

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

**“Evaluación de la aleación de aluminio AA 5052
(UNS A95052) para la fabricación de un desalinizador
de tipo multiplaca”^(*)**

por Ing. Dannisa Romina Chalfoun

Directores

Dr. Mariano A. Kappes

Dr. Mauricio Chocrón

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

República Argentina

2017

Agradecimientos

Al Jefe de la División Corrosión Básica, Dr. Ricardo M. Carranza por permitirme trabajar en el grupo que con tanta dedicación y compromiso dirige, y del cual me siento orgullosa de ser parte.

A mis Directores: Dr. Mariano Kappes y Dr. Mauricio Chocrón, porque apostaron por el trabajo de un equipo multidisciplinario, porque me enseñaron con paciencia y me transmitieron valores grandiosos. Y en especial, porque cuando tuve dificultades, me brindaron confianza y me ayudaron a seguir adelante.

Al equipo de Mauricio Chocrón: Santiago Labollita y María Cecilia Conti por su ayuda a lo largo de este trabajo.

A mis compañeros de oficina y del grupo: Martín Rodríguez, Abraham Becerra, Magalí González, Guillermo Maristany, Maité Ochoa, Dennis Valdez, Gustavo Duffó, Silvia Farina y al Jefe del Departamento Corrosión, Roberto Haddad Andalaf. Gracias a Santiago Parodi, Nicolás Del Negro y Hernán Palumbo, compañeros del Instituto Sabato. Por siempre agradecida a mis buenos amigos: Mabel Giordano y Edgar Hornus.

A las personas que me ayudaron a llevar a cabo el trabajo: Daniel y a Julián del Taller Mecánico, a Julio “El Vidriero”, al Laboratorio de Microscopía Electrónica de la Gerencia Materiales (CAC), en especial a Adriana Domínguez y Matías Aldunate y a Ricardo Montero de Metalografía. A Luciana Cerchietti, Alma Bertolo, Emiliano Di Liscia, Alejandro Fasciszewski y Juan Bonaparte por ayudarme con las mediciones de composición y perfilometría. En especial, al Ing. Ismael Núñez Pettinari, quien desinteresadamente ofreció su colaboración en temas relacionados a la metalurgia del aluminio para este trabajo de desarrollo.

Al Instituto Sabato, a la Comisión de Energía Atómica y a la Universidad de San Martín, mis casas de estudio. En especial a las autoridades del Instituto Sabato, Ana María Monti, Liliana Roberti y a Ricardo Carranza, como así también a Anita Kurcin por toda su colaboración en este tiempo y a Fernando Necol por ayudarme con los temas administrativos.

A la Asociación Argentina de Materiales (SAM), por fomentar mi carrera científica.

A mi Mamá y a mis hermanas: Ivanna y Noelia, por el apoyo.

A mis amigos, por estar incondicionalmente a mi lado: Juan, Marcelo, Raquel, Maggie, Pablo, Mede, Augusto, Ezequiel, Mariela y Reggy. Especialmente a Daniel Ruggeri, sin él no hubiera podido volver a este camino.

ÍNDICE

1. RESUMEN.....	5
Participación en congresos	7
Dirección de Pasantías.....	7
Proyectos científico-tecnológicos.....	8
2. INTRODUCCIÓN.....	11
2.1. Breve descripción de la problemática global del agua.....	11
2.2. Tecnologías para desalinización de agua	12
2.2.1. Destilación multiefecto (MED).....	13
2.2.2. Destilación <i>multi-stage flash</i> (MSF)	14
2.2.3. Compresión de vapor (VC)	15
2.2.4. Ósmosis inversa (RO)	16
2.3. Estado del arte en desalinización en el mundo.....	16
2.3.1. Antecedentes históricos en desalinización: desarrollo, limitaciones y perspectivas... ..	18
2.4. Desalinización mediante utilización de energía nuclear	20
2.4.1. Antecedentes históricos.....	21
2.5. Desalinización: situación en Argentina.....	22
2.5.1. Desalinización nuclear: Central CAREM 25 y cogeneración.....	23
2.5.2. Desalinizador MED acoplado a CAREM 25: diseño conceptual.....	25
2.5.2.1. Operación del desalinizador MED: construcción de un prototipo	25
2.6. Evaluación de materiales para las placas del desalinizador MED	28
2.7. Corrosión localizada de AA 5052 en agua de mar.....	30
2.7.1. Corrosión por picado	31
2.7.1.1. Factores que afectan los parámetros de corrosión por picado.....	33
2.7.1.1.1. Potencial de picado (E_{pit}).....	33
2.7.1.1.2. Potencial de repasivación (E_r)	38
2.7.2. Corrosión en rendijas.....	41
2.7.2.1. Factores que afectan los parámetros de corrosión en rendijas	43
2.7.3. Mecanismos de corrosión localizada.....	45
2.7.3.1. Etapas de la corrosión localizada	46

2.7.3.1.1. Corrosión por picado.....	47
2.6.3.1.1.1. Revisiones y mecanismos propuestos.....	47
2.7.3.1.2. Corrosión en rendijas.....	51
2.6.3.1.1.1. Revisiones y mecanismos propuestos.....	52
3. OBJETIVOS.....	55
4. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL.....	57
4.1. Material y método.....	57
4.2. Técnicas experimentales y equipamiento utilizado.....	59
4.3. Ensayos de corrosión por picado.....	60
4.4. Ensayos de corrosión en rendijas.....	61
4.4.1. Ensayos en solución que simula la existente dentro de la rendija / picadura.....	62
4.5. Ensayos de medición de potencial a circuito abierto en estado estacionario.....	63
5. RESULTADOS Y DISCUSIÓN.....	65
5.1. Efecto del contenido de cloruros y de la temperatura sobre el potencial.....	65
5.2. Efecto de la carga circulada sobre el potencial de repasivación.....	69
5.3. Efecto de la presencia de rendijas sobre los potenciales de interés.....	72
5.4. Potencial medido a circuito abierto durante 72 horas.....	81
5.5. Comportamiento electroquímico de AA 5052 en soluciones de $AlCl_3$	87
6. CONCLUSIONES.....	95
7. TRABAJOS FUTUROS.....	97
8. REFERENCIAS.....	99
Anexo 1: Línea de tiempo de desalinización en Argentina.....	105
Anexo 2: Acondicionamiento del agua de mar y calidad del agua desalinizada.....	107
Anexo 3: Mediciones mediante perfilometría electrónica.....	109

1. RESUMEN

La desalinización nuclear resulta una buena alternativa frente a la escasez de agua potable a nivel mundial. Uno de los desafíos que implica dicha actividad es la elección de un material resistente a las condiciones operativas severas presentes en un desalinizador. La aleación de aluminio comercial AA 5052 (UNS A95052) con un contenido de 2,5% de magnesio en solución sólida, perteneciente a la familia de aleaciones trabajables, ha sido elegida como candidata para la fabricación de las placas de un desalinizador nuclear multiplaca diseñado en la Comisión Nacional de Energía Atómica, el cual operará bajo la modalidad de destilación multiefecto. Las ventajas que posee la utilización de dicho material son su buena relación resistencia mecánica/costo, una adecuada conductividad térmica, la inocuidad de sus productos de corrosión, su buena mojabilidad en agua de mar inclusive a altas temperaturas y su excelente resistencia a la corrosión en presencia de cloruros en pH neutro. Sin embargo, el diseño del desalinizador multiplaca contempla el uso de un marco de sellos elastoméricos entre cada placa, cuyo contacto puede favorecer el ingreso de cloruros en el espacio entre ambos, resultando necesaria la caracterización de la resistencia a la corrosión en rendijas de dicha aleación en el rango de temperaturas de operación del desalinizador.

Por lo tanto, en la presente tesis se estudió la resistencia a la corrosión en rendijas a 30°C, 60°C y 85°C en soluciones de NaCl de 65.000 ppm (1,11 M) y 45.000 ppm (0,77 M), en medio desaireado y a pH neutro. Se realizó un estudio de resistencia a picado con fines comparativos. Las variables fueron seleccionadas según los valores mínimos y máximos de temperatura y de concentración de cloruros durante la operación del desalinizador. La caracterización se realizó mediante parámetros electroquímicos como el potencial de corrosión y los potenciales de inicio y de repasivación de la corrosión por picado y en rendijas. Para ello se utilizaron técnicas electroquímicas de evolución temporal del potencial de corrosión, polarización potenciodinámica cíclica (PD o CPP) y ensayos multi-etapa de polarizaciones potenciodinámica, galvanostática y potenciodinámica (PD-GS-PD) y potenciodinámica, potencioestática y potenciodinámica (PD-PS-PD). Con el fin de estudiar el efecto de la profundidad de las picaduras, se varió la carga eléctrica circulada por la probeta, y también se estudió el caso de una posible contaminación mediante el ingreso de oxígeno e iones Cu^{++} disueltos en la solución en presencia de rendijas. Finalmente, se estimó la química de la solución dentro de las cavidades utilizando el modelo de acidificación localizada.

A partir de los resultados obtenidos y de su verificación mediante microscopía óptica y electrónica y a través de los patrones de ataque obtenidos por perfilometría se caracterizó el comportamiento a la corrosión localizada de la aleación AA 5052, mediante la dependencia de los potenciales electroquímicos con la temperatura, la concentración de cloruros, la profundidad de las picaduras, la presencia de oxígeno y de iones pesados, tanto en superficies libres como en presencia de rendijas. Finalmente, de acuerdo a los resultados obtenidos, es posible sugerir que la presencia de juntas elastoméricas no representará una amenaza adicional a la integridad de las placas del desalinizador diseñado en CNEA.

Palabras clave: desalinización nuclear – destilación multi-efecto – corrosión localizada – aluminio – aleación 5052 – corrosión por picado – corrosión en rendijas – modelo de acidificación localizada – técnicas electroquímicas

ABSTRACT

Nuclear desalination is considered a suitable alternative to face global fresh water shortage. Among the challenges associated to the fabrication of a nuclear desalinator, the materials selection must be performed adequately so that the plant will withstand the severe operating conditions. A wrought and non-heat treatable aluminium alloy, AA 5052 (UNS A95052), with a content of ~2,5% of magnesium in solid solution has been chosen as a candidate for the construction of the plates of a multi-plate desalinator fully designed in the Argentinean Atomic Commission (CNEA) according to the principles of multi-effect desalination. AA 5052 possess several advantages for this application, including good thermal conductivity, low cost when compared to copper or titanium alloys, the non-toxicity of the alloys or its corrosion products, good wettability in seawater at high temperature and excellent corrosion resistance in chloride solutions at neutral pH. Nonetheless, the design includes an elastomeric gasket between the plates, which can promote the initiation of crevice corrosion on the metal surface when chlorides are present in bulk water. In order to guaranty the integrity of the plates during service, it is required to characterize localized corrosion under relevant temperature and chloride concentration ranges.

Accordingly, in the present work, a pitting and crevice corrosion study was carried out at 30°C, 60°C and 85°C in 65.000 (1.11 M) and 45.000 (0.77 M) ppm of NaCl solutions, in the absence of oxygen and at neutral pH. In order to analyze electrochemical parameters like corrosion, initiation and repassivation potentials, the corrosion characterization was performed by different sets of electrochemical tests, including evaluation of the potential at open circuit condition, cyclic potentiodynamic polarizations (CPP or PD) and multi-stage polarizations experiments like potentiodynamic-galvanostatic-potentiodynamic (PD-GS-PD) and potentiodynamic-potentiostatic-potentiodynamic (PD-PS-PD). The depth of the localized corrosion cavities was studied by varying the anodic charge that was circulated through the sample and also, a possible contamination due to oxygen and heavy metal ions like Cu^{2+} in samples with an O-ring crevice former was simulated. Additionally, the localized acidification model was applied in order to estimate the solution composition inside crevice corrosion cavities. On the other hand, the extent of the localized corrosion damage and its morphology were determined by surface characterization techniques such as optical and scanning electron microscopy and profilometry.

Finally, it was possible to model the corrosion behavior of AA 5052 in the mentioned NaCl solutions with the localized acidification model and also, it was described according to the observed dependence of the electrochemical potentials with temperature, chloride concentration, depth of the cavities, oxygen and heavy metal ions contents in samples with and without crevice formers. Based on the reported results, it can be inferred that the elastomeric gaskets will not represent an additional risk for the desalinator plate's integrity.

Keywords: nuclear desalination– multi-effect distillation – localized corrosion – aluminium – Alloy AA 5052 – pitting corrosion – crevice corrosion – localized acidification model – electrochemical techniques

Participación en congresos

- **Congreso Internacional de Metalurgia y Materiales 16° SAM-CONAMET, 22 – 25 de Noviembre 2016. Córdoba, Argentina.**

“Evaluación de la corrosión localizada de aluminio AA 5052 para un desalinizador multiefecto”

Ing. Dannisa Chalfoun, Dr. Mariano Kappes, Dr. Mauricio Chocrón

Presentado bajo Modalidad Oral en “Simposio de Materiales y Tecnologías para la Industria Metalmeccánica y Aeroespacial”. Expositora: Dannisa R. Chalfoun.

- **NACE Conference & Expo, 26 – 31 de Marzo 2017. New Orleans, Estados Unidos.**

“Localized corrosion of UNS A95052 aluminum alloy in desalination plants”

Ing. Dannisa Chalfoun, Dr. Mariano Kappes, Dr. Mauricio Chocrón, Dr. Raúl Rebak

Presentado en modalidad oral y escrita. Expositor: Mariano Kappes.

- **Participación en “6^{to} Encuentro de Jóvenes Investigadores en Ciencia y Tecnología de Materiales”- JIM 2017: 17 y 18 de Agosto 2017. Buenos Aires, Argentina.**

“Evaluación de corrosión en rendijas en la aleación de aluminio AA 5052”

Presentado en modalidad de póster y trabajo escrito. Expositores: Nicolás Del Negro y Hernán Palumbo.

Dirección de Pasantías

- **1 – 24 de febrero 2017, Dirección de actividad de febrero de:**

Nicolás Del Negro y Hernán Palumbo, alumnos de la carrera de grado de Ingeniería en Materiales del Instituto Prof. Jorge A. Sabato: “Corrosión en rendijas de aleación de aluminio AA 5052: verificación de potenciales críticos”.

Proyectos científico-tecnológicos

- **IAEA Contract Number: 18470/R0 - Project Approved September 10, 2014 – up-to-date**

Research Project: “Design and construction of a modular MED Desalination device and a hybrid (Thermal + Reverse Osmosis) Testing Rig”.

Coordinated Research Project I35005 “Application of Advanced Low Temperature Desalination Systems (LTDS) to Support Nuclear Power Plants and Non-Electric Applications”.

Chief Scientific Investigator: PhD Mauricio Chocrón. CNEA.

Reportes enviados a IAEA:

- a) **“Progress Report: Period 2015-2016”**. Mauricio Chocrón, Cecilia Conti, Martín Irigaray, Santiago Labollita, Dannisa Chalfoun, Mariano Kappes.
- b) **“Final Report: 2017”**. Conti M. C., Chalfoun D., Chocrón M., Gimenez E., Gimenez N., Halpert S., Irigaray M., Kappes M., Labollita S.

- **FONCyT - PICT-2016-0082**

“Evaluación, modelado del comportamiento y selección de materiales para contenedores de residuos radioactivos y componentes de reactores nucleares”

Tipo Proyecto: Investigación Científica y Tecnológica (2016)

Categoría: Temas Abiertos

Tipo de Proyecto: Equipo de trabajo

Duración: 2017-2020

Monto del subsidio: \$ 997.500

Director: Gustavo Sergio Duffó

Integrantes: Ricardo Mario Carranza, Silvia Beatriz Farina, Martín Alejandro Rodríguez, Mariano Alberto Kappes, Raul Basilio Rebak, Edgar Cristian Hornus, Damián René Vázquez, Enzo David Gómez, Silvia Adriana Fernández, Claudio Javier Lafont, Dannisa Romina Chalfoun, Maité Ochoa, Abraham Alexis Becerra Araneda, Jhon Edisson Torres Ramírez, Héctor Guillermo Maristany, Magalí Estefanía González.

*Is a match-stick dangerous when the house is on fire?
The search for reality is the most dangerous of all undertakings
for it will destroy the world in which you live. But if your
motive is love of truth and life, you need not be afraid.*

Sri Nisargadatta Maharaj

2. INTRODUCCIÓN

En este capítulo se detallan las motivaciones para la realización de esta tesis. El orden de la presentación apunta a facilitar un recorrido desde la problemática general en que se enmarca esta tesis hasta las cuestiones no resueltas en la literatura que motivaron los estudios realizados. Se comienza discutiendo la escasez de agua potable a nivel global y se presenta la desalinización nuclear como una alternativa atractiva debido al bajo impacto relativo que dicha tecnología ejerce sobre el medio ambiente durante todo su ciclo de vida. Asimismo, se exponen las principales tecnologías de desalinización, como así también los beneficios y desventajas de cada una de ellas. Además, se incluye una reseña histórica respecto a la desalinización en el mundo, y particularmente en Argentina. Luego, se hace hincapié en el proyecto CAREM 25, cuya modalidad de cogeneración de energía eléctrica y térmica permitirá acoplar un desalinizador multiplaca para la obtención de agua destilada. Finalmente, se realiza una revisión de estudios sobre la aleación de aluminio AA 5052, candidata para la fabricación de placas del desalinizador, y se incluye una discusión de los fenómenos de corrosión localizada, por picado y en rendijas, que pueden ocurrir en aleaciones de aluminio expuestas a agua de mar y otros medios con cloruros.

2.1. Breve descripción de la problemática global del agua

La escasez de agua potable ocupa el tercer puesto dentro del listado de los 10 principales “Riesgos Globales”, de acuerdo al reporte emitido por el Foro Económico Mundial en 2016¹. A su vez, se encuentra en estrecha relación con otros riesgos para el planeta, tal como la “Mitigación y adaptación al cambio climático”, que ocupa la primera posición en dicho listado. La Organización para la Cooperación y el Desarrollo Económico (OCDE) estima que para el año 2050, alrededor de 4 billones de personas vivirán en zonas donde el agua será un recurso escaso¹.

Además de la utilización de agua para uso personal, también se debe considerar la necesidad de este recurso para la producción de alimentos en una demografía en constante aumento cuya demanda de productos cárnicos incrementa día a día¹. Por otro lado, la demanda de agua dulce por parte de las industrias generadoras de energía se encuentra en constante aumento y solamente en Asia, se espera un incremento de la misma en un 70% hacia el año 2030¹.

Respecto a este problema que enfrentarán al menos dos tercios de la población mundial, la desalinización de agua de mar resulta una propuesta atractiva. Técnicamente, la desalinización de agua de mar es el proceso a través del cual el agua salina se separa en una corriente de agua destilada (libre de sustancias disueltas en ella) y una descarga de salmuera, de mayor concentración en sales que el agua de mar².

Actualmente, la mayoría de las plantas desalinizadoras del mundo utiliza energía obtenida a partir de combustibles fósiles para su funcionamiento^{2,3}, lo que contribuye al incremento de emisiones de gases de efecto invernadero y otros gases tóxicos^{2,3}. Esto ha despertado la preocupación en los foros y asociaciones mundiales que apuntan al desarrollo sustentable y por ejemplo, en la Conferencia de París sobre cambio climático (COP21) organizada por las

Naciones Unidas en 2015, se fomenta la reducción de emisiones de CO₂ debido a la actividad desalinizadora, a partir de la utilización de energías alternativas para llevar a cabo la misma³.

2.2. Tecnologías para desalinización de agua

Los métodos convencionales para desalinización de agua marina están basados en la evaporación del agua marina y su posterior recolección como agua destilada y se denominan “procesos térmicos”. Por otro lado, se encuentran los “procesos mecánicos” de desalinización por difusión en los que se utilizan membranas semipermeables para remover por ósmosis inversa los sólidos disueltos en el agua. A diferencia de los procesos térmicos, los mecánicos requieren de energía eléctrica para su funcionamiento. Cabe mencionar que también existen procesos de electrodiálisis (uso de alta tensión para la separación de iones) y congelamiento⁴, los cuales no serán abarcados en el presente trabajo debido a que son utilizados en menor escala.

Los primeros registros acerca de los procesos de evaporación de agua salina datan del año 320 a.C.^[1]. Por otro lado, los procesos térmicos de desalinización han sido utilizados con éxito desde el siglo XVI^[2]. Hacia mitad del siglo pasado se desarrollaron distintas metodologías avanzadas tales como destilación multi-flash (MSF), destilación multi-efecto (MED), compresión de vapor (VC) térmica (TVC) y mecánica (MVC). Estos procesos se describirán con más detalle en los próximos apartados. La eficiencia de producción de agua pura depende de la cantidad y calidad del vapor utilizado como fuente térmica, de propiedades de la corriente de agua salina de alimentación, tales como la temperatura de entrada y su composición química y del tipo de diseño de la planta². La eficiencia de estas plantas destiladoras se puede estimar según la relación del índice “GOR” (siglas en inglés de *gain output ratio*) que se calcula mediante la cantidad de agua pura producida en función de la cantidad de vapor utilizada, ambas expresadas en kilogramos.

A partir del año 1962 se desarrolló el método de ósmosis inversa (RO), en el que mediante el paso de agua presurizada a través de membranas semipermeables se logra la desalinización de agua. Esta tecnología cobró relevancia rápidamente en la industria de la desalinización⁵. La comercialización de la misma comenzó a fines de la década de 1990 y debido a su mejora continua en términos costos/resultados, resulta una alternativa viable a los métodos tradicionales basados en evaporación⁵.

Cabe destacar que la aplicabilidad eficiente de un método frente a otro está condicionada por el rango de salinidad y la composición del agua a tratar⁴. Basado en un estudio realizado a comienzos del año 2000 sobre 14.000 plantas desalinizadoras⁵, se aprecia que un 20% de las mismas corresponde a desalinización por procesos térmicos tal como puede observarse en la Figura 1, las cuales poseen mayor antigüedad en el mercado. Sin embargo, en términos

[1] El origen de la desalinización es atribuido a los experimentos y escritos de Aristóteles en la Antigua Grecia.¹⁴

[2] En los diarios del explorador francés Jean De Lery se indica que en 1565 logran destilar agua de mar durante una expedición a Brasil.¹⁴

de capacidad de desalinización, los métodos térmicos poseen un 50% de la capacidad total de desalinización analizada⁵.

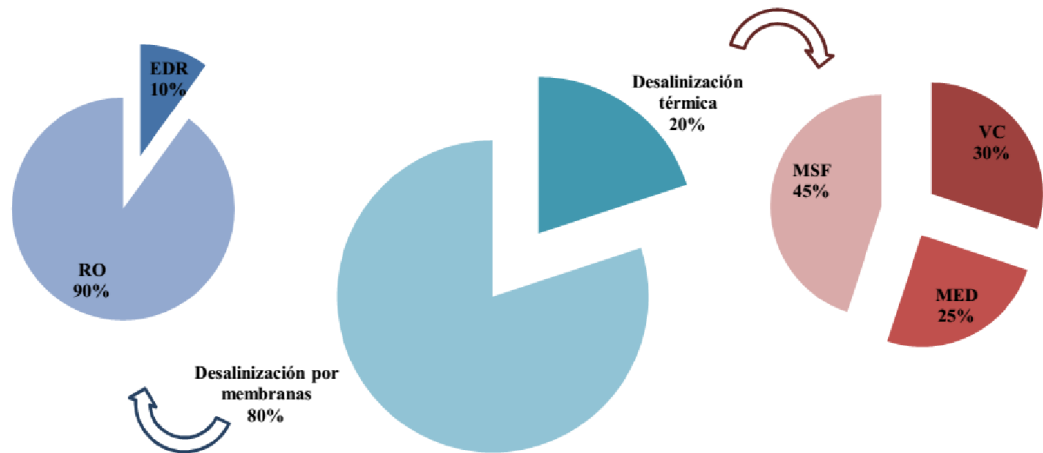


Figura 1. Distribución de los procesos de desalinización de acuerdo a la cantidad global de plantas en el año 2000 (RO: ósmosis inversa, EDR: electrodiálisis inversa, MSF: destilación multi-flash, MED: destilación multi-efecto, VC: destilación por compresión de vapor)⁵.

A continuación se realizará una breve descripción de las tecnologías de desalinización disponibles en la actualidad.

2.2.1. Destilación multiefecto (MED)

Es el método de destilación más antiguo ya que los registros de patentes datan del año 1840⁶. Si bien la configuración de una planta MED puede variar por la forma en que se interconectan sus efectos (vertical u horizontalmente), principalmente constan de una fuente que suministra vapor, una dada cantidad de efectos contenido cada uno de ellos dentro de recintos o cajas, precalentadores de la alimentación, un recipiente condensador y un sistema de venteo⁶.

Las plantas MED pueden diseñarse de acuerdo a efectos compuestos por:

- Tubos horizontales (*Low Temperature Horizontal Tube Multi-Effect process: LT-HTME*)
- Tubos verticales sumergidos (*Vertical Tube Evaporation: VTE*)
- Intercambiadores Multiplaca (*Multi-Plate Exchanger: MPE*)

En la Figura 2 se observa el esquema general de una planta desalinizadora MED de tubos horizontales donde se aprecia que el vapor circula por el interior de tubo de los efectos, mientras que por el exterior de los mismos se atomiza mediante boquillas el agua de mar previamente desaireada, lo que permite formar una película delgada continua tipo “film” que se vaporiza al entrar en contacto con la superficie exterior del serpentín. Debido a que el

punto de ebullición del agua disminuye al disminuir la presión, el vapor de agua de mar producido en el primer recinto puede ser enviado al siguiente de menor presión, lugar en el que ocurre el mismo proceso a menor temperatura hasta atravesar todos los efectos del sistema. De esa forma, se obtienen dos corrientes: una de agua destilada y otra de salmuera.

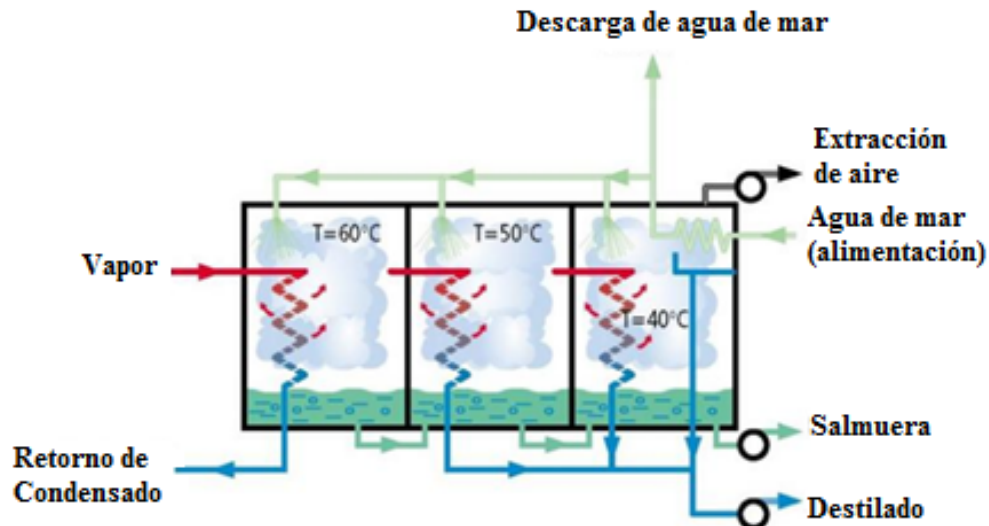


Figura 2. Esquema de una planta desalinizadora MED⁷

Entre las ventajas de este proceso se encuentran la baja energía necesaria para alimentar el sistema, áreas de transferencia relativamente bajas que minimizan la cantidad de materiales necesarios, alto GOR⁶ (lo que permite menor número de efectos en comparación a MSF) y bajo costo de reemplazo de envoltentes debido a que la salmuera no recircula en el sistema⁴. Por otro lado, si bien este tipo de plantas son más costosas que un sistema de desalinización por RO, el sistema MED puede alimentarse con agua de cualquier nivel de salinidad³.

2.2.2. Destilación *multi-stage flash* (MSF)

Este tipo de proceso tuvo su auge a partir del año 1960 y actualmente domina el mercado de la industria de la desalinización térmica, tal como se observa en la Figura 1. Principalmente esto ocurrió debido a que la remoción de depósitos calcáreos resulta más fácil en este tipo de equipos⁶ simplificando de esa forma su operación y mantenimiento. En una planta MSF, cuyo esquema puede observarse en la Figura 3, el agua de mar deasairada es bombeada y atraviesa componentes tubulares que pueden disponerse tanto en paralelo como en serie, distribuidos de manera unitaria en cada efecto, hasta llegar a una cámara de calentamiento cuya temperatura alcanza valores inferiores a la de precipitación de depósitos calcáreos (~115°C). Una vez calentada la corriente de alimentación, se reduce su presión mediante una restricción de flujo, lo que permite una evaporación tipo *flash* al ingresar en el primer efecto (extremo izquierdo de la Figura 3). El agua de mar vaporizada es separada de las

partículas mediante la acción de un desnebulizador (*demister*) y luego es condensada al entrar en contacto con los tubulares transportando agua de mar. El destilado se recupera gracias a una bandeja de recolección en el interior de cada efecto. Este proceso se repite en cada recinto hasta obtener el agua demineralizada con las características deseadas.

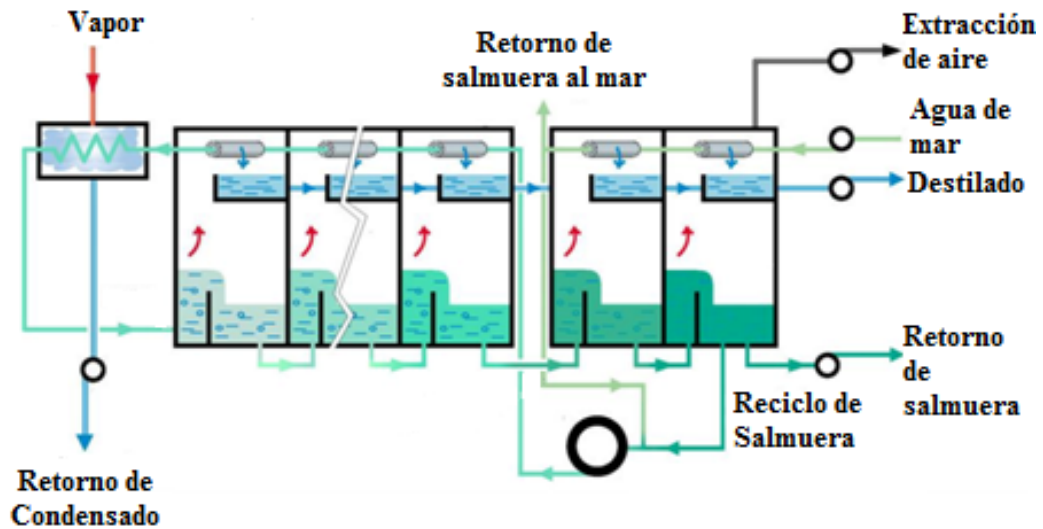


Figura 3. Esquema de una planta desalinizadora MSF⁷

Una particularidad de este proceso es la recirculación de salmuera en conjunto con parte del agua de alimentación, lo que permite disminuir a un tercio el caudal de agua de mar que debe ser acondicionada y además, disminuye la temperatura de salida de la salmuera que es devuelta a la corriente marina. La desventaja de dicha recirculación es la incorporación de un circuito muy corrosivo al sistema el cual exige mayor necesidad de tareas de inspección y mantenimiento. Por otro lado, el diseño MSF evita la presencia de boquillas que suelen traer aparejados problemas de ensuciamiento y taponamiento con la consecuente pérdida de confiabilidad de la unidad.

2.2.3. Compresión de vapor (VC)

En este proceso el agua salina de alimentación es precalentada mediante los enfriadores de salmuera de purga y de destilado, respectivamente. El agua precalentada es barrida con vapor de venteo con el objetivo de despojar los vapores no condensables de la alimentación. Seguido a esto, el agua precalentada y preacondicionada ingresa a un recipiente evaporador, el cual posee un compresor acoplado en el tope del mismo que permite remover el vapor de agua. Mediante el proceso de compresión aumenta la presión del vapor de agua y por lo tanto, su temperatura de evaporación. Este vapor sobrecalentado ingresa por el lado interior de los tubos en un serpentín incorporado en el fondo del evaporador, lo que permite reforzar el proceso de evaporación del agua de alimentación “reciclandolo” de esa forma mediante el

aprovechamiento de su calor latente de condensación. A la salida del evaporador, el vapor condensa dando lugar a una corriente de destilado que finalmente es enfriada⁴.

Operativamente, los costos como así también el tamaño del equipamiento es mucho menor para una planta de este tipo, considerando que incluyen los costos energéticos y de mantenimiento del compresor. Sin embargo, la inversión inicial para fabricar una planta de desalinización por compresión de vapor es mayor.

2.2.4. Ósmosis inversa (RO)

La desalinización mediante RO permite la obtención de agua desalinizada mediante la utilización de un proceso físico-químico de separación del agua pura de las sales que contiene el agua de mar. En una planta típica, inicialmente el agua de alimentación es filtrada para remover las partículas sólidas en suspensión. Luego, es presurizada mediante una bomba y enviada a un módulo de membranas poliméricas, helicoidales y semipermeables que selectivamente permiten el paso del agua pura, pero no así el de los iones. De esta forma se obtienen dos corrientes de agua, una de agua desalinizada que es almacenada o acondicionada para uso industrial o residencial y otra de salmuera, que es devuelta al mar.

Las plantas de RO son una buena opción frente a los procesos térmicos principalmente debido a que operan a temperaturas relativamente bajas, permitiendo una disminución y un mejor control de la corrosión en la instalación. Por otro lado, debido al precalentamiento de la alimentación esta tecnología requiere para su operación un menor consumo de energía y menores costos de mantenimiento⁸.

2.3. Estado del arte en desalinización en el mundo

Considerando la problemática y perspectiva de la escasez de agua dulce para uso doméstico e industrial como así también, las particularidades de cada proceso de obtención de destilado, el desafío real de la desalinización es producir agua de calidad a costos competitivos. Según registros consultados en la bibliografía⁹, a partir del año 1950 comienzan a publicarse artículos científicos sobre desalinización, lo cual como se verá en el próximo apartado, estuvo aparejado a decisiones políticas de la época. Por otro lado, se observa que a partir de la última década, la producción de conocimiento respecto a esta tecnología se ha cuadruplicado y actualmente es posible encontrar alrededor de 17.000 documentos disponibles entre todas las disciplinas relacionadas con desalinización⁹. La misma tendencia se puede observar en el número de plantas de desalinización construidas y en operación actualmente, el cual hacia mediados de 2015 ascendía a 18.426 cuya capacidad total de producción de agua desalinizada oscila los 87.000 millones de litros por día¹⁰. En la Figura 4 se observa a nivel global la capacidad de desalinización distribuida por países, considerando sólo aquellos que superan una producción de 70 mil metros cúbicos por día y a la vez, se puede apreciar que Arabia Saudita, Estados Unidos y Emiratos Árabes Unidos son los países más desarrollados y avanzados en esta tecnología¹¹. Sin embargo, a nivel

regional, el norte de África y Medio Oriente condensan la mayoría de la capacidad de desalinización global siendo Israel y Arabia Saudita quienes actualmente poseen las plantas más grandes del mundo (RO) y competitivas. Este es el caso de la planta israelí Sorek que en el año 2016 producía el metro cúbico de agua dulce a un costo de 58 centavos de dólar¹² permitiendo abastecer de agua potable a 1.500.000 de habitantes cubriendo al 55% la demanda de agua doméstica de ese país¹². A modo de comparación, el costo promedio global por obtención de metro cúbico de agua dulce por desalinización se encuentra en 1,3 USD¹¹ sin considerar los incrementos atribuidos a la distribución en la red municipal.

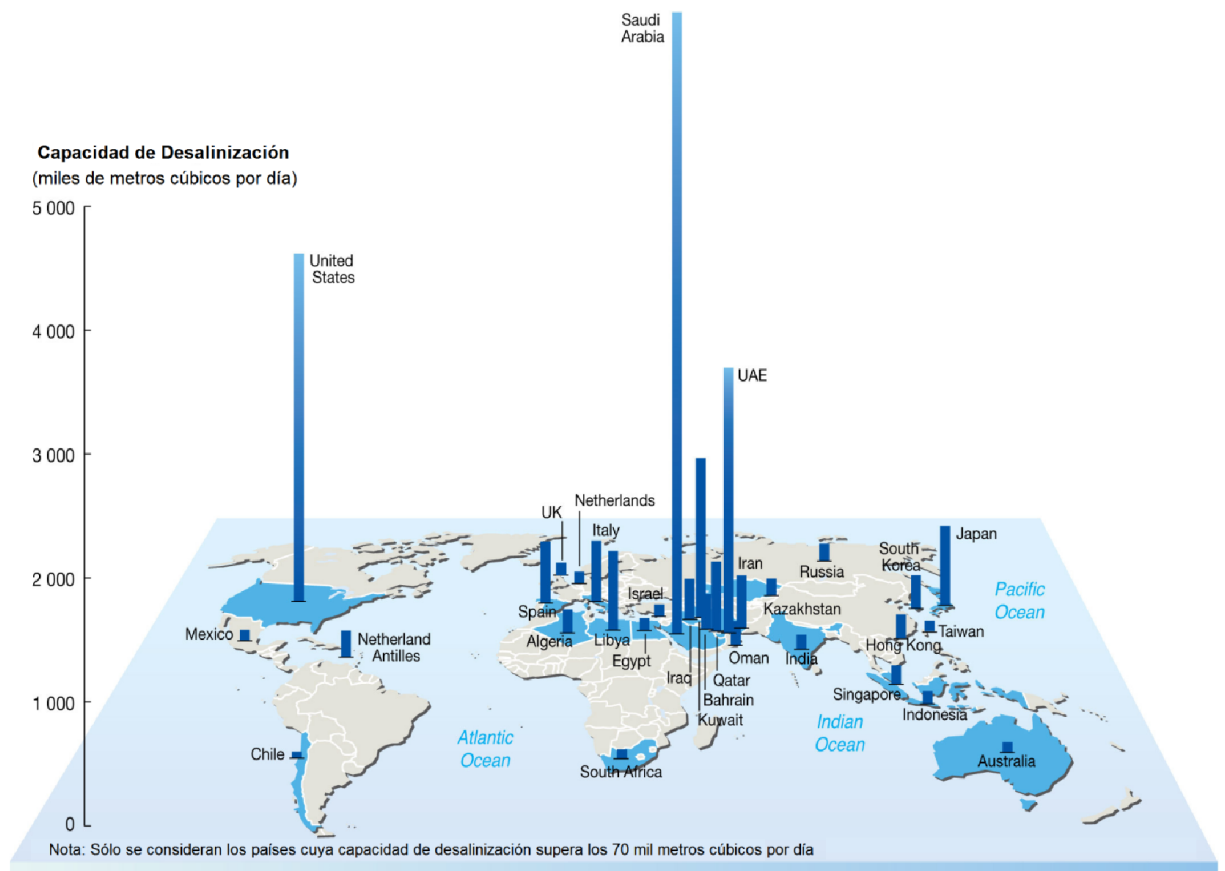


Figura 4. Distribución global de la capacidad de desalinización de agua¹¹.

2.3.1. Antecedentes históricos en desalinización: desarrollo, limitaciones y perspectivas

En 1952, el Congreso de Estados Unidos autorizó la creación del Programa Federal de Conversión de Agua Salina para el cual se destinaron USD 2 millones para la ejecución de un plan de cinco años dedicado a la investigación de conversión de agua salina y salobre en agua potable. Así nació la Oficina de Agua Salina (OSW) de Estados Unidos que trabajó en el desarrollo de facilidades que permitieran la desalinización, pero a su vez, desde entonces se encontró limitada en sus aplicaciones prácticas principalmente por el factor que representan los costos de la corrosión en un medio tan agresivo¹³. En los años siguientes y hasta 1964, se montaron cinco plantas piloto en EE.UU de capacidades y características indicadas en la Tabla 1.

