mayor superficie atacada (Fig. 366-368) que las probetas sumegidas en forma aislada (Fig. 363). Los valores de E_{CORR} a las 24 horas de inmersión de las probetas aisladas o formando el par

galvánico fueron similares (valores medios -0,158 V_{ECS} y -0,152 V_{ECS}, respectivamente). La magnitud aparente del ataque fue similar en los medios con diferente concentración de cloruros (Fig. 366-368). Sin embargo, las corrientes de par galvánico aumentaron con [Cl⁻] (Fig. 361). Considerando los procesos anódicos y catódicos que ocurren en el par galvánico, se plantearon las Ecuaciones 19-21 para el cátodo (lámina), y las Ecuaciones 22-24 para el ánodo (probeta PCA). Se despreció la corriente catódica de reducción de protones en la rendija y se supuso que los procesos de disolución pasiva y de reducción de oxígeno ocurren a la misma velocidad tanto en la lámina como en la probeta PCA.

- Ánodo (probeta PCA)

$$I_{PAR} = i_{REND} \cdot A_{REND} + i_P \cdot A_P + i_{O_2} \cdot A_P = i_{REND} \cdot A_{REND} + (i_P + i_{O_2}) A_P \quad (19)$$

$$I_{PAR} \cong i_{REND} \cdot A_{REND} \quad (20)$$

$$i_{REND} = \frac{I_{PAR}}{A_{REND}} \quad (21)$$

- Cátodo (lámina de aleación C-22)

$$-I_{PAR} = i_P \cdot A_L + i_{O_2} \cdot A_L = (i_P + i_{O_2}) A_L \quad (22)$$

$$-I_{PAR} \cong i_{O_2} \cdot A_L \quad (23)$$

$$i_{O_2} = \frac{-I_{PAR}}{A_L} \quad (24)$$

I_{PAR} es la corriente de par galvánico (a las 24 horas de inmersión), i_{REND} es la densidad de corriente de corrosión en rendijas (anódica), A_{REND} es el área atacada por corrosión en rendijas, i_P es la densidad de corriente de pasividad (anódica), A_P es el área de la probeta, i_{O_2} es la densidad de corriente de reducción de oxígeno (catódica) y A_L es el área de la lámina de aleación C-22.

Realizando las simplificaciones indicadas se arriba a las Ecuaciones 21 y 24 que permiten estimar la densidad de corriente de corrosión en rendijas y la densidad de corriente de reducción de oxígeno sobre la aleación, respectivamente. Los valores calculados se indican en la Tabla 8. Los mismos deben ser considerados como estimativos dadas las simplificaciones involucradas en los cálculos. i_{REND} e i_{O_2} no se modificaron en forma significativa al variarse [Cl⁻] en dos órdenes de magnitud.

[Cl⁻], M	E_{CORR} 24 h, V_{ECS}	i_{REND}, $\mu A/cm^2$	i_{O_2}, $\mu A/cm^2$
1M	-0,152	90	0,6
0,1M	-0,094	90	0,5
0,01M	-0,061	60	0,4

Tabla 8: Potencial de corrosión a las 24 horas, densidad de corriente de corrosión en rendijas y densidad de corriente de reducción de oxígeno sobre la aleación en función de la concentración de cloruros, obtenidas de los ensayos de pares galvánicos, a partir de las Ecuaciones 21 y 24.

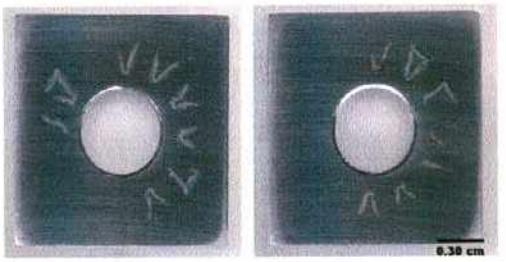


Figura 363: Probeta PCA MA luego de 24 horas de inmersión en NaCl 1M, pH 2 y 90°C.



Figura 364: Probeta PCA TCP luego de 24 horas de inmersión en NaCl 1M, pH 2 y 90°C.



Figura 365: Probeta PCA TCP luego de 24 horas de inmersión en NaCl 1M, pH 2 y 90°C.

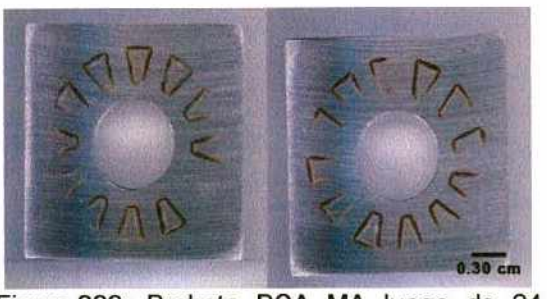


Figura 366: Probeta PCA MA luego de 24 horas de inmersión formando un par galvánico con una lámina de aleación C-22 MA en NaCl 1M, pH 2 y 90°C.

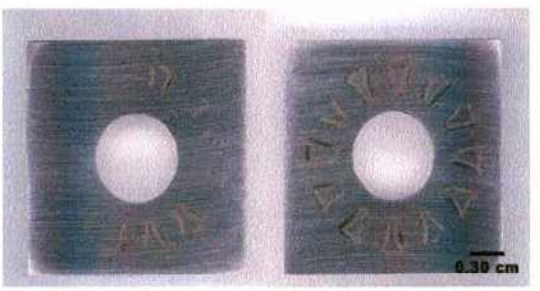


Figura 367: Probeta PCA MA luego de 24 horas de inmersión formando un par galvánico con una lámina de aleación C-22 MA en NaCl 0,1M, pH 2 y 90°C.

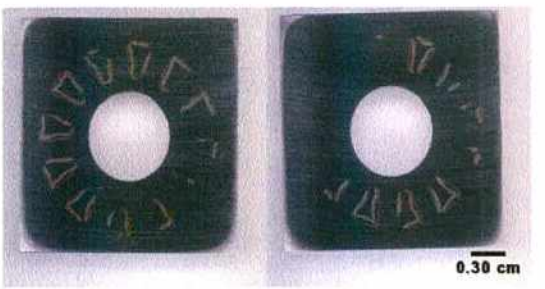


Figura 368: Probeta PCA MA luego de 24 horas de inmersión formando un par galvánico con una lámina de aleación C-22 MA en HCl 0,01M, pH 2 y 90°C.

En las Figuras 369-374 se presentan imágenes de microscopio electrónico de barrido correspondientes a probetas PCA MA y TCP luego de 24 horas de inmersión en NaCl 1M, naturalmente aireado, a pH 2 y 90°C. Ambos tipos de probetas sufrieron ataque por corrosión en rendijas. Las probetas MA presentaron un ataque de tipo cristalino (Fig. 369-371), mientras que las probetas TCP presentaron ataque intergranular (Fig. 372-374).

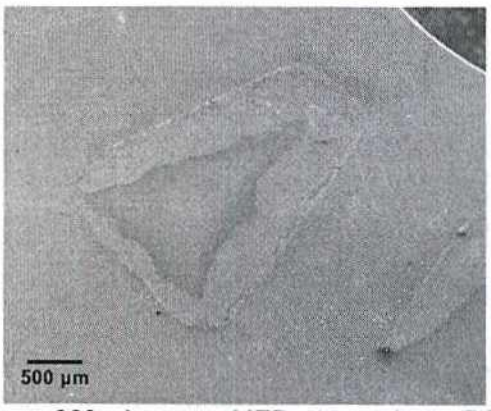


Figura 369: Imagen MEB de probeta PCA MA, luego de 24 horas de inmersión en NaCl 1M, pH 2 y 90°C.

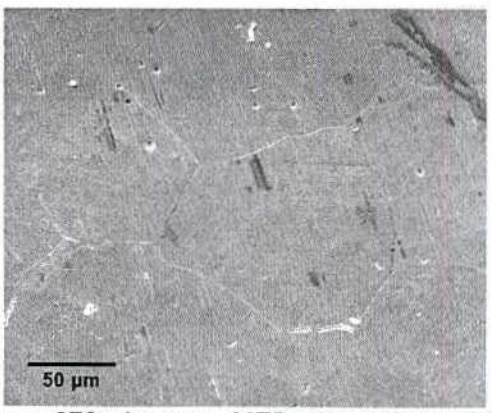


Figura 370: Imagen MEB de probeta PCA MA, luego de 24 horas de inmersión en NaCl 1M, pH 2 y 90°C.

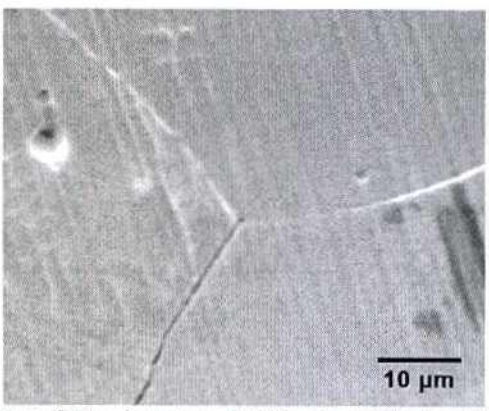


Figura 371: Imagen MEB de probeta PCA MA, luego de 24 horas de inmersión en NaCl 1M, pH 2 y 90°C.

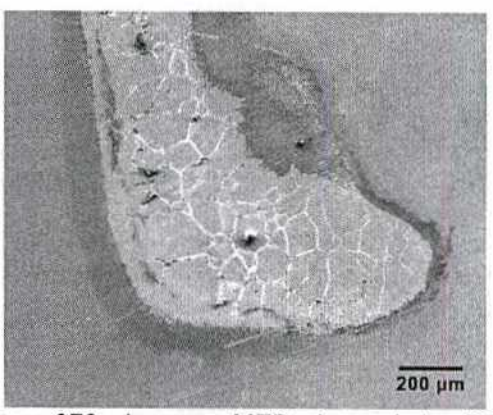


Figura 372: Imagen MEB de probeta PCA TCP, luego de 24 horas de inmersión en NaCl 1M, pH 2 y 90°C.

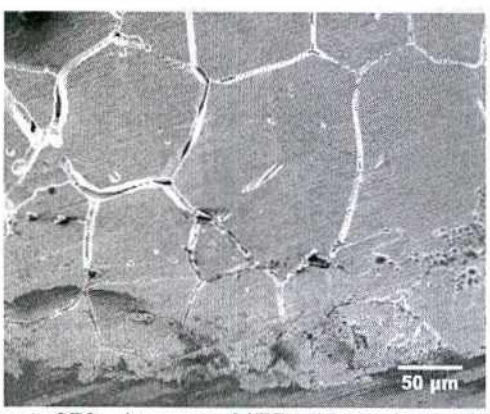


Figura 373: Imagen MEB de probeta PCA TCP, luego de 24 horas de inmersión en NaCl 1M, pH 2 y 90°C.

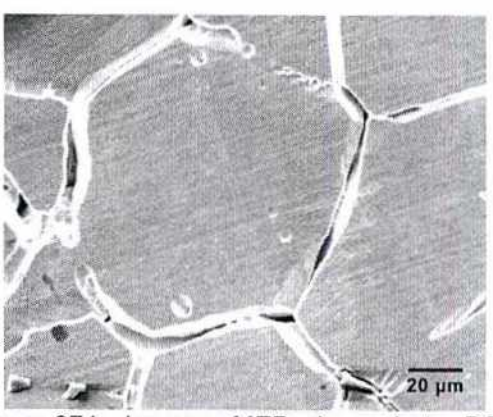


Figura 374: Imagen MEB de probeta PCA TCP, luego de 24 horas de inmersión en NaCl 1M, pH 2 y 90°C.

3 Referencias

1 Martín A. Rodriguez, 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.

2 Impedance Spectroscopy: Theory, Experiment, and Applications, edited by E Barsoukov and J. Ross Macdonald, John Wiley & Sons Inc. 2nd ed., 2005.

3 Analytical Methods in Corrosion Science and Engineering, edited by P. Marcus and F. Mansfeid, Taylor and Francis, 2006.

4 K.S. Cole and R.H. Cole, Dispersion and Absorption in Dielectrics. I. Alternating Current Characteristics, J. Chem. Phys. Vol. 9, pp. 341-351, 1941.

5 K. J. Vetter, Electrochemical Kinetics. Theoretical Aspects, Academic Press, 1967.

6 J. Koryta, J. Dvorák and L. Kavan, Principles of Electrochemistry, John Wiley & Sons, 1993.

7 C. H. Hsu and F. Mansfeid, Technical Note: Concerning the conversion of the constant phase element parameter Y_0 into a capacitance, Corrosion Vol. 57, No. 9, pp. 747-748, 2001.

8 G. Bellanger and J. J. Romeau, Behavior of Hastelloy C22 steel in sulphate solutions at pH 3 and low temperatures, Journal of Material Science Vol. 31, pp. 2097-2108, 1996.

9 N. Priyantha, P. Jayaweera, D. D. Macdonald and A. Sun, An electrochemical impedance study of Alloy 22 in NaCl brine at elevated temperature. I. Corrosion behavior, Journal of Electroanalytical Chemistry 572, pp. 409-419, 2004.

10 D. D. Macdonald, A. Sun N. Priyantha and P. Jayaweera, An electrochemical impedance study of Alloy 22 in NaCl brine at elevated temperature. II. Reaction mechanism analysis, Journal of Electroanalytical Chemistry 572, pp. 421-431, 2004.

11 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.

12 J. J. Gray, J. R. Hayes, G. E. Gdowski, and C. A. Orme, Inhibiting Effects of Nitrates on Passive Film Breakdown of Alloy 22 in Chloride Environments, Journal of the Electrochemical Society Vol. 153, N° 5 pp. B156-B161, 2006.

13 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.

14 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.

15 M. Miyagusuku and T. M. Devine, In situ investigation of the passivation of Alloy C22 and of the passive films formed on Alloy C22 in acidic electrolytes at room temperature and at 90°C, Paper N° 07586, Corrosion NACE, 2007.

16 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.

17 Z. Szklarska-Smialowska, Pitting and Crevice Corrosion, NACE Intl, 2005.

18 S. Roy Morrison, Electrochemistry at Semiconductor and Oxidized Metal Electrodes, Plenum Press, Second edition, 1984.

19 N. Sato, Electrochemistry at metal and semiconductor electrodes, Elsevier Science B. V., 1998.

20 R De Gryse, W. P. Gomes, F. Cardon and J. Vennik, Journal of the Electrochemical Society, Vol. 122, N° 5, pp. 711-712, May 1975.

21 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.

22 P. Combrade, Crevice corrosion of metallic materials in Corrosion mechanisms in theory and practice, Second edition, edited by Philippe Marcus, Marcel Dekker, pp. 349-397, 2000.

23 J. R. Galvele y G. S. Duffó, Degradación de Materiales. Corrosión. Primera Edición, Jorge Baudino Ediciones, Instituto Sabato, Buenos Aires, 2006.

24 R. B. Rebak, Factors affecting the crevice corrosion susceptibility of Alloy 22, Paper Nº05610, Corrosion/05, NACE Intl., Houston, TX, 2005.
25 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.
26 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, Nº8, pp. 1204-1208, 1978.

DISCUSIÓN

1 Corrosión General 252
1.1 Estado Pasivo 252
1.1.1 Propiedades Iónicas de la Película Pasiva 252
1.1.2 Efecto del Ion Fluoruro 256
1.1.3 Propiedades Electrónicas de la Película Pasiva 257
1.2 Estado Activo y Transición Activo / Pasiva 263
1.3 Cinética de Reacciones Catódicas 266
1.4 Corrosión General a Largo Plazo 267
2 Corrosión Localizada 269
2.1 Efecto del Ion Fluoruro 269
2.2 Efecto de la Precipitación de Segundas Fases 272
2.3 Efecto de los Formadores de Rendijas 274
2.4 Cinética de Corrosión en Rendijas 276
2.5 Características del Ataque por Corrosión en Rendijas 283
2.6 Aspectos Geométricos de la Corrosión Localizada 284
2.7 Mecanismos de Iniciación de la Corrosión en Rendijas 290
2.8 Corrosión Localizada a Largo Plazo 291
3 Referencias 299

1 Corrosión General

En la presente sección se analizarán los resultados obtenidos referentes a la corrosión general de la aleación C-22, en los estados activo y pasivo. Además, se analizarán los resultados referentes a la cinética de las reacciones catódicas. Se discutirán las observaciones experimentales conforme a las observaciones, los mecanismos y los modelos hallados en la bibliografía. Se hará referencia a los resultados obtenidos en la anterior tesis de maestría. [1] Finalmente, se discutirá la factibilidad de la utilización de la aleación C-22 como material de construcción de contenedores de residuos radiactivos de alta actividad.

1.1 Estado Pasivo

1.1.1 Propiedades Iónicas de la Película Pasiva

La evidencia experimental acumulada en la bibliografía indica que la aleación C-22 en estado pasivo presenta una velocidad de corrosión muy baja y poco sensible a las condiciones ambientales. [2,3] La velocidad de corrosión disminuye en el tiempo, conforme la película pasiva crece y la cantidad de defectos en la misma se reduce. [4] En la Figura 1 se presenta la velocidad de corrosión (v_{CORR}) en función del potencial de corrosión (E_{CORR}) para la aleación C-22 en diferentes condiciones metalúrgicas. Estos datos experimentales corresponden a la anterior tesis de maestría. [1] A medida que E_{CORR} aumentó en el tiempo, v_{CORR} disminuyó. Esa misma tendencia pudo observarse en diferentes soluciones de halogenuros para las tres condiciones metalúrgicas estudiadas (LRO: 1000 horas a 538°C; MA y TCP, ver Experimental 1). Luego de 24 horas de inmersión, se obtuvieron velocidades de corrosión bajas, independientemente del medio, del pH y de la condición metalúrgica considerados. El fenómeno por el cual se reduce v_{CORR} al aumentar E_{CORR} se denomina ennoblecimiento inducido por la pasividad. [4] El mismo también se observó en la presente tesis (Resultados 1.1.2, Fig. 38, 41 y 42). Si se igualan la velocidad de formación de la película pasiva con su velocidad de disolución, se alcanza el estado estacionario. Esto ha sido observado experimentalmente en algunos sistemas. [5] La velocidad de disolución química de la película pasiva es el factor limitante del ennoblecimiento. De este modo, el estado estacionario se alcanzará más rápidamente en condiciones ambientales agresivas. [6] Esto ha sido ratificado experimentalmente, observándose una rápida cinética de pasivación en electrolitos concentrados. [7] En cambio, en soluciones multiiónicas, se observa que v_{CORR} disminuye en períodos de varios años. [8]

Lloyd *et al.* [2,3] 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. Esto es equivalente a plantear que no se ha alcanzado el estado estacionario. Considerando nuevamente los ensayos representados en la Figura 1, es esperable una disminución subsiguiente de v_{CORR}, asociada a un posterior aumento de E_{CORR}.

Es decir, las propiedades protectoras de la película continuarán mejorando más allá del período de 24 horas considerado. Dunn *et al.* [9] reportan que la corriente de pasividad alcanza el estado estacionario luego de 150 horas de polarización en KCl 0,028M a 95°C.

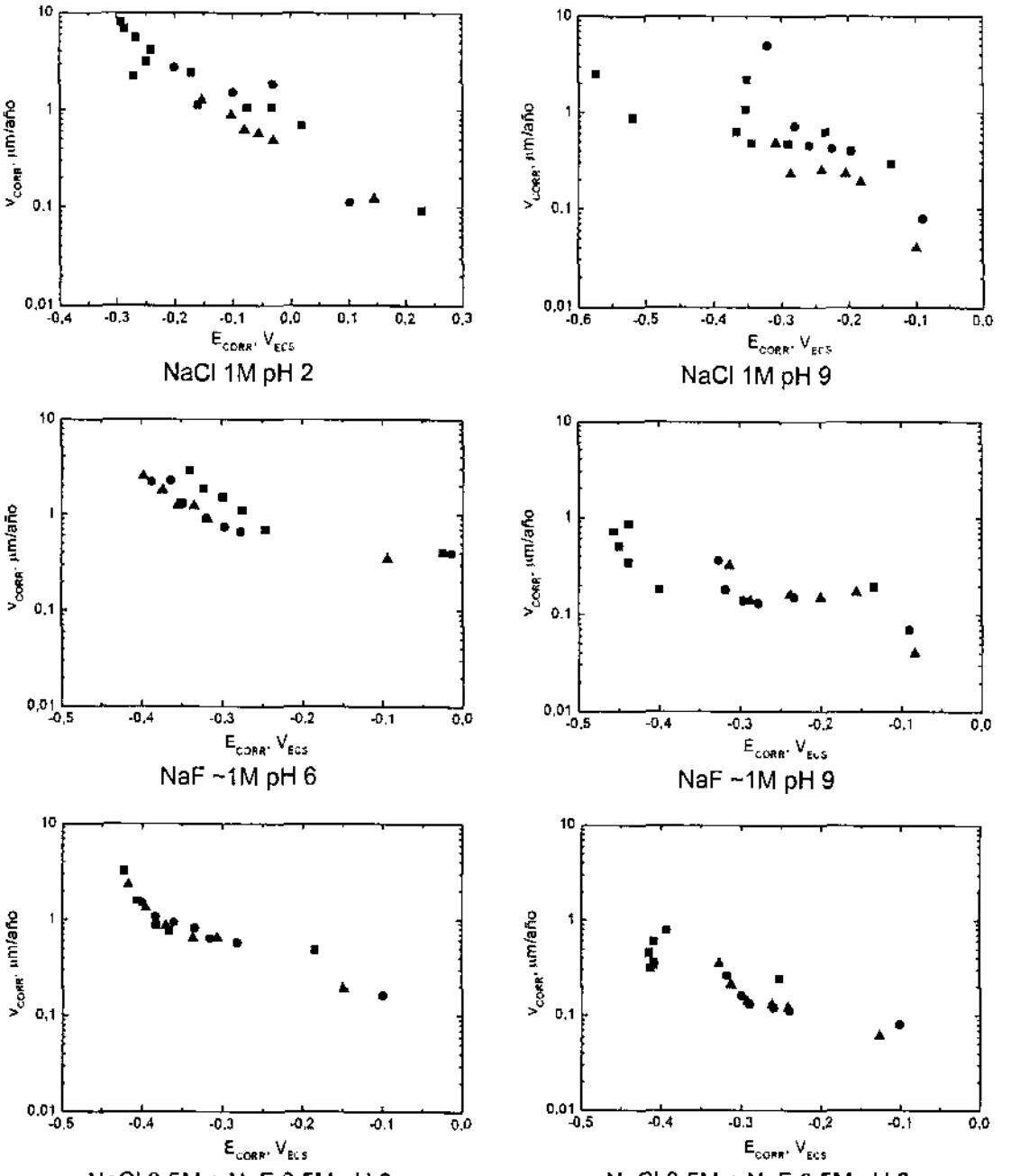


Figura 1: Velocidad de corrosión (v_{CORR}) obtenida por EIS en función del potencial de corrosión (E_{CORR}) de probetas prismáticas MA (■) TCP (●) y LRO (▲) de aleación C-22 en soluciones aireadas de halogenuros a 90°C. Mediciones dentro de las primeras 24 horas de inmersión. [1]

La formación de la película pasiva involucra procesos de adsorción, nucleación y posterior crecimiento de una nueva fase. [10] Sin embargo, en los ensayos comúnmente realizados en la aleación C-22, debe considerarse que existe una película de óxido formada al aire. Lloyd *et al.* [2] indican que su espesor es de 1,8 nm. Aunque se realice un pulido mecánico de la probeta dentro de la hora previa al ensayo (Experimental 1), la formación de la película de óxido puede ser rápida. [11] El crecimiento y el envejecido de la película

pasiva formada, son los procesos fundamentales a considerar en estos estudios de pasividad.

Los ensayos de EIS permiten obtener información de las propiedades iónicas y electrónicas de las películas pasivas formadas sobre metales y aleaciones. [12] En la presente tesis, se observó la presencia de 1 a 3 constantes de tiempo (τ) separadas en frecuencia (Resultados 1.1.1, Fig. 2-23 y 29). Cada una de ellas puede asociarse con uno o más procesos elementales. En la región de potenciales catódicos y en la región de bajos potenciales de pasividad, se detectaron dos o tres constantes de tiempo. Para potenciales de plena pasividad, se observó sólo una constante de tiempo.

La película pasiva formada sobre la aleación C-22 posee una estructura bicapa. 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. [2,3] Debajo de la película se detecta un enriquecimiento en Ni. [2,3,13-18] De acuerdo a Devine [19], 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. Algunos autores atribuyen a esta estructura bicapa un carácter bipolar. [2,3,20,21] No es posible asociar la presencia de dos constantes de tiempo en el diagrama de impedancia con los procesos que ocurren en las dos capas de la película pasiva, como es sugerido por algunos autores. [22] Se ha demostrado que las capacidades asociadas con ambas constantes de tiempo no son compatibles con las de óxidos delgados [1] Si bien la asignación de procesos elementales a las constantes de tiempo halladas a bajos potenciales está fuera del alcance del presente trabajo, es posible aseverar, de acuerdo a los resultados obtenidos en los ensayos de EIS (Resultados 1.1.1, Fig. 2-23 y 29), que cuando la película pasiva es más delgada (potenciales más bajos o más catódicos) se observaron varias constantes de tiempo, en contraste con la única constante de tiempo obtenida en la región de plena pasividad (potenciales más altos o más anódicos). Esta única constante de tiempo en la región de plena pasividad contiene con certeza información sobre la película pasiva, mientras que es más difícil dilucidar la influencia de la película pasiva sobre las constantes de tiempo obtenidas a potenciales más catódicos.