Durante las décadas de 1960 y 1970 se instalaron plantas piloto y comerciales basadas en RO y procesos de destilación como MED y MSF en la Isla de la Polinesia, Israel, Gibraltar, Islas del Caribe, zonas desérticas de EE.UU como California y Arizona, Arabia Saudita y Bermuda. Durante los años subsiguientes, se continuó con el desarrollo de materiales para plantas de desalinización, preferentemente de RO, por lo que la investigación de materiales poliméricos y cerámicos para membranas tuvo un auge hasta el año 2000¹⁴.

Tabla 1. Plantas piloto de desalinización construidas entre 1952 y 1963 en EE.UU.

Planta	Locación	Producción [L/día]	Tipo de Proceso	Materiales
Freeport ^{13,15}	Texas	3.800.000	Desalinización MED	12 efectos verticales Tubos Verticales (LVT) 12 Efectos de 40 tubos del mismo material: Bronce al aluminio, AISI 304, AISI 316, Titanio, C194, 90Cu/10Ni
Webster ¹³	Dakota del Sur	950.000	Desalinización por electrodiálisis	Membranas poliméricas
San Diego ^{13,15}	California	3.800.000	Desalinización MSF	Tubos: Bronce al Al (UNS C68700) 90Cu/10Ni 70Cu/30Ni Titanio
Roswell ^{13,15}	Nuevo México	3.800.000	Desalinización VC	Bronce al aluminio, AISI 304, AISI 316, Titanio, C194, 90Cu/10Ni, Acero al carbono, Acero al carbono +0,2%Cu
Wrightsville Beach ^{13,15,16}	Carolina del Norte	760.000	Desalinización por <i>direct freezing</i> y MSF	Tubos, Placas Tubo y Cajas de Agua: Aluminio 5052, 3003, 3004, AlClad7072, 6061 Envolturas de acero al carbono que fueron reemplazadas por otras de aluminio después de dos años de operación debido a corrosión galvánica.

Entre el año 2005 y 2006 ocurren tres hitos en la industria de la desalinización¹⁴:

1. En 2005, se instala la planta de desalinización por MED-TVC más grande del mundo hasta ese momento en Sharjah (Emiratos Árabes) con una producción de agua dulce de 36 millones L/día.
2. En 2005, en la provincia de Ashkelon (Israel), se inaugura la primera planta de desalinización a gran escala por RO que produce agua dulce a costos competitivos (USD 0,50/m³).
3. En 2006, en Arabia Saudita se acuerda la fabricación de una planta de desalinización por MSF con una capacidad productiva de 881 millones L/día de agua dulce.

El nivel de inversiones en la industria de desalinización alcanzó en 2015 los USD 214.000 millones y se espera que duplique esta cifra hacia fines de 2020¹⁴. Por otro lado, si bien en la actualidad las formas alternativas de energía comienzan a ganar mayor terreno en dicha industria, la mayoría de las plantas desalinizadoras utilizan combustibles fósiles para su funcionamiento y las emisiones de CO₂ contribuyen a la emisión de gases de efecto invernadero que a su vez favorecen el calentamiento global¹⁷.

En diciembre de 2015, en la Conferencia sobre cambio climático (COP21) se firmó la iniciativa mundial de desalinización de agua en forma limpia, en inglés “*Global Clean Water Desalination Alliance – H₂O minus CO₂*”, en la que veinte países desarrollados se comprometen a trabajar en la investigación y fabricación de tecnologías innovadoras basadas en la tríada agua-energía-cambio climático¹⁷. El objetivo de esta alianza es lograr disminuir las emisiones de CO₂ generadas en la industria de la desalinización mediante el uso de energías alternativas, menos contaminantes, para reemplazar las fósiles existentes como así también para la construcción de nuevas plantas.

De acuerdo a la literatura disponible, el único país que cuenta con desalinización acoplada a sistemas de energía renovable es Australia y corresponde a dos plantas desalinizadoras basadas en RO, en servicio desde 2006, y que satisfacen la mitad de la demanda de agua de la ciudad de Perth a través de generación de electricidad mediante granjas eólicas³.

De acuerdo a un análisis publicado por la Asociación Nuclear Mundial (*World Nuclear Association*, WNA), las emisiones de CO₂ producidas a lo largo del ciclo de vida^[3] en energía eólica e hidroeléctrica son similares a las generadas por el de la energía nuclear¹⁸, tal como puede compararse en los valores promedio de la Tabla 2. Para este grupo de energías, la mayoría de las emisiones de CO₂ ocurren durante la construcción y desmantelamiento de las plantas, mientras que resultan despreciables durante la operación de las mismas. Por otro lado, las plantas nucleares cuentan con múltiples barreras de seguridad físicas en su diseño para garantizar su operación segura. La construcción de dichas barreras (que no son necesarias en otros tipos de sistemas de generación de electricidad) contribuyen al aumento de las emisiones de CO₂ durante la primera etapa del ciclo de vida de las centrales de energía nuclear. De todos modos, aún considerando dicho incremento, el nivel de emisión de gases de efecto invernadero por parte de las centrales nucleares sigue siendo considerablemente más bajo que el resto de las energías basadas en combustibles fósiles.

[3] El ciclo de vida implica las etapas de construcción, operación y desmantelamiento de las plantas¹⁸.

Por lo tanto, la energía nuclear representa una alternativa viable para alcanzar la disminución de emisiones de CO₂ en desalinización, tal como se verá en la próxima sección.

Tabla 2. Emisiones de CO₂ promediadas a lo largo del ciclo de vida, para diversas tecnologías de producción de electricidad¹⁸

Tecnología	Promedio	Mínimo	Máximo
	Toneladas de CO ₂ /GWh		
Lignito	1.054	790	1.372
Carbón	888	756	1.310
Petróleo	733	547	935
Gas Natural	499	362	891
Solar (fotovoltaica)	85	13	731
Biomasa	45	10	101
Nuclear	29	2	130
Hidroeléctrica	26	2	237
Eólica	26	6	124

2.4. Desalinización mediante utilización de energía nuclear

Actualmente se operan 450 reactores nucleares de potencia en el mundo, los cuales están distribuidos en 30 países, en los cuales viven más de dos tercios de la población mundial¹⁹. Si bien la energía nuclear presenta el problema de generación de residuos radioactivos, estos son gestionados adecuadamente mediante programas preestablecidos y regulados estrictamente por organismos internacionales. Sin embargo y a pesar del constante debate en torno a la peligrosidad que representa la radioactividad de los mismos, las estadísticas demuestran la efectividad de la energía nuclear respecto a la reducción de emisiones de CO₂. Desde 1971, mediante la utilización de la misma, se ha evitado la producción global de emisiones de CO₂ en un equivalente a dos años de acuerdo con el nivel de producción actual. Adicionalmente, en Europa, mediante energía nuclear se evita cada año la emisión de una cantidad de CO₂ equivalente a la producida anualmente por el conjunto del parque automotor de Alemania, España, Francia, Inglaterra e Italia¹⁹.

Por otro lado, los avances tecnológicos y en las telecomunicaciones actuales requieren que las fuentes de energía garanticen un suministro de electricidad continuo. Desde el año 2002, se acuñó el término “seguridad energética” que fue definido formalmente por la *International Electricity Agency* (IEA) en 2015 como la “disponibilidad ininterrumpida de las fuentes de energía a un precio accesible”²⁰. La seguridad energética que brinda una planta nuclear ayuda a evitar ampliamente la falta de disponibilidad de energía a largo plazo producida por recursos no renovables como los combustibles fósiles, como así también en el caso de energías renovables, tales como la eólica o solar, cuya disponibilidad puede variar según factores climáticos²¹.

Por lo tanto, los beneficios respecto a la emisión de gases de efecto invernadero y a la seguridad energética de la energía nuclear, la posiciona como una fuerte alternativa (o al

menos de transición) para poder cumplir con el compromiso asumido por los países en “*Global Clean Water Desalination Alliance – H₂O minus CO₂*” para reducir las emisiones de CO₂ por desalinización.

Por otro lado, la desalinización nuclear debe enfrentarse a dos grandes desafíos para posicionarse como una tecnología comercial viable²:

- 1) factibilidad de acoplar una planta desalinizadora a un reactor nuclear y,
- 2) alcanzar costos competitivos de producción de agua.

La desalinización nuclear es una tecnología operativa en países como India, China y Japón. Así mismo, permite utilizar el exceso de energía producida en períodos de bajo consumo, tales como los nocturnos, para obtener agua potable que puede ser almacenada en tanques, sin riesgo de incumplir la demanda de producción eléctrica y aprovechando la capacidad productiva ociosa de las unidades²².

Los reactores de baja y mediana potencia resultan adecuados para aplicaciones de desalinización debido a que permiten la cogeneración de electricidad mediante el uso de vapor de baja presión y alimentación de agua salina desde el sistema de enfriamiento. El modo operativo de cogeneración implica que el vapor obtenido en una central (nuclear o térmica) puede ser utilizado tanto como fuente para producir energía eléctrica como así también para la provisión de vapor a diversas industrias, entre ellas la de desalinización⁸. El Organismo Internacional de Energía Atómica (IAEA) en un reporte emitido en 2006 demostró que los costos de desalinizar agua mediante el uso de energía nuclear oscilan entre USD 0,50 y 0,90 por m³ para plantas de RO, USD 0,60 a 0,96 por m³ para tecnologías MED y USD 1,18 a 1,48 por m³ para procesos MSF³.

2.4.1. Antecedentes históricos

Los estudios sobre desalinización nuclear se remontan al año 1966 al conformarse una alianza entre la Comisión de Energía Atómica de EE.UU. (AEC, por sus siglas en inglés) y el *Oak Ridge National Laboratory* (ORNL)²³. En el año 1967, en el marco del proyecto “*Atoms for Peace*” el entonces presidente de EE.UU. Dwight Eisenhower y el presidente de la AEC acordaron llevar a cabo un programa de desalinización nuclear en Medio Oriente, con el objetivo de promover la paz y la estabilidad en una región devastada por la II Guerra Mundial. El plan denominado “Una propuesta para nuestro tiempo” implicaba la construcción de dos plantas nucleares “multi-propósito” en la costa del Mar Mediterráneo y una en el Golfo de Aqaba para producir 3.800 millones L/día de agua dulce mediante tecnologías de desalinización por destilación, además de generar electricidad para abastecer a la región. Sin embargo, este proyecto no prosperó debido a las presiones ejercidas por políticos y ambientalistas en contra del uso de la energía nuclear. Por estas razones, también en 1966 fracasó la construcción de una planta de desalinización nuclear en el sur de California con una capacidad de generación de agua dulce de 600 millones L/día²³.

Sin embargo, algunos países implementaron esta tecnología con éxito. La primera planta de desalinización nuclear a gran escala fue construida en 1973 en Aktau (Kazajistán) y era parte del reactor reproductor rápido (*Fast Breeder Reactor*) BN-350 refrigerado con sodio

líquido con una potencia de 150 MWe. Hasta su desmantelamiento en 1993, el mismo proporcionó a la ciudad de Aktau 80 millones L/día de agua dulce obtenida por desalinización por MED y MSF²³.

En 1978, Japón inauguró la Central Nuclear PWR Ohi de agua a presión (o de tipo PWR, por las siglas en inglés de *Pressurized Water Reactor*), la cual destinó parte de los 1175 MWe producidos a desalinización. El agua desalinizada allí producida se utiliza para consumo en los generadores de vapor y como agua potable dentro de la central (*in-plant*)²³. Según las estadísticas, hasta el año 2006, el 20% de las centrales nucleares japonesas contaban con utilidades de desalinización en pequeña escala, ya sea por recuperación de vapor o utilización de la electricidad.

Otros países que ya han implementado la desalinización nuclear son Pakistán, India y China^{3,22-24}. En Pakistán se desarrolló el acoplamiento de la planta de desalinización a la central nuclear de KANUPP (137 MWe) para abastecer de agua destilada al sistema de generación de vapor debido a una emergencia. Actualmente, se producen 454.000 L/día de agua dulce con una planta de ósmosis inversa y 4,5 millones L/día a través de MED²³. En el año 2006, se instaló la primera planta de desalinización mediante ósmosis inversa en el estado de Tamil Nadu al sur de India debido a la escasez de agua en la región²⁴. Por otro lado, el *Bhabha Atomic Research Center* de India se encuentra trabajando desde el año 2005 en proyectos de “plantas de desalinización nuclear móviles” montadas en barcos cargueros *off-shore*²⁴. En el año 2010, China inauguró la primera planta desalinizadora acoplada a un reactor nuclear cuya capacidad de producción de agua desalinizada es de 10 millones de L/día³. Un caso notable es el de Rusia, que ha desarrollado plantas de desalinización nuclear móviles que producen desde 40 a 120 millones de L/día de agua potable³.

De acuerdo a un reporte realizado por IAEA en 2002 respecto a aplicaciones no-eléctricas basadas en energía nuclear, las perspectivas para la desalinización nuclear son positivas, dado que un reactor de 600MWe operando en modo cogeneración podría producir 500 millones L/día de agua potable utilizando alrededor del 20% de su capacidad eléctrica²⁵.

2.5. Desalinización: situación en Argentina

La costa atlántica argentina posee una extensión aproximada de 4.725 km según el Instituto de Geografía Nacional (IGN) y la explotación de la misma mediante la instalación de plantas desalinizadoras permitiría el desarrollo de las poblaciones costeras como así también implicaría un aporte importante de suministro de agua para las industrias allí instaladas, como lo son las industrias petroquímica (Bahía Blanca), minera (Río Negro y Santa Cruz), metalúrgica (Aluar en Chubut), alimenticia (Río Negro), textiles y pesquera (Mar del Plata) y exploración de gas y petróleo (Río Negro, Neuquén y Santa Cruz). Por otro lado, garantizar el suministro de agua a su vez permitiría aumentar la autonomía de las industrias, como así también la creación de otras nuevas y en consecuencia, fomentar el desarrollo socio-económico de la región costera argentina.

La desalinización es un tema estudiado en Argentina desde 1967²⁶ (ver Anexo 1). En la bibliografía se encuentran reportes publicados en 1973²⁶ por C.J. Semino y S.P.B de Wexler (ex-investigadores de CNEA) en problemas de corrosión en desalinización de agua de mar e

incluyen una recopilación de los estudios de factibilidad sobre el tema en el país. En 1980 se trabajó sobre la posibilidad de instalar una planta de desalinización en la ciudad de Camarones (Chubut). Si bien este proyecto fue desestimado, involucró a investigadores de distintos institutos de investigación, como en el caso del Instituto de Desarrollo y Diseño (INGAR-CONICET) de Santa Fe que aún continúan estudiando la optimización de métodos de tratamiento de agua²⁷.

El hito contundente a nivel nacional, ocurre a mediados del año 2016, momento en que comienza a operarse la primera planta a escala industrial de desalinización (RO) del país en Puerto Deseado (Santa Cruz) a través del desarrollo de la empresa nacional RWL (ex – Unitek)²⁸ (ver Anexo 1). Esta empresa espera poner en régimen operativo durante 2017, una planta de agua potable con una capacidad de generación cuatro veces mayor en la ciudad de Caleta Olivia (Santa Cruz)²⁸.

Respecto a desalinización nuclear, el proyecto pionero en el país está vinculado al proyecto CAREM 25 (Central Argentina de Elementos Modulares), reactor nuclear modular de tecnología PWR y cuya potencia de generación de energía eléctrica es de 25 MWe²⁹. Esta central, cuyo diseño es argentino, tiene la característica de presentar flexibilidad funcional mediante cogeneración, ya que comprende la producción de energía eléctrica acoplada con aplicaciones (no nucleares) de baja temperatura.

2.5.1. Desalinización nuclear: Central CAREM 25 y cogeneración

Actualmente en CNEA se lleva adelante el estudio técnico-económico y ambiental para acoplar una planta MED, RO y combinación de ambas a la central nuclear tipo CAREM 25 del cual es parte este trabajo de investigación²⁹. El proyecto 18470/R0 subsidiado en parte por IAEA desde 2014 fue presentado por el Departamento de Química y Procesos en Instalaciones Nucleares (Gerencia Química, CNEA) con la intención de investigar y desarrollar las opciones de acoplamiento entre la planta nuclear y la de desalinización, como así también llevar a cabo la construcción de una planta piloto modular para un desalinizador multi-efecto (MED) y un sistema de membranas para desalinización mediante RO. En la actualidad, dicha facilidad está instalada en el Centro Atómico de Ezeiza (CAE) y además del desalinizador multiplaca (cuya fabricación se encuentra en etapa de ingeniería de detalle), incluye el circuito de generación de vapor, una planta piloto de desalinización por ósmosis inversa y un sistema de pretratamiento mediante ultrafiltración. Por razones de eficacia está previsto que todo el conjunto opere en modo híbrido, es decir, mediante la posibilidad de mezclado (*blending*) de las corrientes de agua dulce obtenidas por MED y RO. Cabe destacar que ese modo operativo es el que permite un rango de vida útil mayor de las membranas de RO porque disminuye la exigencia operativa sobre las mismas, considerando que el Código Alimentario Argentino fija un valor máximo de 1.500 ppm de SDT para el agua de consumo doméstico³⁰ y que el nivel de pureza del agua obtenida por MED es de 5 a 25 ppm de sólidos disueltos totales (SDT) y el alcanzado por RO es de 400 a 500 ppm³⁰.

El desalinizador MED se vinculará a la Central CAREM 25 a través de un circuito de acople que se conectará al circuito secundario con el objetivo de utilizar una parte de la energía

térmica generada en el núcleo del reactor en forma de vapor para poder asistir al proceso de destilación multiefecto.

La fuente de vapor que se utilizará en MED se extraerá de la descarga de vapor de la turbina que impulsa al generador eléctrico⁸. Esta elección no es arbitraria, ya que allí la presión y temperatura son menores, por lo tanto el vapor tiene menor capacidad de transformarse en trabajo y puede ser aprovechado térmicamente de forma más conveniente. De esta forma, el vapor extraído de la descarga de la turbina se enviará como alimentación a un recipiente que permite aprovechar su calor latente a través de su condensación para luego ser dirigida a un circuito de acople compuesto por intercambiadores, donde aumentará la temperatura del agua presurizada que circula por el primer intercambiador de este último. Seguido a esto, como puede observarse en la Figura 5, el agua precalentada será enviada a un segundo intercambiador que actuará como generador de vapor. El vapor generado en él es el que alimentará al primer efecto del desalinizador⁸.

La configuración de estos tres equipos de intercambio de calor es la base de la protección radiológica que operará como barrera física, impidiendo el contacto entre el circuito secundario del reactor y el agua de mar con que se alimentará al desalinizador, además del gradiente de presión inverso en el circuito de acople⁸.

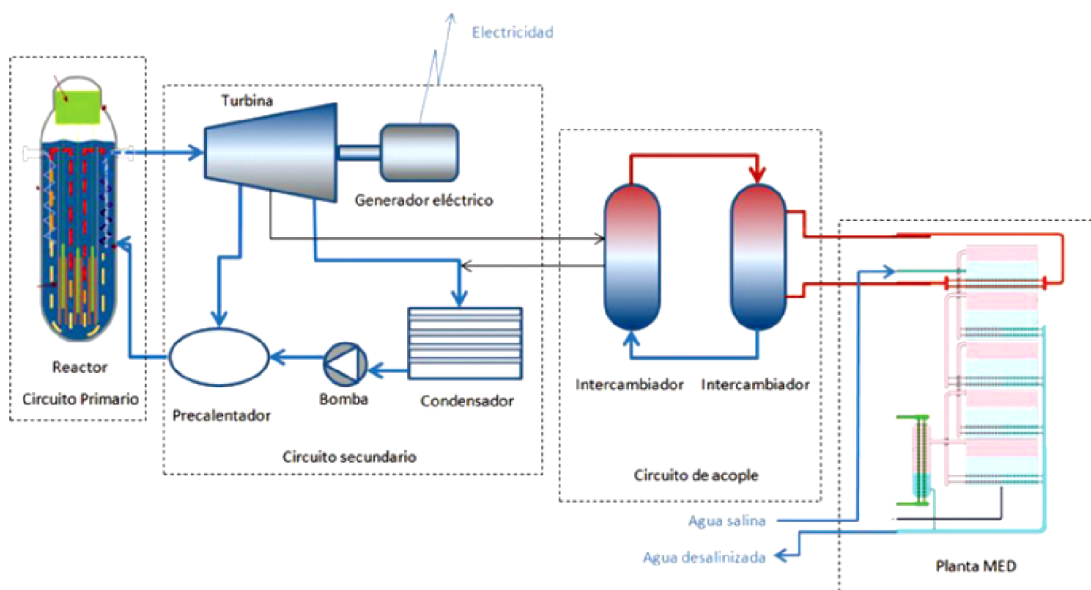


Figura 5. Esquema de acople de una planta MED a una central nuclear tipo CAREM⁸

Debido a que la demanda de vapor de la turbina para alimentar al desalinizador reduce el rendimiento eléctrico de la planta, la reducción de la potencia de generación de electricidad de la central a través de este sistema de cogeneración se estudia en el proyecto RP 18470/R0 a través de las condiciones termodinámicas del acople y del tipo de conexión utilizada para el mismo⁸.

De acuerdo con los trabajos realizados por los investigadores de CNEA⁸, se debe considerar el máximo aprovechamiento de calor extraído del circuito secundario por parte de la planta desalinizadora y para ello, es necesario optimizar todas aquellas variables que están

relacionadas con el diseño y el rendimiento del sistema de destilación sin perder de vista que el desarrollo de la tecnología debe incorporar las premisas utilizadas para el diseño de CAREM 25: modular, compacto, integrado e innovador. Basadas en esto surgen dos líneas de investigación y desarrollo en CNEA. En primer lugar el desarrollo del Ing. Santiago Labollita (CAE, CNEA), quien diseñó un dispositivo modular de desalinización implementando el concepto MED y por otro lado, el trabajo conducido por la Ing. Cecilia Conti (CAC, CNEA) para el acople a la central CAREM 25 de sistemas modulares de desalinización por ósmosis inversa. La planta piloto del CAE, donde se realizan los estudios, incluye ambas líneas de investigación y como se mencionó anteriormente, permite la combinación de las corrientes de agua dulce obtenidas por MED y RO, por lo que recibe la denominación de “planta híbrida de desalinización”. La capacidad térmica de la misma es de 30 kW y la escala de producción de agua respecto de la de la central CAREM 25 es 1:300⁸.

De acuerdo a los esquemas de acople estudiados hasta ahora, la producción de agua desmineralizada que se puede alcanzar a través de la cogeneración en CAREM 25 es de 4-4,3 millones L/día y a la vez se permitirá abastecer de electricidad a una población de 88.000 habitantes⁸.

2.5.2. Desalinizador MED acoplado a CAREM 25: diseño conceptual

Este intercambiador fue diseñado en CNEA de acuerdo a los principios constructivos de un intercambiador de calor multiplaca y su funcionamiento está inspirado en el fenómeno de evaporación y condensación de película delgada a través de los “efectos” del mismo. Los conceptos innovadores están colocados principalmente en la manufactura del mismo, ya que su diseño modular permite la fabricación en serie de estos desalinizadores, lo que se traduce en disminución de costos no sólo en la etapa inicial de montaje sino también en las de mantenimiento e inspección del equipo.

2.5.2.1. Operación del desalinizador MED: construcción de un prototipo

El desalinizador modular consta de dos fuentes de alimentación. Estas son: vapor a través de una conexión del marco trasero en contacto con el último efecto y agua de mar pre-tratada a través de una conexión instalada en el marco delantero. De este modo, las corrientes no entran en contacto físico, pero dicha disposición da lugar a una extracción de calor que permite evaporar el agua de mar en el primer efecto y que luego, al entrar en contacto con la pared opuesta de dicho efecto, se condensará por la acción refrigerante de la circulación de la alimentación a contracorriente⁸. El calor de condensación allí liberado es aprovechado y transmitido a través de la placa para evaporar una segunda película de agua de mar en el efecto adyacente. Esta secuencia de evaporación-condensación ocurre a lo largo de todos los

efectos del equipo dando como resultado una corriente de agua demineralizada y por otro lado, salmuera³¹. El esquema de este proceso puede observarse en la Figura 6.

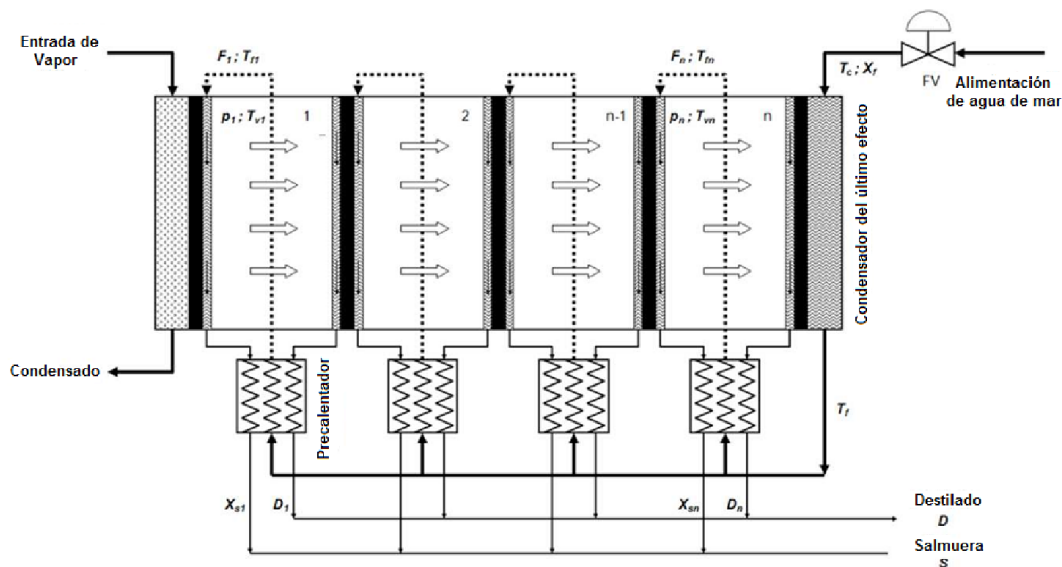


Figura 6. Esquema del desalinizador multiplaca (MP-MED)³¹

El desalinizador contará con veinticuatro efectos³¹ distribuidos simétricamente y compactados por un marco frontal y otro trasero que oficiarán de cabezales o “tapas”. El conjunto se ajustará mediante espárragos distribuidos en los laterales para asegurar la presión de cierre requerida entre los componentes³¹, como se observa en la Figura 7.

Para el prototipo del desalinizador MED que se instalará en la planta piloto del CAE, la producción estimada de destilado es de 10 m³/día, y los niveles de ion cloruro presentes en el equipo durante la operación normal se estiman entre 45.000 y 65.000 ppm. Respecto de las temperaturas de operación, el equipo trabajará dentro de una ventana de temperaturas mínimas de 30°C a 35°C, mientras que los valores máximos alcanzarán los 85°C. Por cada efecto, se espera una re-concentración del agua de mar en el fondo del mismo de no más del 30% (salmuera), para evitar precipitación de otras especies, y a su vez, evitar la formación de depósitos (*scaling*). El equipo operará a presión atmosférica.

El diseño cuenta con distribuidores porosos instalados en la parte superior de cada efecto que permitirán la uniformidad y continuidad de la película delgada de agua de alimentación en todo el ancho de la placa³¹. Entre las placas de cada efecto debe existir una distancia mínima que permita la formación y libre circulación de una película delgada y continua de agua de mar. Para ello, el diseño prevé la presencia de juntas elastoméricas que actuarán de tope para alcanzar y mantener dicha separación, evitando también pérdidas de fluido hacia el exterior. Adicionalmente, estas juntas actuarán como guía de las corrientes acuosas que ingresan y egresan del desalinizador.

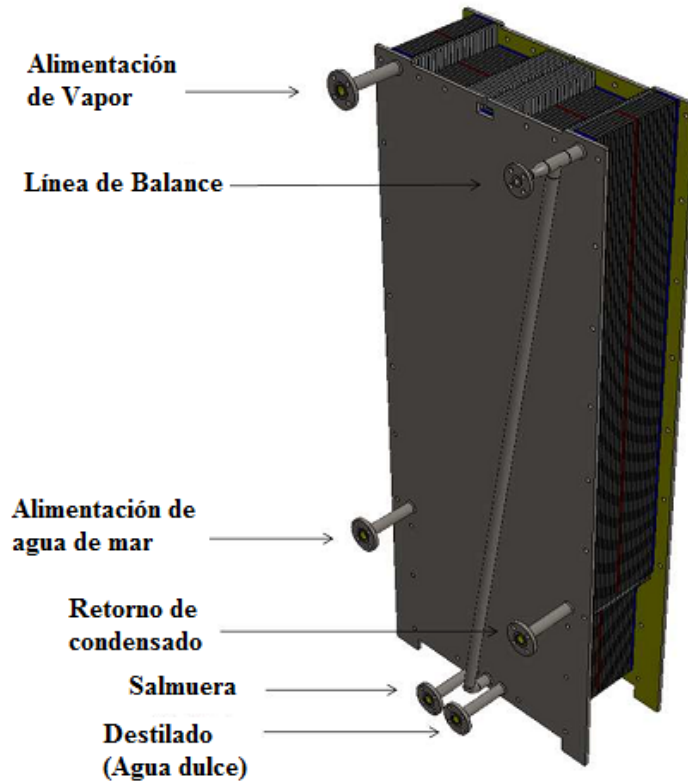


Figura 7. Vista general del prototipo ensamblado MP-MED³¹

Una característica innovadora introducida en el diseño de este desalinizador es la incorporación de un precalentador por cada efecto, donde cada efecto queda conformado por un conjunto de tres elementos fabricados del material seleccionado (en este caso AA 5052), cuya configuración implica una primera placa donde ocurre la evaporación del agua de mar y otra para permitir la condensación del vapor y entre ambas, un conjunto de placas correspondientes al precalentador. Las placas de evaporación y condensación poseen un diseño liso, eliminando la etapa de estampado de las mismas, requerida en otros diseños de desalinizadores. Ambas placas del precalentador se conforman por un marco estructural de aluminio, que permite la circulación por convección del vapor entre el evaporador y el condensador, pero que en cuyo extremo inferior poseen una placa corrugada que permite aprovechar el calor de las descargas del equipo para precalentar la alimentación y difieren en que mientras una se encarga de permitir la alimentación al efecto, la otra controla el nivel de líquido en el componente³¹.

Cabe destacar que tanto para el prototipo como para el equipo que se acoplará al reactor CAREM 25, el agua de alimentación contará con un tratamiento de acondicionamiento en el que se removerá el oxígeno mediante desaireación mecánica, se filtrarán los sólidos disueltos mediante filtros de hasta 20 μm y se eliminará el contenido microbiológico mediante tratamiento con cloro (ver Anexo 2).

Considerando las condiciones operativas del desalinizador, es necesario que los materiales a utilizar sean resistentes a la corrosión en agua de mar y salmuera, en el rango de

temperaturas comprendido entre 30 y 85°C. Un modo de corrosión frecuente en este medio es el picado, que afecta entre otras aleaciones a aceros inoxidable y aleaciones de aluminio. Las juntas elastoméricas que forman parte del diseño de la planta, en contacto con el metal, darán lugar a la presencia de rendijas, donde es posible el acceso de la solución con cloruros y la iniciación de procesos de corrosión en rendijas. Es importante también evaluar la resistencia frente a este tipo de corrosión localizada, que suele iniciarse con mayor facilidad que el picado.

2.6. Evaluación de materiales para las placas del desalinizador

MED

Los materiales metálicos utilizados normalmente para la fabricación de los componentes de los desalinizadores MED deben resistir principalmente a la corrosión en un medio severo como lo es el agua de mar por su alto contenido en cloruros, por lo tanto suelen ser aleaciones ricas en cobre como el bronce al aluminio (UNS C68700) o la aleación cuproníquel Cu-Ni 90/10 (UNS C70600), como así también aleaciones base titanio como el titanio grado 2 (UNS R50400) o ciertos grados de aceros inoxidable altamente resistentes a dicho medio, como las aleaciones 24 (UNS S34565), AL-6X (UNS N08366) y 29-4C (UNS S44735)^{32,33}. De acuerdo a la norma NORSOK M-001³⁴, la única aleación resistente a la corrosión calificada para servicio en agua de mar a 85°C, temperatura alcanzable durante operación del desalinizador, es el titanio grado 2. Por otro lado, el reporte técnico N° 400 emitido por IAEA: “Lineamientos para Desalinización Nuclear”³⁵ establece que en desalinizadores nucleares multiefecto cuya configuración es la de casco y tubo, se utilizan aleaciones de aluminio, base cobre y titanio para la fabricación de los tubos y las placas-tubo y acero al carbono recubierto con epoxi como así también, acero inoxidable 316 para la construcción de las envolventes.

A partir de la década de 1970, se comenzó a investigar la factibilidad de utilizar aleaciones de aluminio de las series 3000, 5000 y 6000 para este tipo de aplicaciones debido a sus ventajas operativas y económicas^{36,37}. A nivel operativo las aleaciones de aluminio de las series mencionadas además de ser livianas, poseen muy buena conductividad térmica, necesaria para la transmisión eficiente del calor latente de condensación requerida para el funcionamiento de los múltiples efectos del equipo. De acuerdo a las referencias consultadas,³⁶⁻³⁹ la resistencia a la corrosión es aceptable y además, ni ellas ni sus productos de corrosión son tóxicos y tampoco representan una amenaza para el medio ambiente^{37,40}. Por otro lado, estos materiales resultan una excelente alternativa cuando se comparan los costos iniciales de manufactura, fabricación y transporte con el resto de las aleaciones mencionadas, como así también al evaluar costos en presupuestos de tareas de inspección y mantenimiento.

La resistencia a la corrosión en agua de mar de las aleaciones de aluminio de las series mencionadas ha sido estudiada mediante ensayos electroquímicos realizados en laboratorios como así también durante períodos de tiempo de uno a dos años en plantas piloto³⁶⁻³⁹. Los resultados de estas investigaciones han demostrado que las series 3000, 5000 y 6000 poseen un desempeño satisfactorio en agua de mar hasta temperaturas de 125°C^{36,37}.

Principalmente, las aleaciones de aluminio deben su resistencia a la corrosión a la presencia de una película pasiva, la cual es estable en el rango de pH comprendido entre 4 y 9 a 25°C cuando la concentración de las especies solubles Al^{3+} y AlO_2^- es 10^{-4} M^{41} .

Debido al comportamiento dieléctrico de la película pasiva del aluminio, la reacción catódica de reducción de oxígeno o evolución de hidrógeno, ocurre preferentemente en la superficie de segundas fases. Estas pueden ser partículas intermetálicas o precipitados que están presentes en todas las aleaciones comerciales de aluminio debido al resultado del agregado de elementos de aleación necesarios para alcanzar las propiedades deseadas y por la presencia de impurezas durante el proceso de fabricación de las mismas⁴².

Las aleaciones de la serie 5xxx forman parte de las denominadas “trabajables” y principalmente están compuestas por Al-Mg-Cr o Al-Mg-Mn-Cr^{40,43}. En ellas, el magnesio es el elemento aleante mayoritario encontrándose en un rango de 2,5%wt a 5,1%wt, y la importancia del mismo es que es uno de los elementos que tiene mayor solubilidad en el aluminio en estado sólido. Cuando el contenido de magnesio es inferior a ~ 3,5% wt, la fuerza impulsora para la precipitación de la fase intermetálica denominada β (Mg_2Al_3) es baja. Por lo tanto, uno de los efectos del Mg es el de aportar mayor resistencia mecánica a partir de endurecer la matriz por solución sólida, convirtiendo a la serie 5xxx en la más resistente de las aleaciones no endurecibles por precipitación⁴⁰. Por otro lado, si bien su resistencia a la corrosión generalizada en la mayoría de los medios estudiados es similar a la que presentan las aleaciones de las series 1xxx y 3xxx, se observa un comportamiento superior de las aleaciones 5xxx en medios levemente alcalinos y una muy buena resistencia a la corrosión en agua de mar⁴⁰. Teniendo en cuenta las características mencionadas, el bajo costo, la buena soldabilidad y la buena relación resistencia mecánica/peso, las aleaciones de la serie 5xxx resultan las más utilizadas para servicio de agua de mar en diversos tipos de aplicaciones marinas^{40,44}.

Las aleaciones Al-Mg que superan el límite de sobresaturación de magnesio se sensibilizan cuando son expuestas por tiempos prolongados a temperaturas menores a 50°C o durante momentos breves en un rango entre 60°C a 180°C, debido a la precipitación preferencial en borde de grano de la fase β , cuyo aporte a las propiedades mecánicas es despreciable⁴⁰. Sin embargo, esta fase afecta de manera perjudicial el comportamiento frente a la corrosión aumentando la susceptibilidad a sufrir tanto corrosión bajo tensión (*stress corrosion cracking*, SCC) como intergranular (*intergranular corrosion*, IGC) ya que el potencial de corrosión de los precipitados β es menos noble que el de la matriz (fase anódica)^{40,44-46}.

En particular, dentro de la serie 5xxx la aleación UNS A95052 o comúnmente denominada AA 5052 presenta un contenido de magnesio promedio de 2,5%wt (Tabla 3), evitando de esta forma la sensibilización de la aleación por formación de precipitados de fase β durante el servicio. Otra ventaja composicional de esta aleación es la limitación en los contenidos de cobre, hierro, manganeso y silicio, debido a que cuando estos se encuentran presentes en el aluminio y/o sus aleaciones, pueden dar lugar a la precipitación de fases que favorecen la ocurrencia de reacciones catódicas que pueden polarizar al aluminio a su potencial de picado⁴⁰. Por lo tanto, una limitación en el nivel de dichos elementos disminuye la susceptibilidad al picado⁴³. El cromo se encuentra en la AA 5052 como un elemento aleante secundario en un rango de 0,15%wt a 0,35%wt y su efecto es el de aumentar la temperatura de recristalización y a la vez mejorar la resistencia mecánica para un dado contenido de magnesio.

A nivel metalúrgico, frente a otras aleaciones de la serie 5xxx que poseen un nivel de Mg superior al límite de 3,5%wt como las AA 5083, AA 5086 o AA 5456 o en el caso de la AA 5454 que posee un contenido de 0,8%wt de Mn, la AA 5052 representa una excelente alternativa para la construcción de las placas del desalinizador debido a la ausencia de segundas fases e intermetálicos en la matriz que podrían comprometer su resistencia a la corrosión localizada en agua de mar y a su vez, porque posee una maquinabilidad aceptable, buena soldabilidad y además, es fácilmente trabajable en frío, como así también puede ser deformada plásticamente en caliente mediante forjado u otros procesos de deformación plástica sin presentar problemas relacionados a la precipitación de fases detrimentales, como por ejemplo la AA 5086 que presenta corrosión bajo tensión durante el trabajado mecánico a partir de 66°C en aire húmedo^{40,46}.

Otra característica en la cual la AA 5052 se destaca, es en su buena mojabilidad en agua de mar en un rango de temperaturas que abarca desde la ambiente hasta los 125°C, sólo superada por el bronce al aluminio³². Esta propiedad, cuantificada mediante el ángulo de contacto entre una gota de la solución y la superficie del material, es fundamental para asegurar la formación de una película delgada de agua de mar en las placas de los efectos del desalinizador donde ocurrirá la evaporación, evitando la formación de gotas y/o puntos calientes.

Tabla 3. Composición química nominal de algunas aleaciones de la Serie 5xxx, %wt⁴⁷

Aleación	Si	Fe	Cu	Mn	Mg	Cr	Zn	Ti	Otros	Al
AA 5052	0,25	0,40	0,10	0,10	2,2 – 2,8	0,15 – 0,35	0,10	-	0,15	restante
AA 5454	0,25	0,40	0,10	0,50 – 1,0	2,4 – 3,0	0,05 – 0,20	0,25	0,20	0,15	restante
AA 5456	0,25	0,40	0,10	0,50 – 1,0	4,7 – 5,5	0,05 – 0,20	0,25	0,20	0,15	restante
AA 5083	0,40	0,40	0,10	0,40 – 1,0	4,0 – 4,9	0,05 – 0,25	0,25	0,15	0,15	restante
AA 5086	0,40	0,50	0,10	0,20 – 0,7	3,5 – 4,5	0,05 – 0,25	0,25	0,15	0,15	restante

2.7. Corrosión localizada de AA 5052 en agua de mar

La aleación AA 5052 es conocida por su excelente resistencia a la corrosión en presencia de cloruros a pH neutro hasta temperaturas de 125°C en medio desaireado^{12,36,37,42,43}. El bajo costo en comparación con aceros inoxidable, aleaciones base titanio y bronce, la no toxicidad de sus productos de corrosión y la buena conductividad térmica y mojabilidad contribuyeron a su elección como candidata para fabricar las placas del desalinizador MED.