En la presente tesis, la resistencia de polarización (R_P) se definió como la correspondiente a la constante de tiempo de bajas frecuencias, o bien a la única constante de tiempo hallada. El valor de R_P se asoció con la calidad de la película pasiva. R_P aumentó con el potencial aplicado y con el tiempo de polarización (Resultados 1.1.1, Fig. 30-32). Esto se puede atribuir al crecimiento de la película pasiva y a su envejecido, respectivamente. Priyantha *et al.* [23] informan un aumento de R_P con el potencial de pasividad, que atribuyen al incremento del espesor de la película pasiva. El envejecido de la película pasiva se caracteriza por el enriquecimiento de Cr en la capa barrera y la deshidratación o desprotonación de la misma. En los aceros inoxidables se ha observado la cristalización de la película. [20,21,24-26] Los procesos mencionados se producen bajo un intenso campo eléctrico. Para aleaciones con alto contenido de Cr, se requiere mayor tiempo para alcanzar el estado estacionario en la composición química de la película. [2,3] El espesor de la película pasiva formada sobre la aleación C-22 y su contenido de Cr aumenta con el potencial. [2,3,27,28] En el presente trabajo se observó que el

envejecido de la película pasiva no sólo afectó sus propiedades iónicas, sino también las electrónicas. La corriente de polarización anódica y catódica en presencia del par redox $Fe(CN)_6^{4-}$ / $Fe(CN)_6^{3-}$ disminuyó significativamente al aumentar el tiempo de inmersión (Resultados 1.1.3, Fig. 49). Por otra parte, se puso de manifiesto que aunque el proceso corrosivo, producido por transporte de iones a través de la película es lento, el paso de electrones a través de la misma puede producirse a una tasa mucho mayor. Esto confirma la disminución de la impedancia interfacial en presencia de un par redox en solución. [5]

La impedancia interfacial en el estado pasivo para bajas frecuencias ($Z_{f\to 0}$) no posee componente imaginaria, y está dada por la suma de la resistencia de polarización (R_P) y la resistencia óhmica del electrolito (R_Ω). [12] Esto se representa en la Ecuación 1. En el presente caso R_Ω es despreciable frente a R_P. R_P se define como la pendiente de la curva E *vs.* i, de acuerdo a la Ecuación 2. [12,29]

$$Z_{f\to 0} = R_P + R_\Omega \qquad (1)$$

$$R_P = \left.\frac{dE}{di}\right|_{f\to 0} \qquad (2)$$

Idealmente, al alcanzarse el estado estacionario en ausencia de pares redox, la modulación del potencial a bajas frecuencias no debería producir una modulación de la corriente, dado que se cumple $i = I_{PAS}$ para todo potencial. De este modo, al aumentar el tiempo de polarización y el potencial de pasividad se obtiene un mayor valor de R_P. El aumento de R_P es indicativo de la calidad de la pasividad alcanzada. En la Figura 2 se ilustra lo descrito anteriormente.

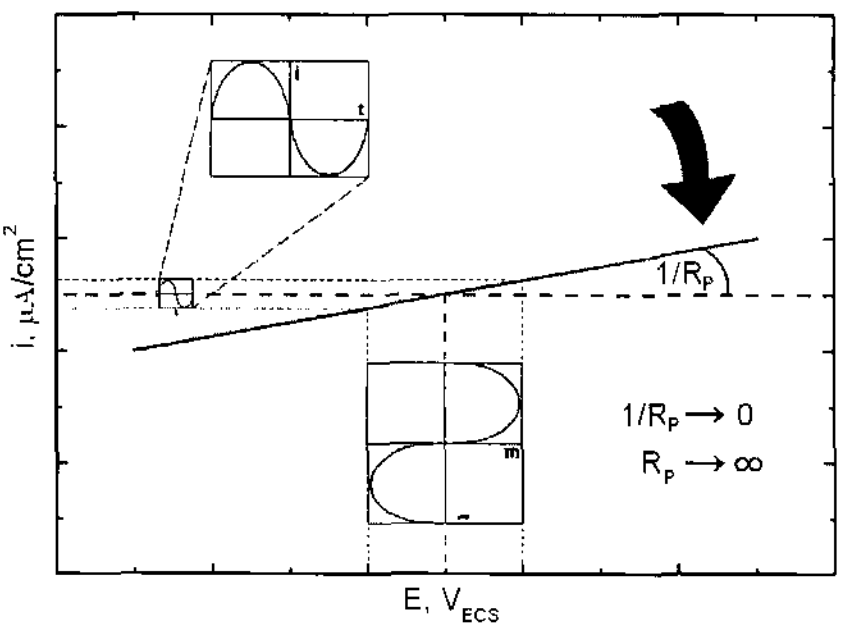


Figura 2: Determinación de la resistencia de polarización (R_P) en un ensayo a potencial anódico aplicado, en el rango de pasividad. Se representan esquemáticamente las ondas de potencial (E) aplicado y de corriente (i) registrada en el tiempo (t) en una medición de EIS a bajas frecuencias.

La corriente medida en el rango de pasividad de la aleación C-22 está compuesta por la corriente de formación de la película pasiva y la corriente de disolución. [30] La corriente de formación de la película disminuye con el tiempo de polarización. En soluciones agresivas, Lloyd *et al.* [2] informan que el aporte mayoritario corresponde a la corriente de disolución. En similares condiciones, Kehler y Scully [31] indican que el mayor aporte se debe al picado metaestable. A diferencia de la corriente de disolución, la corriente de picado metaestable sólo aparece en soluciones agresivas capaces de inducir la corrosión localizada. [32] Estos diferentes aportes son los que deben considerarse en los transitorios de corriente registrados durante los ensayos potenciostáticos de la presente tesis (Resultados 2.2.1, Fig. 248 y 2.2.2, Fig. 321). La primera parte de dichos transitorios correspondió a los procesos mencionados previamente (formación de la película pasiva, disolución y picado metaestable). Al ajustar la ley logarítmica directa de crecimiento de óxido (Introducción 6.1.1.1, Ec. 8) a los transitorios de corriente del presente trabajo, se obtuvo una pendiente negativa de 0,5-0,8. Sin embargo, para que este ajuste sea válido debe predominar el proceso de formación de la película pasiva. La cinética de crecimiento de la película no puede obtenerse del transitorio de corriente en este caso, porque el proceso predominante es el de disolución. [2,31] La segunda parte del transitorio (incremento de la corriente en el tiempo) correspondió a la estabilización del picado metaestable, lo cual se tratará en Discusión 2.

1.1.2 Efecto del Ion Fluoruro

En la presente tesis se observó que la densidad de corriente de pasividad (i_{PAS}) no exhibió una dependencia significativa con la concentración de cloruros (Resultados 2.1.1, Fig. 129, 130 y 132). Sin embargo, i_{PAS} aumentó con la concentración de fluoruros, para $[F^-] > 0,1M$ (Resultados 2.1.3, Fig. 246). Esto indica que la presencia de iones fluoruro tiene un efecto negativo sobre la estabilidad de la película pasiva. Se reporta que el ion fluoruro (F^-) es capaz de incorporarse a la red del óxido pasivo reemplazando al ion óxido (O^{2-}), y de esta forma disminuye la estabilidad de la película. [33] La incorporación de iones cloruro a la red del óxido está limitada por su mayor radio iónico. Gray *et al.* [34] reportan análisis *ex situ* por XPS de probetas de aleación C-22 inmersas en NaCl 1M, a pH 3 y 90°C. Estos resultados no aportan evidencia de la incorporación de iones cloruro a la película pasiva.

La concentración de fluoruros también tuvo una mayor influencia que la concentración de cloruros sobre la densidad de corriente en la región de transpasividad (Resultados 2.1.3, Fig. 190-195). Si se considera la posibilidad de formación de complejos metálicos de Ni^{2+} y Cr^{3+}, las constantes de equilibrio de los complejos metal-fluoruro son varios órdenes de magnitud mayores que las correspondientes a complejos metal-cloruro. [35] El poder complejante del fluoruro podría explicar el drástico aumento observado en esta tesis, en las densidades de corriente de pasividad y de transpasividad de la aleación C-22 en soluciones concentradas de fluoruros.

Los mecanismos por los cuales la presencia de fluoruros deteriora la pasividad y aumenta la velocidad de disolución transpasiva de las aleaciones Ni-Cr-Mo no se hallan totalmente esclarecidos y requieren de un estudio más

profundo.

1.1.3 Propiedades Electrónicas de la Película Pasiva

En la presente tesis se estudiaron las propiedades electrónicas de la película pasiva mediante la medición de la capacidad, obtenida en los ensayos de EIS (Resultados 1.1.1 y 1.2.2) y de Mott-Schottky (Resultados 1.1.3), y mediante curvas de polarización en presencia del par redox $Fe(CN)_6^{4-}$ / $Fe(CN)_6^{3-}$ (Resultados 1.1.3). En los ensayos de EIS, en los cuales se midió la impedancia en un amplio espectro de frecuencias, se obtuvo la capacidad mediante el ajuste de circuitos equivalentes (Experimental 5.6). En estos ensayos, el potencial de formación de la película y el potencial de medición fueron idénticos. En cambio, en los ensayos de Mott-Schottky, la película pasiva se formó a un potencial determinado, midiéndose la capacidad a f = 1000 Hz en un rango de potenciales (Experimental 5.6.2).

En los ensayos de EIS, se observó que la capacidad a f = 1000 Hz presentó la misma tendencia que la capacidad de la constante de tiempo de altas frecuencias (o de la única constante de tiempo). Sin embargo, los valores de la capacidad media obtenidos por ajuste fueron mucho mayores que los valores a f = 1000 Hz (Resultados 1.1.1, Fig. 33 y 34). Esto no puede atribuirse al método de cálculo de la capacidad media, dado que tanto el método de Cole-Cole [36] como el de Hsu-Mansfeid [37] arrojaron valores similares (Resultados 1.1.1, Fig. 35). Resulta evidente que existe una importante dispersión en frecuencia de la capacidad. Di Paola [38] y Hakiki *et al.* [39] informan una dispersión significativa de la capacidad con la frecuencia en experiencias en aceros inoxidables. Miyagususku y Devine [40] reportan lo mismo en la aleación C-22. Di Paola [38] informa que la capacidad medida disminuye al incrementarse la frecuencia. Young [41] arriba a la Ecuación 3 considerando un modelo de infinitos circuitos RC paralelo conectados en serie, con una distribución exponencial de la conductividad (C_0 y a son constantes).

$$\frac{1}{C} = \frac{1}{C_0} + a \cdot \log(f) \qquad (3)$$

Di Paola [38] indica que la dispersión de la capacidad medida con la frecuencia se atribuye a diferentes causas, tales como: (a) distribución no uniforme de donores, (b) contribución de estados superficiales, (c) fenómenos de relajación dieléctrica en la capa de agotamiento (*depletion layer*) o en una capa superficial, (d) carácter amorfo de la película pasiva, y (e) presencia de estados donores profundos. Una variación excesiva de la capacidad con la frecuencia es indicativa de un circuito equivalente mal definido. [42] En general, la dispersión en frecuencia de la capacidad es obviada, y la mayoría de los autores realizan mediciones a frecuencias cercanas a 1000 Hz. [39,38] Da Cunha Belo *et al.* [43] recomiendan utilizar frecuencias en el rango 1-4 kHz en las mediciones de capacidad, dado que a menores frecuencias prevalecen los efectos de relajación de los proceso iónicos. Raja y Jones [44] indican que las mediciones de capacidad a altas frecuencias minimizan las contribuciones de la capacidad de la doble capa de Helmholtz. Azumi *et al.* [45] reportan la presencia de dos constantes de tiempo en el diagrama de impedancia de Fe en

solución de boratos y fosfatos. La constante de altas frecuencias se atribuye a procesos en la interfase película / solución, mientras que la constante de bajas frecuencias se atribuye a los procesos en la carga espacial. En el presente trabajo se observó sólo una constante de tiempo en las mediciones de EIS a potenciales de plena pasividad. Esto indica que los fenómenos de relajación iónicos y electrónicos no estuvieron separados en frecuencia en forma significativa.

Una de las discrepancias halladas en la bibliografía es el circuito equivalente utilizado para interpretar los datos de impedancia a una frecuencia en particular. En la mayoría de los casos, los autores optan por un circuito RC serie [44,46-50], que es una aproximación válida para frecuencias altas a las *cuales no incide el proceso de transferencia de carga* (Experimental 5.6.2). Bohe *et al.* [46] indican que el error que se comete es mínimo trabajando en el rango de frecuencias 1-10 kHz. Si se representa gráficamente C *vs.* 1/f, se puede extrapolar el valor de C en el límite de $1/f \rightarrow 0$. Sin embargo, otros autores optan por un circuito RC paralelo, sin explicitar un fundamento. [24,38] En algunos trabajos no se indica explícitamente como obtienen la capacidad a partir de la medición de la impedancia a una frecuencia. [39,43,51,52] En la Figura 3 se presenta en forma comparativa la capacidad interfacial en función de la frecuencia, asumiendo un circuito RC serie y uno RC paralelo, para un ensayo de EIS de la presente tesis. Las capacidades coinciden en el rango de 100 mHz a 1 kHz. La capacidad media obtenida por ajuste en este ensayo fue de 39 $\mu F/cm^2$. El gráfico de Mott-Schottky también puede construirse utilizando la capacidad obtenida por ajuste de un circuito equivalente más complejo, si se mide un rango de frecuencias del espectro. [45,46,53]

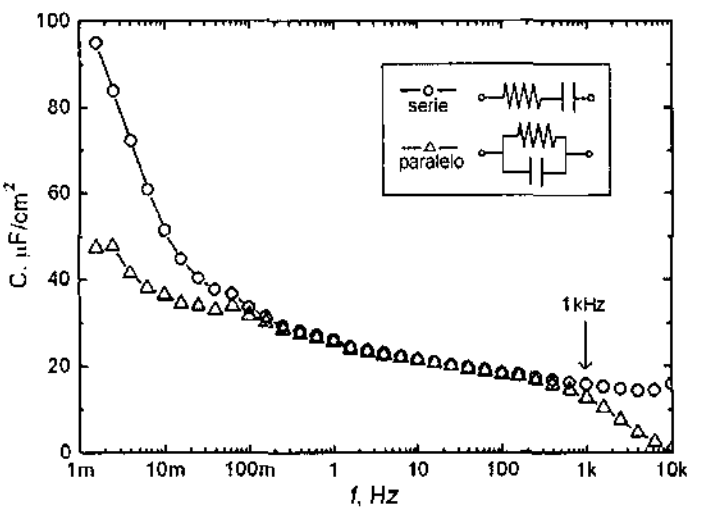


Figura 3: Capacidad en función de la frecuencia obtenida del ajuste de circuitos equivalentes RC serie y RC paralelo, para un ensayo de EIS en probeta prismática MA de aleación C-22, en NaCl 1M pH 6, a 90°C. Potencial aplicado -0,1 V_{ECS}, tiempo de polarización: 30 minutos.

Los valores de capacidad obtenidos en la presente tesis dependieron fundamentalmente del potencial de medición, y en menor medida, del potencial de formación de la película (Resultados 1.1.3, Fig. 48). En los ensayos de EIS a potencial constante se observó que la capacidad no varió a lo largo de todo el tiempo de polarización, mientras que R_P aumentó considerablemente (Resultados 1.1.1, Fig. 37). Estas observaciones indican que la capacidad de la región de carga espacial de la película predominó por sobre la capacidad

geométrica. Macdonald *et al.* [49] advierten sobre la inconsistencia de considerar que tanto la capacidad geométrica como la capacidad de la región de carga espacial predominan al mismo tiempo. De acuerdo a Gomez Sanchez y Duffó [54], para películas pasivas aislantes la capacidad medida depende únicamente del potencial de anodizado, siendo independiente del potencial de medición. Por otra parte, para películas semiconductoras la capacidad medida está afectada tanto por el potencial de medición como por el de anodizado. [55] En las películas pasivas aislantes predomina la capacidad geométrica, mientras que en las semiconductoras, predomina la capacidad de la carga espacial. La película pasiva formada sobre la aleación C-22 es semiconductora, por lo tanto la capacidad medida corresponde a la capacidad de la carga espacial de la película en serie con la capacidad de Helmholtz. En algunos trabajos, se calcula el espesor de la película pasiva de la aleación C-22 en forma indirecta a partir de la capacidad medida. [34,49,53,56-58] El espesor obtenido a partir de esta capacidad corresponde a la región de carga espacial, que es menor al espesor total de la película. Se ha sugerido que el doblamiento de bandas se produce a lo largo de toda la película pasiva, y en consecuencia los espesores de la película y de la región de carga espacial son coincidentes. [44] No obstante, en los ensayos de Mott-Schottky del presente trabajo, el espesor de la película permaneció constante, dado que el mismo depende del potencial de formación de la película (o anodizado). El espesor no pudo modificarse por la rápida polarización a potenciales mayores y menores al de formación de la película, considerando que la duración total del ensayo de Mott-Schottky no superó los 5 minutos. En cambio, la capacidad sí varió con el potencial de medición (Resultados 1.1.3, Fig. 43-47).

La capacidad a f = 1000 Hz medida en los ensayos de Mott-Schottky fue de 10-40 $\mu F/cm^2$ (Resultados 1.1.3, Fig. 48). Esto indicó que es necesario utilizar la corrección de De Gryse *et al.* [59] para la ecuación de Mott-Schottky. La misma considera la influencia de la doble capa de Helmholtz, que se halla en serie con la película pasiva. Esta corrección afecta la determinación del potencial de banda plana (E_{FB}) de la película (Resultados 1.1.3, Tabla 1). También introduce la incerteza inherente a la suposición del valor de la capacidad de Helmholtz (~25 $\mu F/cm^2$). En algunos trabajos sobre la aleación C-22 no se considera esta corrección [40,48,49,53]

Los ensayos de Mott-Schottky de la presente tesis indicaron que la película pasiva formada sobre la aleación C-22 en las condiciones estudiadas se comportó como un semiconductor tipo n, a bajos potenciales de pasividad, y como tipo p, a altos potenciales. El potencial de banda plana presentó una dependencia de tipo Nernst con el pH. La concentración de donores (N_D) estuvo en el rango de $3 \cdot 10^{20}$-$1 \cdot 10^{21}$ cm^{-3}, de acuerdo al pH de la solución (Resultados 1.1.3, Tabia 1). Estos resultados son concordantes con los reportados en la bibliografía por diferentes autores. [40,44,48,49,53] Bellanger y Rameau [53] informan $N_D = 4,9 \cdot 10^{20}$ cm^{-3}, Macdonald *et al.* [49] $N_D = 6,7 \cdot 10^{20}$ cm^{-3} y Raja *et al.* [44,48] $N_D = 3\text{-}7 \cdot 10^{21}$ cm^{-3}. Miyagusuku y Devine [40] informan $N_D = 4,7 \cdot 10^{21}$ cm^{-3} para la aleación C-22 y $N_D = 1,5 \cdot 10^{21}$ cm^{-3} para Cr en idénticas condiciones. Macdonaid *et al.* [49,50] indican que estos resultados son compatibles con una capa barrera de la película pasiva compuesta de óxido de cromo ($Cr_{2+x}O_{3-y}$) con propiedades semiconductoras tipo n. Sugieren que los defectos predominantes en esta película son los intersticiales catiónicos (x > y), aunque no es posible excluir a

las vacancias de oxígeno. Raja y Jones [44] indican que la película pasiva de la aleación C-22 está compuesta por una capa interna tipo n, con una pequeña evidencia de comportamiento tipo p en la capa externa. Miyagusuku y Devine [40] indican que la única diferencia significativa entre la película pasiva formada sobre Cr y la formada sobre la aleación C-22 es que la primera posee un potencial de banda plana mucho menor.

Macdonaid *et al.* [49] postulan que el cambio en el carácter semiconductor se debe al inicio de la transpasividad. En la transpasividad ocurre la eyección oxidativa de Cr^{3+} de la capa barrera que se disuelve como Cr^{6+}. Las vacancias de Cr^{3+} serían el principal defecto de la capa barrera en la transpasividad. En otra publicación, el cambio es atribuido a una etapa previa al inicio de la transpasividad. [50] En la presente tesis, el potencial al cual se observó el cambio del tipo de semiconductividad fue inferior al asociado al inicio de la transpasividad (E_{20}) (Resultados 1.1.3, Fig. 44). Miyagusuku y Devine [40] atribuyen el cambio de tipo n a tipo p a la formación de una capa de inversión (*inversion layer*) en la superficie de la película pasiva. Raja y Jones [44] lo atribuyen a la preponderancia de la capa externa de la película pasiva por sobre la interna al aumentar el potencial.

En aleaciones resistentes a la corrosión, las propiedades iónicas de la película pasiva están determinadas fundamentalmente por la capa barrera. [2,3,10,19] Sin embargo, al analizar las propiedades electrónicas algunos autores consideran la contribución de la capa externa. [39,43,44,51,52] La interpretación de las propiedades electrónicas de películas pasivas varia según se considere la formación de una sola capa semiconductora [45,49,50,60,61] o bien, de una estructura bicapa o multicapa de películas semiconductoras y/o aislantes. [39,43,44,51,52] En este último caso, se asume que las diferentes capas predominan en la impedancia interfacial de acuerdo al potencial aplicado.

Si se considera que las propiedades semiconductoras de la película pasiva de la aleación C-22 están determinadas sólo por la capa barrera, rica en Cr_2O_3, el modelo a considerarse es el de un semiconductor tipo n. [40,49] A medida que se incrementa el potencial de pasividad, el nivel de Fermi disminuye, aumentando el doblamiento de bandas. [60,61] Esto se presenta esquemáticamente en la Figura 4. En este caso, el cambio en el tipo de semiconductividad se atribuye al inicio de la transpasividad. De acuerdo a Sato [60], existen dos procesos diferentes que conducen a la disolución transpasiva de la película protectora. El primero es la disolución no oxidativa, a consecuencia de la formación de una capa de inversión (*inversion layer*). En este caso, E_F alcanza el valor del nivel de valencia en la superficie de la película, modificando la carga superficial de la misma y por lo tanto aumentando la caída de potencial en la doble capa de Helmholtz (Fig. 4 (c)). El segundo proceso es la disolución oxidativa, en la cual la especie que se disuelve aumenta su estado de oxidación. En este caso, E_F alcanza el valor del nivel electrónico de la reacción de disolución oxidativa. Para la aleación C-22, esto se correspondería con la reacción de oxidación de Cr^{3+} a Cr^{6+}: $Cr_2O_3 + 4H_2O_{(aq)} \rightarrow Cr_2O_{7\,(aq)}^{2-} + 8H_{(aq)}^{+} + 6e^{-}$. Macdonald *et al.* [49] sostienen que dicha reacción es la responsable del cambio de semiconductividad. Miyagusuku y Devine [40] indican que la formación de una capa de inversión precede a la reacción del Cr^{3+} a Cr^{6+}.

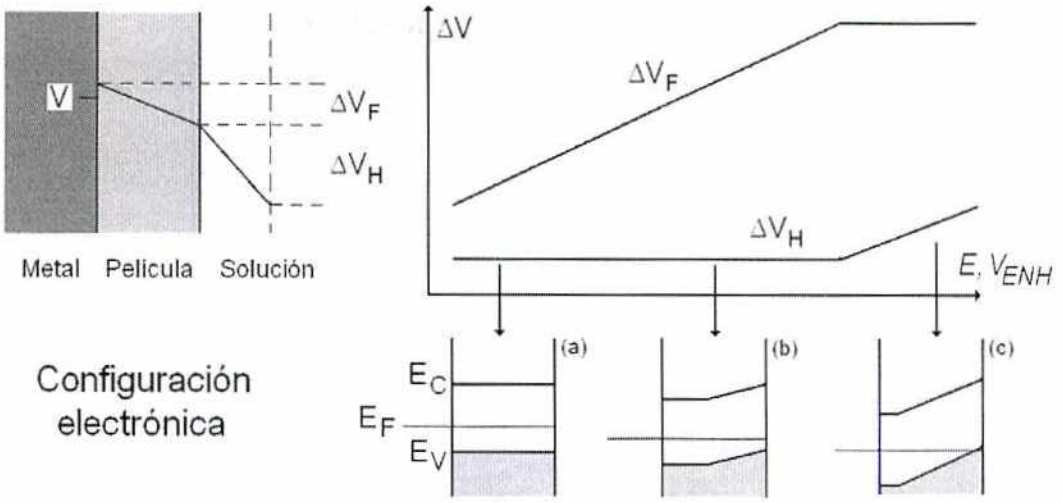


Figura 4: Esquema de las caídas de potenciales en la película pasiva (ΔV_F) y en la doble capa de Helmholtz (ΔV_H) en función del potencial aplicado. Se presenta la configuración electrónica correspondiente al (a) potencial de banda plana, (b) un potencial intermedio y (c) el potencial de formación de la capa de inversión. [60]

El cambio en el carácter semiconductor de tipo n a tipo p al aumentar el potencial también se observa en otros sistemas. Okamoto [24] y Di Paola [38] lo reportan en aceros inoxidables, Azumi *et al.* [45] en Fe puro, Lohrengel *et al.* [62] en Cu puro y Moffat y Latanision [63] en Cr puro. Okamoto [24] considera que es la capacidad geométrica de la película la que predomina, siendo modificada por la incorporación de aniones adsorbidos en la misma. Di Paola [38] y Lohrengel *et al.* [62] atribuyen el cambio a la formación de una capa de inversión. Azumi *et al.* [45] atribuyen el cambio a la participación de estados energéticos superficiales, producidos por especies adsorbidas, que son intermediarios en la reacción de evolución de oxígeno. Moffat y Latanision [63] atribuyen el cambio a la disolución oxidativa de Cr^{3+} a Cr^{4+} ó Cr^{6+}, producida cuando E_F alcanza el nivel de la banda *d* de electrones en la superficie de la película. Sin embargo, detectan que el espesor de la película sigue creciendo a potenciales mayores al del cambio en el tipo de semiconductividad.

Miyagusuku y Devine [40] indican que la ecuación de Mott-Schottky podría no ser válida para la aleación C-22, si ésta se comporta como un semiconductor degenerado, tal como lo sugiere su alta concentración de donores. En este caso, el potencial aplicado no estaría confinado a la región de carga espacial de la película, sino que también se aplicaría en la región de la doble capa de Helmholtz. Esto es equivalente a lo establecido por De Gryse *et al.* [59] al indicar la corrección a la ecuación de Mott-Schottky. De acuerdo a Miyagusuku y Devine [40], sólo entre 1/8 y 3/5 del potencial aplicado se produce sobre la región de carga espacial. La relación entre las caídas de potencial en la película y en el electrolito es aproximadamente proporcional a la relación de concentraciones de portadores de carga en el electrolito y en la película. [40] Sin embargo, la corriente de pasividad es constante a lo largo de toda la pasividad, lo que indica que la caída de potencial en la doble capa de Helmholtz también debe ser constante. Sato [60] examinó la aplicabilidad del modelo de bandas, desarrollado originalmente para semiconductores masivos [42], a películas pasivas de espesores en el rango de los nanometros. Este autor indica que si el espesor de la película es inferior a 1 nm, los niveles electrónicos estarán localizados en iones individuales en lugar de formar

bandas de energía deslocalizadas. Un espesor de 1 nm de Cr_2O_3 se corresponde aproximadamente con 5 monocapas de óxido. [15]

Si se considera que las propiedades semiconductoras de la película pasiva de la aleación C-22 están determinadas tanto por la capa barrera como por la capa externa [44], debe postularse un modelo de estructura bicapa, atribuyéndose propiedades semiconductoras n y p a las diferentes capas que conforman una juntura heterogénea p-n. [39,43,52] Este tipo de modelos no han sido postulados explícitamente para la aleación C-22, más allá de la sugerencia de Raja y Jones. [44] Sin embargo, existen varios ejemplos en aceros inoxidables y aleaciones de níquel. [39,43,51,52] El Cr_2O_3 masivo es considerado un semiconductor de tipo p, al igual que el NiO. Por otra parte, el γ-Fe_2O_3 es un semiconductor de tipo n. [61] Resulta frecuente, en aleaciones Fe-Ni-Cr, atribuir propiedades semiconductoras de tipo p a la capa barrera de Cr_2O_3 para bajos potenciales. [39,43,52] Para altos potenciales, se manifiesta una semiconductividad de tipo n, que se atribuye a la presencia de γ-Fe_2O_3 [39], o de un óxido mixto Cr-Fe-Ni [43], o Fe-Ni. [52] En la aleación C-22, la capa barrera está formada por Cr_2O_3 cuyo carácter semiconductor, a diferencia de lo indicado en aceros inoxidables, es tipo n. [40,44,48,49,53] Da Cunha Belo *et al.* [43] afirman que la semiconductividad de Cr_2O_3 puede cambiar de tipo p a tipo n si se hallan presentes intersticiales de Cr^{3+} o vacancias de oxígeno en la red del óxido. Los resultados de Moffat y Latanision [63] y de Miyagusuku y Devine [40] indican claramente que la película pasiva formada sobre Cr puro es un semiconductor tipo n. Esta diferencia en el tipo de semiconductividad también podría relacionarse con los diferentes tipos de defectos presentes en óxidos masivos y pasivos.

Las curvas de polarización realizadas en presencia del par redox $Fe(CN)_6^{4-}$ / $Fe(CN)_6^{3-}$ ratificaron que la aleación C-22 se comportó como un semiconductor tipo p para altos potenciales de pasividad (Resultados 1.1.3, Fig. 49). Las mismas indicaron que el envejecido de la película también afectó sus propiedades electrónicas.

La discusión precedente indica que establecer la estructura electrónica de la película pasiva formada sobre la aleación C-22 es una tarea compleja que requiere también el conocimiento de las propiedades iónicas. Las mediciones de EIS deben complementarse con mediciones de propiedades fotoelectrónicas y del modelado. [39,43,51,52,60], lo cual está fuera del alcance de la presente tesis. No obstante, se puntualizaron las discrepancias y contradicciones halladas en la bibliografía en la interpretación de los datos de capacidad interfacial medidos. Las mismas se resumen a continuación.

- Dispersión de la capacidad en frecuencia. [38-43]
- Circuito equivalente utilizado en la interpretación de los datos. [24,38,44,46-50]
- Predominio de la capacidad geométrica (aislante) o de la capacidad de la región de carga espacial (semiconductor). [49]
- Efecto de la doble capa de Helmholtz (corrección de De Gryse *et al.* [59]).
- Película pasiva sobre la aleación C-22 semiconductora tipo n [40,49] o bicapa (interna: tipo n, externa: tipo p). [44]
- Cambio de semiconductividad de la película pasiva sobre la aleación C-22 de tipo n a tipo p debido a (1) disolución transpasiva no oxidativa (*inversion layer*) [40], (2) disolución transpasiva oxidativa

($Cr^{3+} \rightarrow Cr^{6+}$) [49], (3) preponderancia de la capa externa. [44]

- Aplicabilidad de la ecuación de Mott-Schottky [40] y de la teoría de bandas. [60]

Los resultados de la presente tesis indicaron que la película pasiva formada sobre la aleación C-22 se comportó como un semiconductor tipo n, cambiando a tipo p al aumentar el potencial de pasividad. El envejecido de la película pasiva afectó sus propiedades electrónicas. Aunque no pudo establecerse la causa de estos cambios, se evidenció la complejidad de su tratamiento, y sí se determinó que no se hallaron diferencias significativas entre las propiedades electrónicas de las probetas MA y TCP (Resultados 1.1.3, Fig. 46). Este resultado es de relevancia en el análisis de los posibles efectos de la presencia de segundas fases, formadas por el envejecido prolongado a temperaturas elevadas, sobre la corrosión de la aleación C-22 en repositorios nucleares.

1.2 Estado Activo y Transición Activo / Pasiva

En la presente tesis se halló que en soluciones de cloruros a 90°C, la corrosión en estado activo en la aleación C-22 ocurre para pH < 0,3 en condiciones aireadas, y para pH < 1,7 en condiciones desaireadas (Resultados 1.2.2, Fig. 55 y 57). Gray *et al.* [34,56-58] estudiaron la transición activo / pasiva de la aleación C-22 en soluciones de cloruros mediante la técnica de adición de ácido. Estos autores toman un valor umbral de v_{CORR} = 100 µm/año ($i_{CORR} \approx 11$ µA/cm^2) como criterio para la transición activo / pasiva. Informan los valores del pH de despasivación (pH_D) en NaCl 1M y NaCl 4M, en condiciones desaireadas, a 90°C. Los valores reportados son: pH_D = 0,75 (NaCl 1M) y pH_D = 2,5 (NaCl 4M). [34] En soluciones de HCl puras reportaron pH_D = 0,5. [56] En cambio, si se utiliza el criterio de la disminución de 1/C (C aumenta cuando no hay película pasiva sobre la superficie del metal), se reporta pH_D = 0,5. [58] Los valores de Gray *et al.* son cercanos a los de la presente tesis, considerando que los criterios utilizados fueron diferentes. El pH de despasivación (pH_D) es un parámetro importante que se correlaciona con la susceptibilidad a la corrosión en rendijas de la aleaciones [64,65] La importancia de establecer los límites en los cuales la aleación se mantiene pasiva, radica en que la velocidad de corrosión disminuye drásticamente en el estado pasivo con respecto al estado activo. En la Figura 5 se presenta la velocidad de corrosión en función de la acidez del medio. En esta figura, los resultados de la presente tesis se comparan con los de Rebak *et al.* [66], que fueron realizados en condiciones similares. En todos los casos, se observó una caída de 2-3 órdenes de magnitud de v_{CORR} al pasivarse la aleación. Los resultados de Rebak *et al.* [66] son concordantes con los obtenidos en la presente tesis.

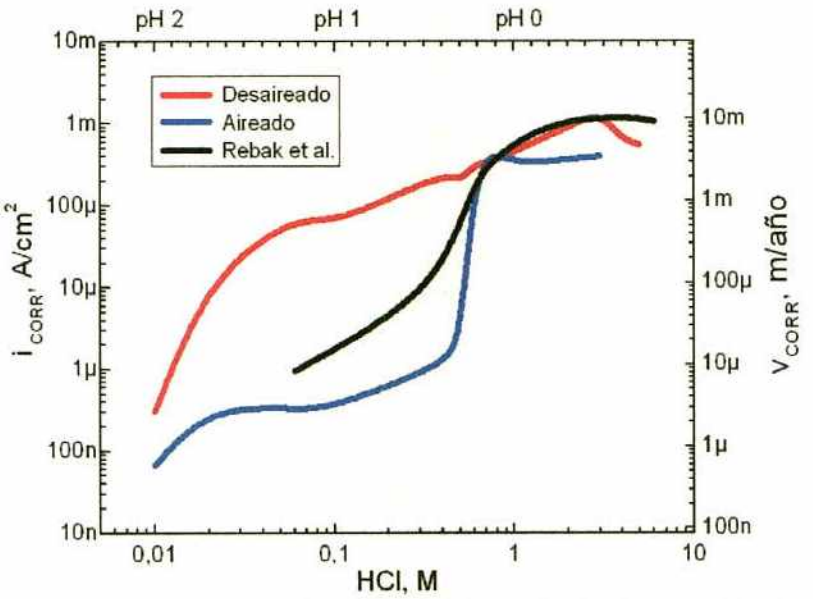


Figura 5: Velocidad de corrosión (v_{CORR}) y densidad de corriente de corrosión (i_{CORR}) en función de [HCl] para aleación C-22 MA en soluciones ácidas de cloruros. Se comparan los resultados de la presente tesis obtenidos en medios aireados y desaireados mediante EIS a 90°C, con los obtenidos por Rebak *et al.* [66] mediante gravimetría, a temperatura de ebullición.

En general, la velocidad de corrosión aumentó con la concentración de HCl, registrándose un incremento significativo al pasar del estado pasivo al activo (Fig. 5). Estos resultados son consistentes con los reportados en la bibliografía. [34,56,58] Según Gray *et al.* [34], el mecanismo de disolución pasiva de la aleación C-22 en presencia de cloruros se basa en la adsorción de Cl^- en la superficie de la película, formando complejos solubles con los cationes. Para $pH < pH_D$, la velocidad de disolución es tan alta que la película no se forma. En soluciones de HCl concentradas ($pH < 0$), v_{CORR} se mantuvo estable en un valor cercano a 10 mm/año (Fig. 5). Smart y Bockris [67] indican que en soluciones concentradas de cloruros, la actividad del agua disminuye, lo cual afecta la cinética de disolución anódica del metal. De acuerdo al mecanismo de reacción postulado por los autores, el agua debe reaccionar con el metal en la primera de una serie de etapas sucesivas.

Se observó que las probetas MA presentaron un ataque de tipo cristalino al sufrir corrosión general en estado activo en soluciones ácidas de cloruros (Resultados 1.2.2, Fig. 99-102 y 105-107). La intensidad del ataque fue diferente en los distintos planos cristalinos expuestos. Los planos cristalinos menos densos serían los más atacados, ya que el número de coordinación de los átomos es menor en esos planos. Los planos más densos poseen una mayor energía de enlace [57] En probetas TCP, se observó un ataque preferencial en los bordes de grano (Resultados 1.2.2, Fig. 103 y 104). Esto se relacionó con la heterogeneidad metalúrgica introducida por la precipitación de segundas fases, ricas en Mo, y las zonas adyacentes, empobrecidas en Mo. [68] El molibdeno es el aleante que determina la resistencia a la corrosión de las aleaciones Ni-Cr-Mo en soluciones ácidas. [69]

Los resultados de Gray *et al.* [34,56,58] son comparables con los del presente trabajo, aunque la forma de medición fue diferente en ambos casos. Estos autores utilizan una técnica consistente en la adición de HCl a una solución de NaCl, realizando ensayos electroquímicos luego de cada adición. En la presente tesis se realizaron diferentes ensayos en soluciones de NaCl

con una amplia variedad de valores de pH. Gray *et al.* realizan ensayos de EIS y polarización lineal. 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. [58] No obstante, los autores postulan que a pH -0,5, -0,25 y 0 la aleación se halla en estado activo. No utilizan los datos de EIS para calcular v_{CORR}, sino para estimar el espesor de la película pasiva a partir de la capacidad. En vez de calcular v_{CORR} a partir de R_P (obtenida por EIS) utilizan la técnica de polarización lineal. Gray *et al.* indican que la transición activo / pasiva se debe a un cambio en el espesor y/o la composición de la película pasiva. [56] Esta idea es cuestionable, dado que la película pasiva no se halla presente en el estado activo. [70] Gray *et al.* indican que la película pasiva se disuelve completamente en HCl 3M. En cambio, en HCl 1M la película presenta un espesor de 0,2-0,4 nm. [57] Esto es inconsistente con el valor de $pH_D = 0,5$ reportado previamente [56] y con la velocidad de corrosión informada en el mismo trabajo (~5 mm/año). [57] Los resultados de la presente tesis indicaron que en HCl 1M a 90°C la aleación C-22 se halla en estado activo y la capacidad interfacial es alta. Si sobre la superficie de la aleación se forma una película, la misma carece de propiedades protectoras.

Desde el punto de vista teórico, el estado pasivo se diferencia del activo por la presencia de una película protectora que aísla al metal de la solución. [70] Desde una perspectiva práctica, existen un conjunto de variables que pueden ser utilizadas para distinguir ambos estados. En el presente trabajo se utilizaron: el aspecto de la probeta al finalizar los ensayos, los valores de v_{CORR} (i_{CORR}) y E_{CORR} y su evolución en el tiempo, y la capacidad interfacial (Resultados 1.2.2, Tabla 2). El criterio basado en v_{CORR} establecido para determinar los rangos de corrosión en los estados activo y pasivo resultó satisfactorio. Esto se correlacionó con la disminución de la capacidad medida en los ensayos de EIS al pasivarse la aleación (Resultados 1.2.2, Fig. 94 y 95). Al igual que en la presente tesis, Gray *et al.* [34,56-58] informan que la transición del estado pasivo al activo, al disminuir el pH, se caracteriza por el descenso de E_{CORR}, el aumento abrupto de v_{CORR} y el aumento de la capacidad interfacial. Gray *et al.* asumen que la capacidad geométrica de la película pasiva es la predominante en la impedancia interfacial a altas frecuencias. Calculan el espesor de la película pasiva a partir de la capacidad de la constante de tiempo de altas frecuencias, obtenida del ajuste a los datos de EIS. Los espesores de película obtenidos en la presente tesis a partir de la capacidad fueron del mismo orden de magnitud que los medidos por XPS [2,28] sólo cuando se utilizó la capacidad a f = 1000 Hz. Sin embargo, este espesor corresponde a la región de carga espacial de la película, despreciando la influencia de la capacidad de la doble capa de Helmholtz (Discusión 1.1.3).

Por lo expresado anteriormente, se arriba a la conclusión de que sólo puede estimarse *in situ*, de forma indirecta, el espesor de la región de carga espacial de la película pasiva. Aunque este espesor así calculado no se corresponda exactamente con el de la película, podría ser indicativo de la presencia de la misma. El criterio de formación de una monocapa de Cr_2O_3 como indicador de la presencia de una película pasiva podría resultar efectivo.

Gray *et al.* [58] utilizan un criterio similar. Sin embargo, puede plantearse otro impedimento que invalide el cálculo. Considerando que una monocapa de Cr_2O_3 equivale a 0,211 nm [15], este espesor es insuficiente para que la teoría de bandas sea aplicable [60]. La capacidad medida en este caso, se correspondería con la separación de cargas en la superficie del metal y la superficie del óxido, sin el desarrollo de una carga espacial en la película. Además, la carga asociada a la doble capa también estaría involucrada en la capacidad medida. [61] Otro inconveniente, es la gran dispersión en frecuencia de la capacidad (Discusión 1.1.3). El criterio basado en el espesor se correlacionó bien con el basado en v_{CORR} sólo cuando se utilizó la capacidad obtenida a f = 1000 Hz (Resultados 1.2.2, Fig. 96-98). No obstante, no hay una base teórica sólida que indique que utilizar la capacidad a una frecuencia determinada es más adecuado que utilizar la capacidad media obtenida por ajuste de todo el espectro de impedancia, o de la constante de tiempo de alta frecuencia.

Las mediciones indirectas de espesor de película a partir de la capacidad interfacial son motivo de controversia. Sin embargo, en el presente trabajo se demostró que el pasaje del estado activo al pasivo está asociado inequívocamente con un descenso de la capacidad interfacial.

1.3 Cinética de Reacciones Catódicas

El potencial de corrosión de la aleación C-22 en servicio estará determinado tanto por la cinética de las reacciones anódicas de corrosión, como por la cinética de las diferentes reacciones catódicas del medio. [70] La disolución anódica de la aleación en el ambiente del repositorio se desarrollará en el estado pasivo. Las reacciones catódicas predominantes en el medio serán la reducción del solvente (H_2O/H^+), presente en todos lo casos, y la reducción del oxígeno disuelto (O_2), en el caso de los repositorios de medio oxidante. Adicionalmente, se pueden presentar las reacciones de reducción de peróxidos producidos por la radiólisis del agua, y la reducción del catión Fe^{3+}, introducido al medio durante la construcción del repositorio. [27]

En la presente tesis se demostró que el envejecido de la película pasiva formada sobre la aleación C-22 afectó no sólo la cinética de disolución anódica, sino también la cinética de las reacciones catódicas que ocurren sobre esta película. Se observó que las reacciones de reducción del medio y del oxígeno están fuertemente inhibidas sobre la película pasiva (Resultados 1.3, Fig. 117, 118, 120-122, 126). Lo mismo ocurre para otras especies electroactivas que se puedan reducir u oxidar sobre la aleación (*e.g.* $Fe(CN)_6^{4-}$ / $Fe(CN)_6^{3-}$, Resultados 1.1.3, Fig. 49). El envejecido y el espesor de la película pasiva afectaron las propiedades electrónicas de la aleación.

Los procesos que dan origen al ennoblecimiento inducido por la pasividad han sido analizados por Frankel y Kelly. [4] En la Figura 6 se presenta un esquema del efecto de la disminución de la corriente de pasividad en el tiempo (envejecido de la película) sobre E_{CORR}. Los autores señalan que la disminución de la cinética anódica por el mejoramiento en las propiedades protectoras de la película conduce al incremento de E_{CORR} en el tiempo. [4] Esto se ha observado en la presente tesis (Resultados 1.1.2, Fig. 38, 41 y 42) y en la anterior tesis de maestría. [1] Sin embargo, los autores no consideran

ningún efecto sobre la cinética catódica. Las reacciones de reducción ocurren sobre una película pasiva que evoluciona en el tiempo. Por lo tanto, la cinética puede verse afectada por el cambio en las propiedades electrónicas de la película. En la Figura 7 se presenta de forma cualitativa el efecto de la disminución de la cinética catódica sobre E_{CORR}. Ambos procesos (Fig. 6 y 7) ocurren al mismo tiempo. La evolución de E_{CORR} en el tiempo dependerá de cómo se modifiquen cuantitativamente las cinéticas anódica y catódica con el envejecido de la película. La evidencia experimental indica que el proceso descrito en la Figura 6 predomina sobre el descrito en la Figura 7 (Resultados 1.1.2, Fig. 38 y Referencias [1] y [8]). No obstante, la disminución de la cinética catódica podría limitar la extensión del ennoblecimiento.

La presencia de segundas fases y zonas adyacentes empobrecidas en determinados aleantes también puede afectar la cinética catódica. La propagación de la corrosión localizada puede estar limitada catódicamente, si el envejecido de la película afecta significativamente la cinética de reducción de oxígeno. Estos temas se desarrollarán en Discusión 2.

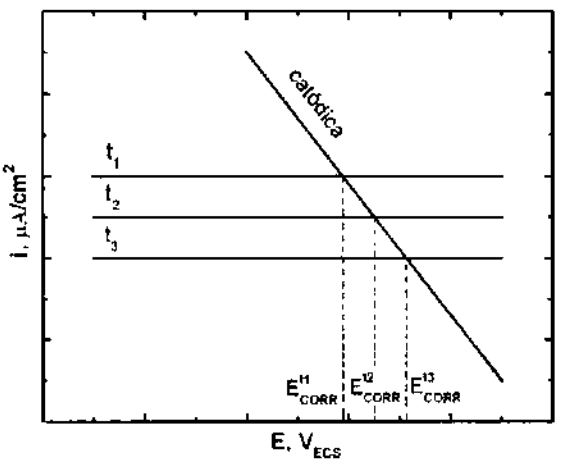


Figura 6: Diagrama esquemático del efecto de la disminución de i_{PAS} sobre E_{CORR}. Adaptado de Frankel y Kelly [4]

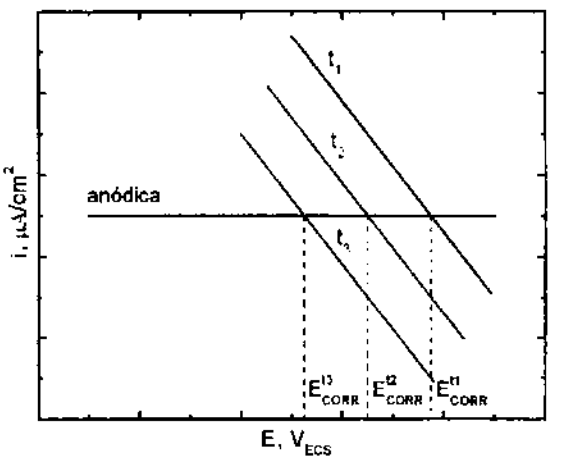


Figura 7: Diagrama esquemático del efecto de la disminución de la cinética catódica sobre E_{CORR}.

1.4 Corrosión General a Largo Plazo

La corrosión en estado activo de la aleación C-22 se presenta sólo en condiciones ambientales muy agresivas que no son las esperables en el ambiente en contacto con un contenedor de residuos. Sin embargo, la corrosión en estado activo puede ocurrir en zonas ocluidas tales como picaduras o rendijas. Este tema se abordará en Discusión 2. En repositorios de medio reductor, los materiales menos resistentes a la corrosión que la aleación C-22 podrían sufrir corrosión en estado activo. Los aceros al carbono y de baja aleación, las fundiciones de hierro, y los aceros inoxidables podrían sufrir corrosión activa en condiciones ambientales menos agresivas que las estudiadas en el presente trabajo. [71] El valor de pH_D correspondiente a estos materiales es considerablemente mayor que el de la aleación C-22.

La forma de corrosión general que se espera para un contenedor de residuos de aleación C-22 es la corrosión en estado pasivo. El estudio de las propiedades iónicas y electrónicas de la película pasiva resulta fundamental. 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. En el estado pasivo, las variables metalúrgicas no parecen tener un efecto apreciable, según lo observado en el presente trabajo.

En la Figura 8 se presenta un diagrama E-pH en el cual se incluyó toda la información obtenida referente a la cinética de corrosión general de la aleación C-22. En este gráfico se incluyen los resultados de la presente tesis de doctorado y de la anterior tesis de maestría. [1]

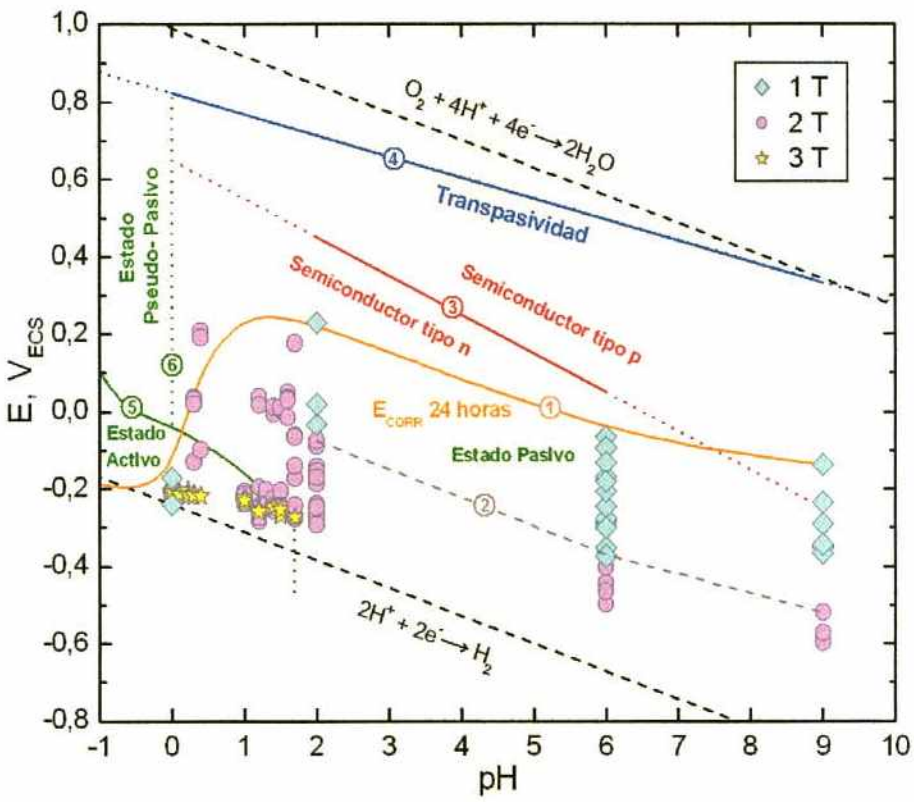


Figura 8: Diagrama cinético de corrosión E-pH de la Aleación C-22 en NaCl 1M a 90°C. Se presentan los valores de E_{CORR} alcanzados a las 24 horas de inmersión, las mediciones de EIS con 1-3 constantes de tiempo (τ) y los rangos de comportamiento semiconductor tipo n y p. Se indican los equilibrios termodinámicos correspondientes a la estabilidad del agua.
Referencias: (1) Potencial de corrosión a las 24 horas de inmersión en condiciones de aireación natural (2) Límite entre las regiones de 1 y 2 dos τ en la zona de pasividad (3) Límite entre las regiones de comportamiento semiconductor de tipo n y de tipo p (4) Ajuste de E_{20} *vs.* pH para probetas prismáticas [1] asociado al inicio de la transpasividad (5) Pico de transición activo / pasiva (6) Límite entre las regiones de pasividad y seudopasividad (i_{PAS} > 10 μA/cm^2).

El potencial de corrosión a las 24 horas de inmersión se halla en la región de plena pasividad entre pH 2 y 9, que pueden considerarse las condiciones extremas esperables en el ambiente del repositorio. [27] Las propiedades de la película pasiva mejorarán en el tiempo debido al aumento de E_{CORR} y el envejecido de la misma. La velocidad de corrosión es baja en estas condiciones, esperándose una disminución en el tiempo. [1] La película pasiva presenta propiedades semiconductoras tipo n. Las mismas pueden cambiar a tipo p al aumentar E_{CORR} y el pH. La evidencia experimental no indica que este cambio en el carácter semiconductor esté relacionado con la disminución de sus propiedades frente a la corrosión (Resultados 1.1.3, Fig. 44). El inicio de la

transpasividad ocurre a mayores potenciales que el de la transición n → p (Fig. 8). Desde el punto de vista iónico, la película continúa protegiendo al metal de la disolución anódica. El potencial de comienzo de la transpasividad indica la ruptura generalizada de la pasividad. El mismo ha sido correlacionado con la disolución oxidativa de Cr de la capa barrera. [50] El riesgo de disolución transpasiva aumenta levemente para soluciones alcalinas. La aleación C-22 es capaz de brindar un amplio rango de condiciones ambientales en las cuales se halla en estado pasivo. No se han reportado evidencias experimentales de que la corrosión pasiva pueda afectar la integridad del contenedor de residuos. Los modos de falla postulados en estas condiciones se basan en especulaciones de procesos que podrían ocurrir a largo plazo. [72]

2 Corrosión Localizada

En la presente sección se analizarán los resultados obtenidos referentes a la corrosión en rendijas de la aleación C-22, conforme a los mecanismos y modelos vigentes. [73] Se utilizará el modelo de acidificación localizada (Introducción 6.2.1) en la interpretación de los resultados. [74-78] Se discutirán los efectos de las diferentes variables metalúrgicas y ambientales. Se analizará la consistencia de las observaciones experimentales de la presente tesis con los diferentes mecanismos propuestos para la iniciación de la corrosión en rendijas. [73,79] Se discutirá la factibilidad de la utilización de la aleación C-22 como material de construcción de contenedores de residuos radiactivos de alta actividad.