La mayoría de los estudios disponibles en la literatura respecto a la corrosión de la aleación AA 5052 en agua de mar están destinados principalmente a evaluar el comportamiento de esta aleación frente a la corrosión por picado en presencia de iones cloruro, bajo diversas condiciones de concentración de cloruros, pH, configuraciones y geometría del electrodo de

trabajo, temperatura, entre otras^{36,37,42,49-61}, desprendiéndose de los mismos, que la aleación es apta para ser utilizada en agua de mar sin comprometer su integridad por efecto de la corrosión. Sin embargo, debido a la presencia de juntas elastoméricas que offician de sello entre placas de acuerdo al diseño operativo del desalinizador multiplaca, también se debe considerar la corrosión en rendijas al momento de calificar la AA 5052 para dicha aplicación. Frente a este mecanismo de degradación localizada, el número de estudios reportados en la bibliografía es menor, convirtiéndose de esta forma en una motivación para la realización de esta tesis.

A continuación se realiza una revisión sobre mecanismos de corrosión localizada por picado y en rendijas que incluye modelos y discusiones sobre los mismos.

2.7.1. Corrosión por picado

Resulta difícil predecir cuándo y dónde ocurrirá la formación de una picadura en la superficie de un material metálico pasivo debido a su naturaleza estocástica⁶². Sin embargo, este fenómeno puede caracterizarse a partir de ciertos parámetros electroquímicos como el potencial de picado (E_{pit}) y el de protección o repasivación (E_r), indicados esquemáticamente en la Figura 8. Adicionalmente, es sabido que la susceptibilidad a sufrir este tipo de corrosión localizada depende de la aleación utilizada, la naturaleza de la capa pasiva y la composición del medio⁵⁰. En particular, el aluminio y sus aleaciones son susceptibles a la corrosión por picado cuando se encuentran en un medio que contiene cloruros^{56,63}. El ataque es más severo en presencia de trazas de iones Cu^{++} ^{36,42,64,65}, lo cual es una consecuencia del aumento del potencial de corrosión (E_{corr}) hasta alcanzar el valor del potencial de picado.

Las aleaciones Al-Mg han demostrado tener la mayor resistencia a la corrosión por picado³⁶. Debido al interés de la aplicación de la aleación AA 5052 en plantas de desalinización, muchos autores han determinado las condiciones bajo las cuales este fenómeno tiene menor probabilidad de ocurrir^{15,36-39,65,66}. Para ello, Bonewitz sugiere que si $E_{corr} < E_r$, es decir, el potencial de repasivación o de protección es más noble que el potencial de corrosión en estado estacionario (E_{corr}), la resistencia al picado es excelente³⁷. Si se verifica $E_{corr} < E_r$, una picadura iniciada durante un desvío en la operación normal del desalinizador, debería ser capaz de repasivarse en cuanto el sistema retorne a su estado estacionario, por lo cual este criterio representa una forma conservativa de prevenir problemas de picado.

A diferencia del E_{pit} , el potencial de repasivación, E_r , es independiente del tiempo de exposición a la solución previo al ensayo de polarización³⁷, y a la vez, se observa un aumento de E_{pit} con dicho tiempo, posiblemente debido al engrosamiento y/o mejoramiento de la capa protectora. Comparando E_{corr} con E_r , Bonewitz demostró que AA 5052 presenta una buena resistencia al picado en agua de mar desaireada hasta temperaturas de 125°C. Los resultados de Bonewitz se encuentran en concordancia con los obtenidos en la planta desalinizadora piloto de Wrightsville Beach en donde tubos de AA 5052 demostraron ser resistentes al picado entre 7°C y 121°C luego de dos años en servicio^{16,37}.

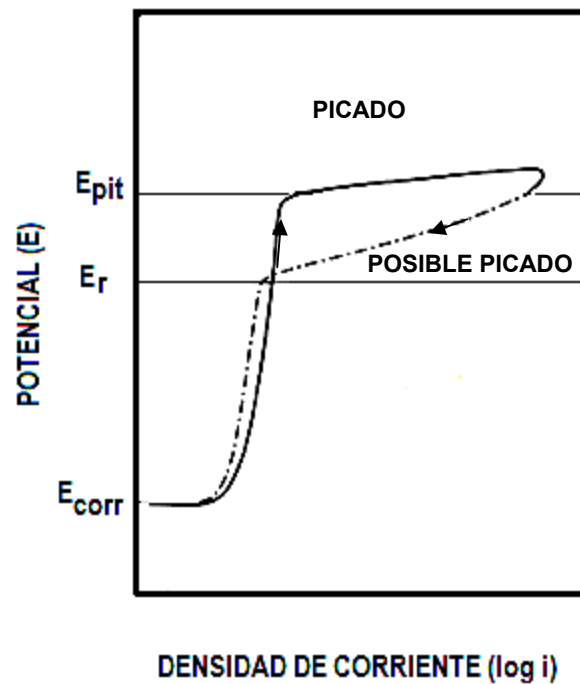


Figura 8. Curva de polarización cíclica en la cual se identifica el potencial de picado (E_{pit}), el de repasivación (E_r) y el de circuito abierto (E_{corr}).³⁷

Respecto a los resultados obtenidos en plantas piloto, Ahmed³⁶ presenta una velocidad de corrosión generalizada de 0,061 mpy (0,0015 mm/año) para tubos de AA 5052 y a la vez, demuestra que para cupones de diversas aleaciones de Al expuestos durante seis meses a un rango de temperaturas entre 116°C y 122°C, la AA 5052 obtuvo el mejor desempeño a pesar de presentar algunas picaduras³⁶. Otra característica observada a partir de los resultados obtenidos en planta piloto^{16,36,39}, es que la velocidad de corrosión medida inicialmente comienza a disminuir conforme aumenta el tiempo en servicio, observándose la misma profundidad de ataque tanto al cabo de seis meses como luego de tres años^{39,48}. Como contrapartida, en los reportes de la Oficina de Agua Salina (OSW) se encuentra que las fallas en tubos de AA 5052 se debieron a corrosión intergranular en los extremos de los mismos¹⁶, debido a la precipitación de fase β en borde de grano a 104°C en presencia de salmuera, la cual a su vez, podría estar acelerada por el efecto combinado de la deformación plástica impartida por el mandrilado y una temperatura de trabajo elevada⁴⁰.

2.7.1.1. Factores que afectan los parámetros de corrosión por picado

Durante la operación de la planta pueden ocurrir transitorios debido a cambios en las condiciones de la alimentación (medio) y/o por modificaciones en la planta como así también, por incidentes no deseados durante la operación.

Las condiciones del medio pueden ser alteradas a causa de los siguientes factores:

- Ingreso de O_2 al equipo por falla del sistema de desaireación de la corriente de alimentación o falla en sellos,
- Incremento en la concentración de cloruros por presencia de puntos calientes en las placas (por presencia de depósitos adheridos en ellas),
- Ingreso de iones pesados con la corriente de alimentación o por corrosión de internos de bombas u otros componentes,
- Variación en el pH y temperatura de la corriente de alimentación por factores estacionales,
- Alteración estacional de la actividad microbiológica aguas arriba del desalinizador.

Mientras que los factores que pueden ser modificados y controlados desde la operación en sí misma, abarcan:

- Presión de trabajo,
- Temperatura de trabajo,
- Paradas no programadas de la unidad,
- Excursiones no deseadas o *trips* en la unidad

A continuación se describirá como influyen algunos de estos factores en los parámetros de picado.

2.7.1.1.1. Potencial de picado (E_{pit})

El potencial de picado es una medida de la susceptibilidad a sufrir corrosión localizada por picado y es inherente a las aleaciones que pueden formar capas pasivas⁶³. Se define como el valor de potencial a partir del cual las picaduras estables se propagan⁵⁰ y no debe ser confundido con el potencial de inicio de picado dado que por debajo de E_{pit} nuclea picaduras pero no son lo suficientemente estables para poder crecer y propagarse. Se ha definido a este comportamiento como “picado metaestable”⁶⁷. Por otro lado, en base al mecanismo de acidificación localizada propuesto por Galvele, el potencial de picado representa un potencial crítico a partir del cual puede mantenerse una solución ácida dentro de una picadura y que a su vez, permite un crecimiento estable de la misma⁶⁸. También se suele denominar “potencial de ruptura” ($E_{breakdown}$) debido a los estudios de S. Brenner⁶⁹, quien en 1937 asoció este potencial a la ruptura de la capa pasiva cuando estudiaba los efectos de la polarización potenciodinámica anódica en aceros inoxidable austeníticos en soluciones con cloruros^{69,70}. En las curvas de polarización obtenidas con métodos

potenciodinámicos se identifica a este potencial como el punto donde ocurre un aumento brusco en la corriente durante el barrido anódico, por lo tanto no está relacionado con ningún equilibrio termodinámico sino con las condiciones cinéticas dentro de la picadura⁷¹.

El potencial de picado del aluminio no se ve afectado por la presencia de oxígeno^{49,51} ni por la presencia de iones pesados, como así tampoco por el pH de la solución para una dada concentración de cloruros^{50,51,54}. Sin embargo, se ha observado una variabilidad del E_{pit} con la velocidad de barrido utilizada, donde un aumento de la misma causa un corrimiento del E_{pit} hacia potenciales más nobles^{50,70,72,73}.

Tabla 4. Efecto de distintas variables sobre el potencial de picado (E_{pit})

Variable	Efecto sobre E_{pit}
Aumento de la Velocidad de Barrido	Aumenta E_{pit}
Concentración de Oxígeno	No altera el valor de E_{pit}
Iones pesados	No altera el valor de E_{pit}
pH de solución de cloruros (entre 2-11)	No altera el valor de E_{pit}
Aumento de la concentración de cloruros	Disminuye E_{pit}
Aumento de la Temperatura	Disminuye E_{pit}
Aumento del %Mg	Disminuye E_{pit}

De acuerdo a Soltis et al.⁴⁹ y otros autores^{36,68,74}, un incremento en la concentración de cloruros se ve reflejada en un corrimiento hacia valores más activos del potencial de picado del aluminio. Por otro lado, el potencial de picado aumenta con un incremento de la concentración de especies inhibidoras⁵⁰ como nitratos, sulfatos, iodatos y tartrato de amonio⁷¹.

La relación del E_{pit} del aluminio y sus aleaciones con la temperatura no es lineal y aunque algunos autores sostienen que existe una temperatura crítica a partir de la cual el potencial de picado se torna cada vez menos noble⁴⁹, existen algunas contradicciones en la literatura disponible en torno a este punto. Bonewitz reportó que E_{pit} para AA 1100, AA 5052 y AA 6063 aumenta hacia potenciales más nobles con el tiempo de exposición y que este efecto es aún más pronunciado cuando se incrementa la temperatura³⁷. Mientras que Bohni y Uhlig determinan que para Al 99,99% el efecto de la temperatura es casi despreciable entre 0°C y 40°C, aumentando ligeramente el E_{pit} hacia potenciales más activos al incrementar la misma⁷⁵.

Soltis et al.⁴⁹ demuestran mediante ensayos de polarización anódica lenta (0,1 mV/s), que para un mismo tiempo de exposición, el potencial de picado posee una dependencia lineal con la temperatura y observa una transición por encima de 30°C, en donde ocurre una disminución de la pendiente, la cual, a su vez coincide con un aumento brusco de la carga circulada por la probeta. Los autores atribuyen este comportamiento a una modificación estructural en la composición del óxido de aluminio formado a partir de dicha temperatura. Por debajo de dicho valor, el óxido se compone por una monocapa de bayerita (α -Al(OH)₃ y β -Al(OH)₃) y por encima de los 30°C, se observa una doble capa conformada interiormente por pseudobohemita (AlO(OH)) y bayerita en su exterior⁴⁹.

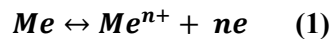
Otro factor que parecería influir sobre el valor del potencial de picado es la composición de la aleación debido a que los elementos aleantes podrían modificar el potencial de corrosión dentro de la picadura, el cual afecta al potencial de picado de acuerdo al mecanismo de Galvele⁶⁸. A partir de los estudios realizados por Furuya et al.⁷⁶, se demuestra que un incremento en el contenido de magnesio genera un corrimiento hacia potenciales de picado más activos, lo que sugiere una disminución a la resistencia en la corrosión por picado. Sin embargo, la adición de elementos como W, Ta, Mo y Cr en las aleaciones de aluminio, genera un aumento de dicho potencial hacia valores más nobles cuando se utilizan en soluciones con cloruros a pH neutro⁷⁷. No obstante, estos elementos poseen poca solubilidad en el aluminio y dichas aleaciones sólo pueden ser obtenidas por métodos de no equilibrio en forma de películas delgadas mediante *sputtering* dificultando su producción a nivel comercial⁷⁷. Por otro lado, mediciones electroquímicas del potencial de picado en aluminio de alta pureza y en aleaciones binarias de Al-3% Cu, Al-3% Zn y Al-3% Mg⁷⁸ indicaron que mientras que para los contenidos de magnesio presentes en AA 5052 el E_{pit} no demostró una variación apreciable en comparación con el valor de dicho potencial para el aluminio sin alea, la presencia de cobre si generó un corrimiento considerable del potencial crítico, de 150 mV hacia potenciales más nobles, como así también ocurrió en las aleaciones que contenían zinc, donde el E_{pit} se desplazó hacia potenciales más activos en una cantidad de 250 mV. Considerando estos antecedentes y la composición química de la aleación estudiada, es de esperar que el potencial de picado de AA 5052 se encuentre muy cercano al de aluminio puro.

Al realizar un análisis de este fenómeno de corrosión localizada a escala “microscópica”, algunos autores sostienen que la resistencia al picado depende de las características electrónicas de la capa pasiva⁶³ y que en soluciones con iones cloruro, dicha capa se ve debilitada por la adsorción y absorción de dichos iones⁷⁷. Sin embargo, el desarrollo de una picadura estable parecería estar relacionado con la química de la solución en el interior de dicha cavidad más que con la condición de la capa pasiva y su espesor⁵⁰. La solución agresiva dentro de las picaduras ha sido estudiada por varios autores^{68,79,80,81} y han afirmado que su composición es muy diferente de la del seno de la solución (*bulk*). Excepto por algunos estudios en aleaciones de aluminio⁸², los principales referentes en corrosión localizada^{57,64,75,77}, coinciden que la solución dentro de la cavidad es de carácter ácido como resultado de las reacciones de hidrólisis del aluminio y la formación de productos de corrosión que favorecen la oclusión en ella e impiden el ingreso del oxígeno.

Es de interés profundizar en la química de la solución de las picaduras para intentar explicar la variación del potencial de picado con los factores mencionados. Más precisamente, tal como se expone en el mecanismo de acidificación localizada propuesto por Galvele⁶⁸, en las etapas iniciales de picado, los fenómenos de transporte dentro de una picadura podrían

explicar la variación del potencial de picado en los metales con la concentración de cloruros u otros aniones (agresivos o no agresivos), el pH de la solución en el interior de la picadura, la presencia de sales de ácidos débiles y el efecto de los elementos aleantes⁶⁸. Galvele demuestra que una vez generada una discontinuidad en la capa pasiva, si las condiciones en el fondo de la picadura permiten la acidificación del medio, entonces el desarrollo de la misma puede ocurrir de manera estable.

Para modelizar esto, Galvele utiliza el modelo de picadura unidireccional de Pickering y Frankenthal⁶⁸ ilustrado en la Figura 9 y describe la disolución del metal en el fondo de la misma según la siguiente reacción:



la cual es seguida por una reacción de hidrólisis simple de los cationes metálicos:



lo que dará una noción del mínimo nivel de acidez esperado dentro de una picadura.

Junto a ecuaciones de transporte, y sobre la base de una serie de condiciones enunciadas a continuación, es posible conocer la concentración de especies de interés dentro de la picadura "C" a partir de la utilización de un parámetro crítico "x.i" que depende de la profundidad de la picadura, x, y de la densidad de corriente en el fondo de la misma, i; donde x=0 corresponde a la boca de la picadura.

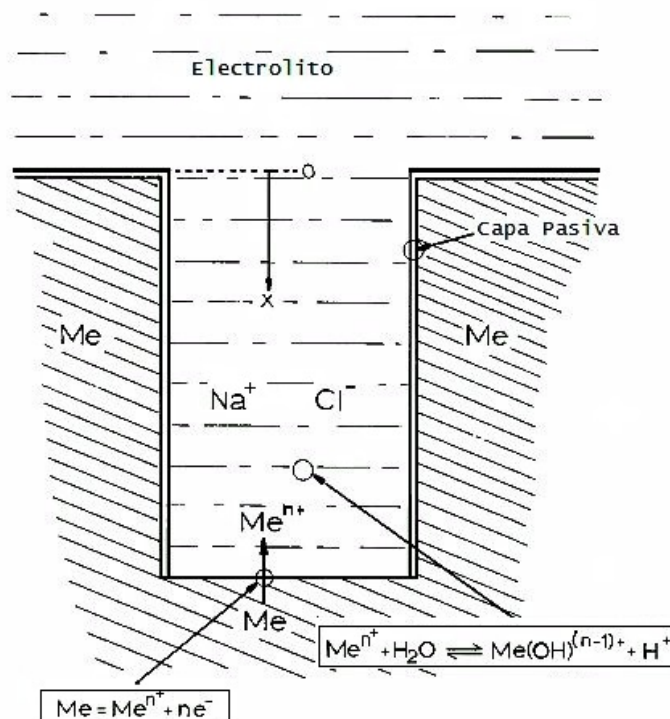


Figura 9. Modelo de picadura unidireccional⁶⁸.

En el modelo de acidificación localizada, J.R. Galvele⁶⁸ considera que:

- Las fisuras o grietas en la capa pasiva siempre están presentes siendo la evidencia de este fenómeno, las fluctuaciones de corriente observadas en curvas de polarización anódicas.
- La reacción de disolución del metal ocurre en el fondo de la picadura.
- Ignora las reacciones complejas, presencia de soluciones *buffer* y grados de hidrólisis más complejos en la primera versión del modelo, las cuales son incluidas en publicaciones posteriores^{84,85}.
- La solución se comporta como un electrolito soporte y se pueden despreciar los efectos de la migración en el transporte de los iones reactivos.
- El flujo de cualquier especie está dado por la primera ley de Fick.
- En el caso de presencia de aniones de sales provenientes de ácidos débiles, no considera la posibilidad de formación de compuestos insolubles entre los iones metálicos y dichos aniones.

El parámetro crítico “ $x.i$ ” es útil para determinar si una picadura se repasiva o si se propaga establemente en base a la concentración crítica de H^+ que da lugar a un pH crítico y a la densidad de corriente dentro del mismo. De acuerdo a lo que se expone en la sección 2.7.3: “Mecanismos de Corrosión Localizada”, para la mayoría de los metales estudiados por Galvele, entre ellos el aluminio, se obtiene un pH crítico en la cavidad cuando el parámetro $x.i$ alcanza valores de $10^{-6} A/cm^2$.⁶⁸ Asumiendo que el valor de i en su etapa inicial adquiere valores de $1 A/cm^2$, la profundidad de una picadura deberá ser de $10^{-6} cm$ para obtener la acidez necesaria para el inicio de la corrosión localizada. El potencial al cual se alcanzará esta corriente en el fondo del defecto define al potencial de picado, permitiendo la propagación estable de las picaduras. Debe tenerse en cuenta que inclusive a bajas corrientes, si el camino crítico “ x ” es lo suficientemente grande, puede ocurrir corrosión localizada, como en el caso de presencia de rendijas.

A modo de resumen se incluye el comportamiento del potencial de picado respecto de las variables operativas en la Tabla 4 y adicionalmente, en la Tabla 5 se pueden observar los resultados experimentales obtenidos mediante distintas técnicas para medir el E_{pit} en aleaciones de Al-Mg.

Tabla 5. Recopilación de potenciales de picado medidos para AA 5052.

Autor	Potencial de Picado medido (mV _{ECS})	Condiciones
Dexter ⁶⁶	-690±10	AA 5052, pH 8,2; T = 25°C; 3,2%NaCl (0,55 M NaCl). Técnica potencioestática.
	-720±15	AA 5052, pH 8,2; T = 25°C; 3,5% NaCl (0,6 M NaCl). Técnica potencioestática.
Furuya ⁷⁶	-741 (-740)	AA 5052, T = 25°C, 1M NaCl, utilizando 5 ppm de Cu ²⁺ para determinar E _{pit} . Entre paréntesis se reporta el valor medido potenciodinámicamente.
	-644 (-670)	AA 5052, T = 25°C, 0,1M NaCl, utilizando 5 ppm de Cu ²⁺ . Entre paréntesis se reporta el valor medido potenciodinámicamente
	-565	AA 5052, T = 25°C, 0,01 M NaCl, utilizando 5 ppm de Cu ²⁺
Muller y Galvele ⁷⁸	-771 – -811	Al-3%Mg, T = 25°C, 1M NaCl, solución deaereada. Medición mediante técnica potencioestática luego de rayar la superficie.

2.7.1.1.2. Potencial de repasivación (E_r)

En 1963, Marcel Pourbaix introduce el concepto de “potencial de protección” o también denominado “de repasivación” para definir al potencial por debajo del cual las picaduras activas detienen su crecimiento^{68,72}. En las curvas de polarización se identifica dicho potencial como una caída en la corriente debido a la repasivación de las picaduras una vez invertido el sentido del barrido luego de alcanzar E_{pit}^{50,70}. La presencia del E_r en las curvas de polarización permite la delimitación de tres zonas características en las gráficas⁷⁰:

- Si $E \geq E_{pit}$, ocurre nucleación y propagación estable de picaduras.
- Si $E \leq E_r$, las picaduras no pueden iniciarse ni propagarse.
- $E_r < E < E_{pit}$, las picaduras estables existentes pueden crecer y propagarse, pero no pueden nuclearse otras nuevas picaduras estables.

Las aleaciones ferrosas cuando son ensayadas potenciodinámicamente en medios con NaCl presentan una curva como puede observarse en la Figura 10, en la cual se aprecia un lazo de histéresis entre E_{pit} y E_r. En este tipo de aleaciones, el potencial de repasivación no puede asociarse a un valor fijo para un cierto sistema, porque el mismo varía con el grado de propagación que han sufrido las picaduras⁷⁹. Es decir, que cuanto más profundas sean las mismas, más activo es el valor de E_r⁷⁹. En el caso de la aleación 825^[4], se observa que en el gráfico del potencial de repasivación en función de la carga circulada por la probeta (la cual

^[4] Aleación 825 o Incoloy 825 es una aleación Ni-Fe-Cr con adiciones de cobre y molibdeno (cuya composición química según %wt corresponde a 38-42% Ni; 22% Fe; 19,5-23,5% Cr; 2,5-3,5% Mb; 1,5-3,0% Cu; 0,6-1,2% Ti; 0,05% máx. C)

es una medida de la profundidad media de las picaduras), alcanza un valor límite a partir de cierto valor de carga⁸⁶.

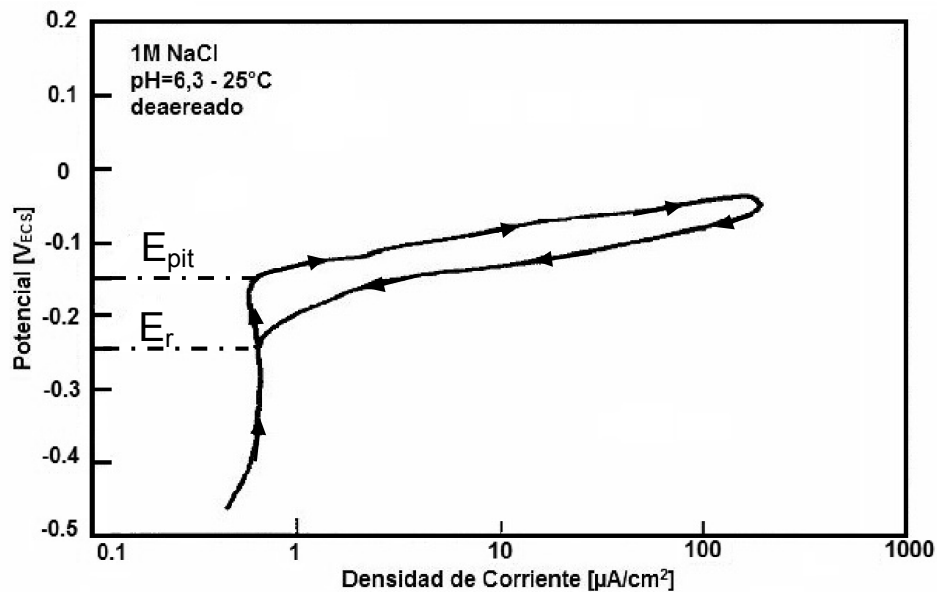


Figura 10. Curva de polarización cíclica de un electrodo de AISI 430 en NaCl 1M, $v_{\text{scan}}=0,6 \text{ V/h}^{79}$.

Respecto al aluminio y sus aleaciones, Bonewitz observa que el potencial de repasivación es independiente del tiempo de exposición del material previo a ser polarizado³⁷ y su variación con la temperatura es despreciable. El aspecto de las curvas de polarización potenciodinámicas cíclicas obtenidas en aluminio y sus aleaciones es diferente a la presentada en la Figura 10 para aleaciones ferrosas. En aleaciones de aluminio, se observa un punto de inflexión en el lazo de histéresis a partir del cual se registra una disminución en la pendiente de la corriente durante el barrido hacia potenciales catódicos. Sin embargo, esta corriente se mantiene por encima de la corriente de pasividad observada en el barrido previo, tal como puede apreciarse en la Figura 11. En la literatura^{72,87,88} se denomina “potencial de transición de picado” o simplemente, “potencial de transición”, E_{ptp} , al valor de potencial en el cual se registra dicho punto de inflexión en el lazo de histéresis. Según Pride et al. la mayor densidad de corriente en el barrido en dirección catódica por debajo del potencial de transición se debe a una mayor acidificación en la superficie del metal⁸⁷. Sin embargo, Yasuda et al. sostienen que si bien E_{ptp} está relacionado con el fenómeno de repasivación dentro de la picadura, sólo puede considerarse que $E_{\text{ptp}} \approx E_r$ para *pits* poco profundos⁷². Broli y Holtan asignaron un origen netamente metalúrgico a esta característica, ya que al realizar ensayos alcanzando el estado estacionario mediante técnicas potencioestáticas lograron eliminar el lazo de histéresis de la curva de polarización⁷⁰ y consecuentemente el potencial de transición.

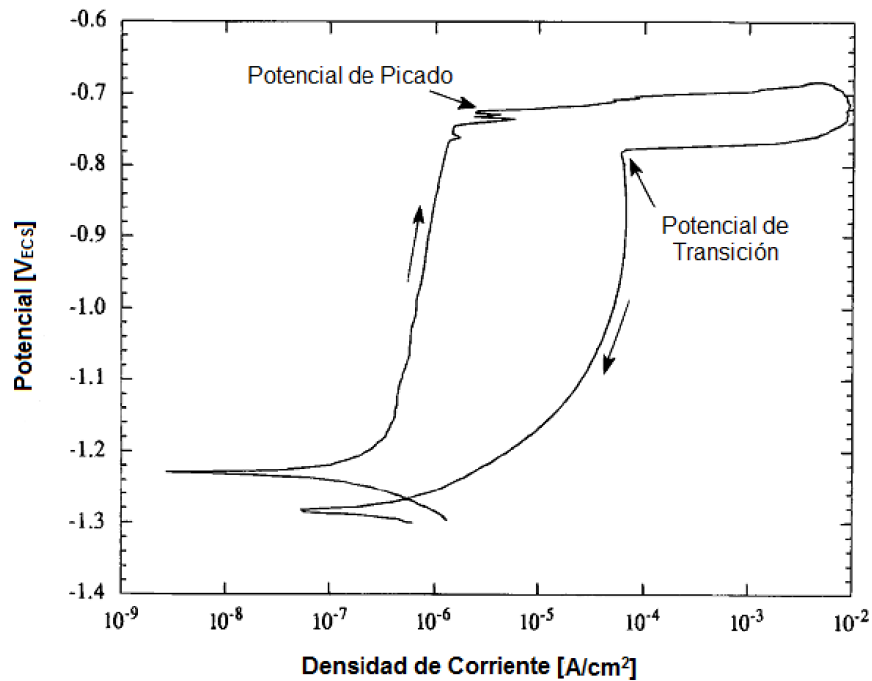


Figura 11. Curva de polarización cíclica de un electrodo de Al de alta pureza, NaCl 1M desaireado, $v_{scan}=0,1$ mV/h donde se indican los potenciales de picado y transición⁸⁷.

De acuerdo a Wilde & Williams y Yasuda et al., los factores que afectan al potencial de repasivación, E_r , están ligados a aquellas condiciones que permiten aumentar la profundidad de las picaduras, como por ejemplo la carga circulada por la probeta⁷² o la concentración de cloruros⁸⁷, observándose que un aumento en cualquiera de ellas, implica un menor valor para dicho potencial^{72,79}.

A pesar de que en la literatura no se encuentra disponible una definición concreta acerca de los procesos responsables de la presencia del potencial de transición de picado, E_{ptp} , se observa que este es un valor independiente de la carga circulada por la probeta a una dada temperatura y concentración de cloruros en la solución de los ensayos y a la vez, es un parámetro reproducible cuando se mantienen constantes dichas condiciones. Por lo tanto, el abrupto escalón estaría relacionado con la dificultad en repasivar todas las superficies de las picaduras más profundas teniendo en cuenta que la morfología observada para el picado del aluminio y sus aleaciones en medios con cloruros es de carácter cristalógrafico. En este sentido, E_{ptp} correspondería a las etapas iniciales de repasivación y estaría asociado a la repasivación de picaduras poco profundas^{72,89} o representaría la repasivación de las paredes más cercanas a la boca de la cavidad.

El potencial de repasivación es aproximadamente igual al potencial existente dentro de las cavidades (picaduras, rendijas o fisuras)⁸³ al cual Galvele designa como E_{corr}^* , es decir, el potencial de corrosión del metal en la solución agresiva presente allí dentro⁶⁸. Este puede medirse experimentalmente si se conoce la composición de la solución de la cavidad⁶⁸, y representa el mínimo valor por debajo del cual no puede mantenerse una condición de acidificación localizada que permita la propagación de las picaduras.

Por otro lado, de acuerdo a Szklarska-Smialowska y Janik-Czachor⁶⁸, el potencial de protección descrito por Pourbaix representaría al verdadero potencial de picado y la diferencia entre ambos se debe a la utilización de técnicas de medición potenciodinámicas. El modelo de Galvele⁶⁸, por otro lado, proporciona una base sólida que asigna significados físicos a ambos potenciales. Por lo tanto, para este trabajo se utilizarán ambos potenciales como parámetros representativos de mediciones electroquímicas.

2.7.2. Corrosión en rendijas

Es sabido que en un material metálico que forma una capa pasiva en contacto con una superficie no metálica, puede ocurrir el fenómeno de corrosión en rendijas, siempre que el espacio entre ambos materiales sea lo suficientemente grande para permitir el ingreso del fluido, pero a su vez relativamente estrecho para permitir condiciones de solución estanca allí dentro⁹⁰. Este tipo de ataque localizado se manifiesta principalmente en la zona en la que ambos materiales se encuentran en contacto, y puede manifestarse, entre otros lugares, como en el asiento de juntas de bridas, uniones roscadas, sellos o bajo depósitos.

Estudios realizados por B. E. Wilde y E. Williams en la década del setenta indican que en agua de mar, en el caso de los aceros inoxidable, la corrosión en presencia de rendijas es inclusive más importante que la corrosión por picado⁷⁹. El modelo de Galvele⁶⁸ predice que el potencial al cual se propaga el ataque por rendijas es menor que el de propagación de picado, lo que se comprueba trazando las pendientes de Tafel y pseudo-Tafel en el caso del hierro dulce y el acero inoxidable austenítico en soluciones de cloruro de sodio que simulan la química dentro de una picadura⁹¹ (*pit-like solution*), respectivamente, como se observa en la Figura 12.

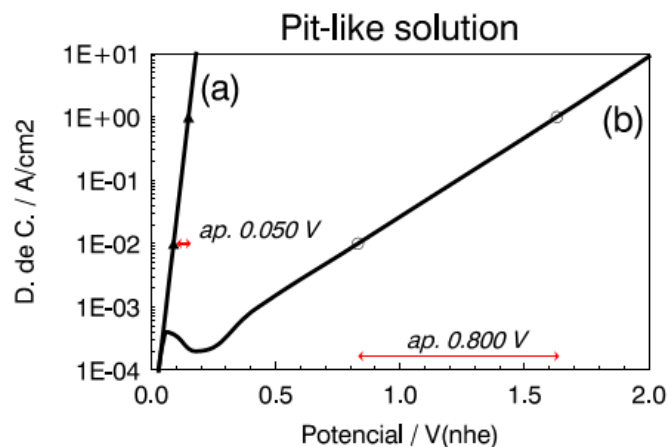


Figura 12. Curvas de polarización en solución de NaCl que simula la química dentro de una picadura en las que se observa la susceptibilidad de sufrir corrosión por picado ($x = 10^{-6}$ cm; $i = 1$ A/cm²) y en rendijas ($x = 10^{-4}$ cm; $i = 0,01$ A/cm²) de acuerdo al modelo de Galvele para:

- (a) hierro dulce, donde se aprecia a partir de la pendiente de Tafel de disolución anódica que la diferencia entre E_{crev} y E_{pit} es de aproximadamente 50 mV,
- (b) acero inoxidable, para el que dicha diferencia es del orden de los 800 mV⁹¹.

Wilde y Williams⁷⁹ proponen que la extensión del ataque en rendijas y la susceptibilidad del acero inoxidable a sufrir dicho tipo de corrosión localizada se correlaciona con la diferencia ($E_{pit}-E_r$), la cual es una medida de la amplitud del lazo de histéresis de la curva de polarización cíclica donde ambos potenciales deben obtenerse a partir de una probeta sometida a un ensayo de picado asegurando ausencia de formadores de rendijas. Los resultados de este trabajo pueden observarse en el gráfico de ($E_{pit}-E_r$) vs. pérdida de peso (en probetas con formadores de rendijas) para aleaciones ferrosas y base níquel (Figura 13). En el caso de la aleación Hastelloy C, la diferencia de potencial es nula de acuerdo a la curva de polarización cíclica de la Figura 14, donde se observa que la misma carece de un lazo de histéresis. Adicionalmente los ensayos de pérdida de peso con formadores de rendija durante un rango de 51 meses demuestran que la velocidad de corrosión es despreciable, por lo que podría considerarse que es una aleación con excelente resistencia a la corrosión en rendijas. Por otro lado, utilizando la curva de polarización de la Figura 10 y siguiendo un razonamiento similar, se puede concluir que el acero inoxidable 430 es susceptible a sufrir dicho fenómeno de corrosión localizada. Finalmente, otra observación realizada por Wilde y Williams implica que la cinética de iniciación de corrosión en rendijas es mayor que la de picado, por lo que sugieren que en servicio en agua de mar se debe apuntar a mitigar principalmente esa forma de corrosión localizada.

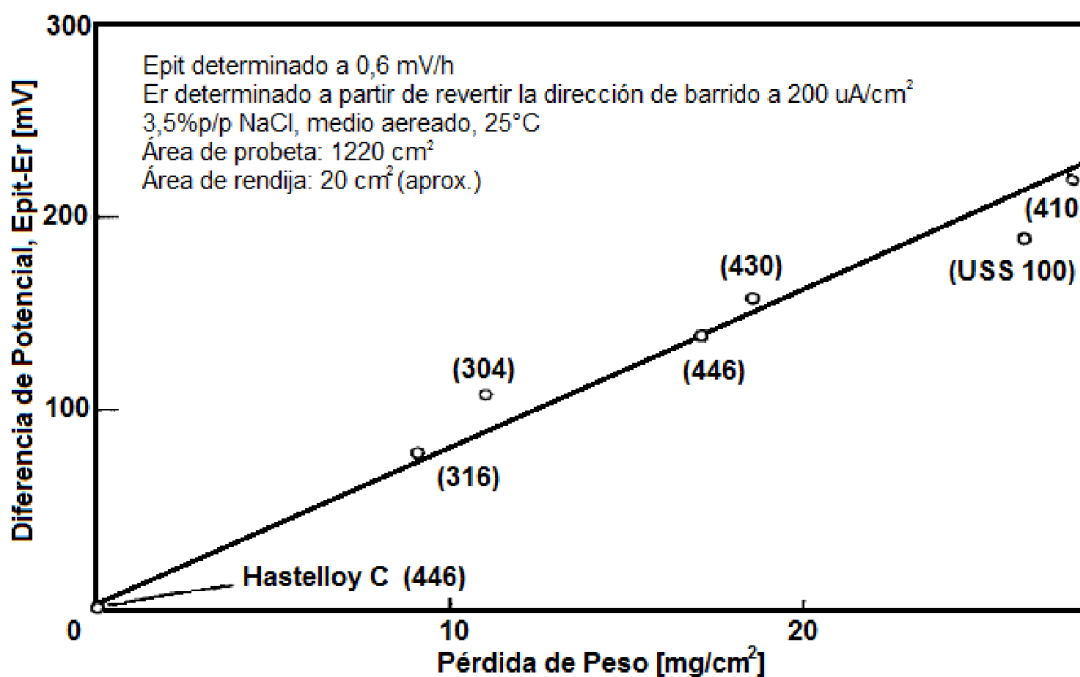


Figura 13. Correlación del potencial diferencial ($E_{pit}-E_r$) con ensayos de pérdida de peso realizados en probetas expuestas durante 51 meses⁷⁹.

Resulta inevitable recurrir al análisis de resultados sobre aceros inoxidables, debido a que en la literatura se encuentra un número relativamente menor de estudios de corrosión en rendijas para aleaciones de aluminio. A pesar de que el mecanismo de corrosión en rendijas en aceros y aleaciones base níquel en agua de mar continúa siendo estudiado, está suficientemente comprendido, lo que permite elaborar predicciones y adecuar el comportamiento de los sistemas a modelos existentes en la literatura. Por otro lado, los

resultados obtenidos sobre corrosión en rendijas para aluminio aún resultan exiguos a la hora de arribar a conclusiones acerca del comportamiento frente a este fenómeno de corrosión localizada. Así mismo, cabe mencionar que los resultados de ensayos de corrosión en rendijas disponibles en la literatura se han realizado a temperatura ambiente y la mayoría de ellos persiguen la determinación de la composición de la solución dentro de la rendija. El efecto de la temperatura en los potenciales de inicio y repasivación de corrosión en rendijas no ha sido estudiado en profundidad, lo cual es crítico para garantizar la integridad del desalinizador diseñado en CNEA, que incluye presencia de rendijas en su diseño.