2.1 Efecto del Ion Fluoruro

Uno de los objetivos planteados en la presente tesis fue determinar el efecto del ión fluoruro sobre la corrosión en rendijas de la aleación C-22. Antes de avanzar sobre el tema, se resolvieron algunas complicaciones experimentales de los ensayos en medios conteniendo fluoruros a altas temperaturas. El efecto agresivo del ion fluoruro sobre la disolución del vidrio es un hecho conocido [80]. Sin embargo, la mayoría de los ensayos electroquímicos en aleaciones Ni-Cr-Mo en medios conteniendo fluoruros se realizan en celdas electroquímicas convencionales de vidrio borosilicato (*Pyrex*®). [1,81-89] En las Figuras 9 y 10 se comparan las CPP realizadas en NaF ~1M, pH 6 y 9, a 90ºC en el presente trabajo, utilizando una celda electroquímica metálica con recubrimiento de PTFE, con las realizadas previamente, utilizando una celda electroquímica de vidrio borosilicato [1]. En el primer caso se utilizaron probetas PCA, mientras que en el segundo se utilizaron probetas prismáticas. El tipo de probeta utilizado no afectó la comparación, dado que el NaF no induce corrosión en rendijas en la aleación C-22 (Resultados 2.1.2). Las CPP realizadas en la celda de vidrio presentaron un pico anódico en el rango de potenciales de transpasividad, mientras que las curvas realizadas en la celda con PTFE presentaron un incremento sostenido de la corriente en el mismo rango de potenciales. Un precipitado amarillo gelatinoso fue hallado al finalizar los ensayos en celda de vidrio. [1] El análisis químico del mismo reveló la presencia de grandes cantidades de Si y Ni, y en

forma minoritaria, Cr y Fe [1,82]. Este precipitado no se observó en los ensayos realizados en celda metálica con recubrimiento de PTFE. El Si detectado probablemente provino de la disolución de la celda de vidrio atacada por los iones fluoruro [1,82]. La sílice amorfa posee un gran poder de adsorción y puede atrapar iones pesados [80]. Por otra parte, es conocido el efecto benéfico del Si en las aleaciones Ni-Cr-Si en medios súperoxidantes, en los cuales las películas ricas en Cr no pueden mantener la pasividad [90]. Esto se atribuye a la formación de un film seudopasivo rico en silicio [90]. La disminución de la corriente que presentó la CPP realizada en la celda de vidrio puede atribuirse al mencionado efecto del Si, aunque se requiere una investigación más detallada al respecto. Se halla en curso un estudio del efecto de los silicatos sobre la corrosión general, la corrosión en rendijas y la transpasividad de la aleación C-22. [91] Estos iones se hallan presentes en las formaciones rocosas que albergarán a los contenedores. [27]

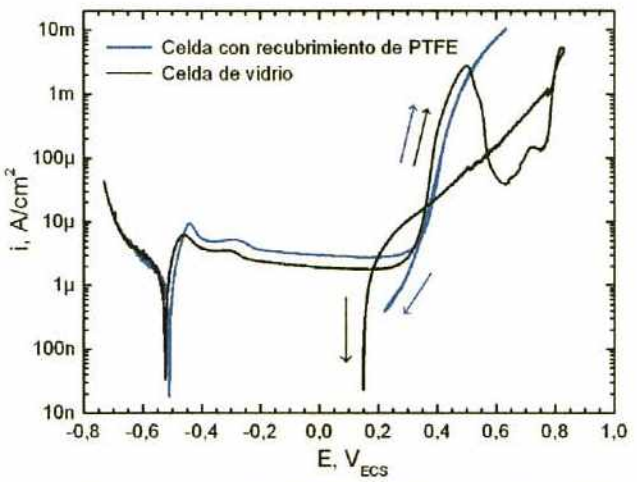


Figura 9: CPP de probetas MA de aleación C-22 en NaF saturado (~1M) pH 6 y 90°C. Uno de los ensayos se realizó en una celda electroquímica de vidrio borosilicato [1] y el otro en una celda metálica con recubrimiento de PTFE. Medio desaireado. v_B = 0,167 mV/s.

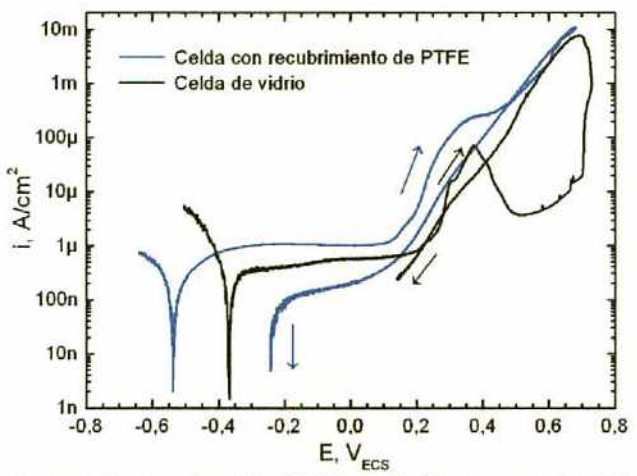


Figura 10: CPP de probetas MA de aleación C-22 en NaF saturado (~1M) pH 9 y 90°C. Uno de los ensayos se realizó en una celda electroquímica de vidrio borosilicato [1] y el otro en una celda metálica con recubrimiento de PTFE. Medio desaireado. v_B = 0,167 mV/s.

El objetivo de esta parte del presente trabajo fue establecer la interacción entre los iones cloruro y fluoruro, y su efecto sobre la susceptibilidad a la corrosión en rendijas de la aleación C-22, y por extensión sobre las aleaciones resistentes a la corrosión. Este tópico es señalado como

prioritario por investigadores que asesoran al proyecto *Yucca Mountain*. [33,92] Los potenciales de repasivación (E_{CO}) obtenidos mediante CPP indicaron un efecto inhibidor del fluoruro en la corrosión en rendijas inducida por cloruros a partir de una cierta relación molar umbral (Resultados 2.1.3). La relación $[F^-]/[Cl^-]$ que produjo un aumento significativo de E_{CO} fue de 2-5. La inhibición total de la corrosión en rendijas se observó para $[F^-]/[Cl^-]$ = 5-10. La relación umbral aumentó para soluciones más concentradas, indicando que la eficiencia inhibidora del fluoruro fue menor en esas condiciones. En los ensayos a potencial constante en soluciones de $[Cl^-]$ = 0,1M, se ratificó el efecto inhibidor del fluoruro, pero no se observó la inhibición total (Resultados 2.2.2). No obstante, se observó la repasivación de la aleación luego de un cierto período de propagación, en las soluciones con $[F^-]/[Cl^-] \geq 2$ (Resultados 2.2.2, Fig. 321).

El efecto del fluoruro sobre la corrosión localizada inducida por cloruros en aleaciones resistentes a la corrosión es motivo de controversias en la literatura. Fundamentándose en estudios realizados en Ni y Fe, MacDougall [33] sostiene que el ion cloruro es el más agresivo para la corrosión localizada, mientras que el ion fluoruro promueve la disolución general. De acuerdo a este autor, las mezclas de fluoruros y cloruros serían extremadamente perjudiciales para la ruptura localizada de la pasividad de la aleación C-22. MacDougall indica que el ion fluoruro produce gran cantidad de rupturas localizadas, debilitando la película pasiva, mientras que el ion cloruro interfiere en la autorreparación de la misma [33]. Cragnolino sostiene una hipótesis similar. [92] Por otra parte, Newman afirma que los iones fluoruro no son especies agresivas para la corrosión localizada de los aceros inoxidables. [93] En la solución ácida localizada de picaduras y rendijas activas en presencia de fluoruros, la especie predominante sería el ácido fluorhídrico (HF). Dado que el HF es un ácido débil, el fluoruro podría actuar como un inhibidor de la corrosión localizada de la aleación C-22 [93].

De acuerdo a los resultados obtenidos en el presente trabajo y a la experiencia previa [81-85,94] sobre el comportamiento frente a la corrosión de la aleación C-22 en mezclas de cloruros y fluoruros, se puede concluir que el ion fluoruro resulta agresivo con respecto a la disolución pasiva y transpasiva, pero se comporta como un inhibidor débil frente a la corrosión en rendijas inducida por cloruros. Los inhibidores más estudiados en este sistema son oxianiones tales como nitrato, sulfato y en menor medida, carbonato y bicarbonato [27,94-98]. Estos aniones permiten obtener una inhibición total de la corrosión en rendijas con relaciones molares $[Inhibidor]/[Cl^-]$ del orden de 0,1-0,5 (en condiciones experimentales similares a las utilizadas en el presente trabajo: temperatura, pH, etc.). En cambio, las relaciones $[F^-]/[Cl^-]$ requeridas para una inhibición total de la corrosión en rendijas fueron un orden de magnitud mayores (5-10). Las publicaciones reseñadas [81,83-85,94] utilizan relaciones $[F^-]/[Cl^-]$ de 0,2 a 1. A consecuencia de ello, no se reporta ningún efecto inhibidor del ion fluoruro.

El mecanismo por el cual el fluoruro inhibe la corrosión en rendijas inducida por el cloruro puede ser muy diferente de los mecanismos por los cuales actúan los oxianiones. El nitrato es, de todos los inhibidores de la corrosión en rendijas estudiados, el más efectivo. [94] De acuerdo a Rebak [99], la efectividad de este oxianión se fundamenta en que actúa por cuatro mecanismos diferentes: (1) mantiene las condiciones oxidantes en la rendija, estabilizando la película pasiva de Cr_2O_3, (2) se reduce consumiendo

protones, (3) disminuye la velocidad de corrosión general en estado activo en la rendija y (4) secuestra protones libres debido a su menor constante de disociación respecto del HCl. El mecanismo de inhibición del fluoruro sería sólo este último (4). Debido a la constante de disociación menor del HF (pKa = 3,15) con respecto al HCl (pKa = -8), la acidificación localizada del medio estaría limitada. Los resultados de la presente tesis indican que se deben satisfacer ciertas condiciones mínimas de acidez en la rendija (pH < 1,7) para que la misma se active. Sin embargo, este mecanismo está limitado por la volatilidad del HF, cuyo punto de ebullición en estado puro es de tan solo 20°C. [100] El HF es un ácido débil que sólo se ioniza parcialmente en solución acuosa. Las especies que predominan al descender el pH son F^-, HF y HF_2^- respectivamente. [101] Se ha señalado que las mismas influyen en la ruptura de la película pasiva y la repasivación. [33]

Aunque la presencia de fluoruros, en relaciones molares elevadas con respecto a los cloruros, es capaz de mitigar e inhibir la corrosión en rendijas, existen una serie de potenciales inconvenientes causados por las altas concentraciones de fluoruros. Además de los ya mencionados con respecto al deterioro de la pasividad y a la disolución transpasiva, las aleaciones Ni-Cr-Mo son susceptibles a la corrosión bajo tensión en HF. [102]

2.2 Efecto de la Precipitación de Segundas Fases

En el presente trabajo se utilizaron probetas con un tratamiento térmico (10 horas a 760°C) que conduce a la precipitación de fases ricas en Mo en los bordes de grano. [103] La zona adyacente a los bordes de grano queda empobrecida en Mo como consecuencia de la difusión de este aleante. En las Figuras 11 y 12 se representan esquemáticamente las microestructras MA y TCP. En las probetas MA se distinguen los diferentes planos cristalinos de la aleación. En las probetas TCP se observa además la heterogeneidad metalúrgica introducida por el tratamiento térmico. En la Figura 13 se esquematizan la región de los precipitados ricos en Mo, y la región adyacente a los mismos, empobrecida en Mo.

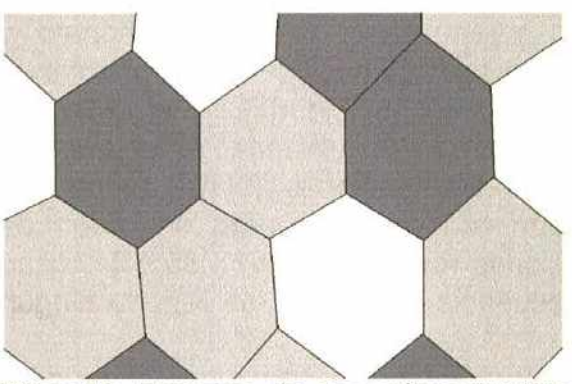


Figura 11: Esquema de una microestructura MA. Se distinguen los diferentes planos cristalinos de la aleación.

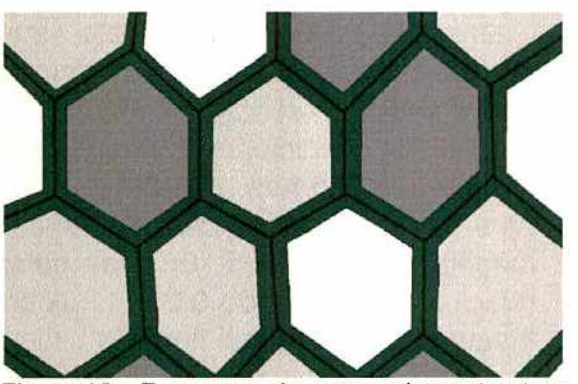


Figura 12: Esquema de una microestructura TCP. Se distinguen precipitados en bordes de grano (ricos en Mo) y una zona adyacente (pobre en Mo).

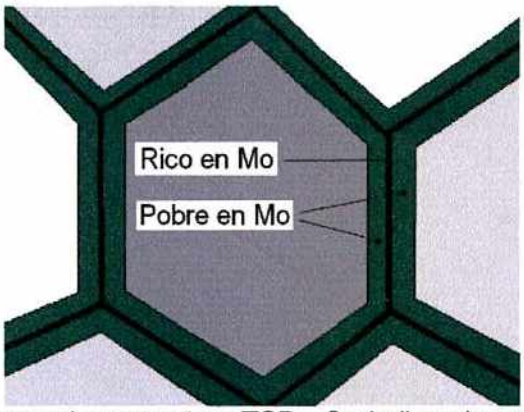


Figura 13: Esquema de una microestructura TCP. Se indican la zona correspondiente a los precipitados (ricos en Mo) y la zona adyacente a los mismos (pobre en Mo).

Las reacciones anódicas y catódicas pueden ocurrir a diferentes velocidades sobre los distintos planos cristalinos o fases presentes. La velocidad de corrosión general no presentó una dependencia apreciable con las variables metalúrgicas (Resultados 1). [1] En el estado pasivo, no se observaron ningún tipo de diferencias entre las probetas MA y las tratadas térmicamente (Fig. 1). [1] Sin embargo, en el estado activo se observó un ataque preferencial en bordes de grano en probetas TCP (Resultados 1.2). En esas condiciones, es esperable que la zona adyacente a los precipitados sea atacada preferencialmente, debido a su menor contenido de Mo. [69] La susceptibilidad a la corrosión en rendijas de probetas MA y TCP, establecida a partir de los potenciales de repasivación, fue similar (Resultados 2.1, Fig. 136 y 137). Esto concuerda con los resultados de Evans *et al.* [104] que comparan probetas MA y ASW (*As Welded*: probetas con un cordón de soldadura). Por otra parte, Dunn *et al.* [105] informan que los procesos de soldadura y los tratamientos térmicos producen una disminución de la resistencia a la corrosión en rendijas de la aleación C-22.

En la Figura 14 se representa la densidad de corriente de corrosión en rendijas (i_{REND}) en función del potencial para la aleación C-22 MA, en NaCl 1M a 90°C (adaptado de Resultados 2.2.1, ajuste de Fig. 284). Se indican los valores medios de E_{CORR} correspondientes a la propagación estable de la corrosión en rendijas, de probetas PCA MA y TCP (Resultados 2.3, Fig. 355 y 356), y sus correspondientes valores de i_{REND}. Se supuso que la curva obtenida para probetas MA se puede hacer extensiva a probetas TCP. Al tener un mayor valor de E_{CORR}, las probetas TCP presentan una mayor i_{REND} que las PCA. Sin embargo, la densidad de corriente catódica, que sostuvo la corrosión en rendijas, fue similar en ambos casos: $i \approx 0{,}2\ \mu A/cm^2$ (Resultados 2.3, Fig. 354). Esto se debió a que el área atacada por corrosión en rendijas en las probetas MA fue mayor que en las probetas TCP. Esta diferencia en la magnitud del área atacada se verificó en todos los ensayos realizados (Resultados 2.3, Fig. 363-368). Se desconoce la causa de este fenómeno. La reacción catódica predominante fue la reducción de oxígeno sobre la aleación pasiva (Resultados 2.3).

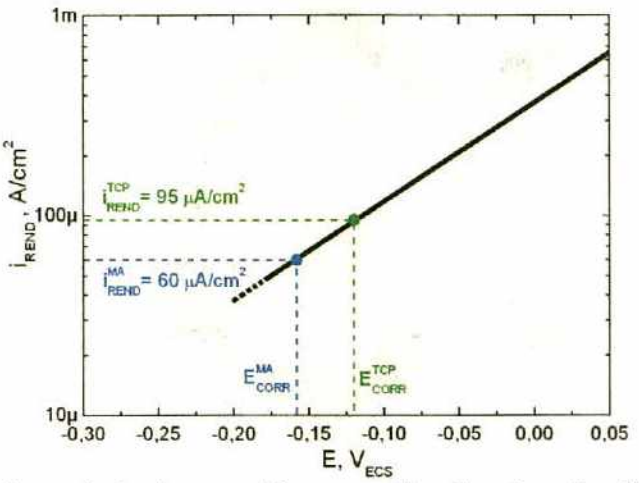


Figura 14: Densidad de corriente de corrosión en rendijas (i_{REND}) en función del potencial para la aleación C-22 en NaCl 1M a 90ºC. Se indican los valores de E_{CORR} de probetas PCA, MA y TCP, y sus correspondientes valores de i_{REND}.

Las reacciones de reducción de protones y de reducción de oxígeno, pueden producirse a diferentes velocidades sobre las distintas fases presentes en probetas TCP. Se sabe que la presencia de Mo afecta la reacción de descarga hidrógeno en medios ácidos [69] La fracción de área expuesta a la solución correspondiente a cada fase también es un factor determinante en la cinética. Un estudio más profundo de la cinética catódica implicaría la realización de ensayos en probetas representativas de las diferentes fases. Para ello se debe conocer la composición química y la estructura cristalina de cada fase presente. Se reporta que las probetas ASW (*As Welded*: probetas con un cordón de soldadura) y ASW con tratamiento térmico HTA (*High Temperature Aging*: 173 horas a 700ºC) presentan mayores potenciales de corrosión que las probetas MA, luego de más de 1 año de inmersión en una variedad de soluciones agresivas. [106] En la presente tesis se observó que generalmente, las probetas TCP (prismáticas y PCA) presentaron mayores potenciales de corrosión que las correspondientes MA, en NaCl 1M a 90ºC (Resultados 1.1.2, Fig. 38 y Resultados 2.3, Fig. 353). El estudio de la cinética catódica mediante curvas de polarización potenciodinámica, no evidenció diferencias significativas entre ambos tipos de probeta (Resultados 1.3). Se requiere de un estudio sistemático más detallado para determinar la influencia de los tratamientos térmicos sobre la cinética catódica.

2.3 Efecto de los Formadores de Rendijas

En la Figura 15 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. En todos los casos se halló una relación del tipo indicado en la Ecuación 4. 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. [73]

$$E_R = A - B \cdot \log[Cl^-] \qquad (4)$$

En todos los casos se utilizaron probetas PCA y/o MCA que poseen los formadores de rendijas descritos en la norma ASTM G 78. [107] El ajuste de Rebak *et al.* [94] surge de CPP realizadas en probetas MA y ASW. Kehler *et al.* [95] determinan los potenciales de repasivación mediante CPP, mientras que Dunn *et al.* [108] utilizan el método propuesto por Cragnolino *et al.* [109]. En ambos trabajos se utilizan probetas MA. Los datos de Dunn *et al.* [108] y Kehler *et al.* [95] se calcularon a partir de las ecuaciones empíricas reportadas por los autores, que tienen en cuenta los efectos de la temperatura y de la concentración de cloruros. Las mismas son válidas en las condiciones del presente trabajo, aunque no se realizaron ensayos en idénticas condiciones experimentales. Rebak *et al.* [94] y Kehler *et al.* [95] utilizan formadores de rendijas cerámicos recubiertos de PTFE, con un torque aplicado de 7,9 N.m. Dunn *et al.* [108] utilizan formadores de rendijas de PTFE, con un torque aplicado de 0,35 N.m.

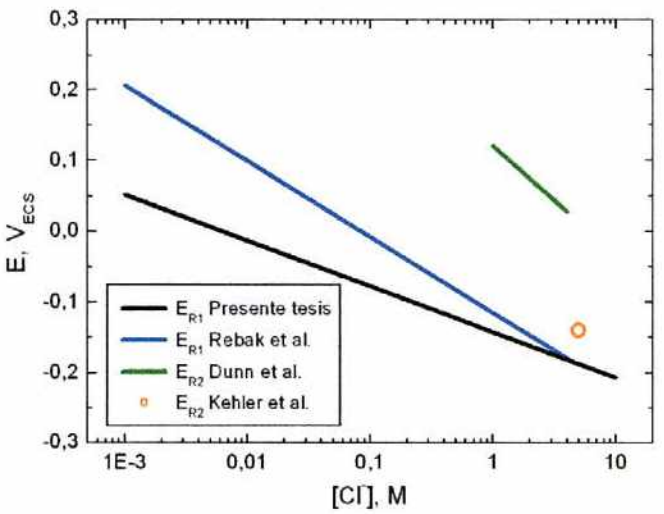


Figura 15: Potencial de repasivación de la aleación C-22 en soluciones de cloruros a 90ºC en función de la concentración de cloruros. Se comparan los ajustes obtenidos en el presente trabajo con los de otros autores. Rebak *et al.* [94]: probetas PCA y MCA, MA y ASW, formadores de rendijas cerámicos recubiertos de PTFE, torque 7,9 N.m. Dunn *et al.* [108]: probetas MCA y PCA, MA, formadores de rendijas de PTFE, torque 0,35 N.m. Kehler *et al.* [95]: probetas MCA MA, formadores de rendijas cerámicos recubiertos de PTFE, torque 7,9 N.m.

Los potenciales de repasivación obtenidos en el presente trabajo fueron consistentes con los reportados por Rebak *et al.* [94] y Kehler *et al.* [95]. Los potenciales de repasivación obtenidos por Dunn *et al.* [108] son significativamente más elevados. Estos autores no hallan corrosión en rendijas para concentraciones de cloruros menores a 1M. Esta discrepancia puede atribuirse fundamentalmente al tipo de formadores de rendija utilizado por Dunn *et al.* [108]. El 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. Los efectos de los materiales de fabricación de los formadores de rendijas y del torque aplicado han sido estudiados por Shan y Payer [110] y por Evans y Rebak [111] respectivamente.

2.4 Cinética de Corrosión en Rendijas

El avance de la de la corrosión en rendijas a un potencial aplicado constante se caracteriza por tres etapas: incubación, propagación y repasivación. [112] Estas etapas se indican esquemáticamente en la Figura 16.

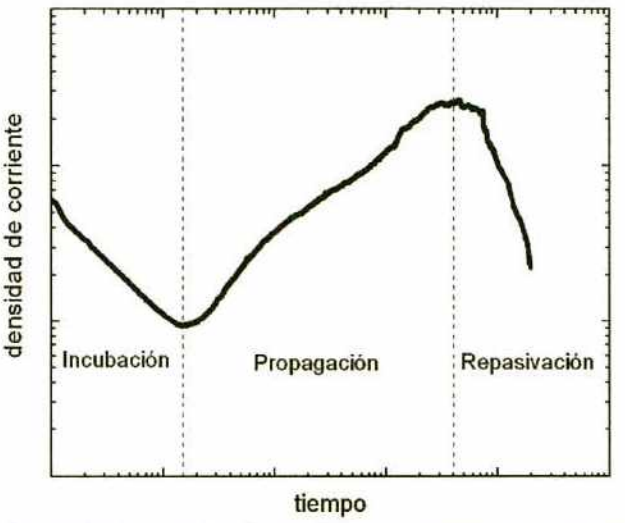


Figura 16: Densidad de corriente nominal en el tiempo, para un ensayo genérico a potencial constante en una probeta de aleación resistente a la corrosión con formadores de rendijas, en un medio en el que sufre corrosión localizada.

Al quedar determinadas las condiciones experimentales, la densidad de corriente anódica en la rendija durante la etapa de propagación se consideró sólo una función del potencial aplicado. El incremento de la corriente total medida durante la propagación, se interpretó como el incremento del área atacada. Galvele *et al.* [75] determinan la densidad de corriente de propagación del picado en función del potencial, en aceros inoxidables ferríticos en HCl 1M, midiendo el diámetro y la profundidad de las picaduras. En la presente tesis, utilizando un razonamiento análogo, se determinó la densidad de corriente de corrosión en rendijas (i_{REND}) de la aleación C-22 en NaCl 1M a 90°C (Resultados 2.2.1).