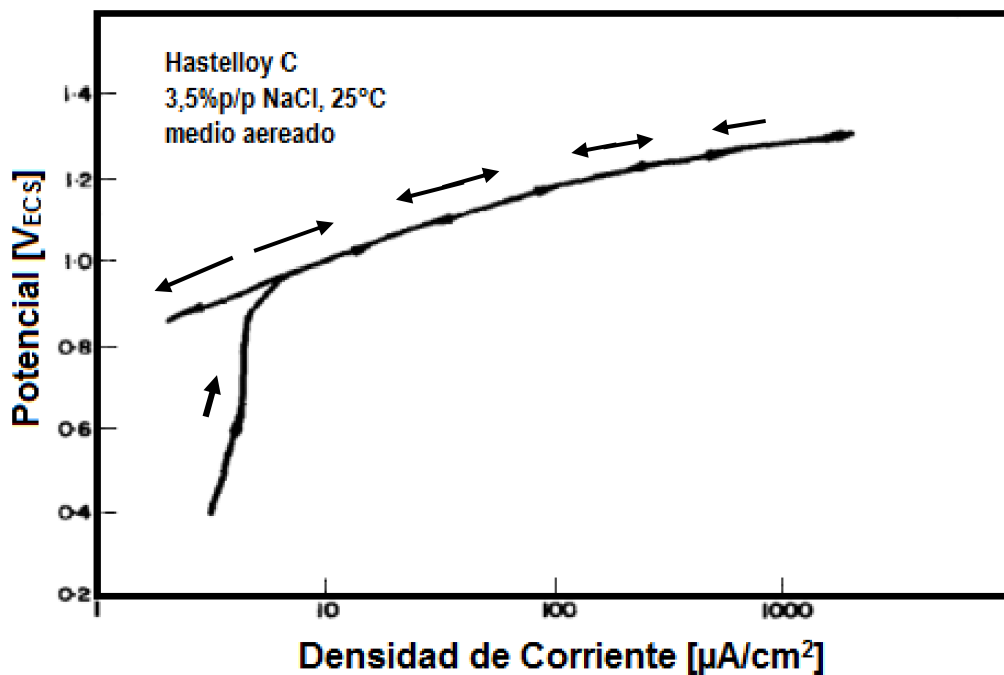


Figura 14. Curva de polarización cíclica para una probeta de Hastelloy C con un formador de rendijas⁷⁹.

2.7.2.1. Factores que afectan los parámetros de corrosión en rendijas

Según los estudios disponibles en la literatura^{76,92,93}, los factores descriptos en la sección 2.7.1.1: “Factores que afectan los parámetros de corrosión por picado” influirían de la misma manera en el fenómeno de ataque por rendijas. Particularmente, puede tomarse el estudio realizado por Furuya et al.⁷⁶ en el que se comparan los potenciales de picado y de repasivación en presencia de rendijas para distintas aleaciones de Al-Mg en función de la concentración de cloruros a temperatura ambiente. Los resultados indican que el potencial de repasivación medido en presencia de rendijas manifiesta la misma tendencia lineal decreciente con el aumento de la concentración de cloruros de la solución y de magnesio de

la aleación, al igual que el potencial de picado medido potenciostáticamente. En los gráficos de las Figuras 15 y 16 puede observarse dicho comportamiento, lo cual puede racionalizarse teniendo en cuenta que de acuerdo al modelo de Galvele⁶⁸ la corrosión por picado y en rendijas son procesos similares desde un punto de vista electroquímico.

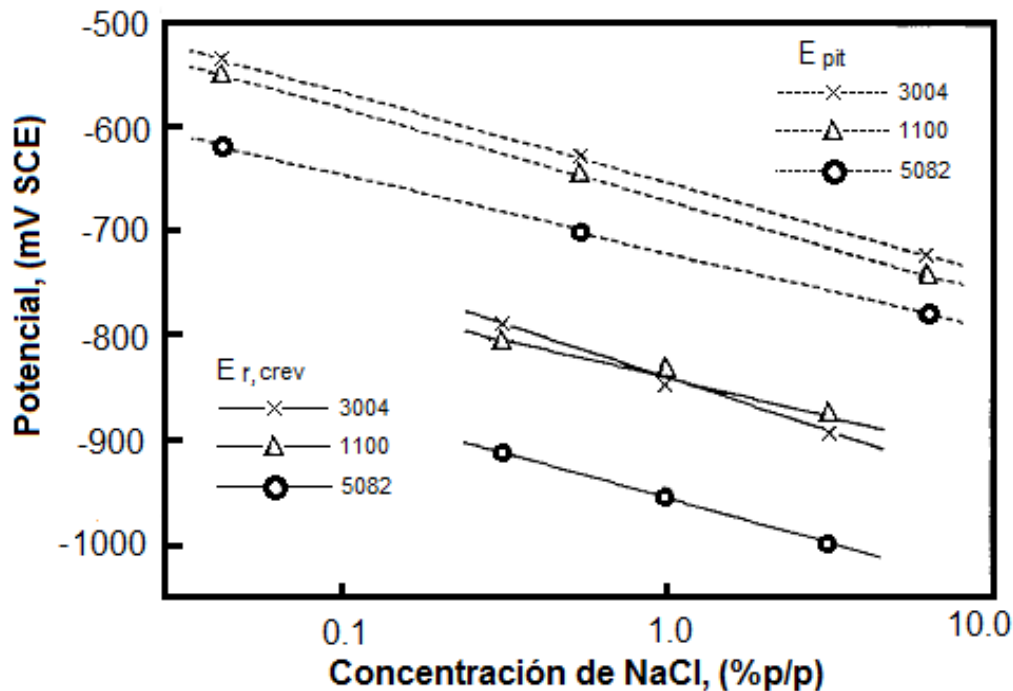


Figura 15. Potenciales de picado (en líneas punteadas, E_{pit}) y de repasivación de rendijas (en líneas llenas, $E_{r, crev}$) para aleaciones Al - Mg en función del contenido de cloruros de la solución (x-Aleación 3004; Δ-Aleación 1100; O-Aleación 5082).⁷⁶

Adicionalmente, en este tipo de ataque se deben considerar los factores geométricos del diseño de la rendija. Se suele denominar dimensión crítica característica al parámetro que abarca la influencia de los factores geométricos de la rendija y sirve para separar los efectos de esta frente a los aspectos electroquímicos⁹⁴. El factor geométrico no será objeto de estudio en el presente trabajo, optándose para el estudio del fenómeno el uso de rendijas poliméricas fijadas al metal en forma reproducible, según se detalla en la sección experimental.

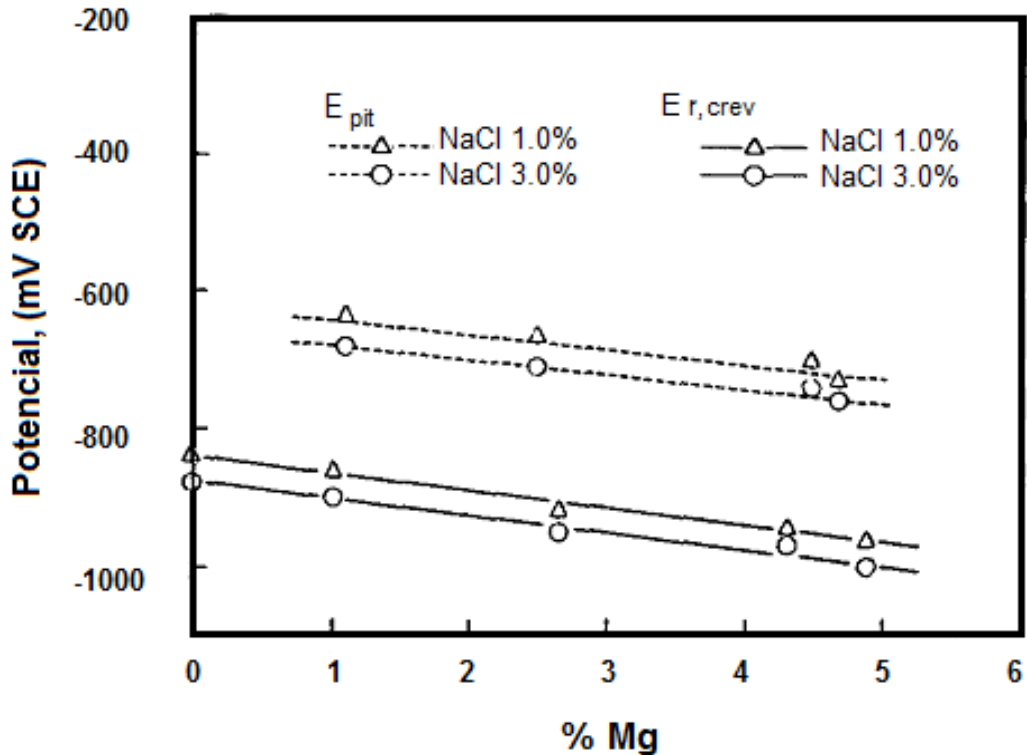


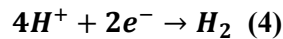
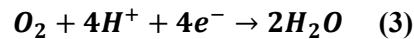
Figura 16. Relación entre el contenido de magnesio de aleaciones Al-Mg y los potenciales de picado (líneas punteadas, E_{pit}) y de repasivación de rendijas (en líneas llenas, $E_{r, crev}$) para distintas concentraciones de NaCl.⁷⁶

2.7.3. Mecanismos de corrosión localizada

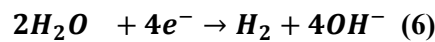
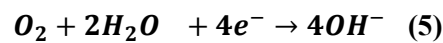
Resulta útil incluir en la medida de su aporte práctico, una recopilación de los mecanismos de corrosión localizada propuestos en la literatura, sin perder de vista que la discusión continúa vigente en la actualidad. Por otro lado, es válido aclarar que si bien este trabajo está enfocado en aluminio, los modelos que se plantearán surgen de investigaciones realizadas en este material y otros, como los aceros inoxidables, y que principalmente se colocará el énfasis en los fenómenos de corrosión localizada por picado y en rendijas. Por último, amerita señalar que si bien algunos investigadores, en términos de mecanismos, consideran a la corrosión por picado como un caso especial de corrosión en rendijas y a su vez, otros indican lo opuesto⁹⁵, en esta sección se intentará abarcar ambos fenómenos desde un punto de vista electroquímico.

Es posible disgregar ambos términos de una manera efectiva haciendo referencia a que cuando el ataque localizado ocurre sobre una superficie abierta, se denomina picado; mientras que si el mismo sucede en un sitio que con acceso restringido a la solución y que favorece la presencia de una solución estanca, se debe utilizar el término de corrosión en rendijas⁶².

Fenomenológicamente, durante el proceso de corrosión localizada las reacciones electroquímicas anódicas y catódicas ocurren separadas físicamente. Esto es instituido por la comunidad científica a partir del aporte de T.P. Hoar en 1937 sobre corrosión en estaño en soluciones de pH cercano a neutro⁹⁶. Si se supone la presencia de una cavidad en el metal (ánodo) a partir de la ruptura local de la capa pasiva, se espera que el contenido de oxígeno en su interior disminuya (Etapa de Depleción de Oxígeno), desplazando hacia la superficie metálica pasivada (cátodo) las reacciones catódicas de reducción de oxígeno o evolución de hidrógeno en medio ácido,



o en medio neutro,



según corresponda.

Mientras, en el ánodo ocurre la reacción de disolución metálica expresada genéricamente por la ecuación (1) y la subsiguiente hidrólisis del catión metálico expresada en la ecuación (2). De esta forma, la cavidad se ve enriquecida en el catión metálico y además, en el anión agresivo (por lo general, ión cloruro) que debe migrar desde la solución hacia allí para mantener las condiciones de electroneutralidad dentro de dicha zona. Como resultado de la ecuación (2) y la ausencia de las reacciones catódicas (3) a (6) correspondientes al medio, que consumen protones, disminuye el pH dentro de la picadura, rendija o fisura. Muchos autores^{62,68,77,97,98} coinciden en que las condiciones de acidificación localizada son las que favorecen la propagación de la corrosión en dichas cavidades. Sin embargo, se han propuesto numerosas teorías que intentan explicar la existencia de un potencial crítico para la corrosión localizada otorgándole distinta preponderancia a ciertos factores críticos. En una primera aproximación, dichas teorías se dividen en dos enfoques, el primero donde el hincapié está colocado en la estructura y composición de la capa pasiva del material y por otro lado, se encuentran aquellas en las que predomina el estudio del crecimiento y estabilización de la picadura en base a la química de la solución dentro de la cavidad.

Sin embargo, y en línea con las investigaciones modernas⁶², a lo largo de este trabajo se considerará que la influencia de las características de la capa pasiva poseen un rol secundario en la corrosión localizada. A continuación, se recorrerán los modelos más robustos sobre los cuales se han construido los fundamentos de la corrosión localizada.

2.7.3.1. Etapas de la corrosión localizada

Clásicamente, se suelen definir cuatro secuencias para describir el mecanismo de corrosión localizada^{50,62,77,97,99}. En el caso de corrosión por picado, provienen de una serie de hipótesis

inicialmente formuladas por Kolotyркиn^{50,100} y comprobadas experimentalmente por Strehblow y Weners¹⁰⁰, mientras que para corrosión en rendijas responden al mecanismo desarrollado por Fontana y Greene⁹⁰, el cual fue ampliado y modelado matemáticamente por Oldfield para aceros inoxidable⁹⁷ y para aluminio⁹⁸.

2.7.3.1.1. Corrosión por picado

La siguiente secuencia de etapas refiere al fenómeno de corrosión por picado en un material metálico que posee una capa pasiva. Para la descripción de cada una de ellas se consideraron revisiones disponibles en la literatura sobre dicho fenómeno de corrosión y a continuación se presentarán los mecanismos más relevantes que permitirán una comprensión en mayor profundidad, principalmente, de las dos últimas etapas.

1) El transporte de especies reactivas desde el seno de la solución a la superficie del metal permite la adsorción del anión agresivo (e.g. cloruros) en la capa pasiva hasta alcanzar un valor crítico^{77,99}.

2) Dicha concentración crítica permite que ocurran las reacciones químicas de intercambio aniónico con un catión metálico de la red que tienen lugar en la capa pasiva sin que ocurran cambios microscópicos observables^{77,99}.

3) A partir de observaciones *in situ*, se establece que tiene lugar la iniciación de picaduras metaestables de una profundidad cercana al micrón y que crecen por debajo del potencial crítico de picado durante un tiempo limitado (del orden de los segundos), sin embargo, las mismas se repasivan. El picado metaestable se puede observar experimentalmente y se caracteriza por la presencia de transitorios en el potencial en la dirección catódica cuando es medido a circuito abierto o a través de fluctuaciones en la corriente anódica en el transcurso de un ensayo de polarización^{62,77}.

4) Por último, ocurre el crecimiento y la estabilización de las picaduras por encima de un potencial crítico. Esta etapa depende de la composición del material, la química de la solución dentro de la picadura y el potencial en el fondo de la misma. Para que una picadura se estabilice deben existir condiciones en el fondo de la misma que eviten la repasivación, tales como presencia de una solución agresiva (bajo pH, alta concentración de cloruros) o formación de una película de sal en el fondo de la cavidad (*salt film formation*)^{62,77,87,95,101}.

2.6.3.1.1.1. Revisiones y mecanismos propuestos

Si bien las características de la capa pasiva parecieran jugar un rol secundario en el mecanismo de iniciación de picado, debido a que la ruptura de la misma ocurre rápidamente y a una escala muy pequeña⁶², tanto la observación directa como su estudio resulta complejo. Se debe tener en cuenta que para comprender su estructura, determinar su espesor y caracterizar su composición se deben considerar las interrelaciones entre diferentes variables como la composición de la aleación, las propiedades del medio y también, el

tiempo de exposición. Por lo tanto, la discusión al respecto de la importancia de la capa pasiva frente a la química de la solución dentro de la picadura aún permanece vigente¹⁰².

En una revisión realizada por G. S. Frankel⁶², se presenta una clasificación basada en un compendio de estudios realizados al respecto del rol de la capa pasiva en el inicio del picado, dando como resultado tres mecanismos principales:

- Mecanismo de penetración: el transporte de aniones agresivos desde la solución hacia el interior de la capa pasiva y hasta la interfase óxido/metal favorece condiciones de disolución que dan lugar a la aparición de zonas propensas a sufrir corrosión localizada por picado. Esta teoría se fundamenta en el desarrollo de la teoría de defectos puntuales del estado pasivo realizada por D. D. MacDonald⁶².
- Mecanismo de adsorción: la presencia de aniones cloruro y oxígeno de la capa pasiva favorece una competencia en la adsorción de dichos iones que resulta en un adelgazamiento localizado de dicha película y eventualmente, concluirá en la ruptura de la misma y la iniciación de una picadura⁶².
- Mecanismo de ruptura de la capa pasiva: este enfoque afirma que debido a la existencia de tensiones, la capa pasiva se encuentra en continuo estado de ruptura y reparación, siempre que las condiciones del medio favorezcan a esta última etapa. Por lo tanto, la ruptura del film conllevará a picado siempre que se alcancen las condiciones propicias para el crecimiento estable de las picaduras⁶².

Cabe destacar que ochenta años atrás, la influencia de la condición superficial era uno de los ejes de investigación de T.P. Hoar⁹⁶, quien considerando estudios previos realizados por S. Brenner, propuso que la capa pasiva poseía la capacidad de autorepararse. Hoar consideró que en la capa pasiva podía ocurrir la reacción de reducción de oxígeno a partir de la acción local generada por la penetración del electrolito dentro de los poros presentes en la capa y la subsiguiente formación de óxido dentro de ellos, dando lugar a la autoreparación de la capa. En cuanto el pH dentro del poro disminuye, parte del metal en el poro se oxida dando lugar a la presencia de un catión metálico soluble, favoreciendo la posibilidad de que ocurra crecimiento estable de picaduras. Este mecanismo sentó las bases para considerar al fenómeno de corrosión por picado como “autocatalítico”.

Por otro lado, en 1976 J. R. Galvele propone un mecanismo de “Acidificación Localizada”, en el que se considera principalmente las condiciones cinéticas para el crecimiento estable de una picadura, como así también la química de la solución dentro de las picaduras. El enfoque de Galvele ha sido cuestionado por la simplicidad de las reacciones utilizadas para representar la actividad química de las especies iónicas dentro de la picadura como así también por no considerar las interacciones entre iones que dan lugar a formación de especies complejas allí dentro^{62,102,103}. Sin embargo, cuarenta años después de ser publicado, el modelo mantiene su robustez conceptual brindando un marco teórico al fenómeno de picado que engloba la mayoría de las teorías existentes hasta la actualidad^{68,102}. El resultado del mecanismo de “Acidificación Localizada” es el parámetro de estabilización o producto de estabilización “ x_i ” explicado en la sección 2.7.1.1.1: “Potencial de picado (E_{pit})” En este modelo, Galvele considera a partir de investigaciones previas⁶⁸, que la presencia de grietas en la capa pasiva se debe a un proceso continuo de ruptura-reformación de la misma posiblemente debido a la presencia de tensiones por los procesos de difusión que ocurren a través de la capa. Por lo tanto, el autor se vale de esta característica para asegurar la presencia de “atajos” en la variable x , que actúan como un camino de difusión

suficientemente largo que permitirá alcanzar un pH crítico a partir del cual se estabilizarán las picaduras. De acuerdo a cálculos en la concentración de especies y su correlación con el pH de la solución dentro de la cavidad, Galvele observa que tanto para hierro como para aluminio, el valor crítico de $x.i$ para que inicie el picado corresponde a $10^{-6} \text{ A.cm}^{-1}$, tal como se aprecia en los gráficos “Concentración vs. $x.i$ ” de las Figuras 17 a) y b) en los puntos indicados con una cruz en las curvas correspondientes a la concentración de protones (C_H^+). Dicho $x.i$ crítico da lugar a valores de pH de 9,5 para hierro y alrededor de 5 para aluminio, y corresponden al mínimo valor de acidez requerido para mantener condiciones propicias para que ocurra el picado dentro de la cavidad⁶⁸. Como se verá en la próxima sección, este modelo también puede aplicarse para corrosión en rendijas.

A partir del modelo de “acidificación localizada” y el estudio del transporte de especies iónicas en una picadura unidimensional, uno de los mayores aportes que realiza Galvele al campo de la corrosión localizada, es la explicación del potencial de inicio del crecimiento estable de las picaduras (E_{pit}) de acuerdo a una fórmula sencilla y compacta:

$$E_{pit} = E_{corr}^* + \eta + \phi + E_{inh} \quad (7)$$

en la que se consideran los aportes de todos los términos necesarios para dar inicio al picado estable, siendo E_{corr}^* el potencial de corrosión del metal en la solución dentro de la picadura, el cual se puede medir en ensayos de estabilización de potencial-tiempo en soluciones que simulen las condiciones dentro de la cavidad. El término η es el sobrepotencial necesario para asegurar el valor crítico de $x.i$ que permite que ocurra disolución dentro de la cavidad a una velocidad suficiente como para mantener la acidificación localizada y el valor de ϕ corresponde a la contribución por caída óhmica dentro de la picadura. Finalmente, en el caso de presencia de inhibidores en la solución se debe considerar un potencial adicional correspondiente a E_{inh} .

Cabe destacar que el modelo de iniciación de picado por acidificación localizada propuesto por Galvele considera que si bien hay otros procesos durante el desarrollo del picado como adsorción competitiva, formación de sales y contaminación de la capa pasiva, son secundarios y no contribuyen al valor de E_{pit} .

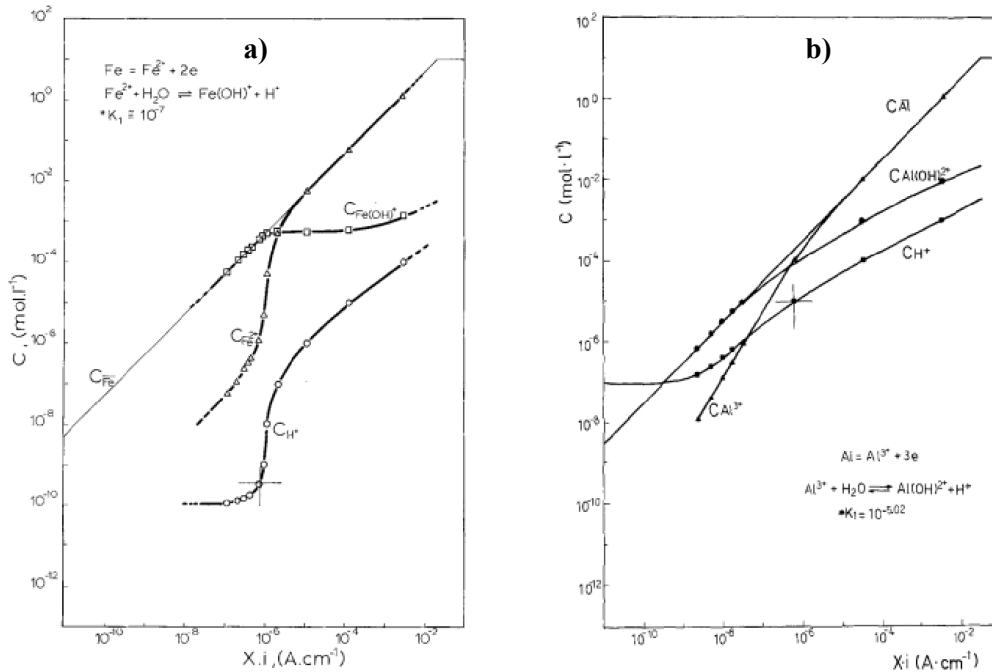


Figura 17. Diagramas de concentración iónica en función del parámetro x.i para a) Hierro y b) Aluminio

Por lo tanto, una vez que alcanzado o superado el valor de E_{pit} , las picaduras pueden crecer de manera estable. Algunos autores sugieren que la formación de una capa de sal dentro de la picadura (*salt film formation*) es necesaria para la estabilidad de la picadura^{45,74,75,88,97}. Frankel⁶² considera que la capa de sal no es requerida para la estabilidad pero afirma que su presencia favorece la estabilidad porque provee una solución *buffer* de especies iónicas que pueden disolverse dentro de la cavidad permitiendo una reconcentración de soluto agresivo en el caso de que ocurra la ruptura de la capa protectora, que suele ocluir parcialmente a picaduras metaestables, principalmente en aceros inoxidable.

Por otro lado, es útil estudiar la cinética de crecimiento de picado para determinar el mecanismo actuante en la etapa de propagación. A partir de observación in situ de la morfología de picado, puede determinarse que si el crecimiento de los pits está limitado por transporte de masa por presencia de películas de sal en el fondo de la picadura, entonces las picaduras serán hemisféricas y presentarán superficies de ataque pulidas, mientras que en ausencia de dicha capa (a bajos potenciales), el ataque es de carácter cristalográfico o de tipo irregular y está controlado por transferencia de carga^{53,62}.

Para el caso del aluminio y sus aleaciones en soluciones de NaCl existen numerosos estudios sobre soluciones dentro de las picaduras o rendijas^{53,78,80,87,104,105}, aunque con diferencias en los resultados obtenidos. Muller y Galvele⁷⁸ citan estudios realizados por Kaesche en 1962, donde se sugería que la solución dentro de picaduras estables en el sistema aluminio/NaCl correspondía a una solución saturada de $AlCl_3$. Muller mide el E_{corr}^* para distintas aleaciones binarias de Al en una solución de $AlCl_3$ saturada a temperatura ambiente y luego ajusta mediante la ecuación (7) obteniendo una excelente correlación entre el E_{pit} calculado por el modelo de acidificación localizada y el medido en soluciones 1M de NaCl, pH neutro y medio desaireado. La solución saturada corresponde a una concentración

de 3,33M AlCl_3 y un pH negativo de $-0,2^{104}$. Por otro lado, Wong y Alkire⁸⁰ estudiaron picado de aluminio puro en 1M NaCl a pH 11 y extrajeron la solución del interior de las picaduras mediante congelamiento con nitrógeno líquido. A partir de análisis de espectros de resonancia magnética nuclear sugieren que el espectro de la solución es similar a la de los compuestos $\text{Al}(\text{OH})_2\text{Cl}$ y $\text{Al}(\text{OH})\text{Cl}_2$. Estiman la concentración de sales monoméricas de aluminio en 3M y un pH 3 dentro de la picadura, aunque sugieren que una fracción de compuestos de aluminio pueden estar en forma polimerizada. A pesar de las diferencias en cuanto a composición exacta de la solución dentro de la picadura, la acidificación debido al incremento en concentración de iones metálicos y la alta concentración de cloruros son puntos comunes en los distintos trabajos analizados.

2.7.3.1.2. Corrosión en rendijas

En 1967, Mars Fontana⁹⁰ propone en colaboración con Norbert Greene un mecanismo que es luego modelado matemáticamente por J. W. Oldfield y W. H. Sutton⁹⁷ para representar las condiciones que conllevan a la corrosión localizada en presencia de una rendija en aceros inoxidables:

- Inicialmente ocurren las reacciones de disolución metálica y de reducción de oxígeno en toda la superficie del componente. Dentro de la rendija, debido al transporte restringido a difusión, ocurre una depleción en la concentración de oxígeno con respecto al seno de la solución.

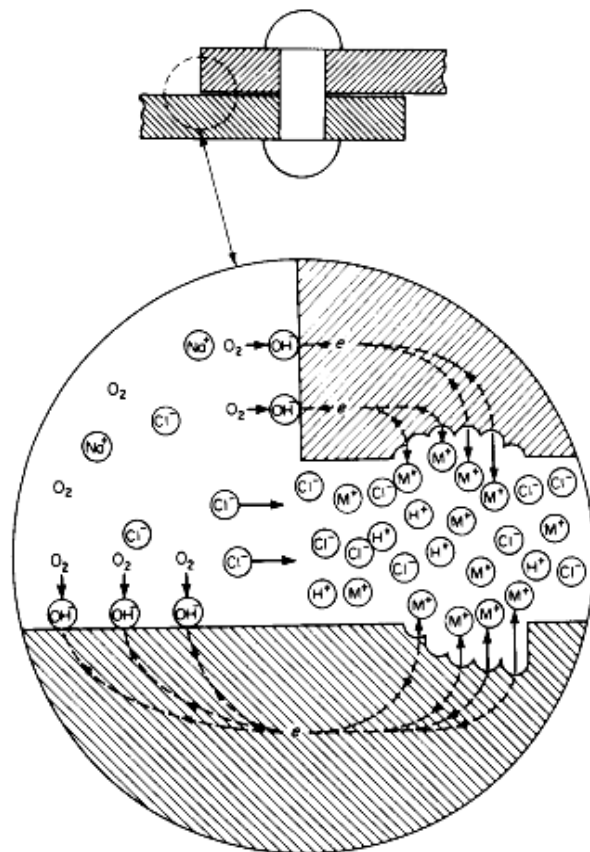


Figura 18. Esquema de una rendija que indica la formación de una celda de corrosión localizada.⁹⁰

- A medida que transcurre el tiempo, la disolución del metal continúa dentro de la rendija, pero las condiciones allí no son favorables para que ocurra la reacción catódica, dando lugar a la formación de una celda ocluida de corrosión localizada. Es decir, mientras la reacción de reducción de oxígeno ocurre en el exterior de la rendija, dentro de ella aumenta la concentración del ión metálico. Debido a la necesidad de electroneutralizar el exceso de carga positiva en las rendijas, los iones cloruro migran desde el seno de la solución hacia allí. El resultado de esta etapa es la acidificación localizada de la rendija por hidrólisis del catión metálico de acuerdo a la ecuación (2), que para el caso del

aluminio al ser un metal trivalente da lugar a la generación de 3 moles de protones por mol de Al hidrolizado, que en presencia de iones cloruro permite la formación de ácido clorhídrico disociado. De esta forma se “autocataliza” el proceso descrito dentro de la rendija, de acuerdo al esquema de la Figura 18.

- La solución de la rendija se torna lo suficientemente agresiva, habilitando el proceso de destrucción de la capa pasiva debajo de la rendija y en consecuencia, el inicio de la corrosión. Esa solución se define de acuerdo a un valor de pH y concentración de cloruros como Solución Crítica de Rendida o por sus siglas en inglés CCS (*Critical Crevice Solution*).
- Finalmente, ocurre la propagación del ataque por corrosión en rendijas debido a la rápida disolución de la aleación dentro de la misma.

2.6.3.1.1.1. Revisiones y mecanismos propuestos

Posteriormente, J. W. Oldfield y G. L. Masters⁹⁸ intentaron adecuar este modelo al aluminio y sus aleaciones debido a que para este material, no puede definirse una solución crítica de rendija. A diferencia de los aceros, en una polarización anódica en un medio agresivo, el aluminio demuestra sólo una región pasiva de un par de cientos de mV y luego un pico de corriente que denota picado. Por lo tanto, ambos investigadores proponen un mecanismo de ruptura de la capa pasiva en la rendija basado en “Picado dentro de la Rendida”. Este modelo se fundamenta en que es necesario que el potencial local dentro de la rendija alcance valores similares o mayores a E_{pit} para que ocurra la propagación del ataque en la zona ocluida.

Adicionalmente al modelo propuesto por Oldfield y Masters, otros autores han realizado ensayos para estudiar el fenómeno de la corrosión en rendijas en el aluminio puro. Este es el caso de Baumgärtner y Kaesche⁹², quienes encontraron un tipo de ataque con morfología de “hoyuelos” dentro de las rendijas y corrosión por picado uniforme en el resto del área expuesta cuando utilizaron probetas con rendijas, polarizadas potencioestáticamente a potenciales inferiores pero muy próximos al potencial crítico durante un rango de tiempo correspondiente al denominado “tiempo de propagación” en soluciones de concentración de 1M NaCl, sin desairear, a pH neutro y a temperatura ambiente. Repitiendo los ensayos, pero a tiempos mucho más cortos (“tiempo de inducción”) y a potenciales alrededor de 0,3 V más activos que el potencial crítico, encontraron el mismo tipo de morfología de ataque tanto dentro de la rendija como en la zona no cubierta: micropicaduras, debido a que en el fondo de los defectos se podía detectar mediante microscopía electrónica de barrido un ataque selectivo en los planos cristalográficos. En base a estos resultados, los autores sugieren que las micropicaduras además de tener corto tiempo de vida a potenciales por debajo del potencial crítico de propagación estable de corrosión localizada, podrían actuar como precursores de la corrosión en rendijas, mientras que la propagación estable de ésta ocurre a partir de un frente de ataque uniforme. Respecto a la iniciación del mecanismo, Baumgärtner y Kaesche proponen que la restricción que genera la presencia de una rendija, favorece la acumulación de cationes Al^{3+} porque impide el intercambio iónico entre la solución de la rendija y el seno de la solución, y que además, la hidrólisis de los mismos da

lugar a acidificación localizada. En consecuencia, las condiciones de acidificación dentro de la rendija, serían suficientes para iniciar el mecanismo de corrosión localizada.

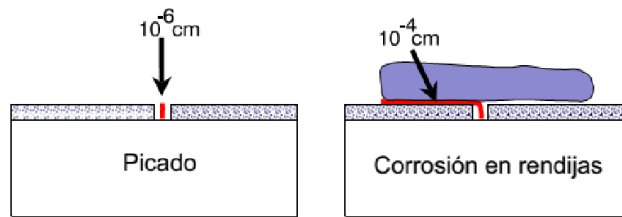


Figura 19. Comparación de la longitud del camino crítico entre una superficie libre y otra en presencia de rendijas⁷¹.

Por otro lado, como se mencionó anteriormente, el mecanismo de acidificación localizada propuesto por Galvele⁶⁸ también explicaría el caso de materiales que demuestran ser resistentes al picado pero susceptibles a la corrosión en rendijas (Figura 12). En presencia de una rendija, se puede considerar un camino de difusión suficientemente largo de 10^{-4} cm, por lo tanto, son necesarias corrientes de dos órdenes de magnitud menor para alcanzar el valor crítico de parámetro de estabilización $\chi \cdot i = 10^{-6}$ A.cm⁻¹ que da lugar al inicio del ataque estable. Bajo este análisis, tal como describe el autor, desde un punto de vista electroquímico, se pueden considerar iguales a los fenómenos de corrosión por picado y en rendijas, siendo la longitud del camino crítico la única diferencia según se esquematiza en la Figura 19.

3. OBJETIVOS

El principal objetivo de este trabajo es caracterizar experimentalmente el comportamiento de la aleación de aluminio AA 5052 frente a la corrosión localizada por picado y en rendijas utilizando técnicas electroquímicas. Los parámetros analizados son los potenciales de corrosión (E_{corr}), de inicio de corrosión por picado (E_{pit}) y en rendijas (E_{crev}), de transición (E_{tpi}) como así también los de repasivación ($E_{\text{r,pit}}$ y $E_{\text{r,crev}}$) en función de la temperatura, la concentración de cloruro de sodio, la carga circulada por la probeta y la presencia de oxígeno y de iones Cu^{2+} .

A partir del análisis de los resultados obtenidos se determinará la aptitud de AA 5052 para la fabricación de las placas de un intercambiador de calor de tipo multi-efecto cuya finalidad es operar como un desalinizador nuclear de agua de mar.

4. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

En este capítulo se describirá la metodología utilizada para caracterizar la corrosión por picado y en rendijas, detallando el tipo de probetas utilizadas como así también las técnicas electroquímicas empleadas para la obtención de los parámetros de interés.

4.1. Material y método

Se utilizó una chapa comercial de AA 5052 cuya composición nominal y medida por fluorescencia de rayos X dispersiva en longitud de onda (FRX) se detallan en la Tabla 6 y cuya microestructura se observa en las metalografías de la Figura 20. El espesor de la chapa utilizada era de 4 mm. Se mecanizaron tres tipos de probetas, manteniendo el eje longitudinal de las mismas en la dirección de laminación de la placa. A continuación se incluye una breve descripción de cada tipo de probeta ensayada:

1. Probetas de inmersión parcial para ensayos de corrosión por picado
Dimensiones: 20 mm (ancho) x 30 mm (alto) x 4 mm (espesor)
2. Probetas de inmersión parcial para ensayos de corrosión en rendijas
Dimensiones: 20 mm (ancho) x 30 mm (alto) x 4 mm (espesor)
Orificio de $\varnothing = 7$ mm mecanizado en el centro
3. Probetas de inmersión total para ensayos de corrosión en rendijas
Dimensiones: 20 mm (ancho) x 20 mm (alto) x 4 mm (espesor)
Orificio de $\varnothing = 7$ mm mecanizado en el centro

Tabla 6. Composición de la chapa AA 5052 utilizada para los ensayos

(%wt)	Al	Mg	Cr	Cu	Fe	Mn	Si	Zn	Otros
Nominal	95,7 – 97,7	2,2 -2,8	0,15 – 0,35	Máx. 0,1	Máx. 0,4	Máx. 0,1	Máx. 0,25	Máx. 0,1	Máx. 0,15
FRX	97,5	2,37	0,151	0,077	0,249	0,028	0,742	0,009	0,007

Para asegurar reproducibilidad en los ensayos, las probetas fueron preparadas superficialmente mediante la utilización de papel de SiC hasta granulometría 600 hasta lograr una terminación superficial uniforme. Se optó por aplicar etanol como refrigerante y lubricante para evitar la ocurrencia de picado durante esta etapa.

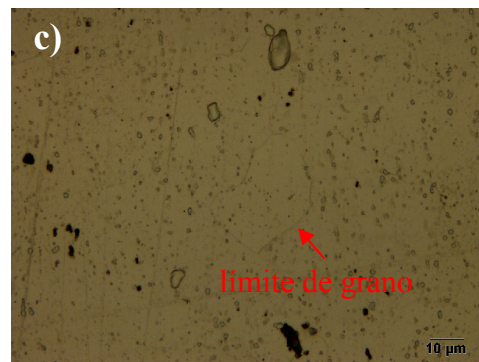
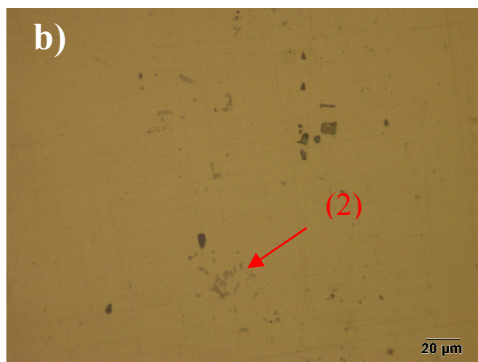
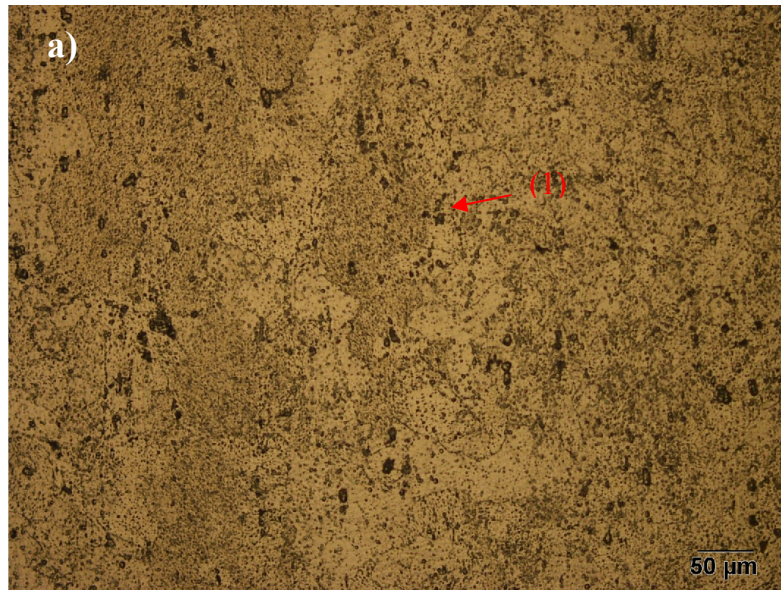


Figura 20. Microestructura de la AA 5052 estudiada obtenida mediante ataque con reactivo de 0,5% v/v HF. En a) se observa la distribución de granos y de precipitados facetados y oscuros (indicados como 1) luego de un ataque por inmersión de seis minutos de duración. A mayor magnificación, b) se distinguen (en la muestra solamente pulida con pasta de diamante 1μm) los precipitados descritos anteriormente, como así también una fase más clara y de morfología irregular (2). Esta fase desaparece luego de 120 segundos de ataque, tiempo a partir del cual se comienzan a revelar los límites de grano en c) donde no se observan sitios de precipitación intergranular de fase β.

Todos los ensayos fueron realizados con celdas electroquímicas convencionales de 500 ml y 1000 ml de tres electrodos con puertos para burbujeo con nitrógeno gaseoso. Se utilizó un electrodo de calomel saturado ($E_{ECS}=0,241 V_{ENH}$) para medir el potencial a través de un capilar de Luggin y una barra de grafito como contraelectrodo (CE). La configuración de la celda, electrodos y accesorios puede apreciarse en la fotografía a) de la Figura 21. Se realizaron ensayos a temperaturas constantes de 30°C, 60°C y 85°C, sumergiendo la celda en un baño de agua a temperatura controlada por un termostato. En los ensayos a temperaturas de 60°C o superiores, se refrigeró el capilar de Luggin mediante circulación de agua a temperatura ambiente en la zona de inserción del electrodo de referencia. En los ensayos realizados bajo condiciones desaireadas a temperaturas de 60°C o superiores, la

salida de gas se forzó a través de una columna de refrigeración, a fin de condensar los vapores de solución y devolverlos a la solución de la celda con el fin de no alterar la concentración inicial de la misma. Todos los potenciales de este trabajo se indican respecto del potencial del electrodo de calomel saturado a temperatura ambiente (V_{ECS}).

Respecto a las condiciones en las que fueron realizados los ensayos, cabe mencionar que no se utilizó ningún tipo de agitación más que la proveniente del burbujeo del gas inyectado. El electrodo de trabajo se montó en la celda de acuerdo a un ensamble Stern-Makrides¹⁰⁶. De acuerdo a la fotografía central de la Figura 21, se construyó dicho electrodo mediante un portaprobetas de vidrio con una varilla de acero inoxidable en su interior roscada a un sello de teflón adyacente a la muestra a ensayar, evitando de esta forma mediciones de potenciales espurias por formación de rendijas no deseadas.

Se utilizaron soluciones de pH neutro con contenidos de 45.000 ppm y 65.000 ppm de NaCl para simular las concentraciones mínimas y máximas esperadas durante la operación del desalinizador. Para simular la solución dentro de la rendija se prepararon soluciones de $AlCl_3$ saturadas 3,37M (45g $AlCl_3/100g H_2O$ a temperatura ambiente) de $pH \approx -0,23$ el cual se midió con un pH-ímetro. También con el fin de estudiar el comportamiento de la aleación en las rendijas se utilizó una solución de $AlCl_3$ de $pH = 2,54$ correspondiente a una concentración de 0,33 M. Todas las soluciones se prepararon a partir de reactivos analíticos y agua destilada ultrapura (resistividad de $18,2 M\Omega \cdot cm$ a $25^\circ C$).

Todos los resultados presentados son valores promedios de al menos dos repeticiones de ensayos.

Luego de finalizadas las mediciones en la celda electroquímica, las probetas se limpiaron con agua destilada ultrapura y fueron secadas utilizando alcohol y aire caliente. Seguido a esto, la superficie expuesta de todas las muestras ensayadas fue observada a través de microscopía óptica en búsqueda de morfologías de ataque de corrosión localizada. Finalmente, se seleccionaron las muestras más representativas de cada ensayo y se examinaron mediante microscopía electrónica de barrido y/o perfilometría óptica.

4.2. Técnicas experimentales y equipamiento utilizado

Se realizaron ensayos para analizar corrosión por picado y corrosión en rendijas utilizando las siguientes técnicas experimentales:

- Polarización Potenciodinámica Anódica (APP)
- Polarización Potenciodinámica Cíclica (PD o CPP)
- Polarización Potenciodinámica – Galvanostática – Potenciodinámica (PD-GS-PD)¹⁰⁷
- Polarización Potenciodinámica – Potenciostática – Potenciodinámica (PD-PS-PD)

Los ensayos se realizaron con el objetivo de determinar los parámetros de interés para caracterizar el comportamiento de la AA 5052 respecto de la corrosión localizada. Dichos parámetros se obtuvieron a partir de las curvas de polarización y abarcan:

- Potencial de picado (E_{pit})

- Potencial de corrosión en rendijas (E_{crev})
- Potencial de repasivación (E_r)
 - a. Obtenido por ensayos de evaluación de picado ($E_{r,pit}$)
 - b. Obtenido por ensayos de evaluación de corrosión en rendijas ($E_{r,crev}$)
- Potencial de circuito abierto (E_{corr})

Los ensayos electroquímicos se realizaron con potenciostatos marca TEQ, Solartron SI 1287 Electrochemical Interface y Gamry Reference 600. Los datos se obtuvieron y analizaron mediante las interfaces Teq_4Z y Corrware/Corrview, respectivamente.

Debido al tipo de ataque localizado que sufrieron las probetas, se determinó que no ameritaba realizar análisis de pérdida de peso para estimar la velocidad de corrosión, ya que al ser el ataque de tipo localizado un ensayo de pérdida de peso sólo permitiría estimar la velocidad de corrosión promediada en toda la superficie.

La morfología del ataque en la superficie de las probetas ensayadas electroquímicamente se caracterizó mediante microscopía óptica y electrónica de barrido (*scanning electron microscopy*, SEM) equipado con espectroscopía dispersiva en energía (EDS). En particular, la superficie atacada de las muestras ensayadas potenciodinámica y potencioestáticamente (PD-PS-PD) se evaluó con perfilometría electrónica y óptica.

4.3. Ensayos de corrosión por picado

Las probetas para ensayos de picado fueron parcialmente sumergidas en la solución dentro de la celda para evitar formación de rendijas entre la junta de teflón del sello del portaprobeta y la muestra, el área sumergida fue de 15 cm^2 .

Los parámetros de interés de corrosión por picado se obtuvieron mediante ensayos de polarización potenciodinámica cíclica. Para ello se utilizó una celda de 500 ml en la cual se colocó un volumen de solución de 150 ml. Previo a introducir la probeta en la celda, se desaireó la solución durante un lapso de una hora. Una vez terminada esta etapa, sin interrumpir el burbujeo de nitrógeno, se midió el potencial a circuito abierto, E_{corr} , por una hora. Seguido a esto, se realizó una polarización potenciodinámica en la dirección de los potenciales anódicos desde 20 mV por debajo del E_{corr} hasta alcanzar una corriente de 3 mA. Luego, se revirtió el sentido del barrido hacia valores más activos de potencial permitiendo la repasivación de las picaduras nucleadas durante el barrido anterior.

La velocidad de barrido utilizada en todos los casos fue de $0,167 \text{ mV/s}$ (10 mV/min). Se utilizaron soluciones de NaCl cuyas concentraciones eran de 65.000 ppm y 45.000 ppm, a pH neutro y se realizaron los ensayos a 30°C , 60°C y 85°C . Para evaluar el comportamiento del picado frente a la carga circulada por la probeta, también se consideraron corrientes anódicas máximas de retorno de 0,5 mA, 45 mA y 250 mA a una temperatura de 30°C .

Una vez procesados los datos, se graficaron las curvas de polarización colocando en el eje de las ordenadas la densidad de corriente, i [mA/cm^2] y los potenciales medidos en el de las abscisas, E [mV_{ECS}]. A partir de dichas curvas, se obtuvieron gráficamente los parámetros de interés como el potencial de picado, E_{pit} y el potencial de repasivación, $E_{r,pit}$, según el

punto de la curva en el que ocurrió un aumento brusco de la corriente y el punto donde el barrido catódico intersectó a la rama anódica, respectivamente. Adicionalmente, a partir de las curvas también se pudo obtener el valor del potencial de transición, E_{ptp} .

4.4. Ensayos de corrosión en rendijas

Los ensayos de corrosión en rendijas se realizaron con probetas cuya área expuesta se encontraba entre 5 y 10 cm² (se descontó el área de apoyo del formador de rendijas en ambas caras). Se mecanizó un orificio de 7 mm de diámetro para enhebrar a través de él un ensamble para generar una rendija. Dicho ensamble, como se observa en las fotos c) y d) de la Figura 21, constó de dos anillos O-ring apoyados sobre cada cara, respectivamente, ajustados por arandelas. Se enhebró dicho ensamble a un bulón de titanio recubierto con cinta de teflón para evitar el acoplamiento galvánico entre este y el metal de la probeta. Esta alternativa de formador de rendija no estándar se eligió debido a que la geometría y configuración de la misma representaba condiciones similares a las que serán sometidas las placas de aluminio en contacto con las juntas elastoméricas durante la operación del desalinizador. En la literatura se encuentra que Wilde y Williams⁷⁹ utilizaron un O-ring de neoprene para sus ensayos de corrosión en rendijas. Con el fin de normalizar la deformación del O-ring contra la probeta en todos los ensayos para obtener reproducibilidad en la geometría de la rendija, se ajustó la tuerca hasta lograr una distancia de 10,5 mm entre ambas arandelas, la cual se midió con calibre en todos los casos. Los estudios realizados demostraron que controlando este parámetro es posible obtener resultados reproducibles, justificando el uso de un formador de rendijas no estandarizado que simula la geometría esperable en servicio.

Previo a polarizar la probeta, se burbujeó la solución durante una hora con N₂ y luego se midió el potencial a circuito abierto por el lapso de otra hora.

Los ensayos de polarización cíclica se realizaron de la misma forma que los ensayos de corrosión por picado, ya que se realizó un barrido desde 20 mV por debajo del potencial de corrosión en sentido de potenciales más anódicos hasta que por la superficie de la probeta circuló una corriente de 3 mA. Una vez alcanzada dicha corriente, se revirtió la dirección del barrido para observar el comportamiento de la repasivación. También se realizaron ensayos mediante la técnica de polarización potenciodinámica-galvanostática-potenciodinámica (PD-GS-PD). En esta técnica se repitió el desgasado y medición de potencial de circuito abierto durante una hora, respectivamente, y seguido a esto, se barrió en sentido anódico desde 20 mV por debajo del potencial de corrosión hasta alcanzar una corriente de 300 μ A, la cual se mantuvo durante el lapso de 2 horas (etapa galvanostática). Una vez terminada esta fase, se continuó con un barrido en el sentido de los potenciales catódicos partiendo desde el potencial final de la etapa galvanostática hasta obtener el potencial de repasivación de la corrosión en rendijas, definido, en forma similar al potencial de repasivación de picado, como el punto de cruce entre los barridos en sentido noble y activo (ida y vuelta, respectivamente).

Mediante la etapa potencioestática de los ensayos PD-PS-PD se estudió la evolución de la corriente a potenciales mayores y menores que el potencial de repasivación medido a través de polarización cíclica. Para los primeros, se barrió anódicamente desde 20 mV por debajo del potencial de corrosión, el cual se dejó estabilizar durante una hora en una etapa previa, hasta potenciales 25 mV menos nobles que el potencial de inicio de corrosión en rendijas medido con la técnica CPP. Se midió la corriente durante el lapso de un día y luego se barrió en sentido catódico hasta alcanzar potenciales inferiores al potencial de repasivación ($E_{r,crev}$). Por último, se realizaron ensayos PD-PS-PD alcanzando mediante un barrido inicial anódico análogo al descrito anteriormente hasta un potencial correspondiente al inicio de la etapa potencioestática cuyo valor correspondía a 20 mV por debajo del promedio entre el potencial a circuito abierto medido durante una hora y el de repasivación, obtenido mediante la curva CPP. En esta etapa se controló evolución de corriente durante 24 horas y al finalizar, se invirtió el sentido del barrido inicial hasta alcanzar potenciales por debajo del valor de potencial de repasivación ($E_{r,crev}$). En todos los casos se utilizaron velocidades de 0,167 mV/s, excepto en el barrido de retorno hacia potenciales catódicos de los ensayos PD-PS-PD que fueron realizados a 0,0167 mV/s con el objetivo de obtener un valor de potencial de repasivación más conservador. Se prepararon soluciones de concentración de NaCl de 65.000 ppm y 45.000 ppm de pH neutro y se ensayó a temperaturas de 30°C, 60°C y 85°C.

Una vez procesados los datos se graficaron las curvas a partir de las cuales se obtuvieron los parámetros de interés para corrosión en rendijas: Potencial de inicio de corrosión en rendijas (E_{crev}) y Potencial de repasivación para este fenómeno ($E_{r,crev}$) y el Potencial de Transición (E_{ptp}) siguiendo la misma metodología utilizada en el punto anterior. Por otro lado, en el caso de los ensayos PD-PS-PD se obtuvieron las curvas de evolución de corriente a potenciales constantes por debajo y por encima del $E_{r,crev}$ para verificar la existencia de corrosión en rendijas. Luego de estos ensayos, las superficies de las probetas fueron caracterizadas con perfilometría óptica para obtener el correspondiente mapa de profundidad de ataque.

4.4.1. Ensayos en solución que simula la existente dentro de la rendija / picadura

Para simular las condiciones dentro de la rendija o picadura, se utilizaron dos soluciones de distinta concentración y pH de $AlCl_3$: una solución saturada de $AlCl_3$ ⁵⁶ 3,37M con $pH \approx -0,23$ y otra de 0,33M $AlCl_3$ ^{59,108} con $pH = 2,54$.

Para estos ensayos se utilizaron probetas como las descritas en el punto 1 de la sección “4.1. Material y método” y se repitieron las etapas de burbujeo con nitrógeno y medición de potencial a circuito abierto durante una hora, respectivamente. Luego se realizó un barrido en el sentido anódico. Los ensayos se realizaron por duplicado para temperaturas de 30°C, 60°C y 85°C.

Una vez procesados los datos y graficadas las curvas se obtuvo el potencial a circuito abierto (E_{corr}) para cada temperatura.

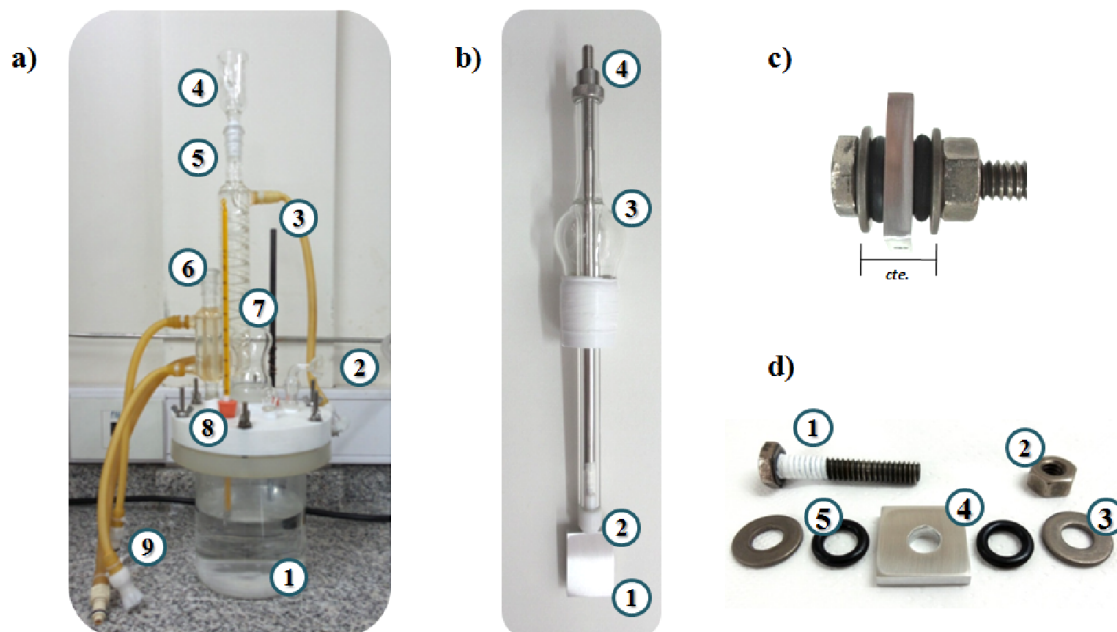


Figura 21. Detalle de a) celda electroquímica y sus accesorios, b) Electrodo de trabajo de acuerdo a montaje Stern-Makrides, c) Ensamble de una probeta para ensayo de corrosión en rendijas, y d) Despiece de una probeta para ensayo de corrosión en rendijas.

Referencias:

- a)** 1- Celda electroquímica convencional de 3 electrodos; 2- Burbujeador de gas; 3- Contraelectrodo; 4- Condensador; 5- Columna de refrigeración; 6- Capilar Luggin para colocar el electrodo de referencia; 7- Esmeril del electrodo de trabajo; 8- Termómetro; 9- Conexiones para circulación de agua refrigerante.
- b)** 1- Probeta de aluminio AA 5052 para ensayos de corrosión por picado; 2- Sello de teflón; 3- Portaprobetas de vidrio; 4- Varilla de acero inoxidable roscada.
- d)** 1- Tornillo de titanio; 2- Tuerca de titanio; 3- Arandela de titanio; 4- Probeta de aluminio AA 5052 para ensayos de corrosión en rendijas; 5- O-ring.

Adicionalmente, para cada temperatura de interés y para ambas soluciones desaireadas, se obtuvieron los términos de potencial de corrosión (E_{corr}^*) y de contribución por sobrepotencial (η) para calcular el potencial de inicio de corrosión localizada según el modelo de acidificación localizada, mediante la utilización de un pulso galvanostático⁷⁸ de 10 mA por 10 segundos aplicado en electrodos construidos con probetas sin presencia de formadores de rendijas con un área expuesta de 10 cm², seguido de una etapa de medición de potencial a circuito abierto durante dos horas.

4.5. Ensayos de medición de potencial a circuito abierto en estado estacionario

Se midió el potencial a circuito abierto en probetas con y sin formadores de rendijas durante 72 horas a 30°C, 60°C y 85°C con el fin de obtener los potenciales de corrosión en estado estacionario en soluciones de 65.000 ppm de NaCl desaireadas.

Adicionalmente, se realizaron ensayos de medición de potencial a circuito abierto durante 72 horas en soluciones con aireación natural con una concentración de 65.000 ppm de NaCl y 5 ppm de Cu^{++} , agregado como $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ a la solución de cloruro de sodio. En este caso, las probetas utilizadas fueron las que poseían el formador de rendijas. La elección del ion cúprico se basa en que sobre la superficie del aluminio dicho catión puede reducirse a Cu^0 , el cual al depositarse sobre el aluminio favorece la reacción de reducción del oxígeno dado que actúa como una zona catódica preferencial. Por lo tanto, el potencial de corrosión medido a circuito abierto en presencia de dicho ión, puede alcanzar rápidamente valores característicos del potencial crítico de inicio de corrosión localizada^{38,75,76}. Estos potenciales se compararon luego con los obtenidos a partir de curvas de polarización.

5. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Se presentan los resultados y una discusión de los mismos, separados según los efectos que diversas variables operativas pueden tener en los parámetros críticos de corrosión localizada.

5.1. Efecto del contenido de cloruros y de la temperatura sobre el potencial

Todas las curvas obtenidas mostraron durante el barrido anódico una zona pasiva por encima del valor del potencial de corrosión E_{corr} , caracterizada por una corriente del orden de los 10^{-4} - 10^{-2} mA/cm², un abrupto aumento de la corriente al alcanzar el potencial de picado E_{pit} , y al invertir el sentido del barrido, un potencial característico y reproducible, denominado de transición $E_{ptp}^{72,87}$, distinguible por un punto de inflexión a densidades de corrientes superiores a las medidas en la zona de pasividad durante el barrido de ida. Al continuar el barrido en la dirección catódica de potenciales, se alcanzó un valor de potencial para el que las corrientes de ambos barridos se igualaron. Dicho valor de potencial se consideró como el potencial de repasivación, $E_{r,pit}$, como se verá más adelante, por su carácter conservativo. En las curvas de la Figura 22 se observan las características mencionadas para las curvas de polarización obtenidas a distintas concentraciones de NaCl y temperaturas.

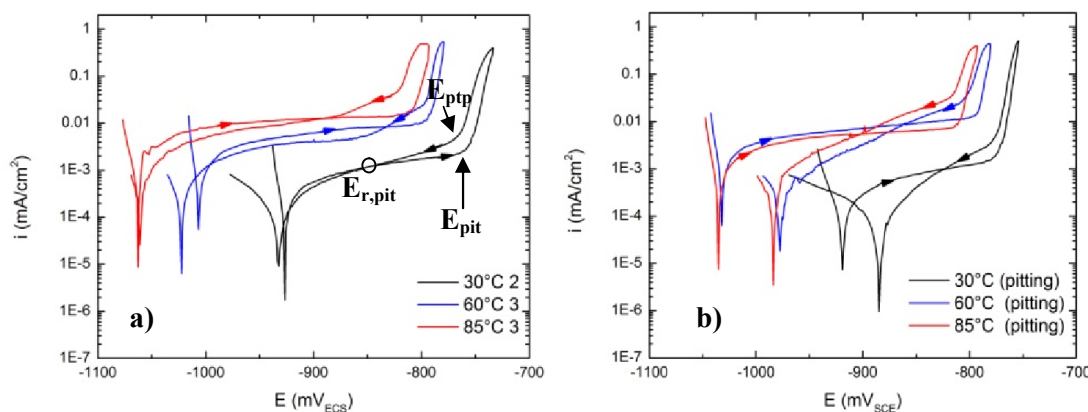


Figura 22. Curvas de polarización potenciodinámica cíclica para análisis por picado en medio desaireado a 30°C, 60°C y 85°C para una solución de pH neutro y una concentración de a) 45.000 ppm de NaCl (0,77 M) y b) 65.000 ppm de NaCl (1,11 M).

En la Tabla 7 se resumen los valores obtenidos para los parámetros de interés en función de la temperatura y la composición de cloruro de sodio. Los valores de potencial de circuito abierto fueron medidos durante una hora de estabilización previa a los ensayos ($E_{corr, 1h}$). A pesar de que estudios posteriores demostraron que a este tiempo probablemente no se haya alcanzado el estado estacionario, se presentan de todos modos estos valores a modo ilustrativo y con fines comparativos.

Se observa que el efecto de la temperatura es más relevante frente al contenido de cloruros para las concentraciones analizadas. Para una dada temperatura, las diferencias entre potenciales medidos en soluciones de distinta composición no sobrepasan los 40 mV, como en los casos del $E_{corr, 1h}$ a 60°C y el $E_{r,pit}$ a la temperatura más baja. Sin embargo, en los potenciales de picado y transición puede observarse una tendencia a tornarse levemente más activos en presencia de mayor contenido de cloruros. El modelo de Galvele⁶⁸ predice que el potencial de picado varía con la concentración de cloruros según la siguiente ecuación,

$$E_{pit} = A - \left(\frac{RT}{F}\right) \cdot \ln 10 \cdot \log [NaCl] \quad (8)$$

donde R es la constante de los gases (8,314 J/(K.mol)) y F la constante de Faraday (96.488 C/mol) y T la temperatura de trabajo (K). Aplicando esta ecuación para las dos concentraciones de cloruro de sodio utilizadas se obtiene la siguiente expresión:

$$E_{pit}(NaCl \ 45.000 \ ppm) - E_{pit}(NaCl \ 65.000 \ ppm) = \left(\frac{RT}{F}\right) \cdot \ln 10 \cdot \log \left[\frac{65.000 \ ppm \ NaCl}{45.000 \ ppm \ NaCl}\right] \quad (9)$$

Con la cual se pueden estimar las diferencias en potenciales de picado para 30, 60 y 85°C, resultando 9,6 mV, 10,5 mV y 11,5 mV, correspondientemente. Existe un buen acuerdo entre estas predicciones y las diferencias en E_{pit} observadas para las distintas concentraciones de cloruro, como se aprecia en la Tabla 7.

Por otro lado, el incremento de la temperatura produce una notoria disminución en los potenciales de picado, repasivación y transición. Resulta aún más evidente el efecto de la temperatura en los potenciales de corrosión medidos a circuito abierto para 65.000 ppm de NaCl, donde se registra que la diferencia entre 30°C y 60°C es de 127 mV, y entre 30°C y 85°C, 137 mV.

Tabla 7. Resultados obtenidos a partir de los ensayos de picado en soluciones deaeradas de 45.000 ppm y 65.000 ppm NaCl a pH neutro para temperaturas de 30°C, 60 y 85°C.

T [°C]	NaCl [ppm]	$E_{corr, 1h}$ [mV _{SCE}]	E_{pit} [mV _{SCE}]	$E_{r,pit}$ [mV _{SCE}]	E_{dtp} [mV _{SCE}]
30	65.000	-907,56	-771,04	-820,39	-776,53
30	45.000	-907,32	-756,62	-856,05	-763,13
60	65.000	-1034,64	-793,32	-854,12	-799,78
60	45.000	-1009,37	-781,66	-852,82	-788,70
85	65.000	-1044,52	-809,59	-900,44	-812,75
85	45.000	-1044,03	-800,09	-878,03	-807,09

Adicionalmente se observa que, para todos los casos, el potencial de repasivación es más noble que el $E_{\text{corr}, 1\text{h}}$. Por lo tanto, y en acuerdo con lo expuesto por Bonewitz³⁷, se puede asegurar resistencia al picado en el rango de temperaturas y composiciones estudiadas.

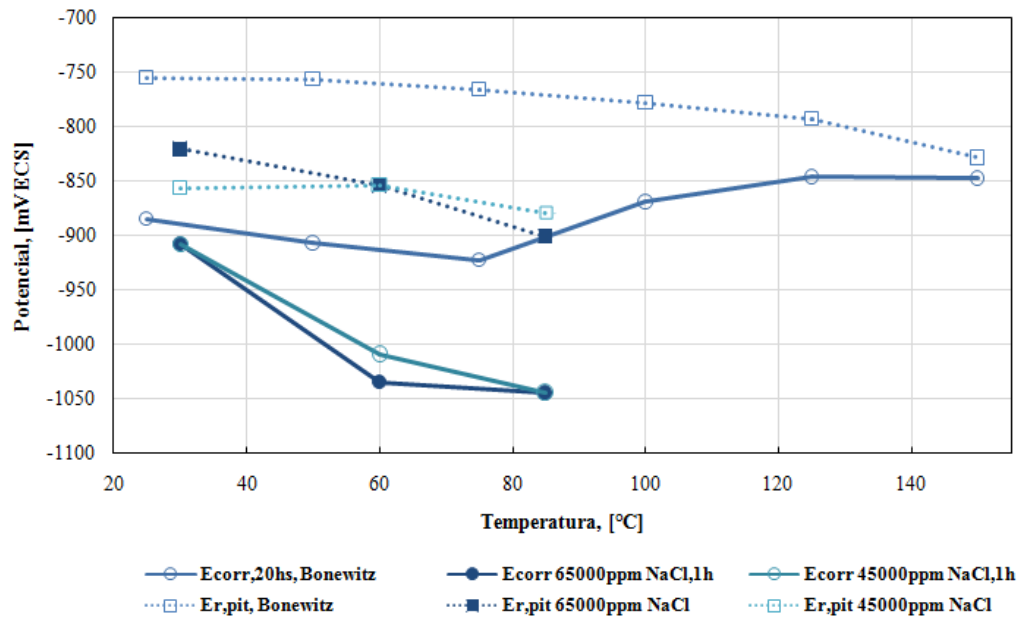


Figura 23. Comparación entre potenciales de corrosión medidos a circuito abierto y potenciales de repasivación para AA 5052, según los resultados obtenidos en este trabajo y los obtenidos por Bonewitz³⁷ en una solución artificial de agua mar^[5] de 33.533 ppm de NaCl.

En la Figura 23 se comparan los valores obtenidos por Bonewitz³⁷ en solución conteniendo 33.533 ppm de NaCl, y los de este trabajo, en solución de 45.000 y 65.000 ppm de NaCl. Se debe tener en cuenta que los potenciales medidos a circuito abierto del trabajo de Bonewitz³⁷ se obtuvieron luego de 20 horas de inmersión. Los potenciales de repasivación reportados por Bonewitz son mayores a los obtenidos en este trabajo, y se debe notar que las diferencias en potencial de repasivación son mayores que las que se podrían explicar mediante la corrección con la Ecuación 9 por diferencias en contenidos de cloruros entre la solución utilizada por Bonewitz y las utilizadas en este trabajo. Por otro lado, se observa que la diferencia entre los potenciales de corrosión a circuito abierto y de repasivación, en el caso de las mediciones realizadas en este trabajo son menores cuanto más baja es la temperatura, lo que indicaría una resistencia menor al picado bajo esas condiciones. Sin embargo, esto se encuentra en contraposición con los resultados obtenidos por Bonewitz, donde se aprecia que a medida que aumenta la temperatura $E_{r,\text{pit}}$ se acerca cada vez más al potencial medido a circuito abierto, indicando una disminución en la resistencia al picado. En base a esto y a ensayos realizados en plantas piloto, el autor³⁷ sugiere que la aleación AA 5052 tiene un buen desempeño en agua de mar desde 7°C hasta 125°C.

^[5] Solución 1X de agua de mar sintética, compuesta por 58,49% NaCl, 26,46% $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 9,75% Na_2SO_4 , 2,765% CaCl_2 , 1,65% KCl, entre otras sales.

El potencial de picado muestra un comportamiento lineal decreciente con la temperatura, según se encontró experimentalmente en este trabajo (Figura 24) y en acuerdo con resultados presentados por Soltis et al.⁴⁹. A mayor concentración de cloruros, más activos se tornan los valores presentados en la Figura 24, en concordancia con lo establecido por el modelo de Galvele⁶⁸ en la Ecuación 8. Adicionalmente, se puede observar en la Figura 24 que los potenciales de transición tienen una tendencia lineal y decreciente a medida que aumenta la temperatura. Por otro lado, cabe destacar que para una misma concentración de NaCl, la diferencia entre E_{pit} y E_{ptp} es en promedio de 5 mV para todas las temperaturas ensayadas, indicando que el potencial de transición es un parámetro medible y reproducible. Sin embargo, dicha diferencia resulta muy inferior a lo reportado en los trabajos de Yasuda⁷² y Pride⁸⁷ quienes indican valores de hasta 100 mV. Moore y otros⁸⁸, por otro lado, indican que si bien el potencial de transición medido en una aleación Al-Li-Mg suele ser menor al de inicio de picado, en algunos casos puede estar entre 15 y 30 mV por encima del potencial de picado, por lo cual no sería correcto utilizarlo como un potencial de repasivación. Considerando esto, en base a los resultados obtenidos y asumiendo un criterio conservativo, es que en este trabajo se considera el valor de cruce entre los barridos potenciodinámicos de ida y vuelta para determinar $E_{r,pit}$, potencial al que se alcanza la repasivación de las picaduras.

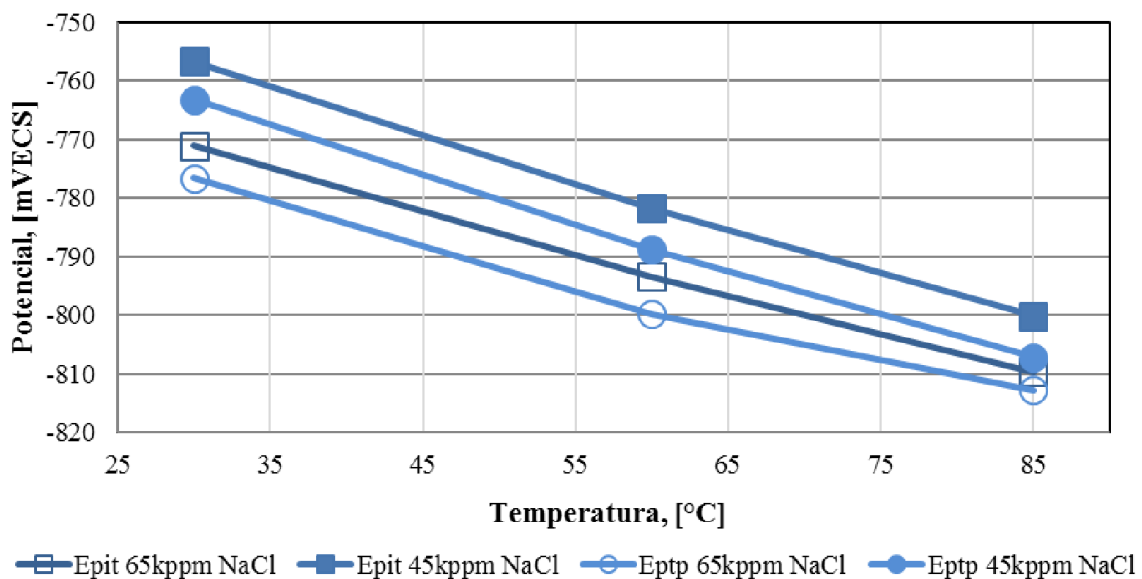


Figura 24. Potenciales de picado y de transición medidos en soluciones de 45.000 ppm y 65.000 ppm de NaCl en función de la temperatura.

Finalmente, cabe destacar que el efecto de la temperatura sobre los valores de densidad de corriente pasiva registrados también es mayor que el de la concentración de NaCl en la solución. Para ambos contenidos de cloruros ensayados, se observa que las densidades de corriente pasiva tanto para 60°C y 85°C son de un orden de magnitud mayor que en el caso de la menor temperatura estudiada. Soltis⁴⁹, trabajando en aluminio puro en soluciones de cloruro de sodio a distintas temperaturas, también observó una mayor densidad de corriente

pasiva con el incremento de la temperatura, asociándolo a un cambio en la estructura de la película pasiva.

5.2. Efecto de la carga circulada sobre el potencial de repasivación

A partir de los ensayos realizados por Wilde y Williams⁷⁹ para aleaciones ferrosas y base níquel, y teniendo en cuenta las observaciones realizadas por Dunn et al.⁸⁶ relativas a un potencial de repasivación límite para dichos materiales, se varió la corriente final previa a invertir el sentido de barrido en ensayos realizados a 30°C, en medio desaireado a pH neutro y en presencia de 65.000 ppm de NaCl. Se evaluaron distintos valores de corriente anódica máxima, 0,5 mA, 3mA, 45 mA y 250 mA, como se observa en la Figura 25, los cuales corresponden a densidades de corriente comprendidas entre 0,03 mA/cm² y 20 mA/cm². De esta manera, se persiguió el objetivo de evaluar el comportamiento de los potenciales de interés definidos previamente en función de la máxima densidad de corriente alcanzada durante la etapa de crecimiento de las picaduras. Se asume que la profundidad de las picaduras aumenta a mayor densidad de carga, la cual se puede obtener fácilmente integrando numéricamente la densidad de corriente en función del tiempo transcurrido hasta alcanzar la condición de repasivación.

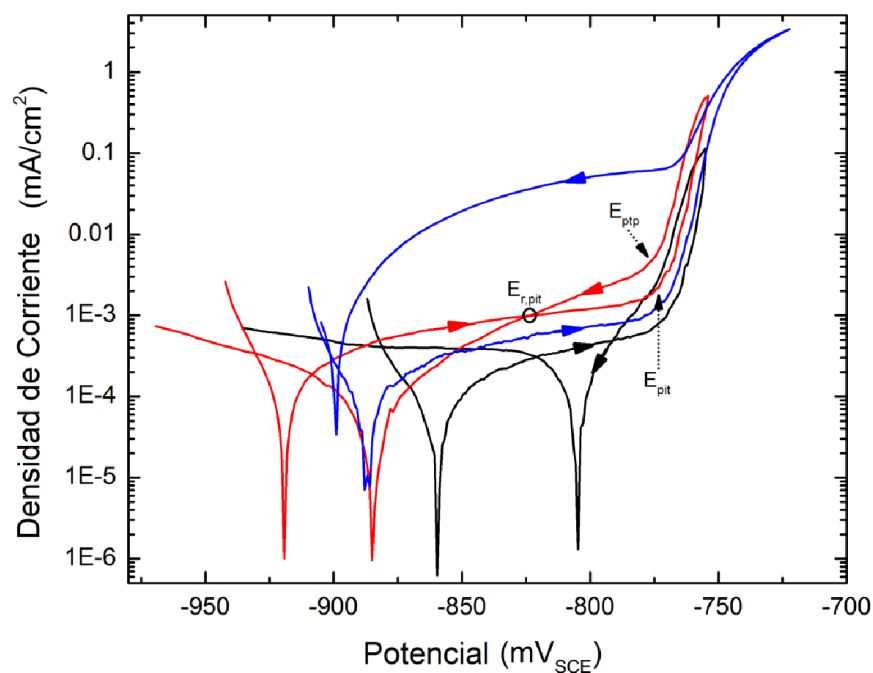


Figura 25. Curvas de polarización potenciodinámicas cíclicas obtenidas para corrientes anódicas máximas de 0,5 mA (curva negra), 3 mA (curva roja) y 45 mA (curva azul) en solución 65.000 ppm de NaCl a 30°C. Se indican los parámetros de interés en la curva roja (3mA).

Se incluyen a modo de resumen todos los potenciales de interés en función de la densidad de carga máxima circulada por la probeta en escala logarítmica en la Figura 26, incluidas las barras de error en ambos ejes. Estas últimas corresponden a dispersiones estándar obtenidas en ensayos duplicados. En primer lugar, se observa que los potenciales de transición sufren variaciones del orden de los 10 mV al variar la corriente máxima del barrido. Notar que la densidad de corriente medida al potencial de transición aumenta con el aumento de la corriente máxima alcanzada durante el barrido anódico. Si bien para densidades de carga mayores a $0,6 \text{ C/cm}^2$, E_{ptp} es mayor que E_{pit} , esta discrepancia podría deberse al efecto de la caída óhmica (ver Figura 25), la cual es apreciable a densidades de corriente superiores a $0,1 \text{ mA/cm}^2$. De esta manera el valor de E_{ptp} no depende de la densidad de carga circulada por la probeta, en acuerdo con resultados presentados por Yasuda y otros^{72,87}. Por lo tanto, asumiendo que la profundidad de las picaduras aumenta con un incremento de la densidad de carga anódica, E_{ptp} no dependería de la profundidad de las picaduras.

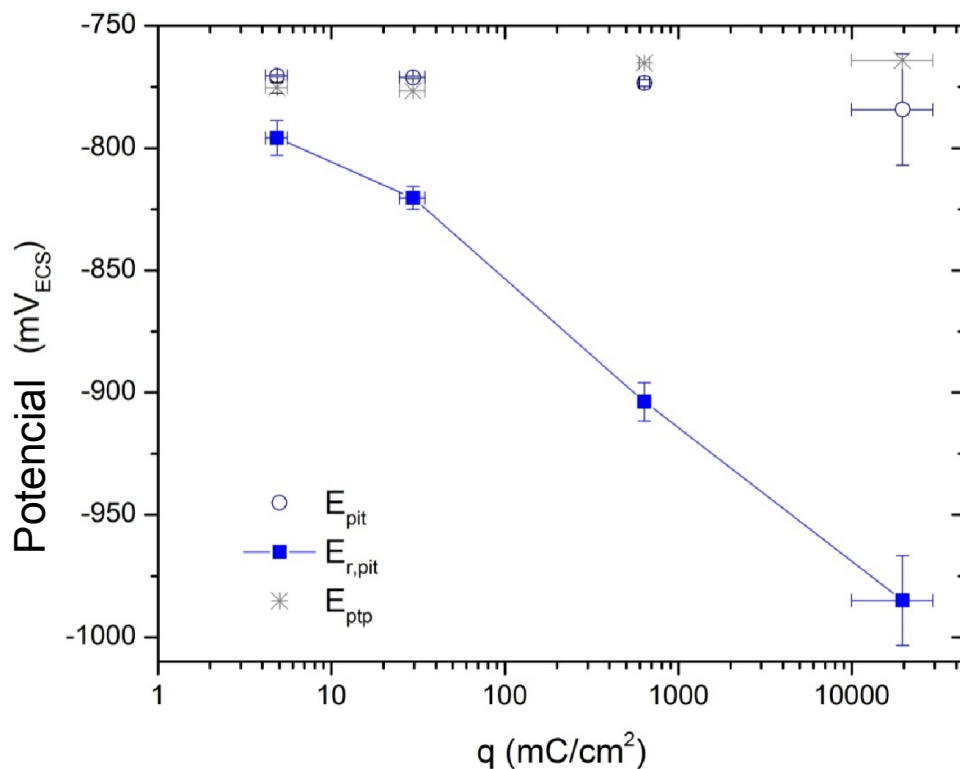


Figura 26. Parámetros de interés obtenidos a partir de las curvas de polarización cíclicas para corrientes anódicas máximas de 0,5 mA, 3 mA, 45 mA y 250 mA en función de la densidad de carga circulada por la probeta en solución de 65.000 ppm NaCl a 30°C (notar escala logarítmica).

Por otro lado, para el potencial de repasivación, $E_{\text{r,pit}}$, se observa una dependencia aproximadamente lineal y decreciente con el aumento del logaritmo de la densidad de carga. Los resultados sugieren que el potencial de repasivación de una picadura está asociado con su profundidad, en acuerdo con predicciones del mecanismo de Galvele⁶⁸, y a la vez, los

resultados indicarían que para este sistema de aleación y medio, no hay un potencial de repasivación límite entre los valores de densidad de carga estudiados.