Uno de los objetivos del presente trabajo fue determinar la densidad de corriente de corrosión en rendijas de la aleación C-22 en función del potencial aplicado, en condiciones ambientales usualmente tomadas como referencia en la literatura. [111] En la Figura 17 se representan la densidad de corriente de corrosión en rendijas (i_{REND}) y el tiempo de incubación para el inicio de la corrosión en rendijas (t_{INC}) en función del potencial aplicado (ajustes de los datos obtenidos en Resultados 2.2.1, Fig. 250 y 284, respectivamente). En el rango de potenciales -0,170 V_{ECS} a 0,250 V_{ECS} se observó un incremento de i_{REND} y una disminución de t_{INC} en el tiempo. Para potenciales mayores, i_{REND} y t_{INC} se estabilizaron en sus valores máximo y mínimo respectivamente. Se establecieron dos zonas de diferente susceptibilidad a la corrosión en rendijas. Una de baja susceptibilidad: -0,170 V_{ECS} < E < 0,250 V_{ECS}; y otra de alta susceptibilidad: E > 0,250 V_{ECS}. En la primera zona, se requieren caminos de difusión más largos (rendijas más severas) para estabilizar la corrosión localizada, dado que i_{REND} es baja. En la segunda zona, i_{REND} es alta y la

corrosión localizada se estabiliza con caminos de difusión más cortos (rendijas menos severas). [78]

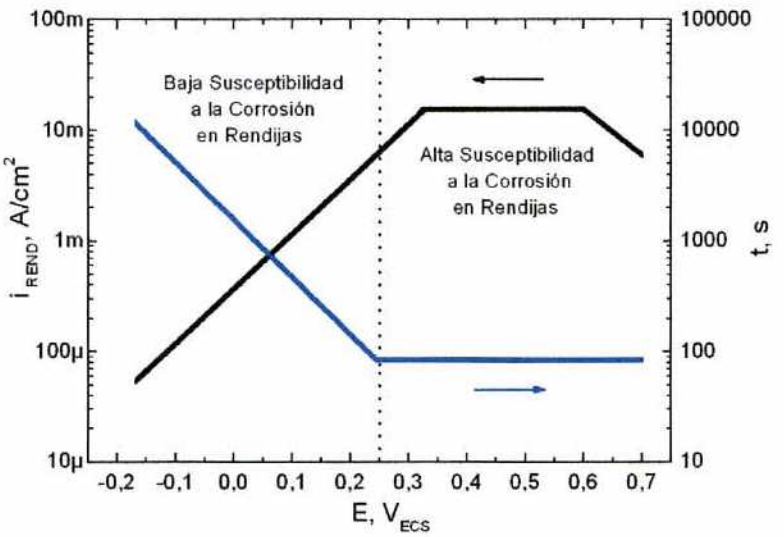


Figura 17: Densidad de corriente de corrosión en rendijas (i_{REND}) y tiempo de incubación (t_{INC}) para el inicio de la corrosión en rendijas en función del potencial aplicado, para la aleación C-22 MA en NaCl 1M a pH 2 y 90°C. Adaptado de Resultados 2.2.1, Fig. 250 y 284 (ajustes).

Los valores de i_{REND} determinados en la presente tesis deben considerarse valores medios representativos de la densidad de corriente a cada potencial. Los perfiles de ataque medidos indicaron que existe una distribución espacial de densidades de corriente en la rendija (Resultados 2.2.1, Fig. 276-283). Esto se produce a consecuencia de la variación del potencial eléctrico en la región ocluida. [113-116] He y Dunn [119] informan i_{REND} = 0,1-4 mA/cm^2 para la aleación C-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}.

La discrepancia entre los potenciales de repasivación obtenidos con distintos formadores de rendijas se atribuyó a diferentes condiciones de severidad impuestas por los materiales utilizados (Discusión 2.3). Los caminos de difusión establecidos en cada caso son diferentes. Utilizando la información cinética obtenida (Resultados 2.2.1, Fig. 284), se estimó la densidad de corriente crítica (i_{REND}^{CRIT}) asociada con los diferentes formadores de rendijas. El potencial de repasivación obtenido utilizando formadores de cerámico revestidos en PTFE se corresponde con $i_{REND}^{CRIT} = 75\,\mu A/cm^2$ (Fig. 18); mientras que el obtenido utilizando formadores de PTFE se corresponde con $i_{REND}^{CRIT} = 1{,}5\,mA/cm^2$ (Fig. 18). Cuando se alcanzan las condiciones críticas para el inicio de la corrosión localizada (o la repasivación) el producto x·i es constante. [74] Por lo tanto, es posible estimar la relación entre los caminos de difusión establecidos por el formador de rendijas de PTFE (x^{PTFE}) y el de cerámico revestido en PTFE ($x^{cerámico/PTFE}$). La misma se indica en la Ecuación 5. Se halló una diferencia de dos órdenes de magnitud entre los caminos de difusión establecidos por ambos formadores de rendija.

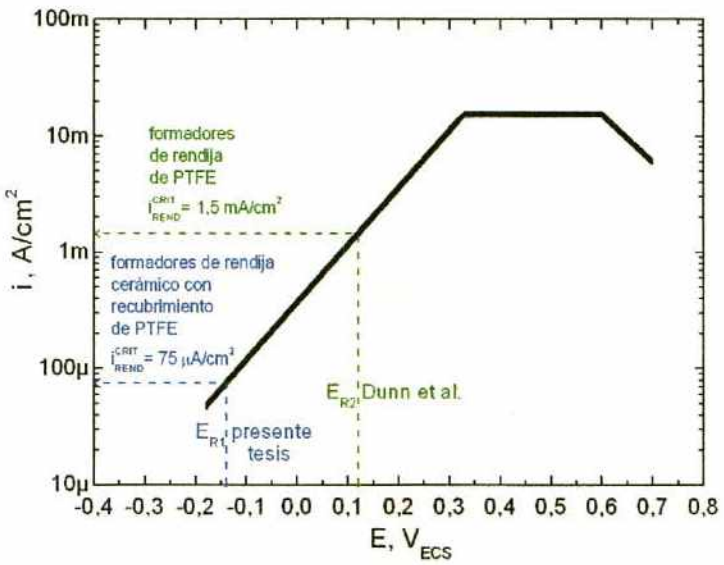


Figura 18: Densidad de corriente de corrosión en rendijas (i_{REND}) en función del potencial para la aleación C-22 MA en soluciones de cloruros a 90°C. Se presentan las densidades de corriente críticas asociadas a los potenciales de repasivación con diferentes formadores de rendijas. Adaptado de Resultados 2.2.1, Fig. 284 (ajustes).

$$\frac{x^{PTFE}}{x^{cerámico\,/\,PTFE}} = 0{,}05 \qquad (5)$$

En la Figura 19 se presenta esquemáticamente el efecto del aumento de la resistividad (R) de la solución en la rendija sobre la curva de polarización de la aleación en esa solución. Las diferentes curvas fueron obtenidas fijando arbitrariamente los valores R = 10, 100 y 1000 Ω.cm^2. El aumento de la resistividad de la solución en la rendija simula cualitativamente la disminución de la concentración de cloruros en el medio. En la Figura 19 se indican esquemáticamente los valores de i_{REND}^{CRIT} asociados con dos formadores de rendijas de diferente severidad y con la corrosión por picado (i_{PICADO}^{CRIT}). A medida que R aumenta el potencial de repasivación esperado es mayor. El efecto es más pronunciado cuanto menos severo es el formador de rendijas considerado. Para el formador de rendijas 1, se espera un aumento significativo de E_R a partir de R = 1000 Ω.cm^2. Para el formador de rendijas 2 (menos severo), se espera un aumento significativo de E_R a partir de R = 100 Ω.cm^2, mientras que para R = 1000 Ω.cm^2 no se espera corrosión en rendijas.

La sensibilidad de E_R, al modificarse la concentración de cloruros de la solución, está dada por la pendiente (B) de la Ecuación 4. Galvele [74] indica un valor teórico de 0,059 V/dec para la corrosión por picado a temperatura ambiente. Este valor teórico considera sólo la caída de potencial en la solución de la rendija. A 90°C, el valor correspondiente es 0,072 V/dec. Dunn *et al.* [108] informan un valor de 0,156 V/dec (formadores de PTFE), mientras que Rebak et al. [94] informan un valor de 0,100 V/dec (formadores de cerámico revestido con PTFE). En el presente trabajo se obtuvo B = 0,065 V/dec. Estos resultados ratifican que los formadores de rendijas más severos conducen a potenciales de repasivación menos sensibles a la variación en la agresividad del medio.

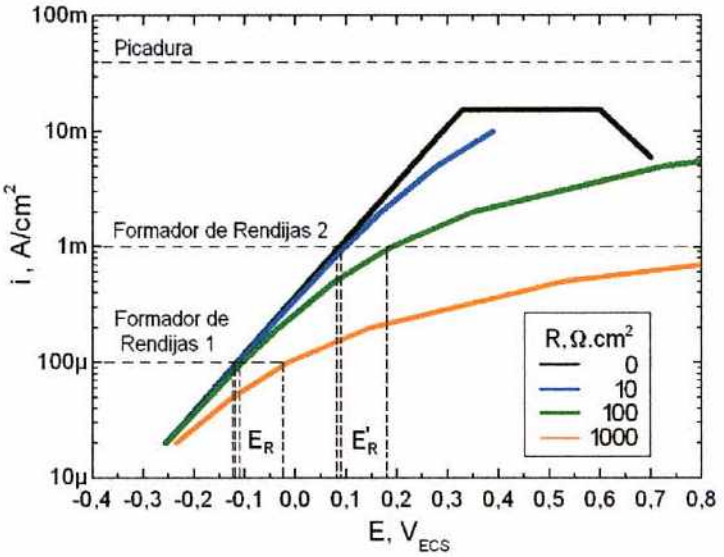


Figura 19: Densidad de corriente de corrosión en rendijas (i_{REND}) en función del potencial para la aleación C-22 MA en soluciones de cloruros a 90°C. Se presenta esquemáticamente los efectos del aumento de la resistividad de la solución en la rendija (R) y de la severidad de la rendija sobre el potencial de repasivación.

El camino de difusión asociado a la corrosión por picado es pequeño. El mismo está determinado por la rugosidad superficial de la aleación. Consecuentemente, el valor de i_{PICADO}^{CRIT} es elevado (se indica sólo esquemáticamente en la Figura 19) y no se alcanza a ningún potencial. El valor máximo de i_{REND} en el sistema en estudio es de aproximadamente 20 mA/cm^2 (Fig. 19). Las densidades de corriente de picaduras activas reportadas en otros sistemas metal / electrolito son sensiblemente más elevadas. Galvele realizó una revisión bibliográfica para picaduras en metales puros y aleaciones. [74] Reporta valores en el rango 0,1-70 A/cm^2 en diferentes sistemas, mayoritariamente a temperatura ambiente. Los aceros inoxidables ferríticos en HCl 1M presentan valores mayores a 1 A/cm^2, a temperatura ambiente, que se incrementan monótonamente con el potencial. [75] La ausencia de picado en el sistema en estudio se puede atribuir a la limitación de la densidad de corriente en la región ocluida a un valor máximo de 20 mA/cm^2, de modo tal que las condiciones críticas (x·i) para el inicio del picado no se alcanzan a ningún potencial.

En la Figura 20 se presenta esquemáticamente el efecto de la presencia de inhibidores (por ejemplo los oxianiones nitrato, sulfato, carbonato, etc.) sobre la curva de polarización de la aleación en la solución de la rendija. Si la curva de polarización se modifica, aumentando del potencial de corrosión de la aleación, el potencial de repasivación también aumenta. Este aumento se corresponde con el término E_{INH} en el modelo de acidificación localizada [74] (Introducción 6.2.1, Ec. 13). La reducción de la corriente máxima alcanzada implica una mayor severidad en las condiciones de la rendija (x) para satisfacer las condiciones críticas (x·i).

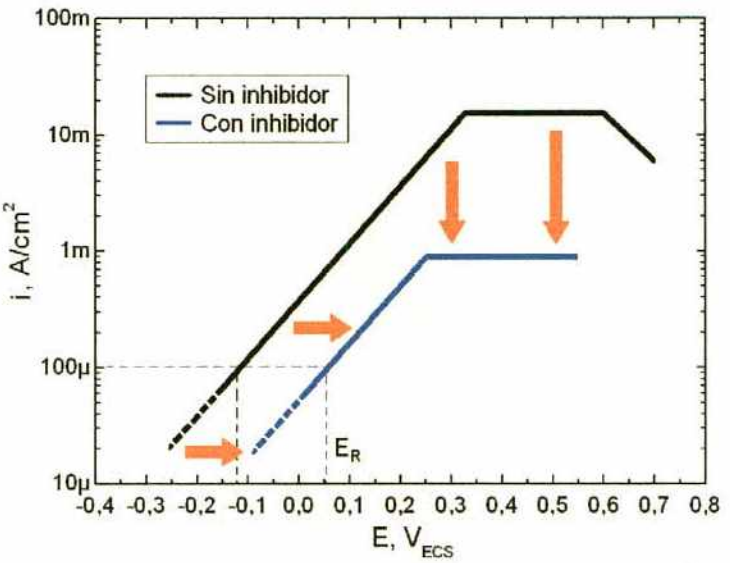


Figura 20: Densidad de corriente de corrosión en rendijas (i_{REND}) en función del potencial para la aleación C-22 MA en soluciones de cloruros a 90°C. Se presenta esquemáticamente el efecto de la presencia de inhibidores sobre el potencial de repasivación.

La susceptibilidad a la corrosión localizada de un metal está determinada por su comportamiento en la solución ácida de la rendija. [73,74] En la Figura 21 se compara la curva de polarización de la aleación C-22 en la solución de la rendija con curvas de polarización en diferentes soluciones ácidas de cloruros (adaptadas de Resultados 1.2.1, Fig. 50). En la Figura 22 se compara la misma curva con la recta de Tafel correspondiente al ajuste de i_{CORR} vs. E_{CORR} en soluciones de HCl, obtenida en ensayos de EIS (Resultados 1.2.2, Fig. 92).

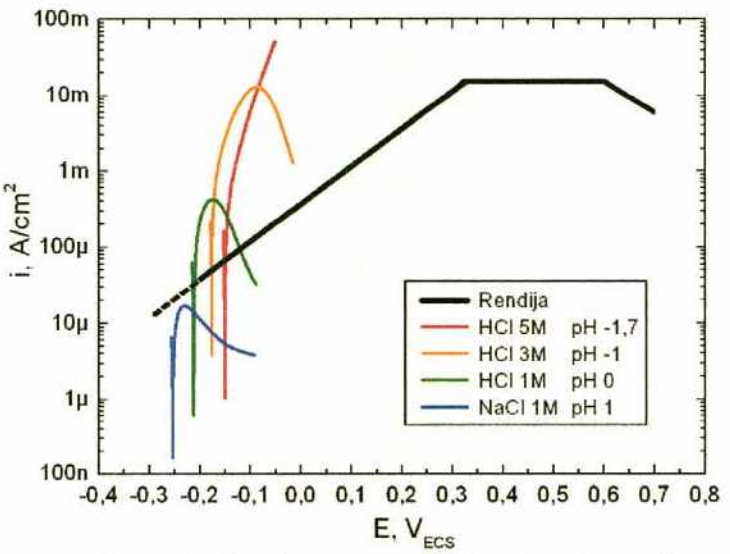


Figura 21: CPP en soluciones ácidas de cloruros y densidad de corriente de corrosión en rendijas (i_{REND}) en función del potencial para la aleación C-22 MA en soluciones de cloruros a 90°C. CPP adaptadas de Resultados 1.2.1, Fig. 50.

Oldfield y Sutton [64,65] establecen el concepto de solución crítica en la rendija (CCS: *Critical Crevice Solution*), definida como la solución menos agresiva en la cual aparece un pico anódico de 6 µA/cm^2 en la curva de polarización del metal. En el presente trabajo, la CCS puede asimilarse a una solución de NaCl 1M, a pH 1,7 y 90°C. Ésta es la solución menos agresiva en

la cual se halló que la aleación C-22 sufrió corrosión general en estadio activo. Sin embargo, la severidad de la solución en la rendija evoluciona durante la propagación de la corrosión localizada, generándose condiciones más agresivas. Si se comparan las densidades de corriente de las curvas de polarización de la Figura 21, resulta evidente que los valores máximos de corriente alcanzados en la rendija son comparables con los máximos hallados en HCl 3M.

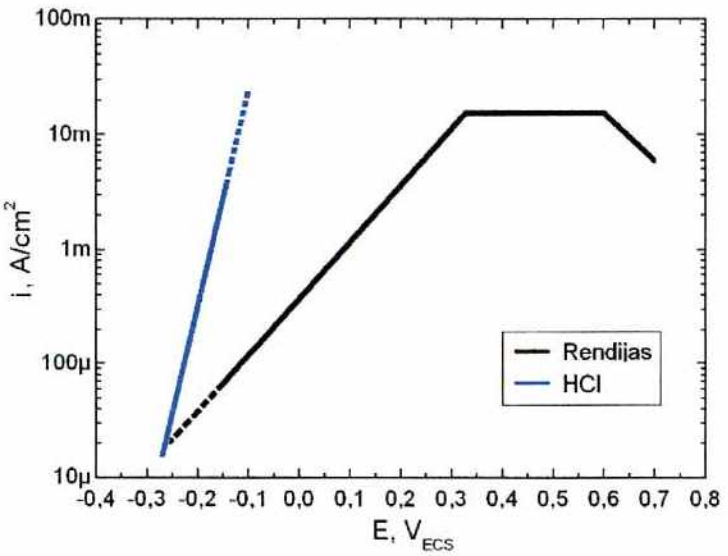


Figura 22: Densidad de corriente de corrosión (i_{CORR}) en HCl (Resultados 1.2.2, Fig. 92) y densidad de corriente de corrosión en rendijas (i_{REND}) en función del potencial para la aleación C-22 MA en soluciones de cloruros a 90°C. Línea de trazos: extrapolación.

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. [74] Para soluciones de pH < 0, el cloruro produce un aumento importante del coeficiente de actividad del protón. [120] A consecuencia de esto, el pH en rendijas de aleaciones resistentes a la corrosión es mucho menor al predicho termodinámicamente, considerando sólo la hidrólisis de cationes metálicos. [121] Debido a la elevada concentración de especies en la rendija, se espera la precipitación de sales, especialmente cloruros de los cationes metálicos. Estos podrían bloquear el paso de cationes desde el metal a la solución de la rendija, estableciendo un control cinético por difusión. Algunos autores proponen un control cinético óhmico, determinado por las características y el espesor de la sal precipitada. [122] Otros investigadores reportan evidencias de un control cinético mixto óhmico-transferencia de carga. [123] La etapa controlante de la cinética del proceso corrosivo depende del sistema en estudio y del potencial aplicado. El carácter no estacionario de la propagación de la corrosión en rendijas dificulta el discernimiento entre los diferentes mecanismos. [124]

Teniendo en cuenta lo descrito en el párrafo anterior, es evidente que las condiciones en una rendija o picadura no pueden ser simuladas enteramente mediante una solución ácida de cloruros. No obstante, es usual en la literatura considerar una solución de HCl como representativa del medio ocluido en rendijas y picaduras. [75,125]

La curva de polarización de la aleación C-22 en la rendija, obtenida en el presente trabajo (Fig. 18), está afectada por tres diferentes aportes a la caída óhmica.

1. La caída óhmica en la sal precipitada sobre el metal ($i_{REND} \cdot R_{SAL}$)
2. La caída óhmica en el electrolito dentro de la rendija ($i_{REND} \cdot R_{REND}$)
3. La caída óhmica en el electrolito fuera de la rendija ($i_{REND} \cdot R_{SOL}$).

Los aportes (2) y (3) pueden considerarse pequeños por la presencia de un electrolito soporte en concentraciones apreciables (NaCl 1M). Estos aportes son importantes para soluciones diluidas (Fig. 19). El aporte (1) no es despreciable y resulta difícil de cuantificar dado que se ignora la composición química exacta del precipitado, así como también su espesor y su resistividad. Los resultados del presente trabajo indicaron que el precipitado se halló presente a todos los potenciales estudiados (Resultados 2.2.1, Fig. 285-320). El mismo estuvo enriquecido en Mo y W (Resultados 2.2.1, Tablas 6 y 7). No se determinó si la composición química cuantitativa y el espesor del precipitado se modificaron con el potencial y/o con el tiempo.

En el rango de potenciales de -0,170 V_{ECS} a 0,300 V_{ECS} se halló una relación de tipo Tafel, indicativa de un control cinético por transferencia de carga (Fig. 22). Sin embargo, la pendiente hallada fue de 0,2 V/dec., un valor elevado que sugiere la presencia de otro proceso que afecta al control cinético. [126] La observación de un precipitado sobre la zona atacada sugiere la posibilidad de una caída óhmica significativa. Para potenciales mayores a 0,300 V_{ECS}, la corriente medida fue casi independiente del potencial aplicado. Esto indicaría un control por difusión. No obstante, los resultados de EIS no ratificaron esa observación (Resultados 2.2.1, Fig. 251-253).

Las expresiones correspondientes a la recta de Tafel en soluciones de HCl y al primer tramo de la curva de polarización en la rendija, se presentan en las Ecuaciones 6 y 7, respectivamente.

$$E[V_{ECS}] = -0{,}015 + 0{,}053 \cdot \log(i) \qquad (6)$$

$$E[V_{ECS}] = 0{,}693 + 0{,}202 \cdot \log(i) \qquad (7)$$

La pendiente de Tafel de la curva de polarización en la rendija fue más elevada que la pendiente en HCl. La intersección de ambas rectas se produce a E = -0,267 V_{ECS} (i = 20 $\mu A/cm^2$). Ese potencial es similar al mínimo valor al cual se detectó corrosión en estado activo en NaCl 1M pH 1,7 (-0,274 V_{ECS}) (Resultados 1.2.2, Fig. 88 y 89).

La vinculación que existe entre la corrosión general en estado activo y la corrosión localizada [74] permite especular con la posibilidad de un potencial mínimo teórico por debajo del cual la corrosión en rendijas no sea posible. Este potencial es el correspondiente al mínimo valor al cual se detectó corrosión en estado activo. Este valor, E_R^{MIN} = -0,274 V_{ECS}, es extremadamente conservador, válido para toda solución de cloruros a 90°C. Este tema se abordará nuevamente en Discusión 2.6.

2.5 Características del Ataque por Corrosión en Rendijas

El ataque por corrosión en rendijas que sufrió la aleación C-22 en soluciones de cloruros, presentó una apariencia similar al ataque por corrosión general en soluciones de HCl (Resultados 2.1.1, Fig. 154-186; Resultados 2.2.1, Fig. 285-320 y Resultados 1.2.2, Fig. 99-107). En probetas MA se observó la estructura de granos de la aleación, dado que los diferentes planos cristalinos se atacaron en forma diferencial. En probetas TCP se observó un ataque intergranular debido a la heterogeneidad metalúrgica introducida por la presencia de precipitados en bordes de grano y por sus zonas adyacentes. Se observaron picaduras, tanto en las probetas atacadas por corrosión general en estado activo, como en las zonas atacadas por corrosión en rendijas. Estas picaduras son atribuibles al *etch pitting*, un tipo de picado que no está asociado a la ruptura de la pasividad. [70]

La composición de los productos de corrosión hallados en probetas que sufrieron corrosión en estado activo en HCl, fue similar a la composición de los productos de corrosión hallados sobre las rendijas atacadas (Resultados 1.2.2, Fig. 107-112 y Resultados 2.2.1, Tablas 6 y 7). Los mismos fueron ricos en Mo y W, y pobres en Ni y Cr con respecto a la composición de la aleación.

El ataque por corrosión en rendijas durante CPP en soluciones de cloruros diluidas, se produjo debajo de los formadores de rendija (Resultados 2.1.1, Fig. 154-186). Sin embargo, en soluciones concentradas el ataque se produjo en zonas adyacentes a los formadores de rendijas, en probetas MA; y en superficies no ocluidas en probetas TCP. De acuerdo a Evans *et al.* [104], este cambio en el modo de ataque al aumentar [Cl^-] se debe exclusivamente a las elevadas corrientes alcanzadas en el método CPP, dado que si se utiliza el método THE la zona atacada es siempre la ocluida. Sin embargo, esto no explica lo observado en probetas TCP. En soluciones muy concentradas de cloruros y nitratos a temperaturas cercanas a las de ebullición, se observa que la aleación C-22 sufre picado sin presentarse ataque por corrosión en rendijas. [117] Esta anomalía puede estar relacionada con las elevadas concentraciones de iones en dichos medios. En las probetas más atacadas por corrosión en rendijas se observó una estructura de trincheras concéntricas (Resultados 2.2.1, Fig. 309, 310, 314, 316-319). Las mismas atravesaron los granos. Ilevbare [118] reporta la misma estructura en soluciones de NaCl 4M + Na_2SO_4 0,04-0,4M, a 90°C y 105°C. La causa de este tipo de ataque es desconocida.

En la presente tesis se observó una relación logarítmica entre la profundidad de ataque y la carga eléctrica circulada durante la propagación de la corrosión en rendijas. La profundidad máxima de ataque fue un orden de magnitud mayor a la profundidad media (Resultados 2.2.1, Fig. 274 y 275). Esta relación es importante, dado que la profundidad media es más fácil de obtener, estimando el área atacada, pero el parámetro utilizado en el diseño es la profundidad máxima. He y Dunn [119] reportan estudios sobre la cinética de propagación de la corrosión en rendijas en probetas SCA (*Single Crevice Assembly*) de aleación C-22, en NaCl 5M + $CuCl_2$ $2x10^{-4}$M, a 95°C. Informan la relación $d_{MAX} = 0{,}0912 \cdot t^{0{,}233}$ entre la profundidad máxima de ataque (d_{MAX}, mm) y el tiempo (t, días). El valor del exponente es menor al esperado para procesos controlados por difusión o por caída óhmica (0,5). Los autores atribuyen esto a la tendencia a la repasivación de la aleación. Esta tendencia

ha sido señalada por varios autores. [95,108,31] He y Dunn [119] informan una relación de áreas cátodo / rendija = 300-600. El área catódica es la correspondiente a la superficie pasiva de la aleación. En la presente tesis se utilizó una relación de áreas cátodo / rendija de 10-50 en los ensayos en probetas PCA, y de 80-200 en los ensayos de par galvánico probeta PCA-lámina.