Con la intención de verificar el efecto de la carga circulada por la probeta, se polarizaron dos probetas hasta una corriente límite de 3mA y 45 mA y luego se caracterizaron mediante microscopía SEM. Se infiere que si bien una vista frontal del ataque no brinda información precisa de la profundidad del ataque, observando a una misma magnificación, es posible interpretar a partir de la extensión del ataque que este resulta más severo para la probeta que se sometió a una corriente límite de 45 mA que la que fue ensayada hasta 3 mA como puede observarse en las microfotografías a) y b) de la Figura 27. En ambos casos, la morfología del ataque corresponde a picado de carácter cristalográfico. Cabe destacar que de acuerdo a algunos estudios⁸⁸, por debajo de E_{ptp} , se ha demostrado que el ataque localizado podría continuar en forma de “túneles” orientados al azar en el interior del material ensayado, los cuales son una forma unidimensional y más ocluida de ataque. Este tipo de ataque no puede ser resuelto mediante microfotografías SEM de la cara expuesta a la solución. Sin embargo, su presencia fue demostrada mediante réplicas de resina observadas en SEM⁸⁸, por lo tanto, la repasivación de una mayor área correspondiente a los “túneles” podría estar relacionada con la disminución del potencial de repasivación medido a mayores cargas circuladas por las probetas.

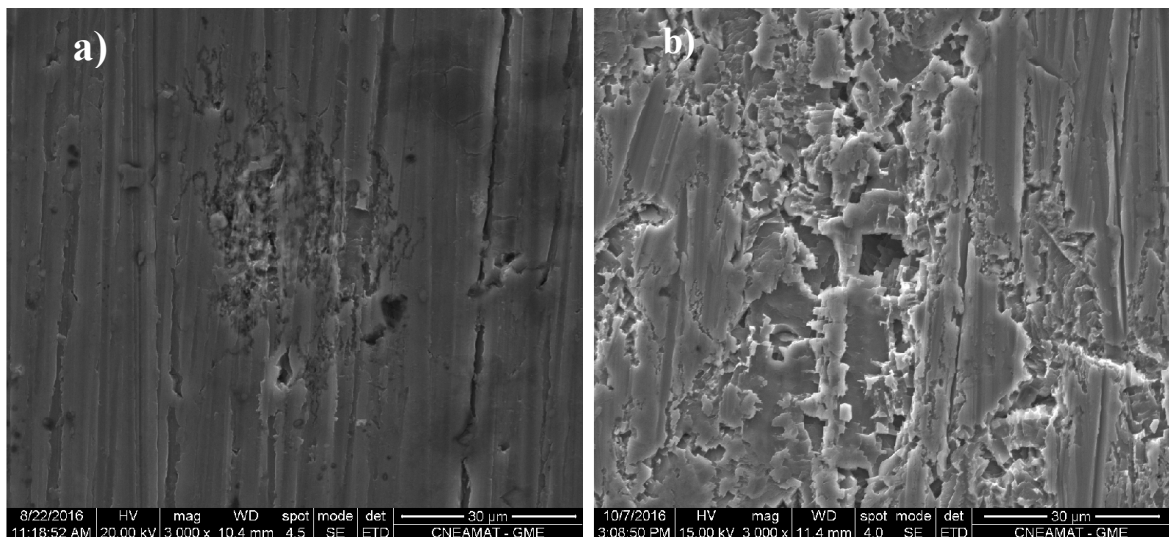
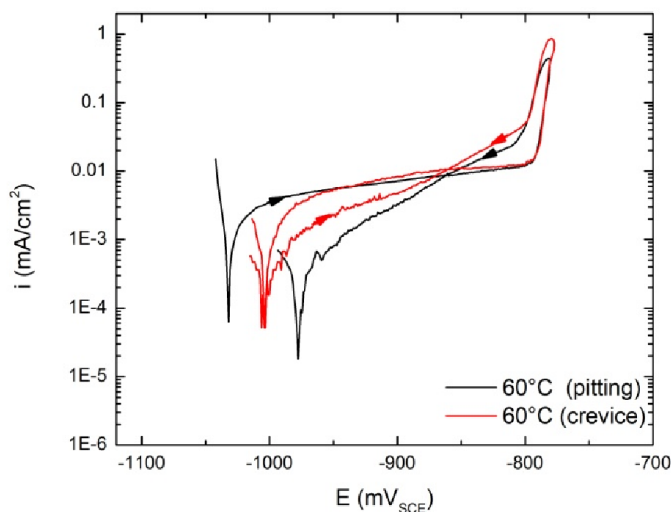
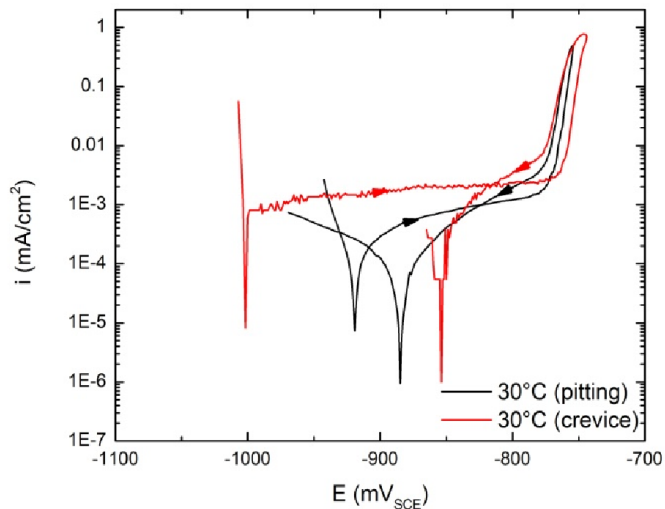


Figura 27. Micrografías de microscopía electrónica de barrido de probetas ensayadas potenciodinámicamente a 30°C en medio deaereado en una solución a pH neutro y en presencia de 65.000 ppm NaCl, hasta alcanzar en el barrido anódico una corriente máxima de a) 3 mA y b) 45 mA. En ambas superficies predomina el ataque de carácter cristalográfico y en el caso b) el mismo, resulta más severo.

La dependencia del potencial de repasivación con la corriente anódica de inversión del sentido de barrido potenciodinámico contrasta con los resultados de Bonewitz³⁷, quien afirma que los potenciales de repasivación de picado medidos fueron independientes de la cantidad de carga circulada. En la publicación³⁷, el autor presenta una única curva de polarización genérica, sin indicar a qué aleación de aluminio y temperatura corresponde. En esta curva, Bonewitz describe al potencial de repasivación (llamado potencial de protección

en ese trabajo) como el punto de inflexión en el barrido en el sentido catódico, el cual en esta curva genérica ocurre a una densidad de corriente menor a la de pasividad en el barrido de ida. Esta observación, junto con la independencia del potencial de repasivación con la densidad de carga, podría sugerir que en dicho trabajo se asignó el potencial de repasivación al potencial de transición. Si bien el potencial de transición es independiente de la carga circulada, según lo encontrado en este trabajo en acuerdo con antecedentes de la bibliografía⁷², no sería correcto asumir que E_{ptp} es un potencial de repasivación porque se evidencia que por debajo de dicho valor, el ataque por corrosión localizada continua ocurriendo en forma de túneles subsuperficiales⁸⁸, dando lugar a una diferencia de ($E_{pit}-E_{r,pit}$) cada vez mayor si las condiciones del ensayo favorecen la propagación de los mismos, como sucede cuando se aumenta la carga circulada por la probeta.

5.3. Efecto de la presencia de rendijas sobre los potenciales de interés



De acuerdo con la bibliografía consultada¹⁰⁷, la ventaja del paso galvanostático en el método PD-GS-PD, es el crecimiento de un defecto con profundidad controlada que permite obtener, durante el siguiente barrido potenciodinámico en dirección catódica, un potencial de repasivación en presencia de rendijas, $E_{r,crev}$, reproducible y conservativo. En el ensayo PD-GS-PD, la cantidad de carga eléctrica circulada por las probetas fue aproximadamente la misma (mismos valores de corriente y duración del paso GS). Por otro lado, se realizaron ensayos de polarización cíclica en presencia de rendijas con la intención de comparar los resultados obtenidos en los estudios de corrosión por picado. Las curvas obtenidas con la técnica de polarización potenciodinámica cíclica en presencia de un formador de

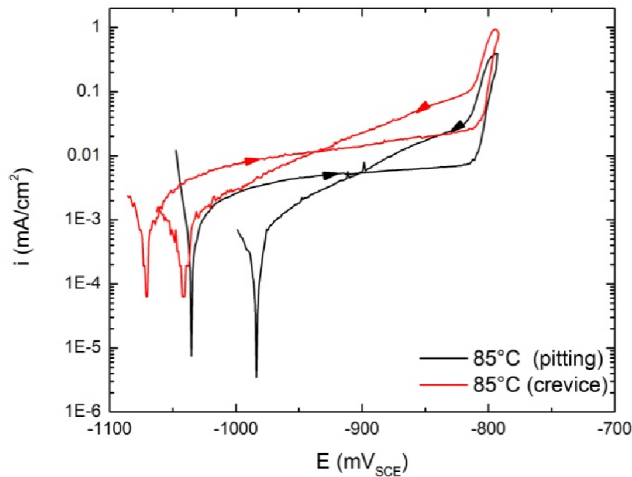


Figura 28. Comparación de curvas de polarización potenciodinámica cíclicas (CPP) obtenidas con y sin un formador de rendijas en solución 65.000 ppm de NaCl.

rendijas se presentan en la Figura 28 superpuestas con las correspondientes a la misma técnica realizadas en probetas de picado sin formador de rendijas. A diferencia de los aceros inoxidables y otras aleaciones que basan su pasividad en la presencia de cromo, las aleaciones de aluminio no presentan el problema de la disolución transpasa durante el barrido de ida, por lo cual en el método potenciodinámico cíclico no existe el riesgo de este tipo de disolución.

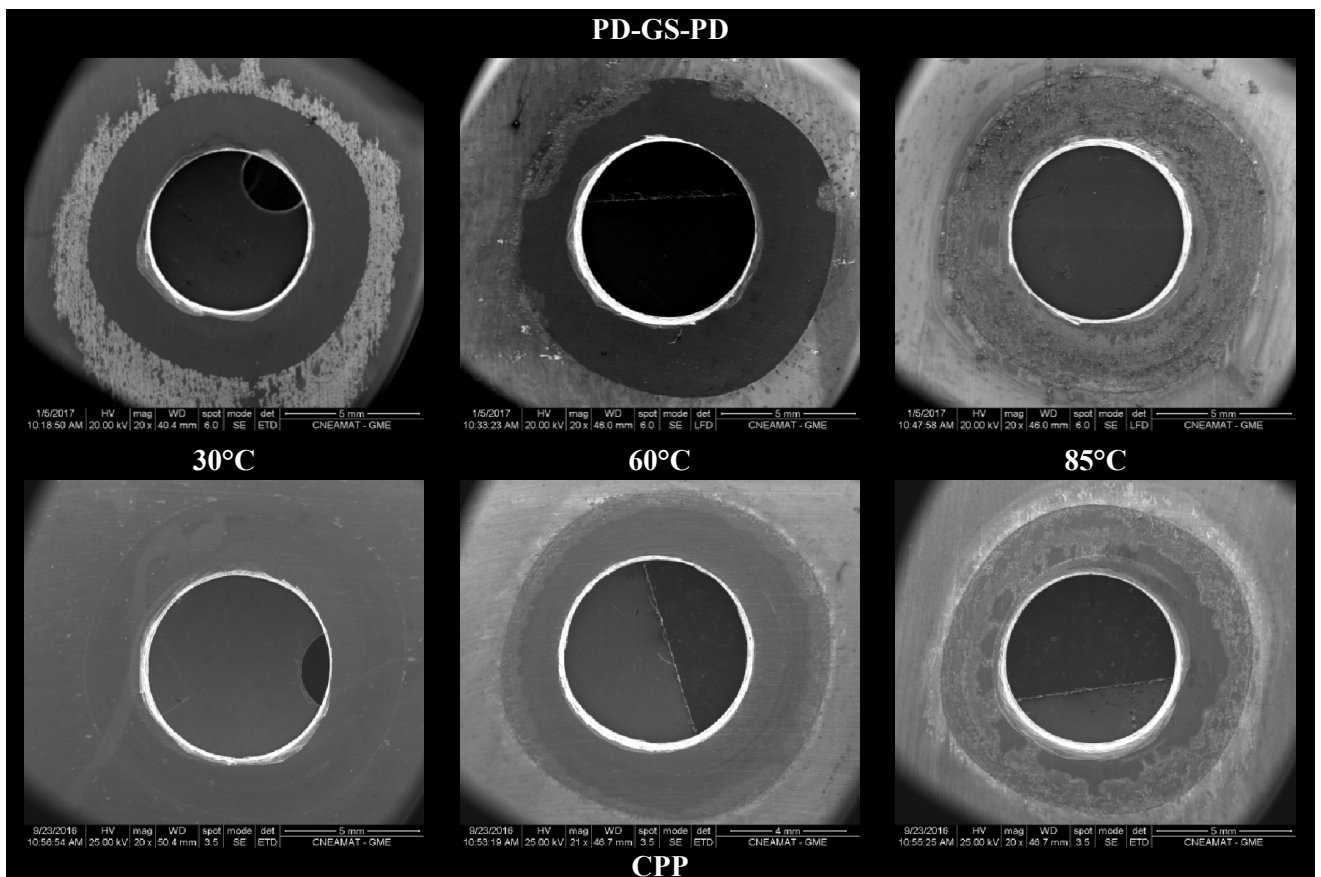


Figura 29. Aspecto de las superficies bajo el microscopio electrónico de barrido. Las micrografías superiores corresponden a las probetas después de un ensayo PD-GS-PD y las inferiores después de una polarización cíclica potenciodinámica (CPP). Se indican las temperaturas de ensayo.

Por otro lado, en la Figura 29 puede apreciarse el aspecto de las superficies luego de realizados los ensayos electroquímicos PD-GS-PD y CPP a probetas con formadores de rendijas, en soluciones de 65.000 ppm de NaCl a pH neutro y en medio desaireado. Se observa que ambos métodos dan lugar a un ataque continuo a partir de la boca del formador de rendijas, pero la extensión del daño producido o penetración hacia el interior de la rendija varía de acuerdo a la temperatura.

A baja temperatura, para el caso PD-GS-PD el ataque se extendió hacia el exterior de la rendija, mientras que 60°C se observa un ataque discontinuo en el interior de la rendija, en la superficie cercana a la boca para ambos métodos. El alcance de la corrosión en rendijas para las probetas ensayadas a 85°C es mucho mayor hacia el interior de la rendija, como así también la presencia de productos de corrosión con apariencia de “barros secos” (denominado en inglés como “*mud crack*”), llegando a extenderse hasta el área cercana al orificio mecanizado en el centro de la probeta. Adicionalmente, parte de la superficie exterior próxima a la zona originalmente cubierta por el O-ring también muestra signos de ataque continuo. Las probetas fueron observadas a mayor magnificación mediante SEM y se observó que en todos los casos el ataque poseía una morfología similar a la del picado cristalográfico.

Tabla 8. Comparación de los parámetros de interés en probetas con rendijas utilizando dos métodos experimentales distintos: potenciodinámico-galvanostático-potenciodinámico (PD-GS-PD) y polarización cíclica potenciodinámica (CPP). Todos los ensayos corresponden a soluciones de 65.000 ppm de NaCl, pH neutro y medio desaireado.

T [°C]	Dens. de Carga Circ. [mC/cm ²]		E _{corr, 1h} [mV _{SCE}]		E _{crev} [mV _{SCE}]		E _{r,crev} [mV _{SCE}]		E _{ptp} [mV _{SCE}]	
	PDGSPD	CPP	PDGSPD	CPP	PDGSPD	CPP	PDGSPD	CPP	PDGSPD	CPP
30	226,9	79,6	-829,5	-921,0	-769,8	-765,2	-904,8	-803,3	-762,4	-776,1
	(±11,4)	(±7,7)	(±53,2)	(±15,4)	(±0,6)	(±1,8)	(±4,3)	(±15,0)	(±0,4)	(±0,1)
60	228,7	96,8	-980,5	-1000,2	-793,0	-791,0	-859,4	-865,4	-783,8	-805,8
	(±2,2)	(±0,8)	(±4,0)	(±53,2)	(±0,7)	(±1,1)	(±11,5)	(±6,7)	(±0,6)	(±12,8)
85	238,4	172,7	-1045,1	-1040,8	-810,6	-804,7	-893,4	-941,4	-	-806,9
	(±15,5)	(±43,4)	(±141,9)	(±8,1)	(±1,4)	(±0,7)	(±7,7)	(±5,9)	-	(±5,4)

Los parámetros de interés obtenidos con ambas técnicas se encuentran disponibles en la Tabla 8. Notar que las densidades de carga eléctrica circulada por las probetas medidas con el método PD-GS-PD son similares para todas las temperaturas estudiadas. Respecto al potencial de inicio de corrosión en rendijas, E_{crev}, debido a que la discrepancia entre los valores medidos a una dada temperatura con ambos métodos se encuentra en el orden de los 5mV, podría afirmarse que dicho parámetro no depende de la técnica utilizada, lo cual es

razonable recordando que ambas técnicas son idénticas en la etapa de iniciación. Adicionalmente, comparando los resultados de E_{crev} de la Tabla 8 y E_{pit} de la Tabla 7 se observa que los valores de dichos potenciales presentan diferencias poco significativas entre ellos. Analizando este comportamiento de acuerdo al modelo de Galvele, se podría sugerir que la pendiente de Tafel de la rama anódica en la solución dentro de las rendijas (*crevice-like solution*) es muy baja, dando como resultado valores de E_{pit} y E_{crev} similares. Este punto se discutirá con mayor profundidad en el apartado “5.5. Comportamiento electroquímico de AA 5052 en soluciones de $AlCl_3$ ”.

Por otro lado, el potencial de transición resulta un parámetro cuyo valor también es reproducible para los ensayos potenciodinámicos cíclicos en presencia de rendijas y que, como en el caso del potencial de picado, coincide con los valores de E_{ptp} obtenidos para los ensayos de corrosión por picado. Cabe mencionar que a medida que aumenta la temperatura, la identificación del potencial de transición mediante el método PD-GS-PD se dificulta debido a las discontinuidades y solapamientos que se generan en las curvas de polarización obtenidas entre las tres etapas del método para el tipo de aleación ensayada.

Las diferencias en los potenciales de repasivación medidos con las distintas técnicas oscilan entre los 10 a los 100 mV, dependiendo de la temperatura, según se observa en la Figura 30. Así mismo, se encuentra que el valor de $E_{r,crev}$ medido mediante ensayos PD-GS-PD a 30°C fue menor que los medidos a 60 y 90°C por razones aún no comprendidas, desviándose de la tendencia lineal encontrada con la otra técnica.

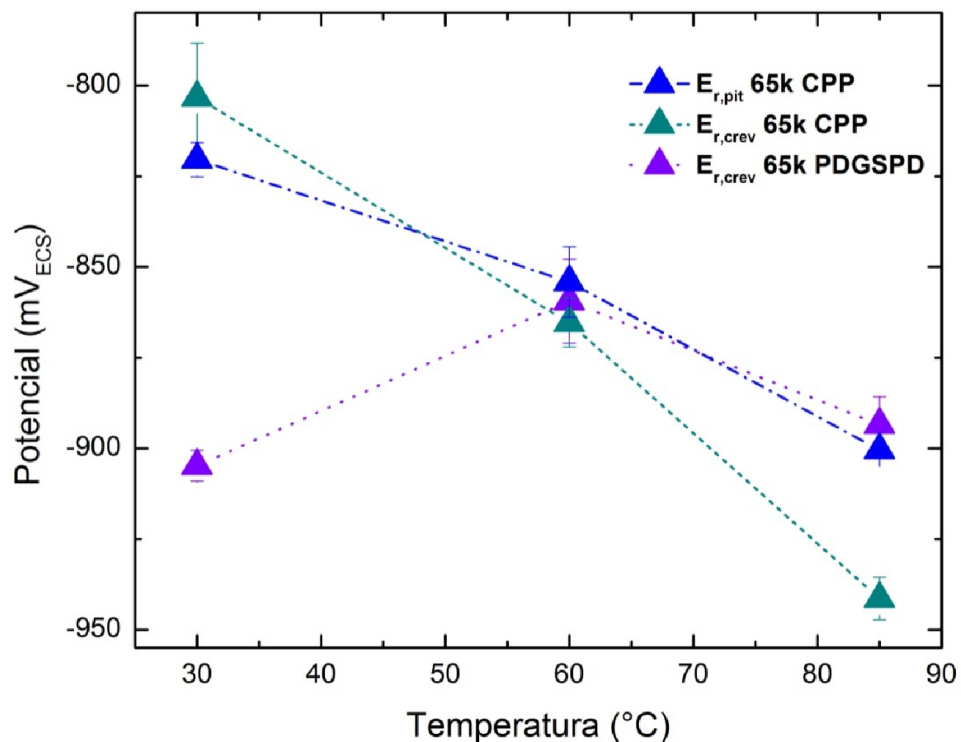


Figura 30. Potenciales de repasivación obtenidos mediante métodos PD-GS-PD y polarización potenciodinámica cíclica (CPP) para corrosión por picado y en rendijas, en soluciones de 65.000 ppm, pH neutro y deaerada, en función de la temperatura. Notar que las líneas punteadas se incluyeron como guía.

El potencial de repasivación en probetas con rendijas medido con la técnica CPP disminuye al aumentar la temperatura, en forma similar al potencial de repasivación por picado. La diferencia entre $E_{r,crev}$ y $E_{r,pit}$ es dependiente de la temperatura, aunque menor a 40 mV en todos los casos. De esta manera, teniendo en cuenta los resultados del método CPP donde se polarizó a una misma corriente final previo a invertir el sentido de barrido en probetas con y sin rendijas, se infiere que mediante el modelo de Galvele y las pendientes de Tafel en la solución que simula el interior de una rendija también se podría explicar este comportamiento observado en los potenciales de repasivación de corrosión por picado y en rendijas.

Furuya y Soga⁷⁶ estudiaron el efecto de la concentración de cloruros a temperatura ambiente, para concentraciones de cloruro entre 0,01 y 1 M. Los autores midieron potenciales de repasivación menores que los obtenidos en este trabajo. Analizando los parámetros reportados por los autores, se puede apreciar que la carga que circuló durante la etapa de propagación fue mayor que la circulada en los ensayos realizados en este trabajo, lo cual explicaría los menores valores de potencial de repasivación reportados en el trabajo de Furuya y Soga⁷⁶.

Con la intención de comprobar el efecto de la presencia de rendijas en los potenciales de inicio de corrosión localizada y en los de repasivación, se realizaron ensayos PD-PS-PD en los que la evolución de la corriente durante la etapa potencioestática se evaluó a potenciales cercanos a dichos parámetros en una solución de 65.000 ppm NaCl en medio desaireado durante 24 horas. En el primer caso, se consideraron potenciales 25 mV_{ECS} por debajo del E_{crev} correspondiente a las temperaturas de interés, es decir, -790, -815 y -829 mV_{ECS}. Estos potenciales se eligieron de acuerdo a la Tabla 8 y a la vez, se encuentran por debajo del potencial de transición. Respecto a los realizados a potenciales cercanos a $E_{r,crev}$, se eligieron potenciales 20 mV_{ECS} por debajo del valor medio entre el potencial de corrosión y el de repasivación medido por técnica CPP, correspondientes a -880 mV_{ECS} a 30°C, -915 mV_{ECS} a 60°C y -1010 mV_{ECS} a 85°C. En las Figuras 31 y 32 se presentan las curvas de evolución de densidad de corriente a potencial constante obtenidas.

Se observa que a potenciales cercanos a los de inicio de corrosión en rendijas, Figura 31, la evolución de la corriente presenta una primera zona donde la misma se mantiene relativamente constante, y pasada la primera hora, la misma comienza a aumentar para las tres temperaturas ensayadas. El aumento en densidad de corriente fue de 9 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$, 64 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ y 30 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ para 30°C, 60°C y 85°C, respectivamente. En los tres casos, se observa que la densidad de corriente adopta una tendencia creciente con el paso del tiempo. Comparando los resultados obtenidos con los de Muller y Galvele⁵⁶ en ensayos potencioestáticos luego de practicar una raya en la superficie para Al-3%Mg en una solución 1M de NaCl estando la probeta polarizada al potencial de picado (-754 mV_{ECS}) a temperatura ambiente se alcanzan valores de densidad de corriente de 100 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$. En el caso de los ensayos realizados en este trabajo, es probable que a 60 y 85°C, dados los valores de densidad de corriente alcanzados se haya iniciado un proceso corrosivo localizado. Por otro lado, la probeta ensayada a 30°C se mantiene en valores de densidad de corriente inferiores a 10 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ indicando que la misma estaría sufriendo corrosión en menor intensidad y/o en una zona de menor extensión, a pesar de la tendencia creciente observable de la misma con el tiempo, lo cual se condice con la profundidad y extensión de ataque observado mediante técnicas de caracterización. A la vez, se midió la evolución de corriente a potenciales por debajo de $E_{r,crev}$, observando que para 30°C, el comportamiento

era similar al descrito anteriormente, mientras que para 60°C y 85°C la tendencia de la densidad de corriente es decreciente con el tiempo hasta alcanzar valores de $1 \mu\text{A}/\text{cm}^2$. A partir de estos resultados, se infiere que estas probetas se encontraban en estado pasivo al final del ensayo. Por otro lado, se observa que en la condición de alto potencial (20 mV por debajo de E_{crev}) y para temperaturas de 60 u 85°C, el tiempo de incubación hasta obtener un cambio en la densidad de corriente fue de aproximadamente una hora. Para el caso de 30°C a potencial cercano al de inicio de corrosión localizada, la curva presentó oscilaciones que podrían deberse a picado metaestable, aunque no es posible afirmarlo porque son necesarios estudios complementarios para verificarlo.

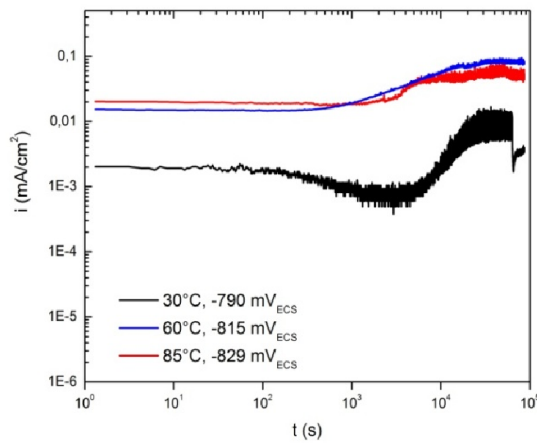


Figura 31. Densidad de corriente medida durante la etapa potencioestática de 24 hs de duración a potenciales 25 mV_{ECS} por debajo de E_{crev} .

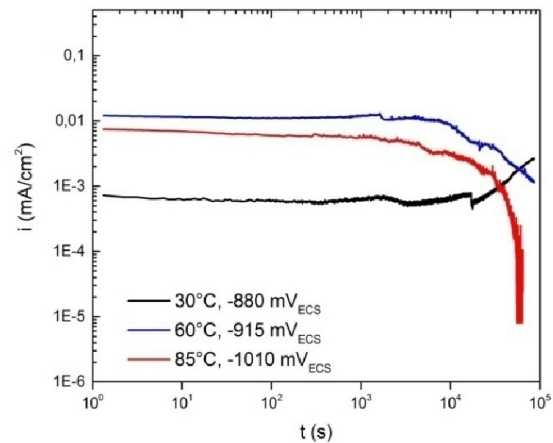


Figura 32. Etapa potencioestática realizada a potenciales 20 mV_{ECS} por debajo del valor medio del E_{corr} y $E_{\text{r,crev}}$ en la cual se evaluó evolución de densidad de corriente durante 24 hs.

Adicionalmente y con el objetivo de contrastar las mediciones electroquímicas con la morfología de ataque obtenida, se realizaron análisis de las superficies resultantes al finalizar los ensayos, para lo cual se recurrió a perfilometría y microscopía electrónica de barrido, cuyos resultados pueden apreciarse en las Figuras 33 y 34. En todos los casos se observa una marca clara entre la zona ocupada por el O-ring y el resto de la probeta. Respecto a los ensayos potencioestáticos realizados a potencial cercano al potencial de inicio de corrosión localizada, puede observarse a simple vista en las macrografías de la Figura 33 que en las probetas analizadas a mayor temperatura el ataque es mayor respecto de la estudiada a 30°C, lo cual se comprobó adicionalmente mediante perfilometría óptica (serie d., Figura 33), obteniendo profundidades de ataque crecientes con la temperatura cuyos valores máximos corresponden a 6, 15 y 48 μm para 30°C, 60°C y 85°C, respectivamente. Por otro lado, se observa corrosión localizada en forma de islas tanto dentro como fuera de la rendija, el ataque de mayor severidad ocurrió predominantemente en la boca de la misma y la morfología del mismo corresponde a hoyuelos en cuyo interior podía verificarse presencia de pequeñas zonas de picado cristalográfico, indicando la ocurrencia de un proceso estable de corrosión localizada en los cuales adicionalmente, se encontró la máxima profundidad de ataque. En el caso de 30°C y en concordancia con Baumgärtner y Kaesche⁹², se encontró una alta densidad de picado de tipo cristalográfico por fuera de la zona ocupada

por el O-ring, sin embargo en las probetas ensayadas a 60°C y 85°C, se observó que fuera de la rendija el tipo de daño era principalmente en forma de hoyuelos. Por otro lado, las probetas ensayadas a potenciales menores que los de repasivación (Figura 34), revelaron profundidades de ataque alrededor de 10 μm para las tres temperaturas estudiadas, como así también, menor densidad de ataque tanto dentro de la rendija como en el resto de la probeta. Respecto a la morfología del daño hallada, se verifica la presencia de hoyuelos para 30°C en el interior de la rendija, mientras que en el exterior de la misma se observa picado cristalográfico de una extensión cincuenta veces menor que la hallada a 85°C. En el caso de las probetas ensayadas a mayor temperatura, se encuentran zonas aisladas e irregulares de 0,01 mm^2 a 0,25 mm^2 de extensión con presencia de ataque cristalográfico rodeadas de pequeños hoyuelos individuales como así también distribuidos en forma de nidos en el interior de la rendija. En el resto de las probetas ensayadas a 60 y 85°C, se verifica el tipo de ataque descrito anteriormente, en forma de hoyuelos, los cuales podrían deberse a procesos metaestables de corrosión localizada o a disolución de fases más anódicas que la matriz de aluminio.

En el “Anexo 3: Mediciones mediante perfilometría electrónica” se incluyen las mediciones unidimensionales realizadas mediante perfilometría electrónica para una mejor visualización del escalón generado en las probetas ensayadas mediante PD-PS-PD a potenciales por debajo del de iniciación de corrosión en rendijas, E_{crev} .

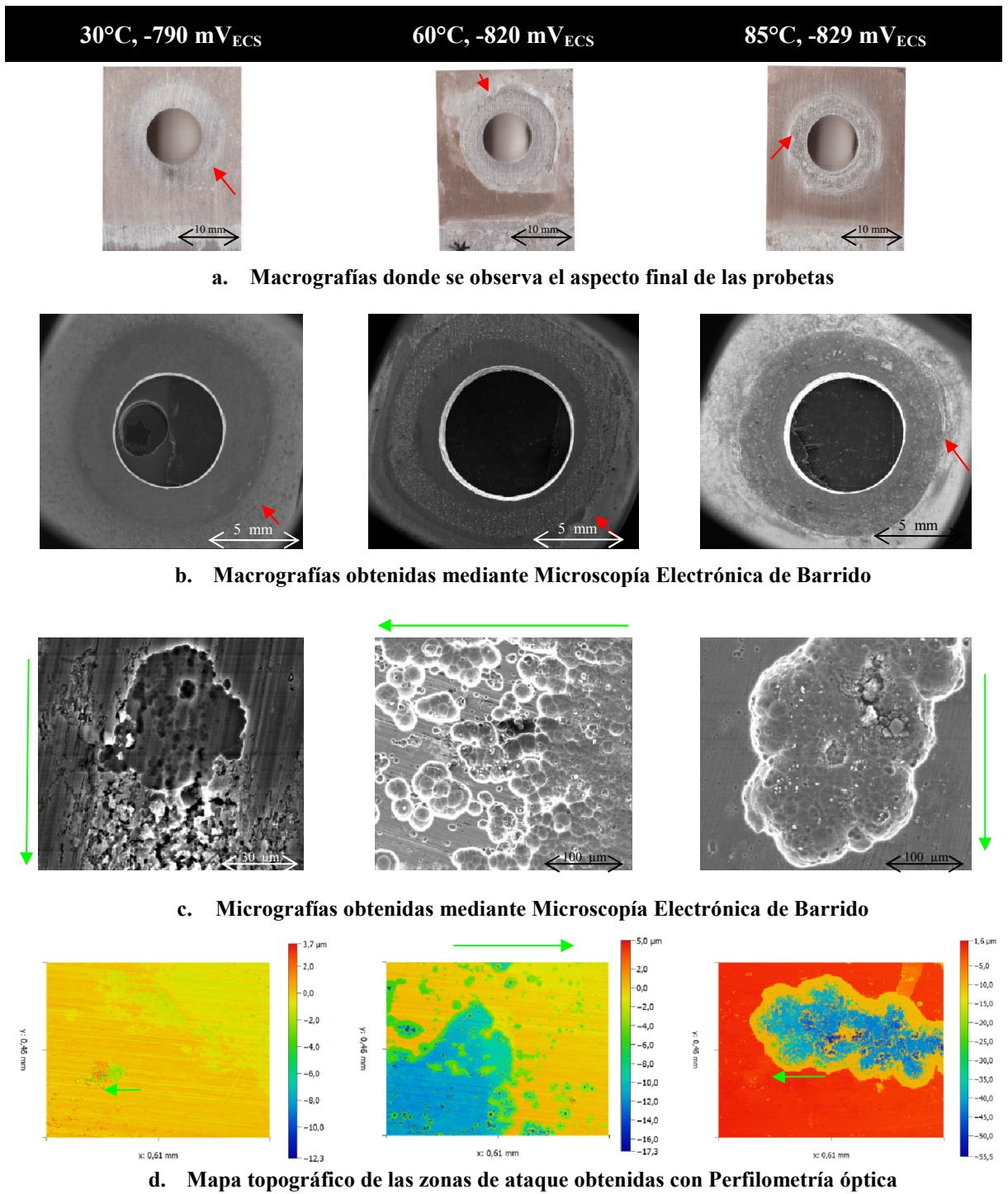


Figura 33. Secuencia de métodos de caracterización de las superficies resultantes para las probetas sometidas a ensayos PD-PS-PD, en los que la etapa potenciostática se realizó 25 mV por debajo del E_{crev}.

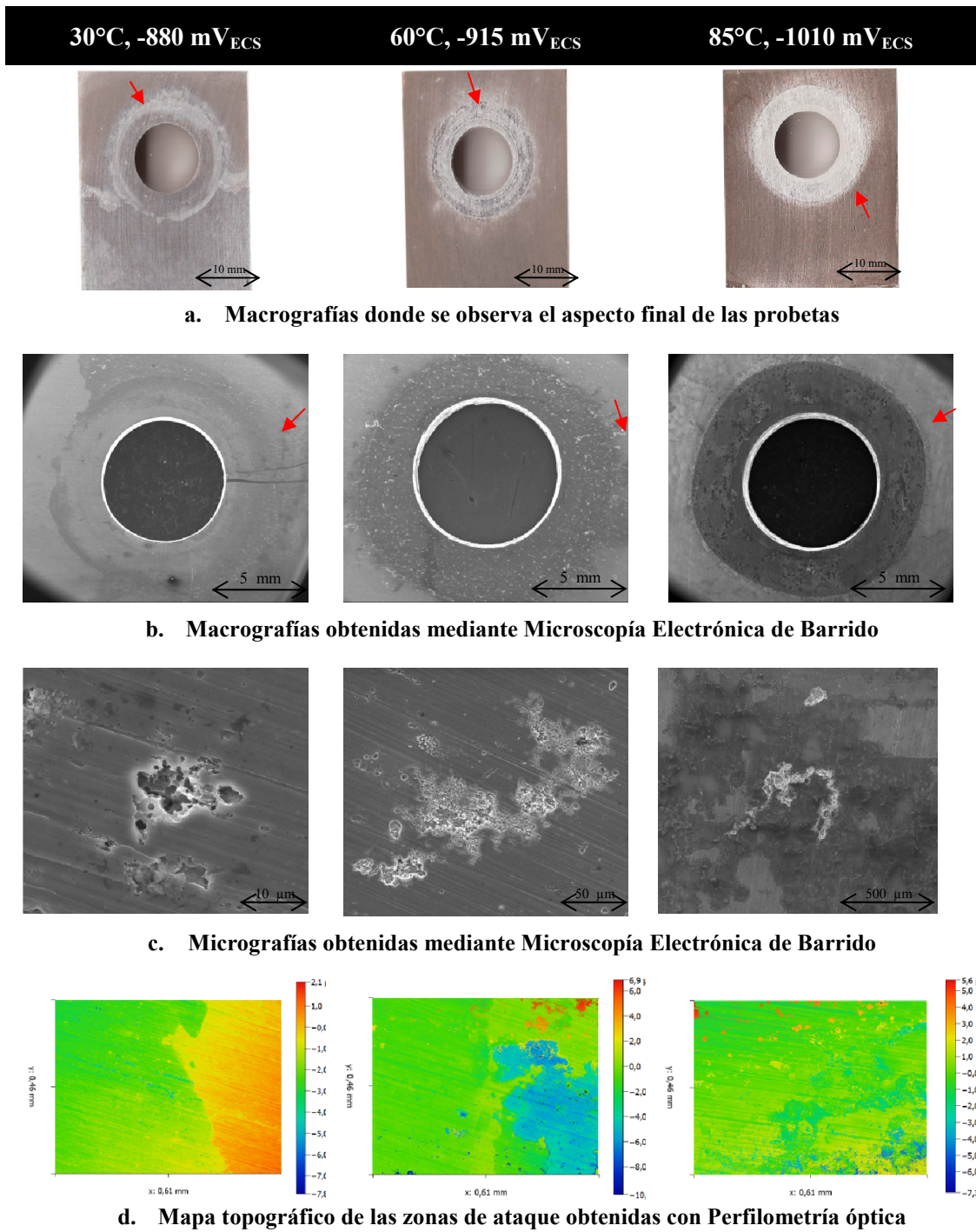


Figura 34. Secuencia de métodos de caracterización de las superficies de ataque obtenidas para las probetas sometidas a ensayos PD-PS-PD, en los que la etapa potencioestática se realizó 20 mV por debajo del valor medio entre E_{corr} y $E_{r,crev}$.

5.4. Potencial medido a circuito abierto durante 72 horas

La operación segura del desalinizador requiere que $E_{\text{corr}} < E_{\text{r,crev}}$, donde E_{corr} es el potencial de corrosión en estado estacionario (o de operación). En este trabajo, por fines prácticos, se limitó el tiempo a 72 horas. El potencial de circuito abierto, además de ser medido en condiciones desaireadas y a 65.000 ppm que simulan las del desalinizador en condiciones normales, se midió en presencia de iones Cu^{++} y oxígeno, dos contaminantes que podrían ingresar al desalinizador accidentalmente. Estas variables no afectan los potenciales críticos de inicio de corrosión localizada^{36,38,76}, aunque si aumentan el potencial de corrosión a circuito abierto, debido a que son especies que se pueden reducir sobre el electrodo y de esta manera, pueden facilitar el inicio de la corrosión localizada. Con el objeto de visualizar la relación $E_{\text{corr}} < E_{\text{r}}$, en los gráficos de las Figuras 35 y 36 se presenta una superposición de los potenciales de corrosión a 72 horas junto con potenciales de repasivación para probetas sin y con formadores de rendijas, respectivamente. En el caso de los potenciales de corrosión medidos en probetas sin formadores de rendijas, se observa que a medida que aumenta la temperatura, la tendencia que presentan es la de tornarse cada vez hacia valores más nobles hasta superar el potencial de repasivación, indicando que la buena resistencia al picado ocurriría principalmente en el rango de temperaturas entre 30°C y 50°C. Este resultado contrasta con los obtenidos por Bonewitz³⁷, donde él autor sugiere que para el sistema estudiado dicho rango se encuentra entre 25°C y 125°C. Cabe destacar, no obstante, que los potenciales de repasivación reportados por Bonewitz son mayores que los encontrados en este trabajo, lo cual también contribuye a un mayor rango de temperaturas de buena resistencia al picado reportado por dicho autor. Por otro lado, Ahmed³⁶ sugiere que si bien la AA 5052 presenta una resistencia al picado razonable hasta temperaturas de 158°C, presenta cierta susceptibilidad al picado entre 25°C-50°C. Sin embargo, el autor hace hincapié en que a pH cercanos al neutro, se esperan tasas de corrosión mínimas, las cuales se incrementarán en caso de que el medio se torne más ácido o más alcalino. No obstante, los resultados aquí obtenidos podrían considerarse “conservadores” cuando se compara lo obtenido por Ahmed³⁶ y Verink³⁹ para tubos de AA 5052 en plantas piloto de desalinización. Ambos estudiaron picado en un rango de temperaturas de 50 a 100°C durante 6, 12 y 38 meses donde encontraron que las profundidades máximas de picaduras fueron de 0,2 mm, 0,5mm y 0,2 mm, respectivamente para 52°C y ninguna evidencia de picado para las temperaturas mayores.

Por otro lado, las probetas con formadores de rendijas presentaron un rango de $E_{\text{corr}} < E_{\text{r}}$ más amplio que para el caso de picado. Como puede observarse en la Figura 36, bajo condiciones de medio desaireado y en presencia de una rendija, el potencial de corrosión supera al de repasivación únicamente a 85°C. Estos resultados indican que la buena resistencia a la corrosión en presencia de rendijas, en medio desaireado, podría verse reducida durante la operación a alta temperatura, teniendo en cuenta además, que el mecanismo de picado también se podría encontrar activo como se mencionó en los párrafos anteriores. No se encuentra resuelto el interrogante de por qué las probetas con formadores de rendijas arrojaron potenciales de corrosión menores a las probetas sin formadores de rendija.

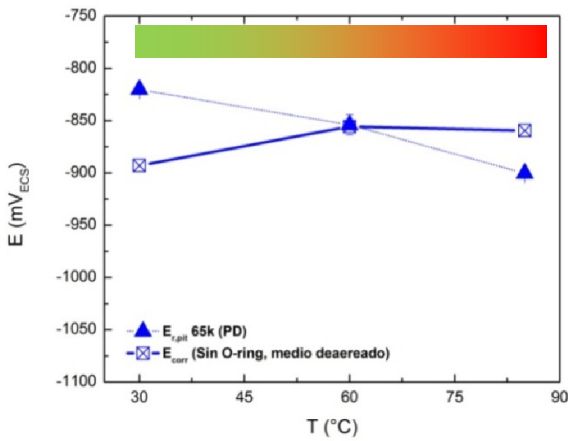


Figura 35. Potenciales de corrosión medidos durante 72 hs en función de la temperatura, contrastados con los potenciales de repasivación de picado obtenidos potenciodinámicamente. En la barra de arriba se indica en verde las temperaturas para las cuales se verifica la relación $E_{corr} < E_{r,pit}$ y en rojo aquellas que no lo hacen.

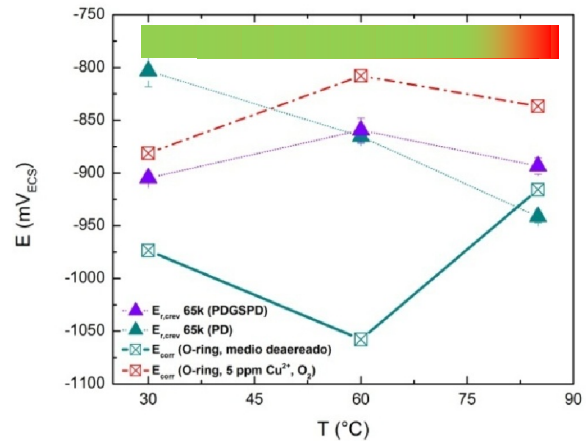


Figura 36. Potenciales de corrosión medidos durante 72 hs en función de la temperatura en presencia de rendijas en medio desaireado y con oxígeno + 5 ppm de Cu^{++} disuelto a pH neutro en función de la temperatura. Para el primer caso, se agrega una barra superior para indicar en verde y rojo si se cumple o no el criterio $E_{corr} < E_{r,crev PD}$.

Por último, se consideró la condición de operación en el caso de ingreso de oxígeno y presencia de iones Cu^{++} . Esto se simuló mediante el burbujeo de aire en la solución y la adición de 5 ppm de Cu^{++} a la solución de 65.000 ppm de NaCl en presencia de rendijas. Para las tres temperaturas de interés, las curvas de potencial vs. tiempo (Figura 37) mostraron dos etapas correspondientes a un período inicial de alrededor de 24 horas, en el que se obtuvieron los valores máximos de potencial, y luego una zona de estabilización de los mismos en el tiempo aunque a valores menores que los anteriores, sugiriendo propagación del ataque, hasta completar el ensayo.

Considerando los máximos potenciales de corrosión obtenidos en presencia de oxígeno y iones Cu^{++} , $-765 mV_{ECS}$, $-791 mV_{ECS}$ and $-827 mV_{ECS}$ para 30, 60 y 85°C respectivamente, se observa que los mismos se encuentran próximos a los potenciales de inicio de corrosión en rendijas, E_{crev} , reportados en la Tabla 8. Por otro lado, los resultados obtenidos indican que si hubiera una excursión de potencial debido a un período transitorio de operación y en caso de haber ocurrido corrosión por picado o en rendijas, el defecto continuaría propagándose, excepto para bajas temperaturas en las que efectivamente se verifica la relación $E_{corr} < E_r$.

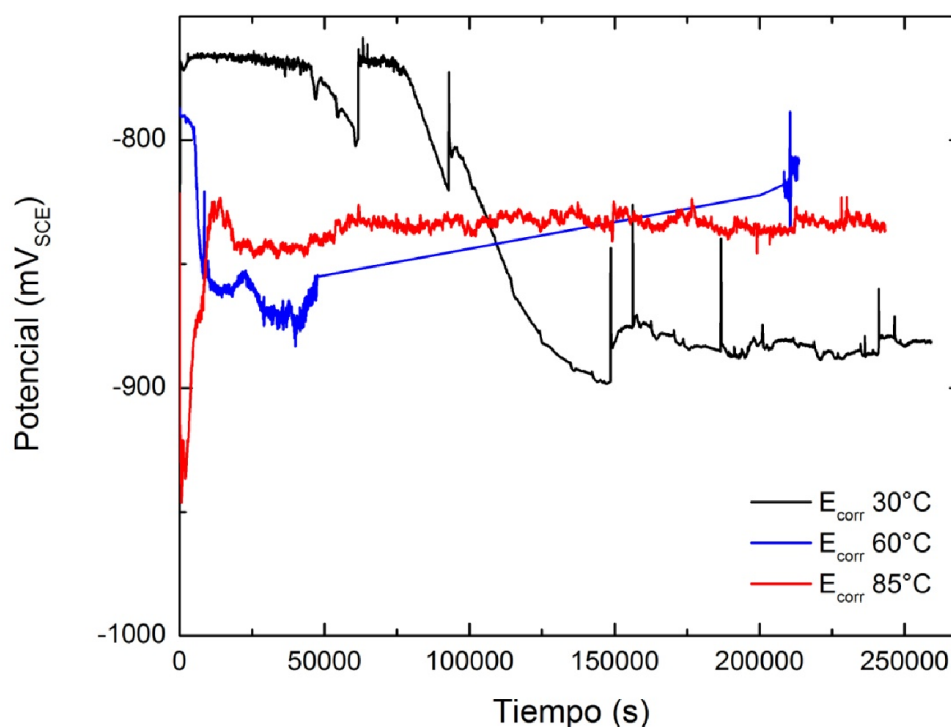


Figura 37. Evolución temporal del potencial a circuito abierto medido en una solución 65.000 ppm NaCl en presencia de oxígeno y presencia de iones Cu^{++} a 30°C, 60° y 85°C.

En las micrografías de la Figura 38, obtenidas luego de exposición por 72 horas en solución con Cu^{++} en presencia de oxígeno, se observa que a 30°C se evidencia un leve ataque por corrosión en rendijas, en cambio para 60 y 85°C se observan zonas relativamente grandes ($\sim 1,5 \text{ mm}^2$) de corrosión localizada, detectables a simple vista, situadas en la boca de la rendija y que se extienden unas décimas de mm por debajo del O-ring. Dichas trincheras, también presentes en la interfase generada entre la probeta y la solución, pueden apreciarse a mayor magnificación en las zonas de la figura enmarcadas en rojo. Por otro lado, las tres probetas presentan depósitos con aspecto de barro secos alrededor y en el interior de la boca de la rendija (Figura 39)

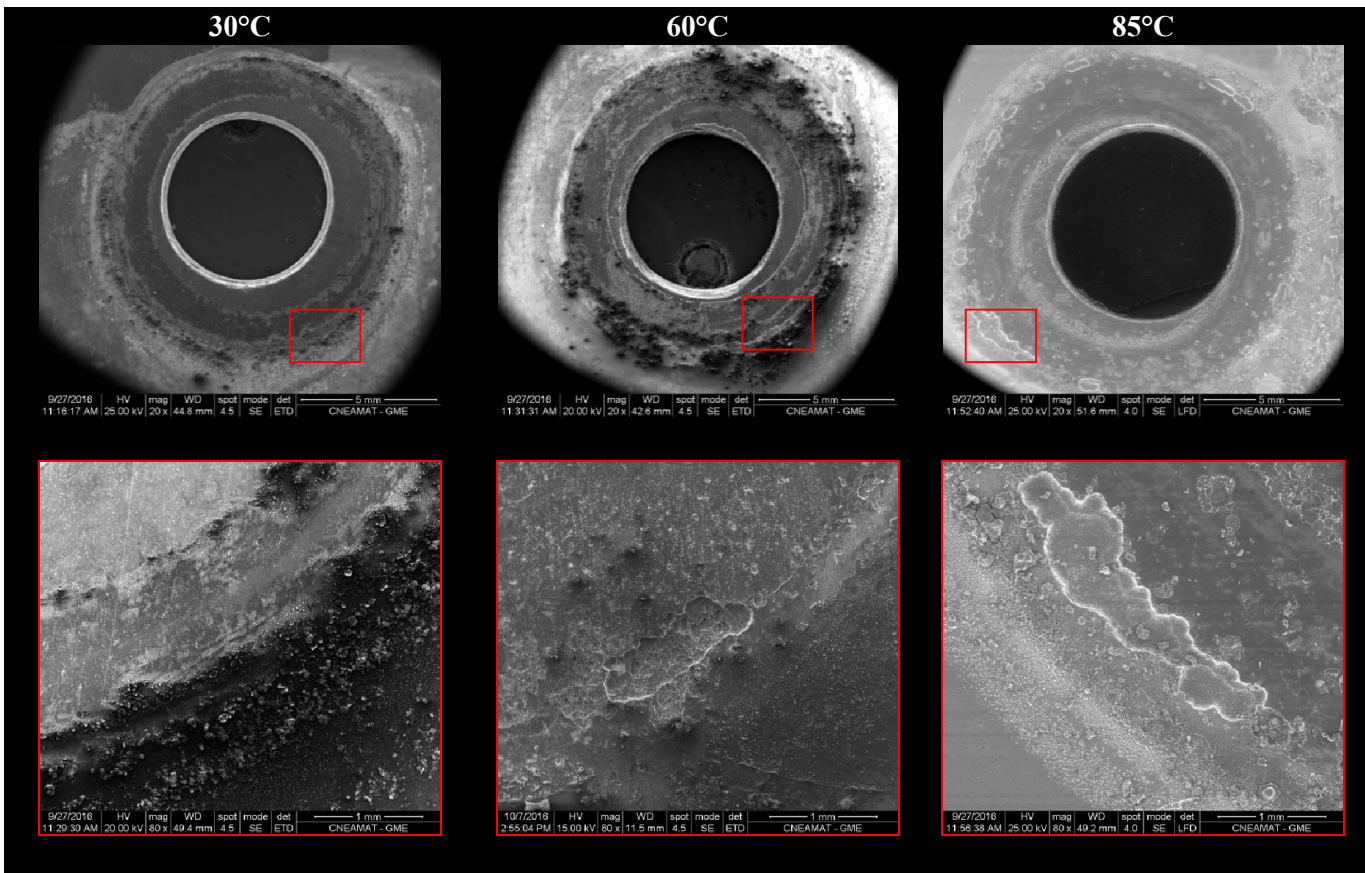


Figura 38. Micrografías SEM de probetas sometidas a una solución de 65.000 ppm de NaCl en presencia de oxígeno, 5 ppm de Cu^{++} y pH cercano al neutro para las cuales se midió el potencial a circuito abierto durante 72 horas.

Una mayor magnificación sobre las trincheras obtenidas a 60 y 85°C demostró que el ataque poseía el aspecto de hoyuelos producto de coalescencia de picaduras (Figura 39), pero con mayor magnificación se evidenció en el fondo de dichas cavidades una morfología similar a la obtenida en picado cristalográfico (Figura 40), similar a la obtenida en las probetas ensayadas potenciodinámicamente para análisis de corrosión por picado y en rendijas. Por otro lado, también se observaron partículas tetraédricas e irregulares en el interior de algunas cavidades (Figura 41), para las cuales se realizó un ensayo cualitativo de caracterización química mediante EDS, a partir del cual se obtuvo que los elementos presentes correspondían a Al, Mg, O y Si, tratándose posiblemente de una inclusión.

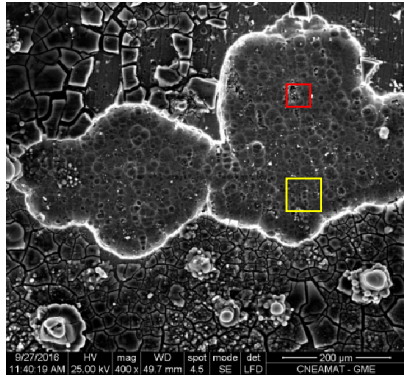


Figura 39. Micrografía SEM del ataque en rendijas ocurrido en una probeta con rendijas expuesta a 60°C durante 72 hs. en una solución 65.000 ppm NaCl, en presencia de oxígeno y 5 ppm Cu⁺⁺.

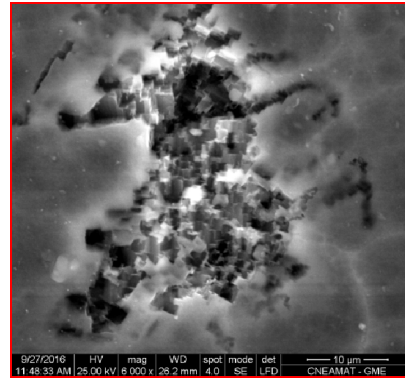


Figura 40. Detalle del interior de una “trinchera” obtenida a mayor magnificación para revelar la morfología de ataque en el fondo del defecto (ver recuadro rojo en la micrografía de la Figura 39).

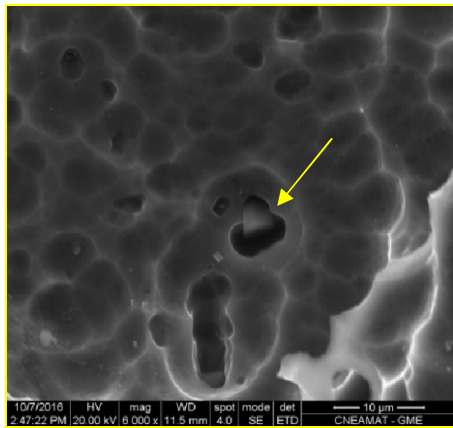
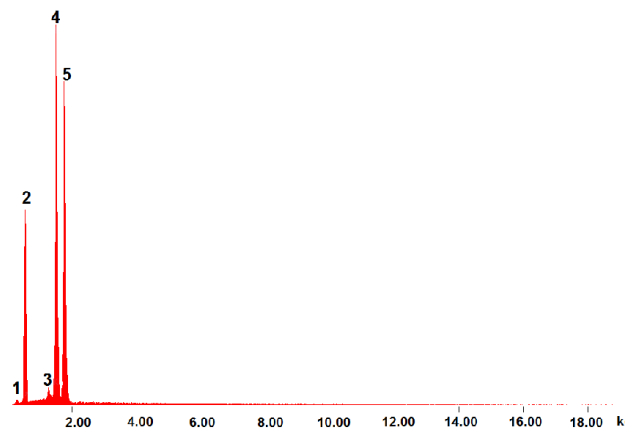


Figura 41. Detalle a mayor magnificación del recuadro amarillo en la micrografía de la Figura 39 correspondiente a un frente de ataque de picaduras hemisféricas con partículas tetraédricas e irregulares en su interior.



**Figura 42. Espectro de composición obtenido mediante EDS para la partícula que se muestra en la Figura 41 de acuerdo con la intensidad de los picos del espectro:
1 – Carbono (C Ka), 2 – Oxígeno (O Ka), 3 – Magnesio (Mg Ka), 4 – Aluminio (Al Ka) y 5 – Silicio (Si Ka).**

Por otro lado, cabe mencionar que el aspecto macroscópico de la superficie de las probetas expuestas a las soluciones con cationes cúpricos, indica presencia de un depósito de color marrón claro en toda el área expuesta por fuera de la rendija cuya intensidad va aumentando con el incremento de la temperatura. Sin embargo, la distribución espacial del mismo es de carácter inhomogéneo en dicha área, según se observa en la Figura 43 para la probeta que se ensayó a potencial a circuito abierto a 30°C. Esta probeta demuestra presencia de depósitos de cobre en su superficie y un leve ataque localizado continuo en toda la boca de la rendija. Adicionalmente, para el caso de 60°C, los depósitos formados en el exterior de la rendija poseían una distribución de tamaño variable, Figura 44, y a su vez, parecería que las reacciones catódicas en los mismos facilitaron la formación de cavidades, atribuidas a corrosión por picado, debido a la morfología característica del ataque (picado

cristalográfico, Figura 45). Khedr³⁸ propone que al colocar cupones de aluminio en contacto con soluciones que contienen iones cúpricos, puede ocurrir una reacción de desplazamiento en la que el cobre se deposita en una proporción equivalente al pasaje de iones Al^{3+} a la solución; además, agrega que cuando la concentración de cobre es $10^{-4}M$ a $10^{-1}M$, los depósitos de cobre resultan visibles y de esa forma, el valor del potencial a circuito abierto puede alcanzar valores correspondientes al potencial de picado.

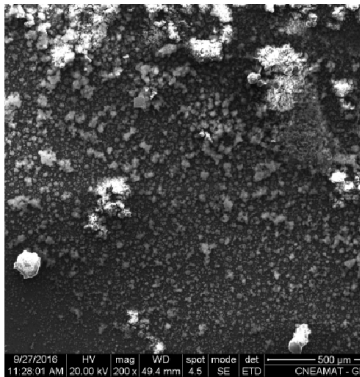


Figura 43. Aspecto del área fuera de la rendija luego de un ensayo a circuito abierto durante 72 hs a 30°C en una solución de 65.000 ppm en presencia de oxígeno y 5 ppm de Cu^{++} donde se observa inhomogeneidad en el tamaño de los agregados del depósito formado.

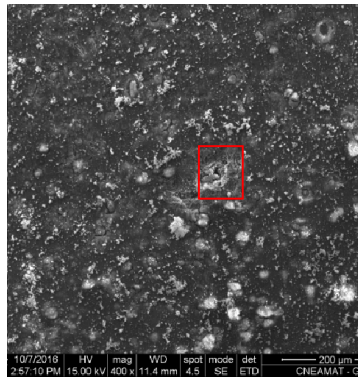


Figura 44. Distribución del depósito formado en la zona exterior a la rendija luego de un ensayo a circuito abierto durante 72 hs a 60°C en una solución de 65.000 ppm en presencia de oxígeno y 5 ppm de Cu^{++} . El recuadro rojo corresponde a una mayor magnificación indicada en la figura siguiente.

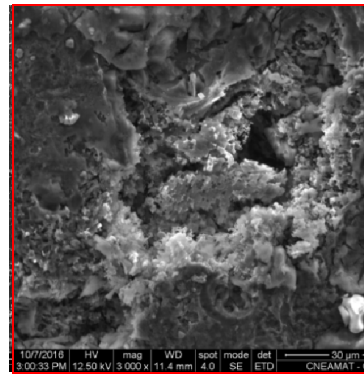


Figura 45. Detalle de la figura anterior donde se observa presencia de una cavidad con morfología correspondiente a picado cristalográfico en el seno de la probeta.

En base a estos resultados, se recomienda que deben existir límites de operación en el contenido de iones pesados disueltos, como por ejemplo el Cu^{++} , el cual podría provenir de la disolución de otras aleaciones aguas arriba del desalinizador (tubos de enfriadores, internos de bombas, contaminación en el agua de mar de alimentación, entre otros factores). En la literatura se encuentra un límite máximo de 40 ppb de Cu^{++} ³⁶ para evitar la presencia de picado en el aluminio y sus aleaciones. Por lo tanto, en vistas de la similitud en los comportamientos electroquímicos de los mecanismos de corrosión localizada estudiados, podría adoptarse dicho límite como una ventana operativa de integridad para prevenir la corrosión en rendijas en presencia de dicho ión. Para garantizar el cumplimiento de dicho límite, se sugiere incluir en la etapa de acondicionamiento de la alimentación una trampa de iones de metales pesados a base de recortes o desechos industriales de manufactura^[6] de aluminio, con el objetivo de disminuir el contenido de los mismos en el equipo de desalinización^{46,64}.

^[6] Comúnmente conocido en la jerga industrial como “scrap” por su denominación en inglés

5.5. Comportamiento electroquímico de AA 5052 en soluciones de AlCl_3

En esta sección se presentarán los resultados obtenidos mediante curvas de evolución de potencial de corrosión en el tiempo, como así también de polarización anódica a las temperaturas de interés en soluciones saturadas de AlCl_3 a pH de $-0,23$. Dichas curvas pueden observarse en los gráficos de las Figuras 46 y 47, respectivamente. Este tipo de solución permite simular las condiciones dentro de las picaduras y/o rendijas de acuerdo al modelo de Galvele⁶⁸.

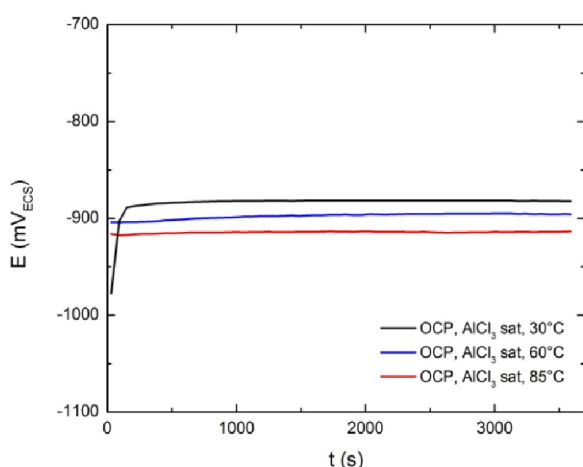


Figura 46. Potenciales de circuito abierto (*open circuit potential*, OCP) medidos durante una hora en una solución saturada de AlCl_3 a 30°C, 60°C y 85°C.

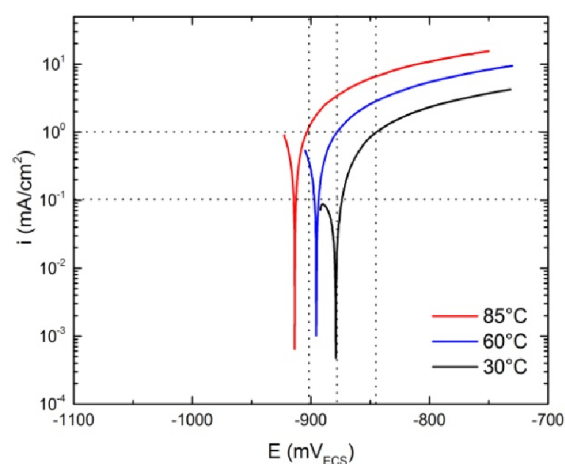


Figura 47. Curvas de polarización anódicas en solución saturada de AlCl_3 a 30°C, 60°C y 85°C.

En contraste con Muller y Galvele⁵⁶, quienes encuentran que el potencial de circuito abierto es dependiente del tiempo incluso luego de dos horas de exposición, en este caso se observa que dicho potencial se estabiliza luego de 3 minutos en solución saturada de AlCl_3 a 30°C, mientras que a temperaturas más altas, la estabilización de su valor es inmediata. Los resultados indican que a 30°C, el potencial de corrosión es de $-890 \text{ mV}_{\text{ECS}}$, $-905 \text{ mV}_{\text{ECS}}$ a 60°C y $-915 \text{ mV}_{\text{ECS}}$ a 85°C. Es decir que un incremento de temperatura implica un corrimiento hacia potenciales más activos, lo cual se condice con la tendencia observada tanto para los potenciales críticos como de repasivación obtenidos en probetas con y sin rendijas. Por lo tanto, el comportamiento electroquímico de AA 5052 en soluciones saturadas de AlCl_3 podría explicar dicha dependencia para los $E_{\text{pit/crev}}$ y $E_{\text{r,pit/crev}}$ con la temperatura.

Respecto a las curvas de polarización anódicas obtenidas en AlCl_3 , para todas las temperaturas estudiadas puede notarse la ausencia de una zona pasiva y la corriente aumenta desde el potencial de corrosión controlada por transferencia de carga en todos los casos. Seguido a esta zona controlada por transferencia de carga, una vez sobrepasadas las densidades de corriente de $1 \text{ mA}/\text{cm}^2$, se observa el efecto de la caída óhmica sobre la rama anódica sin evidencia de precipitación de la capa de sal (“*salt film*”) para los potenciales

alcanzados, lo cual se condice con otros autores^{92,104}. Este fenómeno se suele apreciar en las curvas de polarización como una discontinuidad en la densidad de corriente a un dado potencial, seguido de una zona de densidad de corriente aproximadamente constante. A partir de los estudios realizados por Beck^{59,109}, una de las causas posibles para explicar la ausencia de la capa de film, es atribuida a la alta tasa de producción de hidrógeno atómico en solución de AlCl_3 saturado, mientras que al disminuir la concentración de esta sal sería posible observar dicha precipitación a pesar de la agitación producida por el H_2 . Por otro lado, los potenciales a los cuales se verifica la presencia de *salt film* suelen ser más altos que los estudiados en este trabajo (del orden de 1-10 V). La ausencia de una zona pasiva al ensayar en una solución saturada de AlCl_3 contrasta con resultados de otros autores que realizaron mediciones en soluciones más diluidas en AlCl_3 , donde dichos autores presentan una zona pseudopasiva con un potencial de ruptura que adquiere valores cada vez más nobles a medida que disminuye la concentración de AlCl_3 ⁹².

En el gráfico de la Figura 48 se superpusieron las seis series de datos para facilitar la visualización del comportamiento observado, como así también los valores de potenciales medidos a circuito abierto durante 72 horas (áreas rayadas).

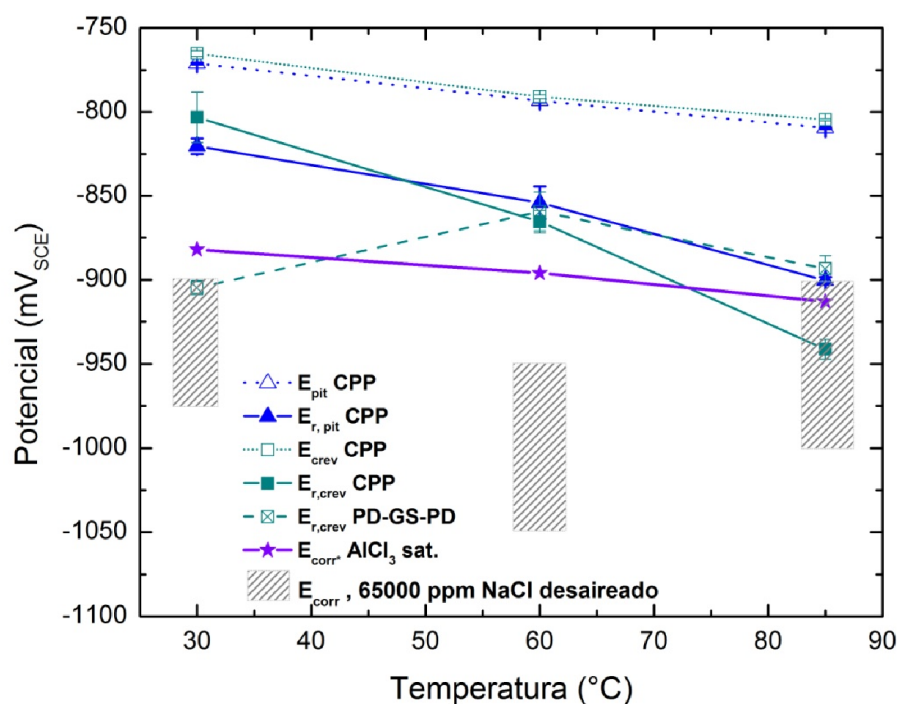


Figura 48. Potenciales de inicio de picado y de rendijas, de repasivación medidos potenciodinámicamente en probetas con y sin rendijas y mediante PD-GS-PD en probetas con rendijas en solución de 65.000 ppm de NaCl deaerada. Se agregan los potenciales de corrosión medidos en solución saturada de AlCl_3 a 30°C, 60°C y 85°C.

De acuerdo al corolario del mecanismo de acidificación localizada, expresado en la Ecuación 7, propuesto por Galvele:

$$E_{pit} = E_{corr}^* + \eta + \phi + E_{inh} \quad (7)$$

El potencial de picado E_{pit} puede modelizarse a través de dicha ecuación. Considerando que la solución dentro de las picaduras es $AlCl_3$ saturado (3,37 M), E_{corr}^* corresponde a los potenciales de corrosión medidos en ella (Figura 46). Asimismo, η representa el sobrepotencial requerido para mantener el valor x_i crítico y ϕ es el potencial debido a la caída óhmica.

Observando la similitud de las pendientes de E_{corr}^* y E_{pit} en función de la temperatura, es posible inferir que la contribución de los términos de sobrepotencial y de caída óhmica es prácticamente la misma en el rango de 30°C a 85°C. A su vez, dicho comportamiento se verifica de forma análoga entre E_{corr}^* y E_{crev} .

Por otro lado, se observa que la pendiente de Tafel de disolución anódica en solución saturada de $AlCl_3$ que simula la química en el interior de la cavidad (Figura 47) es muy baja, lo que permite explicar la pequeña diferencia hallada entre E_{pit} y E_{crev} . Además, mediante la utilización del modelo de Galvele⁶⁸ que predice que el potencial al cual se propaga el ataque por rendijas es siempre menor que el de propagación de picado, es posible atribuir a causas asociadas al error experimental el hecho de que se hayan medido valores de E_{pit} menores a los de E_{crev} para ciertas condiciones de ensayos (ver 5.3. Efecto de la presencia de rendijas sobre los potenciales de interés).

La verificación de la ausencia de precipitación de una capa de película de sal en soluciones saturadas de $AlCl_3$ permite aplicar el modelo de acidificación localizada propuesto por Galvele para estimar un valor mínimo de los potenciales de repasivación. Tal como se mencionó anteriormente, E_{corr}^* en dicha solución, representa una cota inferior para el mínimo valor de potencial al cual pueden mantenerse las condiciones de acidificación dentro de las cavidades y en consecuencia, puede representar una cota inferior tanto para $E_{r,pit}$ o a $E_{r,crev}$. Si bien este modelo puede considerarse conservador, un buen ajuste del mismo con los datos experimentales implicaría conocer la solución dentro de la picadura o la rendija y en consecuencia, completar el estudio del sistema de interés. Sin embargo, en el caso de $AlCl_3$ saturado se encuentra que tanto a 30°C como 85°C se han medido potenciales de repasivación en presencia de rendijas aún menores. No obstante, la diferencia entre ellos y E_{corr}^* no sobrepasa los 30 mV. Por lo tanto, considerar a la solución de $AlCl_3$ saturado como la existente en el interior de las cavidades originadas por corrosión por picado y/o presencia de rendijas permite un buen ajuste con el modelo de Galvele.

Sin embargo, desde que Kaesche en 1962 propuso que la solución dentro las picaduras del aluminio debería ser $AlCl_3$ saturado⁵⁶, diferentes autores han estudiado la química de la solución dentro de las cavidades^{78,80,92,104,105} y todos ellos afirman que el pH allí dentro es de 3 – 4. Por lo tanto, teniendo en cuenta los resultados obtenidos de pH para una solución saturada de $AlCl_3$ equivalente a -0,23, podría considerarse que dicha concentración posee una alta severidad y sería conveniente utilizar soluciones 0,0033M – 0,33 M de $AlCl_3$.

Teniendo en cuenta lo mencionado anteriormente se utilizaron los resultados de Baumgärtner⁹² quien ensayó aluminio puro en dichas concentraciones. Allí se observa que los potenciales de corrosión, E_{corr}^* , obtenidos se encuentran entre -1,04 V y 0,90 V_{ECS} .

Como complemento del análisis de la solución que simula a la química en el interior de las cavidades presentado a lo largo de este trabajo, se optó por utilizar una solución 0,33 M de AlCl_3 . Para esa composición se midió el potencial a circuito abierto durante una hora y se observó que los mismos aumentaban con la temperatura, es decir, una tendencia inversa a la encontrada en los ensayos en solución de AlCl_3 saturada, como se observa en la Figura 49.

Otro aspecto a destacar es que los potenciales medidos en esta solución más diluida tomaron más tiempo hasta estabilizarse, alcanzando valores de -889 mV_{ECS} a 30°C, -820 mV_{ECS} a 60°C y -800 mV_{ECS} a 85°C. Por otro lado, también se realizaron ensayos de polarización anódicas y excepto a 85°C, donde la densidad de corriente estuvo controlada por transferencia de carga y luego por caída óhmica, a 30°C y 60°C parecería existir un rango de pseudopasividad hasta un potencial en el que aumenta abruptamente la corriente. Las densidades de corriente en dicha zona corresponden a 80 y 390 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$, respectivamente. Estas densidades de corriente son apreciablemente mayores que las medidas en soluciones de 65.000 ppm de NaCl en medio desaireado, a 30°C la región pasiva se caracteriza por poseer densidades de corriente del orden de la décima de $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ y a 60°C, no supera los 15 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$.

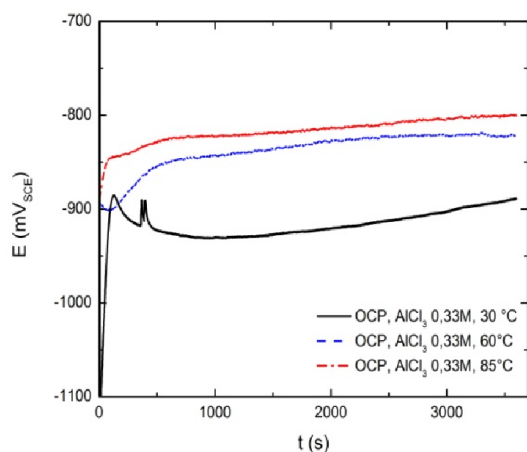


Figura 49. Potenciales de corrosión medidos durante una hora en una solución 0,33M de AlCl_3 a 30°C, 60°C y 85°C.

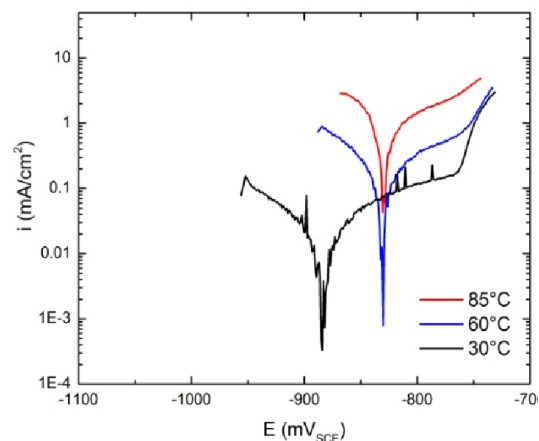


Figura 50. Curvas de polarización anódicas en AlCl_3 0,33M en medio desaireado a 30, 60 y 85°C.

Adicionalmente y con el objetivo de optimizar los ensayos para determinar el comportamiento electroquímico de la aleación en ambas soluciones de AlCl_3 en medio desaireado, se realizaron ensayos de pulso galvanostático de 1 mA/cm^2 ⁷⁸ aplicado durante un lapso de 10 segundos, debido a que se consideró que era un tiempo suficiente para estabilizar el potencial durante el pulso. Luego de la interrupción de la corriente aplicada, se midió el potencial a circuito abierto durante dos horas.

En la Figura 51 se observan los resultados para la solución desaireada de 0,33M de AlCl_3 en las temperaturas de interés y si se amplifica la zona correspondiente al momento en que

se deja de aplicar el pulso de corriente, Figura 52, se aprecia que los potenciales estabilizados durante el mismo corresponden a $-748 \text{ mV}_{\text{ECS}}$, $-792 \text{ mV}_{\text{ECS}}$ y $-802 \text{ mV}_{\text{ECS}}$ a 30, 60 y 85°C respectivamente, resultando en valores más nobles, pero a la vez muy cercanos a los potenciales E_{pit} y E_{crev} medidos potenciodinámicamente. El valor de η se obtuvo como la diferencia entre el potencial medido durante el pulso y el registrado al cabo de un segundo de retirado el pulso de corriente (Tabla 9). Los potenciales de corrosión, E_{corr}^* , medidos luego del pulso durante dos horas arrojaron una tendencia creciente con la temperatura en el caso de la solución $0,33 \text{ M AlCl}_3$. La particular dependencia del potencial de corrosión con la temperatura para este nivel de concentración se presenta como un interrogante al cual no se ha podido responder durante el desarrollo de este trabajo.

Por otro lado, Soltis⁴⁹ sugiere en sus estudios de aluminio puro en soluciones de cloruro de sodio, que la acción de la temperatura es la de disminuir el sobrepotencial necesario para mantener las condiciones de corrosión localizada dentro de la picadura, lo cual se verifica en este trabajo. Adicionalmente puede apreciarse que para una dada temperatura, cuanto más diluida es la solución que simula las condiciones dentro de las picaduras o rendijas, como en el caso de este trabajo, mayor es el valor de dicho sobrepotencial.

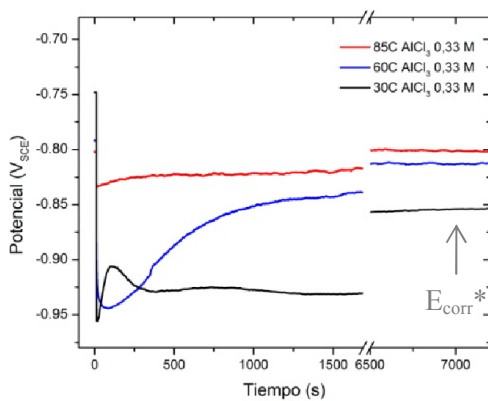


Figura 51. Curva de potencial vs. tiempo luego de aplicar un pulso galvanostático de 1 mA/cm^2 en probetas individuales a 30, 60 y 85°C en una solución de $0,33 \text{ AlCl}_3$ en medio desaireado.

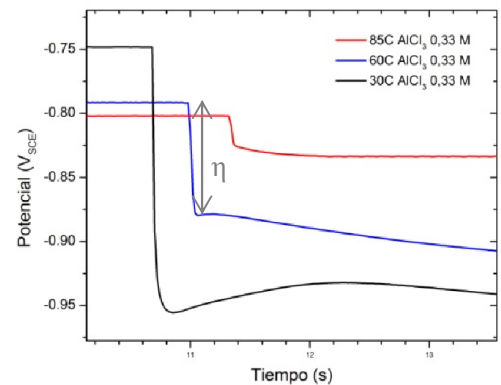


Figura 52. Amplificación de la zona correspondiente al escalón de sobrepotencial η de la Figura 51 en el momento de retirado el pulso galvanostático.