2.6 Aspectos Geométricos de la Corrosión Localizada

El estudio de las variables relacionadas con la geometría de la región ocluida es fundamental en la corrosión localizada. [73] En el modelo de acidificación localizada [74,76-78] la geometría de una picadura o rendija unidimensional se caracteriza mediante el camino de difusión (x) o longitud. En esquemas bidimensionales aparece otra variable que es la apertura (*gap*) de la cavidad (g). Para caracterizar la geometría de la región ocluida, en estos casos, se recurre a factores de escala. [73] Los más utilizados son x/g y x^2/g. Vankeerberghen [127] reporta el estudio del efecto de la geometría de la rendija en los sistemas acero al carbono en solución reguladora ácido acético-acetato de sodio y aluminio en NaCl. Utiliza diferentes formadores de rendijas macroscópicos. Informa que existe una dimensión crítica característica x^2/g a partir de la cual se produce corrosión en rendijas. Lee *et al.* [128] reportan el estudio de factores de escala en el sistema Ni200 en H_2SO_4 0,5M. Mediante métodos especiales de fabricación, establecen rendijas con una longitud y una apertura rigurosamente controladas. Alcanzan valores de apertura de rendija de g = 7 μm. Informan que el factor de escala controlante es x^2/g. Además, reportan que las fuerzas capilares son importantes para rendijas de apertura pequeña. Los sistemas estudiados por estos autores difieren del sistema aleación resistente a la corrosión en solución de cloruros. Los sistemas acero al carbono en solución reguladora ácido acético-acetato de sodio y Ni200 en H_2SO_4 0,5M presentan una región de corrosión en estado activo. La corrosión en rendijas se puede producir por simple caída óhmica para rendijas lo suficientemente profundas. Esto se representa esquemáticamente en la Figura 23. Los aceros inoxidables y las aleaciones de níquel no presentan corrosión en estado activo en soluciones neutras de cloruros. En estos sistemas la acidificación localizada es una condición necesaria para que se produzcan la corrosión por picado o en rendijas. [73] Los factores de escala podrían ser diferentes en estos sistemas. Sin embargo, no hay información al respecto disponible en la bibliografía. Es razonable suponer que los factores de escala controlantes son similares: x/g ó x^2/g.

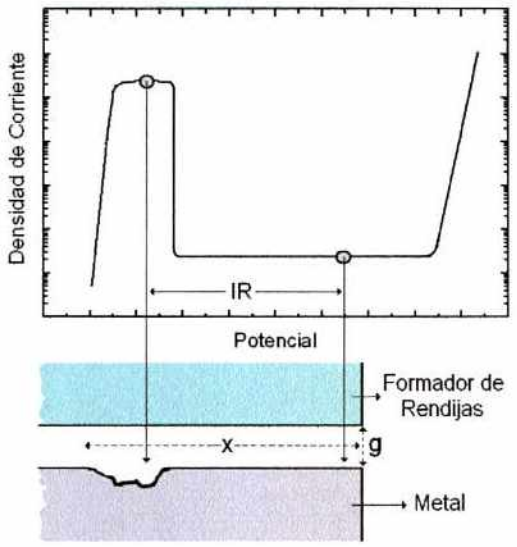


Figura 23: Esquema de corrosión en rendijas por caída óhmica en sistemas que presentan un pico de transición activo / pasiva. Adaptado de [129]. x y g son la longitud y la apertura de la rendija respectivamente.

Dentro del contexto del modelo de acidificación localizada, la extensión a un esquema bidimensional implica el reemplazo del camino de difusión (x) por un camino de difusión efectivo (x_{EF}), de acuerdo al factor de escala controlante. El mismo podría definirse mediante la Ecuación 8 ó la Ecuación 9. Por simplicidad, se utilizará el factor de escala de la Ecuación 8.

$$x_{EF} = \frac{x}{g} \qquad (8)$$

$$x_{EF} = \frac{x^2}{g} \qquad (9)$$

La Figura 24 presenta un esquema del avance de la corrosión localizada por picado y por corrosión en rendijas. La corrosión por picado puede producir picaduras semiesféricas o picaduras profundas. De acuerdo a Sridhar y Cragnolino [130], las picaduras profundas se comportan de modo similar a las rendijas. En la presente comparación se presenta una secuencia correspondiente a las etapas de (1) incubación y de (2)-(3) propagación de la corrosión localizada, considerando una picadura profunda y una rendija.

Para que se inicie la corrosión localizada, es necesario que se cumpla $x_{EF} \cdot i > (x_{EF} \cdot i)_{CRIT}$. El camino de difusión, en el caso de la corrosión por picado, está dado por la rugosidad superficial del metal. Para la corrosión en rendijas, el mismo dependerá de la geometría de la rendija. En la Etapa 1, x_{EF} es constante, y las condiciones críticas se cumplirán cuando el potencial aplicado sea lo suficientemente elevado para producir una densidad de corriente i_{CRIT} en la región ocluida. Al comenzar la propagación, las geometrías de la picadura y de la rendija se modifican en el tiempo. En las Etapas (2) y (3) se observa un incremento de la longitud de la picadura ($x_2 \rightarrow x_3$), manteniéndose la apertura de la misma (g) aproximadamente constante. En cambio, en la rendija, la longitud (x) se mantiene constante, mientras que la apertura se incrementa ($g_2 \rightarrow g_3$). La evolución de x_{EF} en cada caso será diferente. Esto se representa esquemáticamente en la Figura 25.

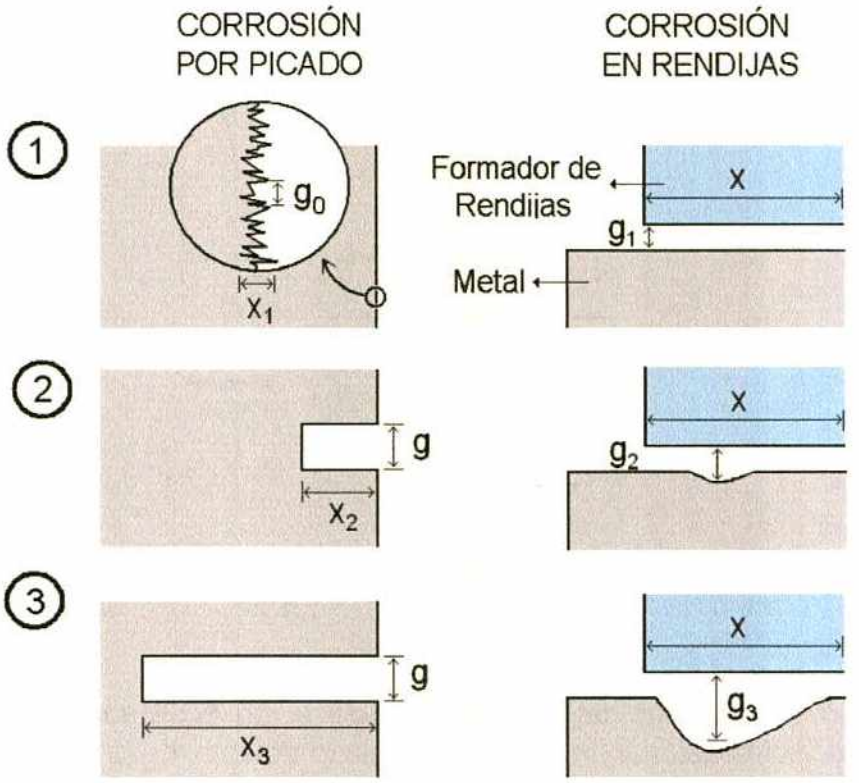


Figura 24: Esquema del avance de la corrosión localizada por picado (sólo picaduras profundas) y por corrosión en rendijas. Se presenta una secuencia correspondiente a las etapas de (1) incubación y de (2)-(3) propagación. x y g son la longitud y la apertura (*gap*) del camino de difusión respectivamente.

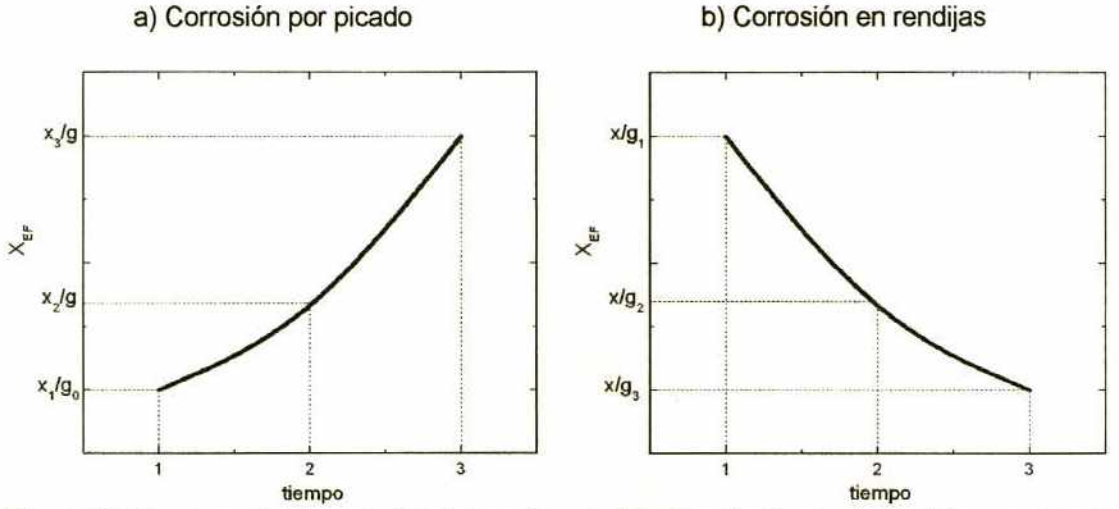


Figura 25: Esquema de la evolución del camino de difusión efectivo (x_{EF}) en el tiempo durante la propagación de la corrosión por picado y en rendijas (ver Fig. 24).

En la Figura 26 se presenta una curva de polarización potenciodinámica (CPP) genérica con inversión del barrido, de una aleación resistente a la corrosión en un medio que induce corrosión localizada. Como se expuso previamente (Introducción 6.3.1), esta metodología se utiliza para establecer potenciales de repasivación (E_R) de la corrosión por picado y de la corrosión en rendijas. [73,124] En el caso de la corrosión en rendijas, se utilizan probetas con rendijas formadas artificialmente. [107] En la Figura 26 se indican las etapas de (1) incubación y de (2)-(3) propagación de la corrosión localizada correspondientes al esquema de la Figura 24.

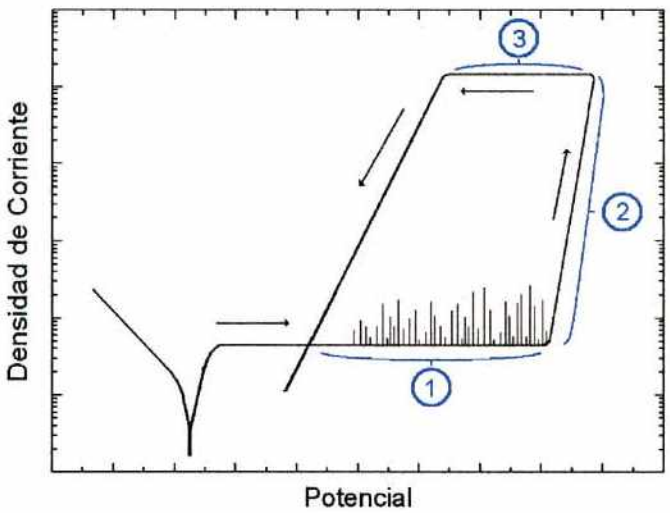


Figura 26: Curva de polarización potenciodinámica (CPP) genérica con inversión del barrido de una aleación resistente a la corrosión en un medio que induce corrosión localizada.

Aunque la metodología utilizada en la determinación de E_R para la corrosión por picado y en rendijas es idéntica, existen diferencias que surgen de consideraciones geométricas entre ambos procesos. Estas diferencias se indican en la Tabla 1.

	Características comunes	Corrosión por picado	Corrosión en rendijas
Etapa 1	El potencial anódico aplicado es menor al de ruptura de la pasividad (E_B), pero mayor al de repasivación (E_R). $E_R < E < E_B$	Se produce picado en estado metaestable. No se alcanzan las condiciones críticas $x_{EF} \cdot i > (x_{EF} \cdot i)_{CRIT}$ para la estabilización de las picaduras.	Se alcanzan las condiciones críticas $x_{EF} \cdot i > (x_{EF} \cdot i)_{CRIT}$ para la estabilización de la corrosión localizada. Por cuestiones cinéticas, la ruptura sólo ocurre a E_B
Etapa 2	Comienza la propagación de la corrosión localizada. $E > E_B$	x_{EF} aumenta con la propagación. (Fig. 24 y 25a)	x_{EF} disminuye con la propagación. (Fig. 24 y 25b)
Etapa 3	La corrosión localizada se propaga a potenciales menores que el de ruptura de la pasividad. $E < E_B$	El aumento de x_{EF} compensa la disminución de la densidad de corriente (i) y las condiciones críticas se mantienen.	La propagación continúa a pesar de la disminución de x_{EF} e i, porque las condiciones críticas se satisfacen ampliamente.

Tabla 1: Características de la corrosión por picado y en rendijas en las etapas de (1) incubación y de (2)-(3) propagación.

La diferencia observada entre E_B y E_R en la corrosión en rendijas se debe a factores cinéticos. En la presente tesis se demostró que el tiempo de incubación para el inicio de la corrosión en rendijas aumenta al disminuir el potencial aplicado (Resultados 2.2.1, Fig. 25D). Si se espera el tiempo suficiente, el ataque localizado comenzará a $E = E_R$. En cambio, en la corrosión por picado, las picaduras metaestables no se estabilizan hasta alcanzar $E \geq E_B$.

Las consideraciones geométricas establecidas en la Tabla 1 permiten explicar algunas observaciones experimentales. En numerosos trabajos en diferentes sistemas metal / solución se establece que el potencial de repasivación del picado disminuye al aumentar la carga eléctrica circulada

durante la propagación (aumento en la profundidad del ataque). [130-135] En cambio, el potencial de repasivación de la corrosión en rendijas, aumenta levemente o se mantiene aproximadamente constante en un amplio rango de carga circulada durante la propagación. [95] Esto fue lo que también se observó en la presente tesis (Resultados 2.2.1, Fig. 258). La explicación de este fenómeno se fundamenta en el aumento de la severidad en las condiciones geométricas (x_{EF}) durante la propagación de la corrosión por picado [78], mientras que durante la propagación de la corrosión en rendijas la severidad en las condiciones geométricas disminuye (x_{EF}).

Al sostener la propagación de la corrosión en rendijas durante un tiempo prolongado, se observa la repasivación espontánea de la aleación C-22. [112] Este fenómeno también se observó en la presente tesis, en ensayos potenciostáticos en soluciones de cloruros y fluoruros (Resultados 2.2.2, Fig. 321). Esto se produce como consecuencia de la disminución de x_{EF} hasta valores tales que se cumple $x_{EF} \cdot i < (x_{EF} \cdot i)_{CRIT}$.

Como consecuencia de lo descrito anteriormente se concluye que en la determinación del potencial de repasivación de la corrosión en rendijas no es conveniente producir una propagación previa excesiva. El método de Tsujikawa-Hisamatsu [104,111,136] posee la ventaja de producir una propagación de magnitud menor al método CPP. Sin embargo, no se reportan grandes diferencias entre los potenciales de repasivación determinados por ambos métodos. [104] En el presente trabajo, se utilizaron dichos métodos en NaCl 1M, a pH 6 y 90°C (Resultados 2.1.1). Se hallaron valores de -0,139 V_{ECS} (CPP) y -0,158 V_{ECS} (THE). En condiciones similares (NaCl 1M, a pH 2 y 90°C), se detectó corrosión en rendijas a potenciales de hasta -0,170 V_{ECS} en ensayos potenciostáticos (Resultados 2.2.1, Fig. 248). Evans *et al.* [111,104] informan que los potenciales de repasivación de la aleación C-22 obtenidos por THE son levemente inferiores a los obtenidos por CPP en NaCl 0,001-1M, a 90°C. Kheler *et al.* [95] informan que el potencial de repasivación de la aleación C-22 es independiente de la carga total circulada durante el ensayo en el rango 10^{-1}-10^{3} Coul/cm^2.

Yilmaz *et al.* [112] informan una corriente neta catódica luego de la repasivación de la corrosión en rendijas de la aleación C-22 a potencial constante. Esto lo atribuyen a la reducción de los protones en la solución dentro de la rendija. Otro de los inconvenientes de la propagación excesiva de la corrosión en rendijas en la determinación del potencial de repasivación, es una elevada corriente de reducción de protones. La hidrólisis de los cationes metálicos dentro de la rendija produce la liberación de protones en la solución ocluida. La corriente total medida durante la etapa de repasivación de cada método (CPP, THE, etc.) se compone de tres aportes, tal como se indica en la Ecuación 10.

$$I = i_{PAS} \cdot A + i_{REND} \cdot A_{REND} + i_{H^+/H_2} \cdot A_{REND} \qquad (10)$$

I es la corriente total medida, i_{PAS} es la densidad de corriente de pasividad (anódica), i_{REND} es la densidad de corriente en la rendija (anódica), $i_{H+/H2}$ es la densidad de corriente de reducción de protones en la rendija (catódica), A es el área de la probeta y A_{REND} es el área atacada por corrosión en rendijas.

Los aportes están dados por la corriente anódica de pasividad ($i_{PAS} \cdot A$), la corriente anódica de corrosión en rendijas ($i_{REND} \cdot A_{REND}$) y la corriente de reducción de protones en la rendija ($i_{H^+/H_2} \cdot A_{REND}$). El potencial de repasivación se determina usualmente cuando $I/A = i_{PAS} = 1\mu A/cm^2$. Si i_{H^+/H_2} es alta, el valor del potencial de repasivación determinado será mayor que el real.

Los métodos para determinar el potencial de repasivación de la corrosión en rendijas constan de tres etapas: incubación, propagación y repasivación. Según lo expuesto anteriormente, la precisión del método 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. Esta es una diferencia fundamental entre la corrosión por picado y en rendijas. Sin embargo, la sensibilidad de E_R con respecto a la magnitud de la propagación de la corrosión en rendijas depende de cada sistema en particular.

En la sección previa (Discusión 2.4) se analizó la posibilidad de que exista un potencial mínimo teórico por debajo del cual la corrosión en rendijas no sea posible. Sridhar y Cragnolino [130] utilizan la ecuación propuesta por Galvele [74] para el potencial de picado, en el análisis de la repasivación de picaduras profundas. La expresión indicada en la Ecuación 11 considera que el potencial de repasivación (E_R) de picaduras profundas está constituido por el potencial de corrosión del metal en la solución de la rendija (E^*_{CORR}) más la caída óhmica en la película salina precipitada dentro de la picadura (ϕ).

$$E_R = E^*_{CORR} + \phi \qquad (11)$$

De acuerdo a estos autores, el potencial de repasivación de picaduras profundas es independiente de la magnitud del crecimiento previo de las mismas. Esto se debe a que el término correspondiente al sobtrepotencial (η) se anula y la caída óhmica en el precipitado (ϕ) es constante.

Si se considera una rendija en la cual se cumple $x_{EF} = x/g \rightarrow \infty$, la corrosión en rendijas se propagará con una caída óhmica despreciable, dado que la densidad de corriente será baja. Entonces, la Ecuación 11 se puede reducir a la Ecuación 12. De este modo se llega a la misma conclusión que en Discusión 2.4.

$$E_R = E^*_{CORR} \qquad (12)$$

En la Figura 27 se presentan los límites de la región de corrosión en estado activo de la aleación C-22 en función del pH, en soluciones de cloruros a 90°C (Resultados 1.2). E_{CORR} disminuyó al aumentar el pH. El potencial de repasivación mínimo teórico en estas condiciones experimentales es E_R^{MIN} = -0,274 V_{ECS}. E_R^{MIN} está relacionado con la solución menos agresiva en la cual ocurre corrosión general en estado activo (Resultados 1.2.2, Fig. 88 y 89). Este criterio es similar al establecido para la CCS. [64,65]

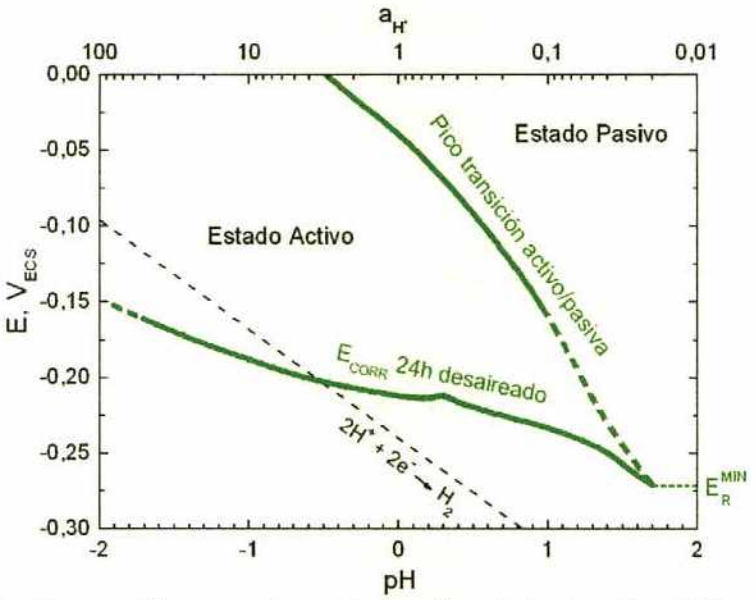


Figura 27: Región de corrosión general en estado activo de la aleación C-22 en función del pH (a_H^+: actividad del protón) en soluciones de cloruros a 90°C.

2.7 Mecanismos de Iniciación de la Corrosión en Rendijas

Los diferentes mecanismos propuestos para la iniciación de la corrosión en rendijas fueron desarrollados previamente (Introducción 6.2.2). En la presente sección se analizará la consistencia de diferentes mecanismos propuestos con los resultados de esta tesis. [73,79]

El mecanismo de disolución pasiva postula que la ruptura de la pasividad se produce como consecuencia de la disolución pasiva del metal y la posterior hidrólisis de cationes metálicos. [64,65] En el presente trabajo se observó que el ión fluoruro pudo inhibir la corrosión en rendijas, y al mismo tiempo, aumentó la densidad de corriente de pasividad (Resultados 2.1.3 y 2.2.2). El mismo efecto se informa para el ácido oxálico. [137] Otra inconsistencia observada es la dependencia del tiempo de incubación con el potencial aplicado (Resultados 2.2.1, Fig. 250), dado que la corriente de pasividad no depende del potencial. Laycock *et al.* [79] señalan que estos modelos son aplicables a la transición desde una pequeña área activa a la propagación estable del ataque en la rendija. Esto concuerda con la disminución del tiempo de incubación al aumentar el potencial, dado que aumenta también i_{REND} (Fig. 17).

La aleación C-22 no posee inclusiones de MnS. Por lo tanto, el mecanismo basado en el entrampamiento de tiosulfato [138,139] no es aplicable. El mecanismo de caída óhmica [129] está restringido a condiciones ambientales en las cuales se detecta una transición activo / pasiva. En soluciones de cloruros a 90°C, estas condiciones se producen sólo para pH < 1,7 (Fig. 27). La corrosión en rendijas se observó hasta pH 12,5 (Resultados 2.1.1, Fig. 134). Por lo tanto, la aplicación del mecanismo de caída óhmica es limitada.

La estabilización del picado metaestable por la geometría de la rendija es el mecanismo más consistente con las observaciones experimentales de la presente tesis. El picado metaestable es un proceso estocástico cuya frecuencia depende de las condiciones ambientales, especialmente del

potencial. [32] De acuerdo a Kehier y Scully [31], deben producirse una cierta cantidad de eventos metaestables, en intervalos de tiempo y de espacio determinados, para que se inicie la corrosión en rendijas. La probabilidad de que esto ocurra es mayor para mayores potenciales, lo cual explicaría la funcionalidad del tiempo de incubación con el potencial (Fig. 17).

2.8 Corrosión Localizada a Largo Plazo

En la presente tesis se estudió la corrosión en rendijas de la aleación C-22 en condiciones de mayor agresividad a las esperables en un repositorio de residuos nucleares de alta actividad. Los ensayos se realizaron a los efectos de determinar los límites de ocurrencia y de no ocurrencia de la corrosión en rendijas, en función de las condiciones metalúrgicas y ambientales.

El inicio de la corrosión localizada está asociado a una importante caída en el potencial de corrosión. [64,73,121] Numerosos autores reportan el descenso de E_{CORR} junto con el inicio de la corrosión en rendijas de la aleación C-22. [118,119,140] En los ensayos de par galvánico realizados en el presente trabajo, se observó que el descenso de E_{CORR} se correlacionó con el aumento de la corriente de par (Resultados 2.3, Fig. 357 y 359). A partir de ese punto, comenzó la propagación estable de la corrosión en rendijas. Sin embargo, en los ensayos realizados en probetas TCP PCA, no se observó una caída de E_{CORR}, sino que el potencial alcanzó un valor estacionario (Resultados 2.3, Fig. 350-352). La cinética de los procesos anódicos y catódicos en probetas TCP parece ser más compleja. Como se mencionó anteriormente (Discusión 2.2), la presencia de segundas fases y zonas empobrecidas adyacentes, podría afectar la cinética de los procesos de disolución anódica y de reducción sobre la superficie de la aleación. El potencial de corrosión correspondiente a la propagación estable de la corrosión en rendijas (E_{CORR} 24h PCA) resultó una función de la agresividad del medio (Fig. 28). El mismo aumentó al reducirse la concentración de cloruros ($[Cl^-]$), con una dependencia similar a la del potencial de repasivación (E_{CO}). Esto se atribuyó a un aumento de la caída óhmica ($\Delta\Phi = \Sigma iR$) en la rendija al disminuir $[Cl^-]$. El potencial de propagación estable fue algo menor al de repasivación (Fig. 28). Esto ratificó lo observado en las experiencias a potencial constante en NaCl 1M pH 2, en las cuales se observó corrosión en rendijas 30 mV por debajo de E_{R1} y E_{CO} (Resultados 2.2.1, Fig. 248). La explicación tiene dos fundamentos desarrollados en Discusión 2.6: la evolución de la geometría de la rendija en el tiempo y la reducción de protones en el medio ácido localizado. En la Figura 28 se esquematizan el potencial de corrosión en la solución de la rendija (E^*_{CORR}) el sobrepotencial (η) necesario para alcanzar las condiciones críticas en la rendija y la sumatoria de caídas óhmicas ($\Delta\Phi = \Sigma iR$) en la rendija, en función de $[Cl^-]$. De acuerdo al modelo de acidificación lozalizada [74], la sumatoria de estos términos ($E^*_{CORR} + \eta + \Delta\Phi$) daría como resultado el potencial de propagación estable de la corrosión en rendijas (E_{CORR} 24h PCA).

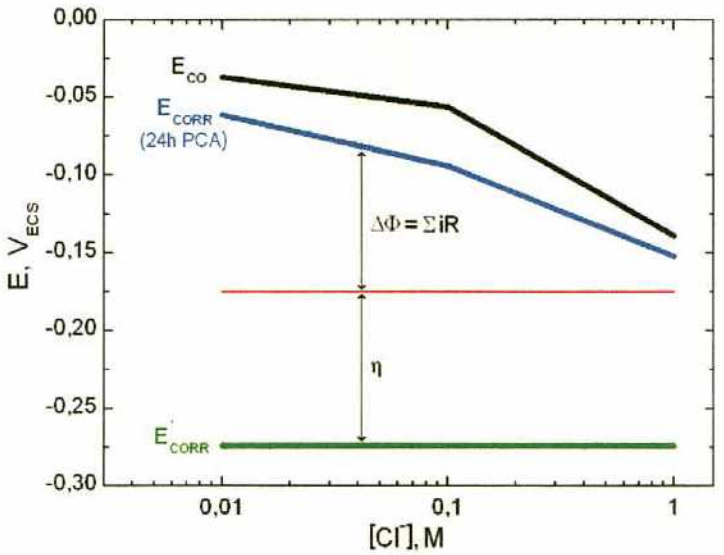


Figura 28: Potencial de repasivación (E_{CO}) y potencial de corrosión a las 24 horas de inmersión (E_{CORR} 24h PCA: propagación estable de la corrosión en rendijas) del par galvánico probeta PCA-lámina, en función de la concentración de cloruros [Cl⁻] a 90°C. Se esquematizan el potencial de corrosión en la solución de la rendija (E^{*}_{CORR}), el sobrepotencial (η) necesario para alcanzar las condiciones críticas en la rendija y la sumatoria de caídas óhmicas ($\Delta\Phi = \Sigma iR$) en la rendija en función de [Cl⁻]. Adaptado de Resultados 2.3, Fig. 362.

En ensayos de inmersión a largo plazo en probetas de aleación C-22 con rendijas artificiales, se observan ciclos en los cuales el potencial de corrosión cae abruptamente y luego aumenta en el tiempo. Los mismos se vinculan con procesos de actividad y repasivación en las rendijas. [119,140] Se reporta que la corrosión en rendijas de la aleación C-22 se detiene en el tiempo, aun en condiciones ambientales agresivas ($CaCl_2$ 5M a 120°C). [140] En los ensayos de la presente tesis se utilizó pH = 2, dado que en estas condiciones E_{CORR} aumenta rápidamente por encima de E_R, y se reduce el período de incubación. La duración de los ensayos no permitió observar ciclos de propagación y repasivación. El objetivo de los mismos fue evaluar las condiciones de propagación de la corrosión en rendijas.

El ataque localizado está sostenido por reacciones catódicas que ocurren dentro y fuera de la rendija. [73] Dentro de la rendija ocurre la reducción de protones, mientras que fuera de la misma, la reacción que usualmente predomina es la reducción de oxígeno. Esta última reacción ocurre sobre la película pasiva de la aleación y generalmente es la más importante. Como se evidenció en el presente trabajo, las reacciones catódicas están fuertemente inhibidas sobre la película pasiva de la aleación C-22 (Resultados 1.3). Se esperaría una mayor inhibición de las reacciones de reducción cuanto más elevados sean E_{CORR} y el pH de la solución, dado que aumenta el espesor de la película. La inhibición también aumentaría con el tiempo de inmersión, debido al envejecido de la película. Esto indica que las reacciones catódicas pueden limitar la extensión del ataque por corrosión en rendijas. La relación de áreas entre la superficie ocluida y la superficie libre que actúa como cátodo, es un factor importante a considerar. En este contexto, el estudio de las propiedades semiconductoras de la película pasiva es de gran relevancia. También es importante determinar si las reacciones catódicas se producen a velocidades diferentes sobre las fases precipitadas

durante procesos de soldadura y/o tratamientos térmicos, y sobre las zonas adyacentes empobrecidas en aleantes.

De acuerdo a lo observado en la presente tesis, la posibilidad de que ocurra corrosión en rendijas en un contenedor de residuos fabricado de aleación C-22 depende fundamentalmente de las condiciones ambientales. No se halló evidencia de que el envejecido térmico redujera la resistencia a la corrosión localizada de la aleación C-22 (Resultados 2.1). Sólo se observó que en la condición metalúrgica TCP, la aleación C-22 presentó un mayor potencial de propagación estable de la corrosión en rendijas (Resultados 2.3, Fig. 355). 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. [94]

La temperatura en la superficie de los contenedores dependerá de la carga térmica dentro de los mismos, la presencia de relleno en los túneles, el espaciado entre contenedores, y demás parámetros de diseño del repositorio. [103] La temperatura decaerá en el tiempo. La corrosión será posible cuando se produzca la condensación de la humedad ambiente sobre los contenedores, o la filtración de agua desde niveles superiores. El potencial de repasivación está fuertemente afectado por la temperatura. [27,94,96-98,104,118]

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. Los inhibidores más eficientes son oxianiones comúnmente hallados en aguas subterráneas: nitratos, sulfatos, carbonatos, etc. [27,94-98] No se ha reportado otra especie química potencialmente agresiva para la corrosión en rendijas, además del cloruro. En el presente trabajo se demostró que el fluoruro no puede considerarse agresivo desde el punto de vista de la corrosión localizada (Resultados 2.1.2, 2.1.3 y 2.2.2). Lo mismo se halló para varios ácidos orgánicos. [137]

El potencial de corrosión estará determinado por el poder oxidante del medio en contacto con el contenedor. Esta es la única variable ambiental que parece estar relacionada con las condiciones metalúrgicas (Resultados 1.1.2, Fig. 38). E_{CORR} quedará determinado por la cinética de las reacciones anódicas y catódicas sobre la superficie de la aleación. Los oxidantes potencialmente presentes son el oxígeno (O_2) y los cationes Fe^{3+} que podrían introducirse durante la construcción de los túneles. La reacción catódica de reducción de protones no es suficiente para elevar el potencial de la aleación en forma significativa, exceptuando en medios muy ácidos. [27]

La severidad de las rendijas que pudieran formarse sobre el contenedor de residuos es el factor menos estudiado. 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. Sin embargo, no se ha podido avanzar hasta establecer las condiciones geométricas precisas impuestas por cada combinación de formador de rendijas / torque. Sería de gran utilidad establecer el camino de difusión efectivo (x_{EF}) asociado en cada caso. El siguiente paso sería establecer que tipo de rendijas se podrían formar sobre la superficie del contenedor de residuos y cuan severas serían las mismas. La posibilidad de que la corrosión en rendijas ocurra en condiciones determinadas, depende fuertemente de la

severidad (x_{EF}) 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. Probablemente, esa sea la causa de la escasez de trabajos referentes al tema. Este tópico debería ser abordado por investigadores con una formación diferente. Actualmente, el proyecto *Yucca Mountain* considera que la corrosión en rendijas ocurrirá si se cumple $E_{CORR} > E_R$. [27] No se tiene en cuenta que el valor de E_R considerado corresponde a rendijas de gran severidad, que en condiciones de servicio son altamente improbables.

En las Figuras 29-31 se presenta la información más relevante obtenida en la presente tesis y en la anterior tesis de maestría [1], referente a la corrosión en rendijas de la aleación C-22 en soluciones de cloruros a 90°C. Para ello, se disponen los datos en diagramas E-pH, análogos a los diagramas de Pourbaix, pero conteniendo información cinética.

Cuando se utilizan metales pasivos como material de construcción de contenedores de residuos, se establece el criterio de un potencial crítico ($E_{CRÍT}$) por debajo del cual el contenedor está protegido de la corrosión localizada. [103] En condiciones ambientales que no inducen corrosión localizada, el potencial crítico estará dado por el inicio de la disolución transpasiva del metal. Este potencial puede asociarse al parámetro E_{20} de las curvas de polarización realizadas en probetas prismáticas. Esto se indica en la Ecuación 13.

$$E_{CRÍT} = E_{20} \qquad (13)$$

Este potencial de transpasividad es una función del pH de la solución. [1] Carranza *et al.* [141] informan la Ecuación 14 en soluciones de NaCl y ácidos orgánicos, pH 1 a 4. Para mayores valores de pH la funcionalidad es similar, pero la dispersión de datos aumenta debido a la escasa capacidad reguladora de la solución. [1,141] El potencial E_{20} de transpasividad se indica en las Figuras 29-31. El mismo surgió del ajuste de los datos de la anterior tesis de maestría. [1]

$$E_{20}(V_{ECS}) = 0{,}869 - 0{,}071 \cdot pH \qquad (14)$$

En condiciones ambientales que promueven la corrosión localizada, el potencial crítico está dado por el potencial de repasivación de la corrosión en rendijas. Esto se indica en la Ecuación 15.

$$E_{CRÍT} = E_{R1} \text{ ó } E_{CO} \qquad (15)$$

El potencial de repasivación fue independiente del pH en un amplio rango (Resultados 2.1.1, Fig. 134 y Discusión, Fig. 29-31). De acuerdo al valor de i_{REND}, pueden establecerse diferentes zonas de susceptibilidad a la corrosión en rendijas (Fig. 17). La ocurrencia de este fenómeno estará determinada por la severidad de la rendija que se forme. En el caso de no existir rendijas, el potencial crítico estará dado por la Ecuación 13.

En la Figura 30 se presenta el potencial de corrosión a las 24 horas de inmersión de probetas prismáticas. Resulta evidente que cuanto menor es el

pH del medio, E_{CORR} se aproxima más a E_{CRIT}, superándolo y alcanzando la zona de alta susceptibilidad. El valor de E_{CORR} representado corresponde a probetas que sufren corrosión general, y no debe confundirse con el de propagación estable de la corrosión en rendijas. El fenómeno de ennoblecimiento inducido por la pasividad (Discusión 1.1) produce un aumento de E_{CORR} en el tiempo. Cuando $E_{CORR} > E_R$, se cumplen las condiciones necesarias para el inicio de la corrosión en rendijas. Si existe una rendija con una severidad adecuada, se iniciará la corrosión localizada con la consiguiente caída del valor de E_{CORR}.

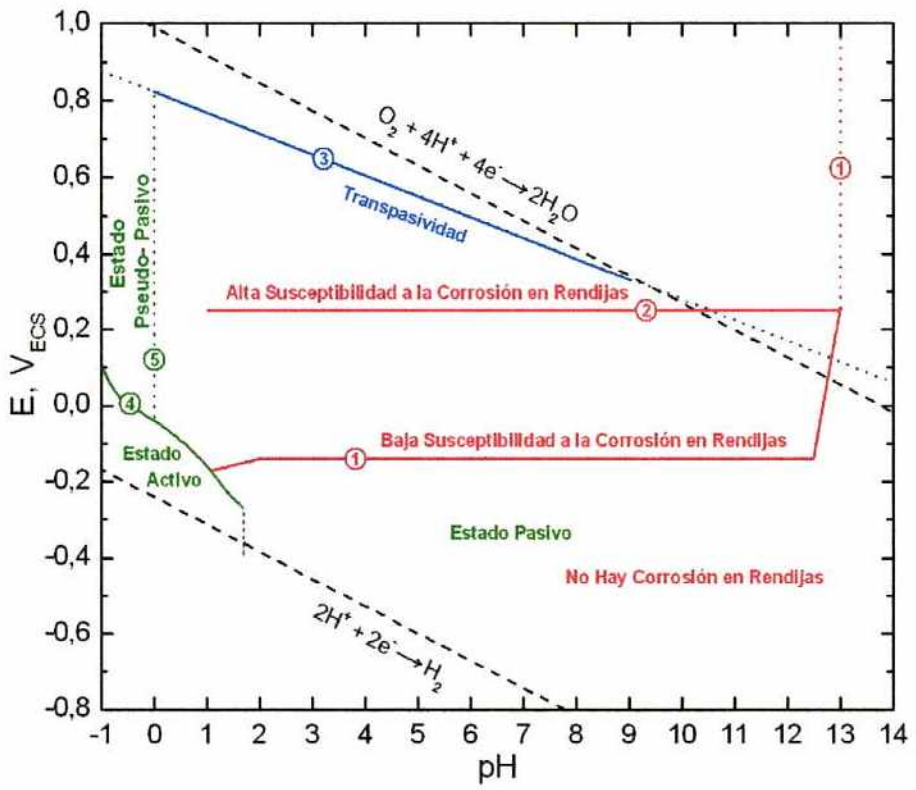


Figura 29: Diagrama cinético de corrosión E-pH de la Aleación C-22 en NaCl 1M a 90ºC. Se presentan las regiones de corrosión general en estados activo, pasivo, pseudos-pasivo y de disolución transpasiva. Se establecen regiones de diferente susceptibilidad a la corrosión en rendijas. Se indican los equilibrios termodinámicos correspondientes a la estabilidad del agua. Referencias: (1) Límite entre las regiones de ocurrencia y no ocurrencia de corrosión en rendijas (2) Límite entre las regiones de alta y baja susceptibilidad a la corrosión en rendijas (Fig. 17) (3) Ajuste de E_{20} *vs.* pH para probetas prismáticas [1] asociado al inicio de la transpasividad (4) Pico de transición activo / pasiva (5) Límite entre las regiones de pasividad y seudopasividad (i_{PAS} > 10 μA/cm^2).

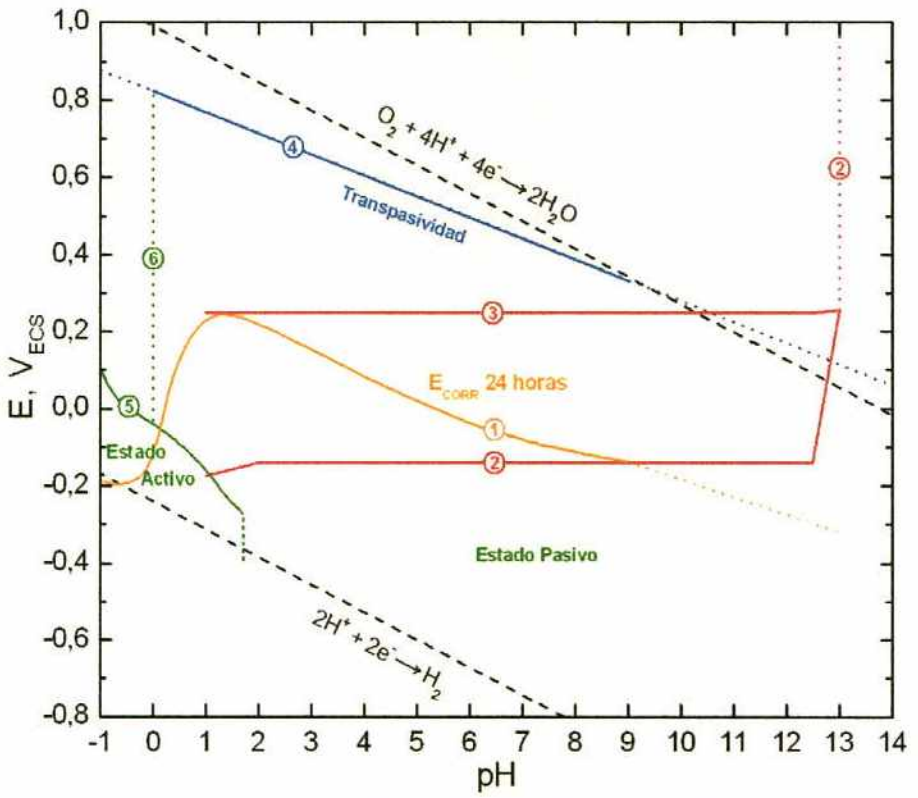


Figura 30: Diagrama cinético de corrosión E-pH de la Aleación C-22 en NaCl 1M a 90°C. Se presentan los valores de E_{CORR} alcanzados a las 24 horas de inmersión. Se indican los equilibrios termodinámicos correspondientes a la estabilidad del agua.
Referencias: (1) Potencial de corrosión a las 24 horas de inmersión en condiciones de aireación natural (2) Límite entre las regiones de ocurrencia y no ocurrencia de corrosión en rendijas (3) Límite entre las regiones de alta y baja susceptibilidad a la corrosión en rendijas (Fig. 17) (4) Ajuste de E_{20} *vs.* pH para probetas prismáticas [1] asociado al inicio de la transpasividad (5) Pico de transición activo / pasiva (6) Límite entre las regiones de pasividad y seudopasividad (i_{PAS} > 10 μA/cm^2).

En la Figura 31 se presenta el efecto de la disminución de la agresividad del medio sobre el potencial crítico para el inicio de la corrosión en rendijas. Al disminuir la temperatura y/o la relación de concentraciones [Cl^-]/[inhibidor], E_{CRIT} aumenta y se amplía la región de seguridad. Si la temperatura y la relación de concentraciones [Cl^-]/[inhibidor] se mantienen por debajo de ciertos valores críticos, no existirán las condiciones necesarias para que ocurra corrosión en rendijas. Por otra parte, si no se forma sobre la superficie de la aleación una rendija lo suficientemente severa, tampoco existirán las condiciones necesarias para la ocurrencia del fenómeno.

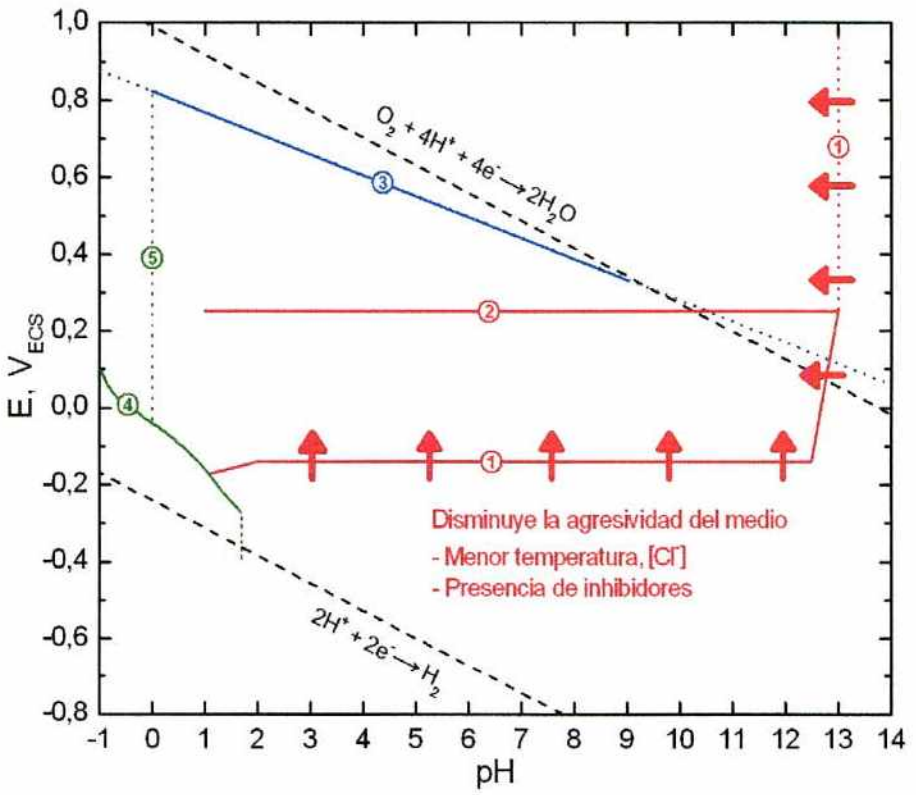


Figura 31: Diagrama cinético de corrosión E-pH de la Aleación C-22 en NaCl 1M a 90°C. Se indica el efecto de la disminución en la agresividad del medio sobre la región de susceptibilidad a la corrosión en rendijas. Se indican los equilibrios termodinámicos correspondientes a la estabilidad del agua.
Referencias: (1) Límite entre las regiones de ocurrencia y no ocurrencia de corrosión en rendijas (2) Límite entre las regiones de alta y baja susceptibilidad a la corrosión en rendijas (Fig. 17) (3) Ajuste de E_{20} *vs.* pH para probetas prismáticas [1] asociado al inicio de la transpasividad (4) Pico de transición activo / pasiva (5) Límite entre las regiones de pasividad y seudopasividad (i_{PAS} > 10 μA/cm^2).

La probabilidad de ocurrencia de la corrosión en rendijas (P_{CR}) en el contenedor de residuos, puede expresarse como un producto de probabilidades que consideren las condiciones necesarias de ocurrencia. Esto se indica en la Ecuación 16, en donde $T_{CRÍT}$, $r_{CRÍT}$, $x_{CRÍT}$ y $E_{CRÍT}$ son la temperatura, la relación de concentraciones, el camino de difusión y el potencial críticos por encima de los cuales ocurre la corrosión en rendijas.

$$P_{CR} = P(T > T_{CRÍT}) \cdot P\left(\frac{[Cl^-]}{[\text{Inhibidores}]} > r_{CRÍT}\right) \cdot P(x_{EF} > x_{CRÍT}) \cdot P(E_{CORR} > E_{CRÍT}) \quad (16)$$

En el planteo anterior sólo se consideran las condiciones ambientales. No se consideran explícitamente las condiciones metalúrgicas, dado que se ha hallado que las mismas no modifican sensiblemente la susceptibilidad a la corrosión en rendijas. De todos modos, los valores críticos de cada una de las variables pueden considerarse funciones de las distintas condiciones metalúrgicas, al igual que el valor de E_{CORR}.

Para establecer las condiciones de ocurrencia de la corrosión en rendijas, la aleación C-22 ha sido estudiada en condiciones ambientales de mucha mayor severidad a las esperables en un contendedor de residuos. La probabilidad de que todos los eventos descritos en la Ecuación 16 ocurran al mismo tiempo durante el período de servicio del contenedor es muy baja. En la

medida en que se continúe con el estudio de los diferentes factores involucrados, se reducirá la incerteza en la predicción de la integridad del contenedor de residuos. Particularmente, se requiere determinar valores realistas de los caminos de difusión (x_{EF}) asociados a las rendijas que puedan formarse sobre la superficie del contenedor. La aleación C-22 es un material muy promisorio para ser utilizado en la construcción de contenedores de residuos de alta actividad. La versatilidad de esta aleación permite que pueda considerarse como candidata para repositorios tanto de medio oxidante como reductor.

3 Referencias

1 Martin A. Rodriguez, Cinética de corrosión de ia aleación Ni–22Cr–13Mo–3W como material estructural de contenedores de residuos nucleares de alta actividad, Tesis de Maestría, Instituto de Tecnologia "Prof. Jorge A. Sabato", Universidad Nacional de General San Martín, Argentina, 2004.

2 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.

3 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.

4 G. S. Frankel and R. G. Kelly 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, 2002 (Topic 11).

5 Digby D. Macdonald, Passivity - the key to our metals-based civilization, Pure Appl. Chem., Vol. 71, No. 6, pp. 951-978, 1999.

6 D. W. Shoesmith, Assessing the Corrosion Performance of High-Level Nuclear Waste Containers, Corrosion Vol. 62, N° 8, pp. 703-722, 2006.

7 S. Badwe, K. S. Raja and M. Misra, A study of corrosion behavior of Ni-22Cr-13Mo-3W alloy under hygroscopic salt deposits on hot surface, Electrochimica Acta Vol. 51 pp. 5836-5844, 2006.

8 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.

9 D. S. Dunn, C. S. Brossia and O. Pensado, Long-term dissolution behavior of alloy 22: experiments and modeiing, NACE Corrosion 2001, Paper N°01125, Houston, TX, 2001.

10 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.

11 F. P. Fehlner and M. J. Graham, Thin oxide film formation on metals in Corrosion mechanisms in theory and practice, Second edition, edited by Philippe Marcus, Marcel Dekker, pp. 171-187, 2000.

12 Impedance Spectroscopy: Theory, Experiment, and Applications, edited by E Barsoukov and J. Ross Macdonald, John Wiley & Sons Inc. 2nd ed., 2005.

13 G. Lorang, N. Jallerat, K. Vu Quang and J. -P. Langeron, AES Depth profiling of passive overlayers formed on nickel alloys, Surface and Interface Analysis, Vol. 16, pp. 325-330, 1990.

14 B. G. Pound and C. H. Becker, Composition of surface films on nickel base superalloys, Journal of the Electrochemical Society Vol. 138. N°3. pp. 696-700, 1991.

15 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.

16 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.

17 S. Rajeswari, K. S. K. Danadurai, T. M. Sridhar and S. V. Narasimhan, Surface characterization and pitting behavior of high-Cr-Ni-Mo alloys In simulated white water environment, Corrosion Vol. 57, N°5 pp. 465-475, 2001.

18 L. J. Oblonsky and M. P. Ryan, in situ x-ray absorption near-edge structure study of the active and transpassive dissolution of passive films on Ni and Ni-Cr alloys in 0.1M H_2SO_4, Journal of the Electrochemical Society Vol. 148, N°10, pp. B405-B411, 2001.

19 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, 2002 (Topic 9).

20 A. R. Brooks, C. R. Clayton, K. Doss, and Y. C. Lu, On the role of Cr in the passivity of stainless steel, Journal of the Electrochemical Society Vol. 133 N°12 pp. 2459-2464, 1986.

21 C. R. Clayton and Y. C. Lu, A bipolar model of the passivity of stainless steel. The role of Mo addition, Journal of the Electrochemical Society Vol. 133 N°12 pp. 2465-2473, 1986.
22 T. Lian, J. C. Estill, G. A. Hust and R. B. Rebak, Passive and transpassive dissolution of alloy 22 in simulated repository environments, Paper N°03694, Corrosion/03, NACE Intl, Houston, TX, 2003.
23 N. Priyantha, P. Jayaweera, D. D. Macdonald and A. Sun, An electrochemical impedance study of Alloy 22 in NaCl brine at elevated temperature. I. Corrosion behavior, Journal of Electroanalytical Chemistry 572, pp. 409-419, 2004.
24 G. Okamoto, Passive film of 18-8 stainless steel structure and its function, Corrosion Science Vol. 13, p. 471-489, 1973.
25 V. Maurice, W. P. Yang, and P. Marcus, XPS and STM Study of Passive Films Formed on Fe-22Cr(110) Single-Crystal Surfaces, Journal of the Electrochemical Society Vol. 143, Issue 4, pp. 1182-1200, 1996.
26 V. Maurice, W. P. Yang, and P. Marcus, X-Ray Photoelectron Spectroscopy and Scanning Tunneling Microscopy Study of Passive Films Formed on (100) Fe-18Cr-13Ni Single-Crystal Surfaces, Journal of the Electrochemical Society Vol. 145, Issue 3, pp. 909-920, 1998.
27 G. M. Gordon, Corrosion, Vol. 58 N° 10, pp. 811-825, 2002.
28 Y. -J. Kim, P. L. Andresen, P. J. Martiniano, J. Chera, M. Larsen and G. M. Gordon, Passivity of Nuclear Waste Canister Candidate Materials in Mixed-Salt Environments, NACE Corrosion 2002, Paper N°02544, Houston, TX, 2002.
29 Analytical Methods in Corrosion Science and Engineering, edited by P. Marcus and F. Mansfeld, Taylor and Francis, 2006.
30 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.
31 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.
32 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.
33 B. R. MacDougall, Reply to the questions on long-term passivity and localized corrosion of alloy 22, in Proceedings from an international workshop on long-term passive behavior, 19 and 20 July, Arlington, Virginia, editors A. A. Sagüés and C. A. W. Di Bella, USNWTRB, pp. 49-54, 2001.
34 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.
35 R. M. Smith and A. E. Martell, Critical Stability Constants in Inorganic Complexes, Vol. 3, New York, NY, Plenum Press, 1976, pp. 99–106.
36 K. S. Cole and R. H. Cole, Dispersion and Absorption in Dielectrics. I. Alternating Current Characteristics, J. Chem. Phys. Vol. 9, pp. 341-351, 1941.
37 C. H. Hsu and F. Mansfeld, Technical Note: Concerning the conversion of the constant phase element parameter Y_0 into a capacitance, Corrosion Vol. 57, No. 9, pp. 747-748, 2001.
38 A. Di Paola, Semiconducting Properties of Passive Films on Stainless Steels, Electrochimica Acta Vol. 34, N°2, pp. 203-210, 1989.
39 N. E. Hakiki, S. Boudin, B. Rondot and M. Da Cunha Belo, Corrosion Science Vol. 37, N°11, pp. 1809-1822, 1995.
40 M. Miyagusuku and T. M. Devine, In situ investigation of the passivation of Alloy C22 and of the passive films formed on Alloy C22 in acidic electrolytes at room temperature and at 90°C, Paper N° 07586, Corrosion NACE, 2007.
41 L. Young, Anodic Oxide Films, Academic Press, New York, NY, 1961.
42 S. Roy Morrison, Electrochemistry at Semiconductor and Oxidized Metal Electrodes, Plenum Press, Second edition, 1984.
43 M. Da Cunha Belo, N. E. Hakiki and M. G. S. Ferreira, Semiconducting properties of passive films formed on nickel-base alloys type Alloy 600: influence of the alloying elements, Electrochimica Acta Vol. 44, pp. 2473-2481, 1999.
44 K. S. Raja and D. A. Jones, Effects of dissolved oxygen on passive behavior of stainless alloys, Corrosion Science Vol. 48, pp. 1623-1638, 2006.

45 K. Azumi, T. Ohtsuka and N. Sato, Mott-Schottky Plot of the Passive Film Formed on Iron in Neutral Borate and Phosphate Solutions, Journal of the Electrochemical Society, Vol. 134, Issue 6, pp. 1352-1357, 1987.

46 A. E. Bohe, J. R. Vilche, K. Jüttner, W. J. Lorenz, W. Paatsch, Investigations of the semiconductor properties of anodically formed passive layers on Zn and ZnO single crystals in different aqueous electrolytes by EIS, Electrochimica Acta, Vol. 34, No. 10, pp 1443-1448, 1989.

47 E. Sikora and D. D. Macdonaid, Nature of the passive film on nickel, Electrochimica Acta Vol. 48, pp. 69-77, 2002.

48 K. S. Raja, S. A. Namjoshi and M. Misra, Improved corrosion resistance of Ni-22Cr-13Mo-4W Alloy by surface nanocrystalization, Materials Letters Vol. 59, pp. 570-574, 2005.

49 D. D. Macdonaid, A. Sun N. Priyantha and P. Jayaweera, An electrochemical impedance study of Alloy 22 in NaCl brine at elevated temperature. II. Reaction mechanism analysis, Journal of Electroanalytical Chemistry 572, pp. 421-431, 2004.

50 D. D. Macdonald and A. Sun, An electrochemical impedance spectroscopy study of the passive state on Alloy 22, Electrochimica Acta Vol. 51, pp. 1767-1779, 2006.

51 K. Fujimoto and H. Tsuchiya, Semiconductor properties and protective role of passive films of iron base alloys, Corrosion Science Vol. 49, pp. 195-202, 2007.

52 M. F. Montemor, M. G. S. Ferreira, N. E. Hakiki and M. Da Cunha Belo, Chemical composition and electronic structure of the oxide films formed on 316L stainless steel and nickel based alloys in high temperature aqueous environments, Corrosion Science Vol. 42, pp. 1635-1650, 2000.

53 G. Bellanger and J. J. Romeau, Behavior of Hastelloy C22 steel in sulphate solutions at pH 3 and low temperatures, Journal of Material Science Vol. 31, pp. 2097-2108, 1996.

54 A. Gomez Sanchez y G. S. Duffó, Determinación del espesor de films anódicos de ZrO_2 mediante espectroscopia de impedancia electroquímica, Congreso SAM/CONAMET 2007, San Nicolás, 4 al 7 Septiembre de 2007.

55 A. Gomez Sanchez y G. S. Duffó, Estudio de films anódicos de TIO_2 mediante espectroscopia de impedancia electroquímica, Congreso SAM/CONAMET 2007, San Nicolás, 4 al 7 Septiembre de 2007.

56 J. J. Gray, J. R. Hayes, G. E. Gdowski, and C. A. Orme, Inhibiting Effects of Nitrates on Passive Film Breakdown of Alloy 22 in Chioride Environments, Journal of the Electrochemical Society Vol. 153, N° 5 pp. B156-B161, 2006.

57 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.

58 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.

59 R De Gryse, W. P. Gomes, F. Cardon and J. Vennik, Journal of the Electrochemical Society, Vol. 122, N° 5, pp. 711-712, May 1975.

60 N. Sato, Electrochemistry at metal and semiconductor electrodes, Elsevier Science B. V., 1998.

61 N. Sato, An overview on the passivity of metals, Corrosion Science Vol. 31, pp. 1-19, 1990.

62 M. M. Lohrengel, J. W. Schultze and H. D. Speckmann, The equivalent circuit diagram of oxide films with a limited potential drop, Electrochimica Acta, Vol. 31, Issue 1, pp. 123-126, 1986.

63 T. P. Moffat and R. M. Latanision, Journal of the Electrochemical Society, Vol. 139, Issue 7, pp. 1869-1879, 1992.

64 J. W. Oldfield and W. H. Sutton, Crevice corrosion of stainless steels, I. A mathematical model, British Corrosion Journal, Vol. 13, N°1, pp. 13-22, 1978.

65 J. W. Oldfield and W. H. Sutton, Crevice corrosion of stainless steels, II. Experimental Studies, British Corrosion Journal, Vol. 13, N°3, pp. 104-111, 1978.

66 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.

67 N. G. Smart and J. O' M. Bockris, Effect of water activity on corrosion, Corrosion Vol. 48, N° 4, pp. 277-280, 1992.

68 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.
69 R. B. Rebak in Materials science and technology. A comprehensive treatment. Corrosion and environmental degradation, Vol.II pp. 69-111, Vol. Ed. M. Schuntze, Wiley, VCH, 2000.
70 J. R. Galvele y G. S. Duffó, Degradación de Materiales. Corrosión. Primera Edición, Jorge Baudino Ediciones, Instituto Sabato, Buenos Aires, 2006.
71 J. –M. Gras, Life prediction for HLW containers – issues related to long-term extrapolation of corrosion resistance, C. R. Physique 3 pp. 891-902, 2002.
72 Proceedings from an international workshop on long-term passive behavior, 19 and 20 July, Arlington, Virginia, editors A. A. Sagüés and C. A. W. Di Bella, USNWTRB, 2001.
73 Z. Szklarska-Smialowska, Pitting and Crevice Corrosion, NACE Intl, 2005.
74 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.
75 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.
76 J. R. Galvele, Transport processes in passivity breakdown - II Full hydrolysis of metal ions, Corrosion Science Vol. 21, N° 8, pp. 551-579, 1981.
77 S. M. Gravano and J. R. Galvele, Transport processes in passivity breakdown - III Full hydrolysis plus ion migration plus buffers, Corrosion Science Vol. 24, N° 6, pp. 517-534, 1984.
78 J. R. Galvele, Tafel's law in pitting corrosion and crevice corrosion susceptibility, Corrosion Science Vol. 47, pp. 3053–3067, 2005.
79 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.
80 I. M. Kolthoff, E. B. Sandell, E. J. Meehan y S. Bruckenstein, Análisis químico cuantitativo, Librería y Editorial Nigar S.R.L., Buenos Aires, Cuarta Edición, 1972.
81 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.
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. Rodriguez, R. M. Carranza and R. B. Rebak, Influence of halide ions and alloy microstructure on the passive and localized corrosion behavior of alloy 22, Metallurgical and Materials Transactions A, Vol. 36A, No. 5, pp. 1179-1185, 2005.
84 M. A. Rodríguez, R. M. Carranza, S. D. Day and R. B. Rebak, Crevice corrosion susceptibility of alloy 22 in fluoride and chioride containing environments, Paper N°05599, Corrosion/05, NACE Intl., Houston, TX, 2005.
85 D. S. Dunn, L. Yang, C. Wu, G. A. Cragnolino, Effect of inhibiting oxyanions on the localized corrosion susceptibility of waste package container materials, Proc. Mat. Res. Soc. Symp., Vol. 824, p. CC1.7.1. Warrendale, PA, Materials Research Society, 2004
86 G. O. Ilevbare, T. Lian, J. C. Farmer, Environmental considerations in the studies of corrosion resistant alloys for high level radioactive waste containment, Paper N°02539, Corrosion/02, NACE Intl., Houston, TX, 2002.
87 R. B. Rebak, T. S. E. Summers, T. Lian, R. M. Carranza, J. R. Dillman, T. Corbin and P. Crook, Paper 02542, Effect of thermal aging on the corrosion behavior of wrought and welded Alloy 22, Paper N°02542, Corrosion/02, NACE Intl., Houston, TX, 2002.
88 K. T. Chiang, D. S. Dunn, G. A. Cragnolino, Effect of Simulated Groundwater Chemistry on Stress Corrosion Cracking of Alloy 22, Paper N°05463 Corrosion/05, NACE Intl., Houston, TX, 2005.
89 P. J. Bedrossian, Potential-Dependence of the Aqueous Oxidation of Alloy 22 in Simulated Concentrated Well Water, US DOE, LLNL, UCRL-ID-142349, 2000. (Disponible en http://www.llnl.gov/tid/Library.html)
90 Haynes International, Guide to corrosion-resistant nickel alloys, Brochure H-2114B, 2002.
91 Mauricio Rincón Ortiz, Tesis de Doctorado, Instituto de Tecnología "Prof. Jorge A. Sabato", Universidad Nacional de General San Martín, en desarrollo.

92 G. A. Cragnolino, Long term passive dissolution and localized corrosion of alloy 22, in Proceedings from an international workshop on long-term passive behavior, 19 and 20 July, Arlington, Virginia, editors A. A. Sagüés and C. A. W. Di Bella, USNWTRB, pp. 11-16, 2001.
93 R. C. Newman 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, 2002 (Topic 10).
94 R. B. Rebak, Factors affecting the crevice corrosion susceptibility of Alloy 22, Paper N°05610, Corrosion/05, NACE Intl., Houston, TX, 2005.
95 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, N°12, pp. 1042-1065, 2001.
96 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, The Electrochemical Society, Pennington, NJ, Vol. 2002-13, pp. 344-354, 2002.
97 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 MRS, Boston (MA), Volume 757, Paper II4.1, 2-6 December 2002.
98 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.
99 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.
100 CRC Handbook of Chemistry and Physics, David R. Lide, Ed., 85th Edition, CRC Press LLC, NY, 2004.
101 M. Pourbaix, Atlas of electrochemical equilibria in aqueous solutions, NACE Intl., 1974.
102 P. Crook, N. S. Meck and R. B. Rebak, The Influence of composition upon surface degradation and stress corrosion cracking of the Ni-Cr-Mo Alloys in Wet Hydrofluoric Acid, Paper N°07481 Corrosion/07, NACE Intl., Houston, TX, 2007.
103 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.
104 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.
105 D. S. Dunn, Y. –M. Pan, L. Yang and G. A. Cragnolino, Localized susceptibility of alloy 22 in chloride solutions: part 2 – effect of fabrication processes , Corrosion Vol. 62, N° 1, pp. 3-12, 2006.
106 Kenneth J. Evans, Lawrence Livermore National Laboratory, Comunicación Personal, 2006.
107 ASTM, Annual Book of ASTM Standards, Vol. 03.02, West Conshohocken, PA, USA, American Society for Testing and Materials, 2003.
108 D. S. Dunn, Y. –M. Pan, L. Yang and G. A. Cragnolino, Localized susceptibility of alloy 22 in chloride solutions: part 1 – mill-annealed condition, Corrosion Vol. 61, N° 11, pp. 1078-1085, 2005.
109 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
110 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.
111 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.
112 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.

113 J. W. Fu and S. –K. Chan, A finite element method for modeling localized corrosion cells, Corrosion Vol. 40, N°10, pp. 540-544, 1984.
114 P. O. Gartiand, Modeiling crevice corrosion of Fe-Ni-Cr-Mo alloys in chloride solutions, Proceedings of 12th International Corrosion Congress, Houston, TX, USA, pp. 1901-1914, 1993.
115 P. O. Gartiand, A simple model of crevice corrosion propagation for stainless steels in seawater, Paper N°417, Corrosion NACE97, NACE Intl., Houston TX, USA, 1997.
116 K. L. Heppner, R. W. Evitts and J. Postiethwaite, Effect of the crevice gap on the initiation of crevice corrosion in passive metals, Corrosion Vol. 60, N°8, pp. 718-728, 2004.
117 M. A. Rodríguez, M. L. Stuart and R. B. Rebak, Long term electrochemical behavior of creviced and non-creviced Alloy 22 in $CaCl_2$ + $Ca(NO_3)_2$ brines at 155°C, Paper N°07577, Corrosion/07, NACE Intl., Houston, TX, 2007.
118 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.
119 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.
120 R. S. Lillard, M. P. Jurinski and J. R. Scully, Crevice corrosion of alloy 625 in chiorinated ASTM artificial ocean water, Corrosion Vol. 50, N°4, pp. 251-265, 1994.
121 A. J. Sedriks, Corrosion of stainless steels, Second edition, John Wiley & Sons, Inc., 1996.
122 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.
123 N. J. Laycock and R. C. Newman, Localized dissolution kinetics, sait films and pitting potentials, Corrosion Science Vol. 39, N° 10-11, pp. 171-1790, 1997.
124 G. S. Frankei, Pitting Corrosion of Metals. A review of the critical factors, Journal of The Electrochemical Society, Vol. 145, N° 6, pp. 2186-2198, 1998.
125 R. C. Newman, The dissolution and passivation kinetics of stainless alloys containing molybdenum – I. Coulometric studies of Fe-Cr and Fe-Cr-Mo alloys, Corrosion Science Vol. 25, N°5, pp. 331-339, 1985.
126 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).
127 M. Vankeerberghen, Critical characteristic dimension or geometry for determining the susceptibility of a crevice to crevice corrosion, Corrosion Vol. 60, N°8, pp. 707-717, 2004.
128 J. S. Lee, M. L. Reed and R. G. Kelly, Combining rigorously controlled crevice corrosion geometry and computational modeling for study of crevice corrosion scaling factors, Journal of the Electrochemical Society Vol. 151, N°7, pp. B423-B433, 2004.
129 H. W. Pickering, Important early developments and current understanding of the IR mechanism of localized corrosion, Journal of the Electrochemical Society Vol. 150, N°5, pp. K1-K13, 2003.
130 N. Sridhar and G. A. Cragnolino, Applicability of repassivation potential for long-term prediction of localized corrosion of alloy 825 and type 316L stainless steel, Corrosion Vol. 49, N°11, pp. 885-894, 1993.
131 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.
132 I. L. Rosenfeld, I. S. Danilov, and R. N. Oranskaya, Breakdown of the Passive State and Repassivation of Stainless Steels, Journal of the Electrochemical Society, Vol. 125, N°11, pp. 1729-1735, 1978.
133 D. S. Dunn, N. Sridhar and G. A. Cragnolino, Long-term prediction of localized corrosion of alloy 825 in high-level nuclear waste repository environments, Corrosion Vol. 52, N°2, pp. 115-124, 1996.
134 D. S. Dunn, G. A. Cragnolino and N. Sridhar, An electrochemical approach to predicting long-term localized corrosion of corrosion-resistant high-level nuclear waste container materiais, Corrosion Vol. 56, N°1, pp. 90-104, 2000.
135 N. G. Thompson and B. C. Syrett, Relationship between conventional pitting and protection potentials and a new, unique pitting potential, Corrosion Vol. 48, N°8, pp. 649-659, 1992.
136 S. Tsujikawa y Y. Hisamatsu, Boshoku Gijutsu (Corrosion Engineering, Japan), Vol. 29, p. 37, 1980.

137 R. M. Carranza, C. M. Giordano, M. A. Rodriguez and R. B. Rebak, Effect of organic acid additions on the general and localized corrosion susceptibility of Alloy 22 in chloride solutions, Paper Nº08578, Corrosion/08, NACE Intl., Houston, TX, 2008.

138 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, Nº4, pp. 973-979, 1989.

139 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, Nº11, pp. 3256-3262, 1989.

140 J. C. Estill, G. A. Hust, K. J. Evans, M. L. Stuart and R. B. Rebak, Long-term corrosion behavior of alloy 22 in 5M $CaCl_2$ at 120°C, Proceedings of PVP2006, ASME Pressure Vesseis and Piping Division Conference, PVP2006-ICPVT11-93422, Vancouver, British Columbia, Canada, July 23-27, 2006.

141 R. M. Carranza, C. M. Giordano, M. A. Rodríguez and R. B. Rebak, Corrosion behavior of Alloy 22 in chioride solutions containing organic acids, Paper Nº06627, Corrosion/06, NACE Intl., Houston, TX, 2006.

CONCLUSIONES

El análisis de las experiencias realizadas en la aleación C-22 en soluciones de cloruros, fluoruros y mezclas de cloruros y fluoruros a 90°C, permitieron arribar a las siguientes conclusiones.

- Las propiedades protectoras de la película pasiva formada sobre la aleación C-22 en NaCl 1M se incrementaron con el potencial aplicado y el tiempo de polarización. Esto se atribuyó al incremento del espesor de la película pasiva y a su envejecido, respectivamente.

- El envejecido afectó las propiedades iónicas y electrónicas de la película pasiva. Este fenómeno involucra el enriquecimiento en cromo, la deshidratación y eventualmente, la cristalización de la película. Estos procesos son lentos, por lo que se espera que la velocidad de corrosión disminuya a lo largo de períodos prolongados, conforme a lo observado en esta tesis y en numerosos trabajos.

- La película pasiva formada en NaCl 1M sobre la aleación C-22 se comportó como un semiconductor tipo n, cambiando a tipo p al aumentar el potencial de pasividad. Se hallaron numerosas discrepancias y contradicciones en la bibliografía referentes a la interpretación de los datos de capacidad medidos.

- La corrosión en estado activo de la aleación C-22 en soluciones de cloruros a 90°C, se observó para pH < 0,3 en condiciones aireadas, y para pH < 1,7 en condiciones desaireadas. La transición del estado activo al pasivo se caracterizó por cambios drásticos en la velocidad y el potencial de corrosión, la capacidad interfacial y el aspecto de la aleación.

- El ion fluoruro resultó agresivo con respecto a la disolución pasiva y transpasiva de la aleación C-22, pero se comportó como un inhibidor débil frente a la corrosión en rendijas inducida por cloruros.

- No se hallaron diferencias significativas entre los comportamientos de la aleación C-22 en solución sólida (MA) y envejecida térmicamente (TCP), frente a la corrosión general y localizada. Se observó que las probetas MA presentaron un ataque de tipo cristalino, mientras que las TCP presentaron un ataque preferencial en los bordes de grano, al sufrir corrosión en estado activo en soluciones de cloruros.

- 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 de la presente tesis.

- Existen diferencias geométricas entre la corrosión por picado y la corrosión en rendijas. 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.

- Los métodos que producen una mínima propagación de la corrosión en rendijas son los más adecuados para determinar los potenciales de repasivación más conservadores.

- Los potenciales de repasivación de la corrosión en rendijas dependen de la severidad de las condiciones geométricas consideradas. El potencial de repasivación mínimo teórico se corresponde con el potencial de corrosión de la aleación en la solución menos agresiva en la cual sufre corrosión general en estado activo.

- La ausencia de corrosión por picado en la aleación C-22 se atribuyó a la limitación en la densidad de corriente en la región ocluida a un máximo de 20 mA/cm^2. De este modo, las condiciones críticas ($x \cdot i$) para el inicio del picado no se alcanzan a ningún potencial.

- No se hallaron evidencias experimentales de que la corrosión general en estado pasivo pueda afectar la integridad de un contenedor de residuos de aleación C-22. Esta aleación posee un amplio rango de condiciones ambientales en las cuales se halla en estado pasivo.

- La ocurrencia de corrosión en rendijas en la aleación C-22 depende de que se presenten un conjunto de condiciones ambientales. La probabilidad de que todos estos eventos ocurran al mismo tiempo durante el período de servicio del contenedor es muy baja. En la medida en que se continúe con el estudio de los diferentes factores involucrados, será posible reducir la incerteza en la predicción de la integridad del contenedor.

- La aleación C-22 es un material muy promisorio para ser utilizado en la construcción de contenedores de residuos de alta actividad. La versatilidad de esta aleación permite que pueda considerarse como candidata para repositorios tanto de medio oxidante como reductor.

PRODUCCIÓN CIENTÍFICA

Publicaciones en Revistas Internacionales

- 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.
- 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.
- R. M. Carranza, M. A. Rodríguez and R. B. Rebak, Inhibition of chloride induced crevice corrosion in Alloy 22 by fluoride ions, Paper N°06626, Corrosion/06, NACE Intl., Houston, TX, 2006.
- 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.
- M. A. Rodríguez, M. L. Stuart and R. B. Rebak, Long term electrochemical behavior of creviced and non-creviced Alloy 22 in $CaCl_2$ + $Ca(NO_3)_2$ brines at 155°C, Paper N°07577, Corrosion/07, NACE Intl., Houston, TX, 2007.
- 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 NACE Vol. 63 No. 5 pp. 480-490, 2007.
- M. A. Rodríguez, R. B. Rebak and R. M. Carranza, Oxide film aging on Alloy 22 in halide containing solutions, MRS. Symposium Proceedings Vol. 985, MRS Paper 0985-NN08-09, 2007.
- 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.
- R. M. Carranza, M. A. Rodríguez and R. B. Rebak, Anodic and cathodic behavior of Mili Annealed and Topologically Closed Packed Alloy 22 in chloride solutions, Paper N°08579, Corrosion/08, NACE Intl., Houston, TX, 2008.

Presentaciones a Congresos Nacionales e Internacionales

- R. M. Carranza, R. B. Rebak y M. A. Rodríguez, Corrosión de la aleación C-22 en presencia de halogenuros, XXV Congreso Argentino de Química, Facultad de Ingeniería UNCPBA, Anales trabajo 4-004 pp. 0483-0486, 2004.
- R. M. Carranza, R. B. Rebak y M. A. Rodríguez, Corrosión de la aleación C-22 en medios conteniendo fluoruros y cloruros SAM, Congreso CONAMET/SAM, La Serena, Chile, Actas pp. 71-76, 2004.
- M. A. Rodríguez y R. M. Carranza, Pasividad de la Aleación C-22 en NaCl, XXXI Reunión Anual de la Asociación Argentina de Tecnología Nuclear, 2004

- R. M. Carranza, M. A. Rodríguez and R. B. Rebak, Passivity of alloy 22 in fluoride and chioride containing solutions, 16th International Corrosion Congress, September 19 to 24, Beijing, China, Paper 06-02, 2005.
- R. M. Carranza, M. A. Rodríguez y R. B. Rebak, Efecto inhibidor del fluoruro sobre la corrosión en rendijas inducida por cloruros en la aleación C-22, Congreso SAM/CONAMET, Universidad Nacional de Mar del Plata, 18 al 21 de Octubre de 2005.
- R. M. Carranza, M. A. Rodríguez y R. B. Rebak, Corrosión en rendijas de la aleación C-22 en presencia de cloruros y fluoruros, XXXII Reunión Anual de la Asociación Argentina de Tecnología Nuclear, 2005.
- R. M. Carranza, M. A. Rodríguez and R. B. Rebak, Pasividad y velocidad de corrosión de la aleación C-22 en soluciones de halogenuros, Trabajo Nº 300, LATINCORR 2006, Fortaleza, Brasil, 2006.
- R. M. Carranza, M. A. Rodríguez and R. B. Rebak, Oxide film aging on Alloy 22 in halide containing solutions, 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.
- M. A. Rodríguez, M. L. Stuart and R. B. Rebak, Long term corrosion behavior of Alloy 22 in hot $CaCl_2$ + $Ca(NO_3)_2$ brines, Proceedings of PVP2007 2007 ASME Pressure Vesseis and Piping Division Conference, San Antonio, Texas, PVP200726162, July 22-26, 2007.
- R. M. Carranza, M. A. Rodríguez y R. B. Rebak, Efecto del potencial sobre la corrosión en rendijas de la aleación C-22, Congreso SAM/CONAMET, Universidad Tecnológica Nacional, Facultad Regional San Nicolás, 4 al 7 de Septiembre de 2007.
- R. M. Carranza, M. A. Rodríguez, C. M. Giordano y R. B. Rebak, Efecto de la presencia de ácidos débiles sobre la corrosión de la aleación C-22, Congreso SAM/CONAMET, Universidad Tecnológica Nacional, Facultad Regional San Nicolás, 4 al 7 de Septiembre de 2007.
- 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 Chioride Solutions, 2007 MRS Fall Meeting, Symposium: Scientific Basis for Nuclear Waste Management XXXI, Materials Research Society, Sheffield, UK, 16-23 de Septiembre de 2007.
- R. M. Carranza, M. A. Rodríguez y R. B. Rebak, Efecto del envejecido sobre la resistencia a la corrosión en rendijas de la aleación C-22 en soluciones de cloruros, XXXIV Reunión Anual de la Asociación Argentina de Tecnología Nuclear, 2007.
- R. M. Carranza, C. M. Giordano, M. A. Rodríguez y R. B. Rebak, Corrosión de la aleación C-22 en soluciones de ácidos orgánicos, XXXIV Reunión Anual de la Asociación Argentina de Tecnología Nuclear, 2007.

Seminarios

- M. A. Rodríguez, Passivity and Crevice Corrosion Susceptibility of Alloy 22 in Chioride and Fluoride Solutions, Seminar at Lawrence Livermore National Laboratory, CA, USA, 2006.