Por otro lado, se repitieron los ensayos de pulso galvanostático en soluciones saturadas de AlCl_3 ($3,37 \text{ M}$) en medio desaireado y bajo el mismo tratamiento descrito anteriormente, se obtuvieron las curvas de la Figura 53. En las mismas se verifica la tendencia de los potenciales a disminuir con el aumento de la temperatura. Adicionalmente, se observa que luego de los 10 segundos de aplicada la corriente de 1 mA/cm^2 , el sobrepotencial obtenido para 30°C fue mayor que para las otras temperaturas ensayadas: 80 mV frente a 4 y 2 mV respectivamente. Al cabo de un minuto de aplicado el pulso, el potencial a circuito abierto medido a 30°C se estabilizó a un valor similar al obtenido en los ensayos iniciales de potencial a circuito abierto ($-888 \text{ mV}_{\text{ECS}}$), mientras que para 60°C y 85°C , dicha estabilización fue inmediata.

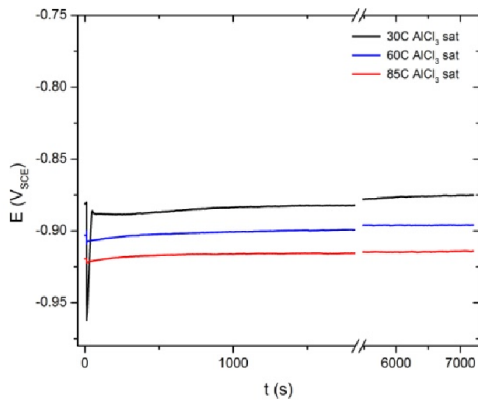


Figura 53. Curva de potencial vs. tiempo luego de aplicar un pulso galvanostático de 1 mA/cm² en probetas individuales a 30, 60 y 85°C en una solución de AlCl₃ saturado en medio desaireado.

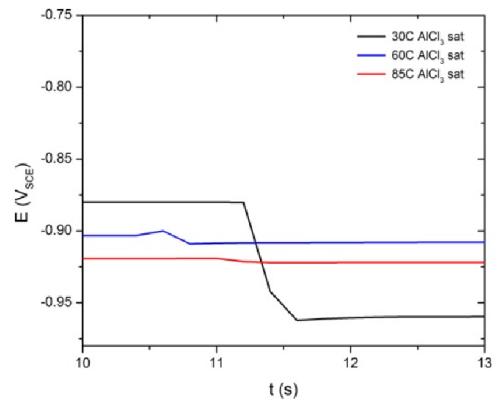


Figura 54. Amplificación de la zona correspondiente al sobrepotencial η de la Figura 53 una vez retirado el pulso galvanostático aplicado.

Los ensayos de pulso galvanostático permitieron obtener los parámetros de E_{corr}^* y η de la Ecuación 7 para las dos soluciones de AlCl₃ consideradas en este trabajo. El valor de E_{corr}^* se midió a partir de los potenciales medidos a circuito abierto durante 2 horas, y el sobrepotencial se calculó como la diferencia entre los potenciales obtenidos al momento de retirar el pulso galvanostático aplicado. A efectos prácticos, se estimó en 50 mV la contribución de la caída óhmica (ϕ) al cálculo del potencial de inicio de corrosión localizada.

Tabla 9. E_{pit} medido y calculado según el Modelo de Galvele para un sistema AA 5052 en una solución de AlCl₃ 0,33M y saturada.

Temperatura/[AlCl ₃]	η (V)	E_{corr}^* (2h) (V _{SCE})	E_{picado} estimado ⁶⁸ (V _{SCE})	E_{picado} PD (V _{SCE})
30°C/0,33M	0,191	-0,854	-0,613	-0,771
60°C/ 0,33M	0,087	-0,812	-0,675	-0,79
85°C/ 0,33M	0,033	-0,801	-0,718	-0,809
30°C /sat	0,080	-0,888	-0,758	-0,771
60°C/ sat	0,004	-0,906	-0,852	-0,79
85°C /sat	0,002	-0,92	-0,868	-0,809
30°C/sat Al-3%Mg ⁷⁸	0,15	-1,001	-0,801	-0,771 – -0,811 ⁷⁸
30°C/sat Al 99,99% ⁷⁸	0,17	-1,001	-0,781	-0,771 ⁷⁸

En la Tabla 9 se observan los resultados obtenidos para las diferentes temperaturas y concentraciones de AlCl_3 , donde se observa que utilizando los parámetros medidos en la solución saturada se obtienen valores de E_{picado} teóricos que ajustan con una diferencia incremental de 10 mV a 60 mV respecto de los valores de E_{pit} obtenidos experimentalmente a medida que aumenta la temperatura de 30°C a 85°C . Por otro lado, la solución diluida de 0,33M de AlCl_3 da lugar a diferencias entre el valor de E_p calculado y medido del orden de los 100 mV. En base a este análisis, se comprueba que la solución saturada presenta un mejor ajuste con el modelo de Galvele, por lo que la solución dentro de las cavidades generadas por corrosión localizada podría aproximarse a AlCl_3 saturado (3,37 M).

Asimismo, se incluyeron los resultados obtenidos por Muller y Galvele⁷⁸, para una aleación binaria Al-3% Mg y para Al 99,99% en una solución de AlCl_3 saturada en medio desaireado a temperatura ambiente. En dichos resultados, se observa que los autores obtuvieron un buen ajuste del potencial de picado a temperaturas ambiente mediante la técnica de pulso galvanostático, tal como se observa en la Tabla 9. En dicha publicación se hace hincapié en que el comportamiento electroquímico del sistema en cuestión resultó ser muy similar al del aluminio puro y por otro lado, se observa que el valor del potencial de picado calculado con la Ecuación 7 se encuentra 30 mV por encima del mínimo valor medido, indicando que los resultados obtenidos en este trabajo podrían encontrarse dentro del error experimental y del propio ajuste del método.

6. CONCLUSIONES

Se estudió la resistencia a la corrosión localizada por picado y bajo rendijas para AA 5052 de acuerdo a las condiciones operativas de concentración de cloruros y temperaturas del desalinizador MED multiplaca, como así también teniendo en cuenta que el diseño prevé la presencia de sellos de goma que pueden actuar como formadores de rendijas y por lo tanto promover un tipo de corrosión localizada. Se obtuvieron los siguientes resultados

- En las distintas condiciones ensayadas, los potenciales de inicio de corrosión localizada y de repasivación medidos potenciodinámicamente son reproducibles y similares en probetas con y sin formadores rendijas, por lo tanto, se sugiere que durante la operación normal las juntas elastoméricas no representarían una fuente de daño adicional a la integridad de las placas del desalinizador.
- Se comprobó la existencia de un potencial de transición por debajo del potencial de inicio de corrosión localizada, a partir del cual la densidad de corriente disminuye en dos órdenes de magnitud. Dicho potencial es característico de la aleación, reproducible e independiente de la carga circulada, y fue observado en probetas con o sin formadores de rendijas. Sin embargo, de acuerdo a los ensayos potencioestáticos realizados y a la bibliografía consultada el mismo no se puede asociar a un potencial de repasivación.
- Para las tres temperaturas de ensayo, el potencial de picado varió en función de la concentración de cloruros de la solución siguiendo el modelo de Galvele.
- En el rango de 30°C a 85°C, los potenciales de inicio de corrosión por picado, de transición y de repasivación presentan un comportamiento lineal y decreciente hacia potenciales menos nobles con el aumento de la temperatura. Una variación similar se observó en el potencial medido a circuito abierto en una solución saturada de AlCl_3 .
- En los ensayos potenciodinámicos a 60°C y 85°C, se observa un aumento de un orden de magnitud en la densidad de corriente de pasividad respecto de 30°C.
- Se observó una fuerte dependencia del potencial de repasivación, en presencia y en ausencia de formadores de rendijas, respecto de la técnica utilizada, dado que cuanto mayor era la carga anódica circulada o la duración de la etapa de propagación, los potenciales E_r medidos fueron menores. Estos resultados, además, se encuentran en línea con las predicciones del modelo de Galvele debido a que sugieren que el potencial de repasivación de una picadura está asociado con su profundidad. Por otro lado, para las distintas densidades de carga estudiadas, no se encontró un potencial de repasivación límite.
- La diferencia entre los potenciales de repasivación y los potenciales a circuito abierto medidos durante 72 hs indican que la resistencia a la corrosión por picado y en rendijas disminuye con la temperatura y se encontró que la misma alcanzaba valores cercanos a cero, e inclusive menores a cero a temperaturas de 60°C en

ausencia de formadores de rendijas y alrededor de 85°C en presencia de los mismos. En el presente trabajo no se profundizó en esta discrepancia. En presencia de oxígeno y iones Cu^{2+} , se midieron potenciales a circuito abierto cercanos a los de inicio de corrosión localizada. De acuerdo a estos resultados, durante la operación normal del equipo es de suma importancia proteger al mismo de excursiones (altas temperaturas, ingreso de oxígeno, presencia de iones metálicos contaminantes) que puedan dar lugar al inicio de corrosión localizada, debido a que no sería posible reparar el material a menos que se interrumpa el servicio y se enfríe hasta una temperatura mínima de 30°C. En base a este mismo fenómeno, se sugiere evitar la presencia de iones metálicos como así también, disminuir la presencia de oxígeno a los mínimos valores posibles. Se sugiere colocar trampas de iones metálicos fabricadas con *scrap* de aluminio puro durante el pretratamiento del agua y en el caso del Cu^{2+} asegurar contenidos inferiores a 40 ppb, medidos en la corriente de alimentación del equipo, para proteger la integridad de las placas del desalinizador.

- De acuerdo al buen ajuste con el modelo de acidificación localizada de Galvele se sugiere que la solución en el interior de las cavidades generadas por corrosión localizada podría aproximarse a AlCl_3 saturado. La gran pendiente de Tafel medida en esta solución permite explicar la pequeña diferencia encontrada entre el potencial de propagación estable de corrosión por picado (E_{pit}) y en rendijas (E_{crev}).

Respecto a la superficie de ataque obtenida, se encontró que:

- En presencia de rendijas, independientemente de la técnica de medición utilizada como así también en presencia de iones Cu^{2+} , se observó un ataque continuo a partir de la boca del O-ring, cuya extensión aumentaba en función de la temperatura, como así también la presencia de barro secos, que en el caso de 85°C, se encontraban en toda el área ocupada por la rendija. En el interior de las zonas atacadas en el borde del O-ring, en la zona externa a éste y en ausencia del mismo, el ataque fue localizado y presentó morfología de picado cristalográfico. Se observa que a mayor temperatura, la morfología de ataque es en forma de hoyuelos con zonas de mayor profundidad donde puede apreciarse picado cristalográfico en su interior.

7. TRABAJOS FUTUROS

Este trabajo representó una primera etapa de investigación del comportamiento del AA 5052 en soluciones preparadas en laboratorio. En base a los resultados observados y teniendo en cuenta la importancia que implica evitar la corrosión en la planta de desalinización, se propone:

- Completar la evaluación electroquímica de la AA 5052 en una solución 0,0033M de AlCl_3 y a través de otros modelos como picado metaestable y precipitación de película de sal mediante la utilización de electrodos con picaduras artificiales.
- Estudiar la acción del ion Fe^{+++} proveniente del pretratamiento del agua a desalinizar en los potenciales de corrosión en probetas con y sin formadores de rendijas.
- Utilizar perfilometría para caracterizar la extensión del daño de acuerdo a la variación de la carga anódica circulada.
- Considerar la instalación de cupones de AA 5052, con y sin formador artificial de rendijas tipo O-ring, en el prototipo del desalinizador para el estudio de la corrosión en servicio.
- Realizar una medición exhaustiva del espesor de las placas del equipo prototipo mediante ultrasonido y determinar para las mismas un período de inspección adecuado, que permita obtener resultados pertinentes a corrosión generalizada, como así también por picado y en rendijas. Complementar dicho estudio con inspecciones visuales.
- Incluir un estudio global de factores que afecten la performance del desalinizador, considerando, distintos modos de degradación (erosión, corrosión microbiológica, corrosión galvánica, etc.) como así también ventanas operativas de integridad que aseguren una operación segura e incluir posibles técnicas de ensayos no destructivos útiles para el control y monitoreo de la corrosión en el equipo, por ejemplo termografía para detectar puntos calientes que puedan promover degradación localizada.
- Realizar un estudio para determinar el espesor aceptable, en caso de ataque por corrosión localizada, de las placas del desalinizador para establecer el rango de vida útil del desalinizador.

8. REFERENCIAS

1. World Economic Forum, “The Global Risks Report 2016: 11th Edition,” Insight Report (2016).
2. Nisan, S., G. Caruso, J.R. Humphries, G. Mini, A. Naviglio, B. Bielak, O. Asuar Alonso, N. Martins, and L. Volpi, *Nucl. Eng. Des.* 221 (2003): pp. 251–275.
3. World Nuclear Association, “Desalination” (2016), <http://www.world-nuclear.org/information-library/non-power-nuclear-applications/industry/nuclear-desalination.aspx> (Oct. 5, 2016).
4. Porteous, A., *Saline Water Distillation Processes* (Longman Group Limited, 1975).
5. Frenkel, V.S., D. Ph, and D. Wre, “Seawater Desalination : Trends and Technologies,” in *Desalination, Trends Technol.*, ed. M. Schorr (InTech, 2011), p. 346, http://cdn.intechopen.com/pdfs/13756/InTech-Renewable_energy_opportunities_in_water_desalination.pdf.
6. Al-Shammiri, M., and M. Safar, *Desalination* 126 (1999): pp. 45–59.
7. “SIDEM VEOLIA - Water Technologies” (n.d.).
8. Conti, M.C., and S. Labollita, *Ind. Y Química* Septiembre (2015): pp. 12–22.
9. “Scopus - Analyze Search Results” (n.d.), www.scopus.com (Oct. 5, 2016).
10. International Desalination Association, “Desalination by the Numbers” (2016), <http://idadesal.org/desalination-101/desalination-by-the-numbers/> (Oct. 5, 2016).
11. Mission 2017: MIT Global Water Security Committee, “Desalination and Water Recycling | Water for All” (2017), <http://12.000.scripts.mit.edu/mission2017/desalination-and-water-recycling/>.
12. Jacobsen, R., “Israel Proves the Desalination Era Is Here,” *Scientific American* (2016), <https://www.scientificamerican.com/article/israel-proves-the-desalination-era-is-here/>.
13. MacGowan, C.F., “History, Function and Program of the Office of Saline Water,” *Water Resources Review*. U.S. Geological Survey (1963), <http://www.usbr.gov/research/AWT/OSW/MacGowan.pdf>.
14. International Desalination Association, “IDA Desalination Workbook 2016 - 2017: Water Desalination Report,” International Desalination Association (2016), <https://www.paperturn.com/flipbook/id/global-water-intelligence/ida-desalination-yearbook-2016-2017?pid=NzU7549> (Oct. 12, 2016).
15. Bramer, H., “Continuation of Materials Evaluation Program,” *Research and Development Progress Report*, Office of Saline Water (1970), <https://babel.hathitrust.org/cgi/pt?id=mdp.39015078505107;view=1up;seq=1>.
16. Office of Saline Water, “Aluminum Heat Transfer Surfaces Multistage Flash Distillation Plant” (1970).
17. IDA, “Global Clean Water Desalination Alliance - H2O Minus CO2” (2015), <http://idadesal.org/wp-content/uploads/2015/12/Global-Desal-Alliance-press-release-final-5-12-15-English->

- international.pdf%5Cnhttp://frog4webservices.com/alliance2015/index.html.
18. World Nuclear Association, “Comparison of Lifecycle Greenhouse Gas Emissions of Various Electricity Generation Sources” (2011).
 19. Dharamshi, D., “World Nuclear News - Nuclear and the Fight against Climate Change” (2016), <http://www.world-nuclear-news.org/V-Nuclear-and-the-fight-against-climate-change-03101601.html> (Oct. 18, 2016).
 20. IAEA, “Energy Security” (n.d.), <https://www.iaea.org/topics/energysecurity/> (Jan. 25, 2017).
 21. IAEA, “Climate Change and Nuclear Power 2015” (2015).
 22. Fallis, A., “Climate Change and Nuclear Power,” IAEA (2011).
 23. Craig, C., *Exec. Intell. Rev.* 33 (2006): pp. 53–54.
 24. Maitra, R., *Exec. Intell. Rev.* 33 (2006).
 25. IAEA, “Market Potential for Non-Electric Applications of Nuclear Energy” (2002).
 26. Galvele, J.R., A.J. Arvía, J.J. Podestá, G. Cragnolino, G. Alvarez, V.J.D. Rascio, E. Rozados, C.J. Semino, S.P. Wexler, and S.V. de Tanis, *Estudio Sobre Corrosión Metálica* (SENID, 1973).
 27. Benialgo, M., “Desalinización de Agua: Investigación Para Mejorar Los Métodos,” CONICET (2012), <http://www.conicet.gov.ar/desalinizacion-de-agua-investigacion-para-mejorar-los-metodos/> (Oct. 20, 2016).
 28. “Inauguran Planta Clave Para Duplicar Acceso Al Agua En Puerto Deseado,” *Ámbito* (2016), <http://www.ambito.com/848078-inauguran-planta-clave-para-duplicar-acceso-al-agua-en-puerto-deseado> (Nov. 1, 2016).
 29. IAEA, *TECDOC 1326* (2002).
 30. Van Straaten, H., and A. Mazzoccone, “Estudio Técnico Económico de Sistemas de Desalinización Y Usos Del Vapor Acoplados a Centrales Nucleares de Baja Potencia - Estudio de La Desalinización de Agua de Mar Por Destilación Multi-Efecto,” Universidad de Buenos Aires, 2016.
 31. Conti M.C, Irigaray M., Labollita S., Chalfoun D.R., Kappes M.A., C.M., “Progress Report - Contract Number 18470/R0 - Period 2015-2016 Progress” (2016).
 32. Stärk, A., K. Loisel, K. Odier, A. Feßenbecker, A. Kempter, S. Nied, and H. Glade, *Desalin. Water Treat.* 55 (2014): pp. 2502–2514, <http://www.tandfonline.com/doi/full/10.1080/19443994.2014.957919>.
 33. Larsen-Basse, J., *Jom* 37 (1985): pp. 24–27.
 34. NORSOK, “NORSOK Standard M-001: Materials Selection” (2014).
 35. IAEA, “Technical Report Series N° 400. Introduction to Nuclear Desalination: A Guidebook.” (2000).
 36. Ahmed, Z., *Anti-Corrosion Methods Mater.* 28 (1981): pp. 4–7.
 37. Bonewitz, R.A., *Corrosion* 29 (1973): pp. 215–222.

38. Khedr, M.G.A., M.M.H. Badran, and A.A. El Azhari, *Desalination* 72 (1989): pp. 351–366.
39. Verink, E.D., and P.F. George, *Mater. Perform.* 12 (1973): pp. 26–30.
40. Ghali, E., “Aluminum and Aluminum Alloys,” in Uhlig’s *Corros. Handb.*, ed. R.W. Revie, 2nd ed. (John Wiley & Sons, Inc., 2000), pp. 677–716.
41. Pourbaix, M., *Atlas of Electrochemical Equilibria in Aqueous Solutions* (Pergamon Press, 1966).
42. Khedr, M.G. a., M.M.H. Badran, and A. a. El Azhari, *Desalination* 72 (1989): pp. 351–366, <http://www.scopus.com/inward/record.url?eid=2-s2.0-0024907754&partnerID=tZOtx3y1>.
43. Polmear, I., *Light Alloys*, 4th ed. (Elsevier Butterworth-Heinemann, 2006).
44. Lim, M.L.C., J.R. Scully, and R.G. Kelly, *Corrosion* 69 (2013): pp. 35–47.
45. Lyndon, J.A., R.K. Gupta, M.A. Gibson, and N. Birbilis, *Corros. Sci.* 70 (2013): pp. 290–293, <http://dx.doi.org/10.1016/j.corsci.2012.12.022>.
46. Polmear, I., *Light Alloys - From Traditional Alloys to Nanocrystals*, 4th ed. (Oxford, UK: Elsevier, 2006).
47. ASTM B 209-07, “Standard Specification for Aluminum and Aluminum-Alloy Sheet and Plate,” Standards (2007).
48. Larsen-basse, J., *J. Met.* (1985): pp. 24–27.
49. Soltis, J., N.J. Laycock, and D. Krouse, *Corros. Sci.* 53 (2011): pp. 7–10, <http://dx.doi.org/10.1016/j.corsci.2010.09.046>.
50. Soltis, J., *Corros. Sci.* 90 (2015): pp. 5–22, <http://dx.doi.org/10.1016/j.corsci.2014.10.006>.
51. Dexter, S.C., “Localized Corrosion of Aluminum Alloys for OTEC Heat Exchangers” (1979).
52. Hagyard, T., J.R.S., *J. Appl. Chem* (1959): pp. 323–330.
53. Baumgartner, M., and H. Kaesche, *Corros. Sci.* 3 (1990): pp. 231–236.
54. Broli, A., and H. Holtan, *Corros. Sci.* 13 (1973): pp. 237–246.
55. Foroulis, Z.A., and M.J. Thubrikar, (1976): pp. 3–8.
56. Galvele, J.R., and I.L. Muller, *Corros. Sci.* 17 (1977): pp. 995–1007.
57. Yasuda, M., *J. Electrochem. Soc.* 137 (1990): p. 3708.
58. Pride, S.T., *J. Electrochem. Soc.* 141 (1994): p. 3028.
59. Beck, T.R., *Electrochim. Acta* 29 (1983): pp. 1–7.
60. Wong, K.P., *J. Electrochem. Soc.* 137 (1990): p. 3010.
61. Nisancioglu, K., and H. Holtan, 18 (1978): pp. 1011–1023.
62. Frankel, G.S., *J. Electrochem. Soc.* 145 (1998): pp. 2186–2198.

63. Szklarska-Smialowska, Z., 41 (1999): pp. 1743–1767.
64. Hammond, R.P., D.M. Eissenberg, D.K. Emmermann, J.E. Jones, H.H. Sephton, F.C. Standiford, R.F. Scott, W.J. Rider, and D.W. Dean, *Desalination* 99 (1994): pp. 459–481.
65. LaQue, F.L., *Ocean Eng.* 1 (1969): pp. 299–312.
66. Dexter, S.C., “Localized Corrosion of Aluminum Alloys for OTEC Heat Exchangers” (Argonne, Illinois, US, 1979).
67. Frankel, G.S., L. Stockert, F. Hunkeler, and H. Boehni, *Corrosion* 43 (1987): pp. 429–436.
68. Galvele, J.R., *J. Electrochem. Soc.* 123 (1976): pp. 464–474.
69. Brennert, S., *J. Iron Steel Inst.* (1937): pp. 101–111.
70. Broli, A., and H. Holtan, *Corros. Sci.* 13 (1973): pp. 237–246.
71. Galvele, J.R., and G.S. Duffó, *Degradación de Materiales - I / Corrosión.*, 1ra Ed. (2006).
72. Yasuda, M., F. Weinberg, and D. Tromans, *J. Electrochem. Soc.* 137 (1990): pp. 3708–3715.
73. Nisancioglu, K., and H. Holtan, *Corros. Sci.* 18 (1978): pp. 1011–1023.
74. Foroulis, Z.A., and M.J. Thubrikar, *Electrochim. Acta* 21 (1976): pp. 225–230.
75. Bohni, H., and H.H. Uhlig, *J. Electrochem. Soc.* 116 (1969): pp. 906–910.
76. Furuya, S., and N. Soga, *Corrosion* 46 (1990): pp. 989–993.
77. Szklarska-Smialowska, Z., *Corros. Sci.* 41 (1999): pp. 1743–1767.
78. Muller, I.L., and J.R. Galvele, *Corros. Sci.* 17 (1977): pp. 995–1007.
79. Wilde, B.E., and E. Williams, *Electrochim. Acta* 16 (1971): pp. 1971–1985.
80. Wong, K.P., and R.C. Alkire, *J. Electrochem. Soc.* 137 (1990): pp. 3010–3015.
81. PICKERING, H.W., *Corros. Sci.* 29 (1989): pp. 325–341.
82. Alavi, A., and R.A. Cottis, *Corros. Sci.* 27 (1987): pp. 443–451.
83. Pourbaix, M., *J. Less-Common Met.* 28 (1972): pp. 51–65.
84. Galvele, J.R., *Corros. Sci.* 21 (1981): pp. 551–579.
85. Gravano, S.M., and J.R. Galvele, *Corros. Sci.* 24 (1984): pp. 517–534.
86. Dunn, D.S., N. Sridhar, and G.A. Cragolino, *Corros.* 52 (1996): pp. 115–124.
87. Pride, S.T., J.R. Scully, and J.L. Hudson, *J. Electrochem. Soc.* 141 (1994): pp. 3028–3040.
88. Moore, K.L., J.M. Sykes, and P.S. Grant, *Corros. Sci.* 50 (2008): pp. 3233–3240, <http://dx.doi.org/10.1016/j.corsci.2008.08.027>.

89. Comotti, I.M., M. Trueba, and S.P. Trasatti, *Surf. Interface Anal.* 45 (2013): pp. 1575–1584.
90. Fontana, M.G., *Corrosion Engineering*, 3rd. ed (Singapore: McGraw-Hill Book Co, 1987).
91. Galvele, J.R., *Corros. Sci.* 47 (2005): pp. 3053–3067.
92. Baumgartner, M., and H. Kaesche, *Werkstoffe Und Korrosion* 39 (1988): pp. 129–135.
93. Alkire, R.C., and D. Siitari, *J. Electrochem. Soc.* 129 (1982): pp. 488–496.
94. Vankeerberghen, M., *Corrosion* 60 (2004): pp. 707–717.
95. Laycock, N.J., and R.C. Newman, *Corros. Sci.* 39 (1997): pp. 1771–1790.
96. Hoar, T.P., *Trans. Faraday Soc.* 33 (1937): pp. 1152–1167.
97. Oldfield, J.W., and W.. Sutton, *Corrosion* 13 (1978): pp. 13–22.
98. Oldfield, J.W., G.L. Masters, and K.R. Stokes, “Prediction of Initiation and Propagation of Crevice Corrosion on Aluminium Alloys in Sea Water by Mathematical Modelling,” in *Corrosion* (1996), p. Paper 512.
99. Foley, R.T., *Corrosion* 42 (1986): pp. 277–288.
100. Szklarska-Smialowska, Z., *Pitting and Crevice Corrosion* (NACE International, 2005).
101. Frankel, G.S., L. Stockert, F. Hunkeler, and H. Boehni, *Corrosion* 43 (1987): pp. 429–436.
102. Sridhar, N., *Corrosion* 73 (2017): pp. 18–30.
103. Newman, R.C., *Electrochem. Soc. Interface* 19 (2010): pp. 33–38.
104. Beck, T.R., *Electrochim. Acta* 29 (1984): pp. 485–491.
105. Hagyard, T., and J.R. Santhiapillai, *J. Appl. Chem.* 9 (1959): pp. 323–330.
106. Stern, M., and A.C. Makrides, *J. Electrochem. Soc.* 107 (1960): p. 782.
107. Mishra, A.K., and G.S. Frankel, *Corrosion* 64 (2008): pp. 836–844.
108. Longuet, P., L. Burglen, M. Baumgartner, and H. Kaesche, 135 (1988): pp. 129–135.
109. Beck, T.R., *Corrosion* 33 (1977): pp. 9–13.
110. “Proyecto CAREM - Antecedentes,” CNEA Oficial (n.d.), <http://www.cnea.gov.ar/carem-elproyecto-Antecedentes> (Oct. 12, 2016).
111. “Ley Provincial 3621,” Recopilación Histórica de Leyes y Decretos Provinciales (2014), <https://sistemas.chubut.gov.ar/digesto/sistema/consulta.php?idile1=28824> (Oct. 12, 2016).
112. “UNITEK - Quiénes Somos,” Unitek (n.d.), <http://www.unitek.com.ar/nosotros.php> (Oct. 12, 2016).
113. “Estudiarán Habilitar Una Planta Desalinizadora de Agua de Mar,” *El Patagónico*

- (n.d.), <http://www.elpatagonico.com/estudiaran-habilitar-una-planta-desalinizadora-agua-mar-n736324> (Oct. 12, 2016).
114. “Ultiman Detalles de Infraestructura Para Instalar La Nueva Planta Desalinizadora Para Puerto Pirámides,” Subsecretaría de Servicios Públicos de Provincia de Chubut (2015), <http://www.chubut.gov.ar/portal/wp-organismos/medios/2015/03/21/ultiman-detalles-de-infraestructura-para-instalar-la-nueva-planta-desalinizadora-para-puerto-piramides/> (Oct. 12, 2016).
 115. “Desalinizadora de Puerto Pirámides – Se Están Realizando Las Tareas Para Su Instalación,” Subsecretaría de Servicios Públicos de Provincia de Chubut (2015), <http://www.chubut.gov.ar/portal/wp-organismos/serviciospublicos/2015/04/27/desalinizadora-de-puerto-piramides-se-estan-realizando-las-tareas-para-su-instalacion/> (Oct. 12, 2016).
 116. “Puerto Pirámides: Nueva Planta Desalinizadora Estaría Para Después Del Verano,” LU17 (2015), <http://lu17.com/destacado/puerto-piramides-nueva-planta-desalinizadora-estaria-para-despues-del-verano> (Oct. 12, 2016).
 117. “Desaladora de Agua de Mar En Puerto Deseado,” ECO-SITIO (2016), <http://noticias-ambientales-argentina.blogspot.com.ar/2016/08/desaladora-de-agua-de-mar-en-puerto.html> (Oct. 12, 2016).

Anexo 1: Línea de tiempo de desalinización en Argentina

1964: Emisión del reporte de Naciones Unidas “Desalinización de Agua en Países en Desarrollo” (Nueva York) que incluye un estudio detallado de la Argentina y de la factibilidad de obtener agua potable por desalinización²⁶.

1967: Estudio realizado en la Facultad de Ingeniería de la UBA sobre posibilidades de desalinización en la Argentina y presentado en la Conferencia Internacional de Agua para la Paz (Washington, 1967)²⁶.

1969: La Municipalidad de Bahía Blanca encarga a la Universidad de dicha ciudad a realizar un estudio para determinar la posibilidad de colocación de una planta de desalinización para abastecer de agua potable la población. Allí se recomienda la instalación de una planta desalinizadora dual propulsada por energía nuclear mediante la técnica de MSF²⁶.

1973: Reportes publicados en “Estudio sobre Corrosión Metálica” a cargo de C.J. Semino y S.P.B de Wexler que incluyen un análisis de factibilidad de instalación de plantas de desalinización en Argentina, estudios sobre materiales realizados en CNEA, de recubrimientos orgánicos en el Laboratorio de Entrenamiento Multidisciplinario para la Investigación Tecnológica (LEMIT, La Plata) y de recubrimientos inorgánicos en el actual Instituto de Investigaciones Científicas y Técnicas para la Defensa (CITEDEF)²⁶.

1980:

- Estudio de factibilidad de instalación de una planta de desalinización en Camarones, Chubut.
- Se comienza a diseñar en CNEA el primer reactor nuclear de potencia de total diseño nacional. El proyecto es denominado CAREM (Central Argentina de Elementos Modulares)¹¹⁰.

1984: El proyecto CAREM es presentado oficialmente en la Conferencia de IAEA sobre Pequeños y Medianos Reactores en Lima, Perú¹¹⁰.

1991: Instalación de una planta de desalinización de pequeña escala en la ciudad de Puerto Pirámides, Chubut¹¹¹.

1993: Fundación de la compañía Unitek a cargo de ingenieros marplatenses, con la intención de desarrollar proyectos de ingeniería y producir sistemas de alta tecnología para el re-uso y tratamiento de aguas¹¹².

1998: Unitek comienza a explorar el negocio de la desalinización¹¹².

2004: Comienzan los estudios sobre procesos sustentables de producción de agua acoplados a un sistema energético, sin emisión de gases de efecto invernadero a partir de un mecanismo de captura de CO₂ mediante la vinculación del INGAR-CONICET (Santa Fe) y el Centro de Aplicaciones Informáticas y Modelado en Ingeniería (Universidad Tecnológica Nacional regional Rosario)²⁷.

2006: El Poder Ejecutivo Nacional declara de Interés Nacional “la construcción y puesta en marcha del Prototipo de Reactor CAREM para la generación nucleoelectrónica de energía” de acuerdo al Decreto 1107¹¹⁰.

2014:

- Febrero: Comienza la obra civil de CAREM 25 en la localidad de Lima (Buenos Aires)¹¹⁰.

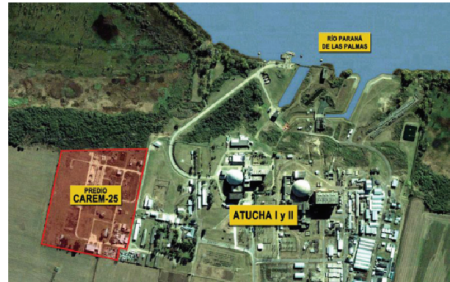


Figura A1-1. Imagen satelital de la ubicación de la obra CAREM 25⁸.

- Abril: Se aprueba un proyecto para llevar a cabo un estudio de factibilidad de instalación de una planta desalinizadora en Comodoro Rivadavia (Chubut)¹¹³.
- Septiembre: IAEA aprueba el proyecto 18470/R0 presentado por el Departamento de Química y Procesos en Instalaciones Nucleares (Gerencia Química, CNEA) en el que se propone el desarrollo y construcción de una planta piloto modular para un desalinizador multiefecto (MED) y una planta híbrida de desalinización por ósmosis inversa y tecnologías térmicas. El proyecto es liderado por el Dr. Mauricio Chocrón y forma parte del proyecto global I35005 que tiene como objetivo el desarrollo de aplicaciones no eléctricas asociadas a la energía nuclear. A su vez, estos proyectos también son parte del Plan de Reactivación Nuclear Argentino.

2015:

- Marzo: Comienzan las tareas para la instalación de una planta de desalinización con tecnología de ósmosis inversa en Puerto Pirámides mediante una inversión del Gobierno Provincial de 2,7 millones de pesos argentinos. Su capacidad de agua potable es de 300 mil L/día y su puesta en marcha se estima durante el primer semestre de 2017¹¹⁴⁻¹¹⁶.

2016: Puesta en marcha de una planta desalinizadora modular que utiliza ósmosis inversa en Puerto Deseado (Santa Cruz) y que posee una capacidad de generación de agua potable de 3 millones L/día a un costo de 18 pesos AR por cada 1000 litros de agua. El proyecto fue impulsado por el Ente Nacional de Obras Hídricas de Saneamiento (ENOHSA) que depende del Ministerio del Interior y ejecutado por la empresa argentina RWL Water (ex – Unitek). El presupuesto destinado fue de 94 millones de pesos argentinos¹¹⁷.

2017: Se espera comenzar a operar una planta de desalinización mediante ósmosis inversa de mayor capacidad que la de Puerto Deseado en la ciudad de Caleta Olivia en Santa Cruz²⁸.

Anexo 2: Acondicionamiento del agua de mar y calidad del agua desalinizada

A modo informativo, en esta sección se incluye una descripción de los parámetros del agua pretratada que tienen efecto sobre la integridad del desalinizador MED diseñado en CNEA.

La corriente de agua de mar proveniente de la descarga del condensador principal del Circuito Secundario (ver Figura 5) ingresa a un circuito de acondicionamiento aguas arriba del mismo, con el fin de disminuir la posibilidad de ocurrencia de taponamiento, erosión, ensuciamiento y bio-ensuciamiento (*biofouling*). En una primera etapa, se realizan dos filtraciones a través de rejillas, que dependiendo de su separación, se pueden clasificar en: “gruesa” y “fina”³⁰. En la primera, se remueven elementos macizos mediante barros cuya separación es de 200 mm y en la otra, dicha distancia es menor al diámetro de los tubos de los intercambiadores del circuito de acople (10-15 mm)³⁰.

Una vez filtrada, dicha corriente se dirige a la “línea de toma de agua” compartida entre el sistema de ósmosis inversa (el cual no se discutirá en este anexo) y el desalinizador MED, la cual lo hace a una temperatura de 18°C³⁰. Pevio a ingresar al circuito de acople, dicha agua pre-filtrada circula por dos etapas que permiten la eliminación de particulado fino, como arena y grava. En la primera, se utiliza un sedimentador lamelar o de placas inclinadas, el cual facilita la remoción de arena y en la segunda, mediante un equipo de Coagulación-Floculación y Sedimentación-Filtración, se separan los sólidos en suspensión³⁰. Debido a que el diseño del equipo MED cuenta con distribuidores de caudal de 1 mm de diámetro, se cuenta con un sistema de microfiltros rotativos cuyo pasaje de sólidos es del orden de los cientos de micrones³⁰.

Una vez completada la etapa de remoción de sólidos, se dispone de instalaciones para dosificación de aditivos como FeCl₃, por su alta efectividad durante la etapa de coagulación, H₂SO₄ para ajustar el pH y Cl₂ como biocida³⁰.

Posteriormente, el agua de mar ingresa a un desaireador que barre con vapor de arrastre el oxígeno y los gases no condensables³⁰. En la última etapa del acondicionamiento del agua de alimentación, se agrega un producto antiescalante³⁰, mediante el cual se reduce el riesgo de formación de películas de carbonatos, que por un lado disminuyen la transferencia térmica del equipo, y que por el otro, favorecen la reconcentración de la solución en una dada zona del desalinizador, promoviendo el inicio de la corrosión localizada.

Los contenidos máximos de cloro y de hierro en forma oxidada están limitados por la integridad de las membranas y los mismos se encuentran en valores tolerables de hasta 0,01 ppm y 0,05 ppm, respectivamente. Cabe mencionar que para mantener en la corriente de alimentación niveles de cloro por debajo de 0,01 ppm es necesaria la posterior adición de bisulfito de sodio para reducir dicho agente. El anión sulfato resultante de dicha reacción redox, no representa un riesgo para el sistema dado que podría actuar como inhibidor debido a su efecto incremental en el potencial de inicio de corrosión localizada⁷¹. Por otro lado, el rango de pH para asegurar la integridad del sistema RO es 4-11 y coincide con el rango de pasividad del aluminio, y no representa un problema debido a que el agua de mar presenta valores de pH entre 7,6 y 8,3³⁰.

Finalmente, el producto destilado obtenido de la descarga del desalinizador, que posee un contenido de cloruros de 10 ppm, se almacena en un tanque. Por otro lado, la salmuera se inyecta a la corriente proveniente de la descarga del condensador principal junto al concentrado resultante del sistema de desalinización por membranas³⁰.

Cabe destacar que la calidad de agua obtenida mediante desalinización MED es de mayor pureza dado que contiene alrededor de 10 ppm de cloruros, mientras que el agua obtenida con ósmosis inversa posee 400 ppm de cloruros³⁰. Por esta razón, el modo híbrido de operación que permite el *blending* de destilados, es la que permite una operación efectiva, debido a la posibilidad de producción de distintas calidades de agua (potable, industrial, agrícola-ganadero) y además, extiende la vida útil de las membranas.

Anexo 3: Mediciones mediante perfilometría electrónica

En esta sección se incluyen las mediciones realizadas con perfilometría electrónica, la cual arroja una medición del cambio de topografía en una dirección unidimensional. De este modo, se verificaron las mediciones realizadas con perfilometría óptica en las probetas ensayadas potencioestáticamente a un potencial 25 mV por debajo del potencial de iniciación de corrosión en rendijas. En todos los casos se utilizó una velocidad de 0,25 mm/s y en los gráficos de profundidad vs. longitud de la probeta obtenidos se incluye una flecha para indicar el sentido y dirección del barrido.

En la Figura A3-1 se observa que existe un buen acuerdo entre las profundidades máximas medidas por perfilometría óptica y la que se presenta en este anexo para las tres temperaturas ensayadas. Se verifican valores de 5, 15 y 40 μm de acuerdo a la escala de profundidad. Por otro lado, se observa que el tipo de ataque es localizado, y se evidencia que en el caso de 60°C el daño se encuentra sectorizado en el área ocupada por el O-ring, en la probeta ensayada a 85°C el ataque se concentra en el escalón ubicado en la boca de la rendija. Por último, cabe destacar que la sensibilidad de este ensayo está dada por la geometría del estilete utilizado para obtener el perfil de la muestra. Para estas mediciones la resolución del mismo se encuentra en 0,1 μm .

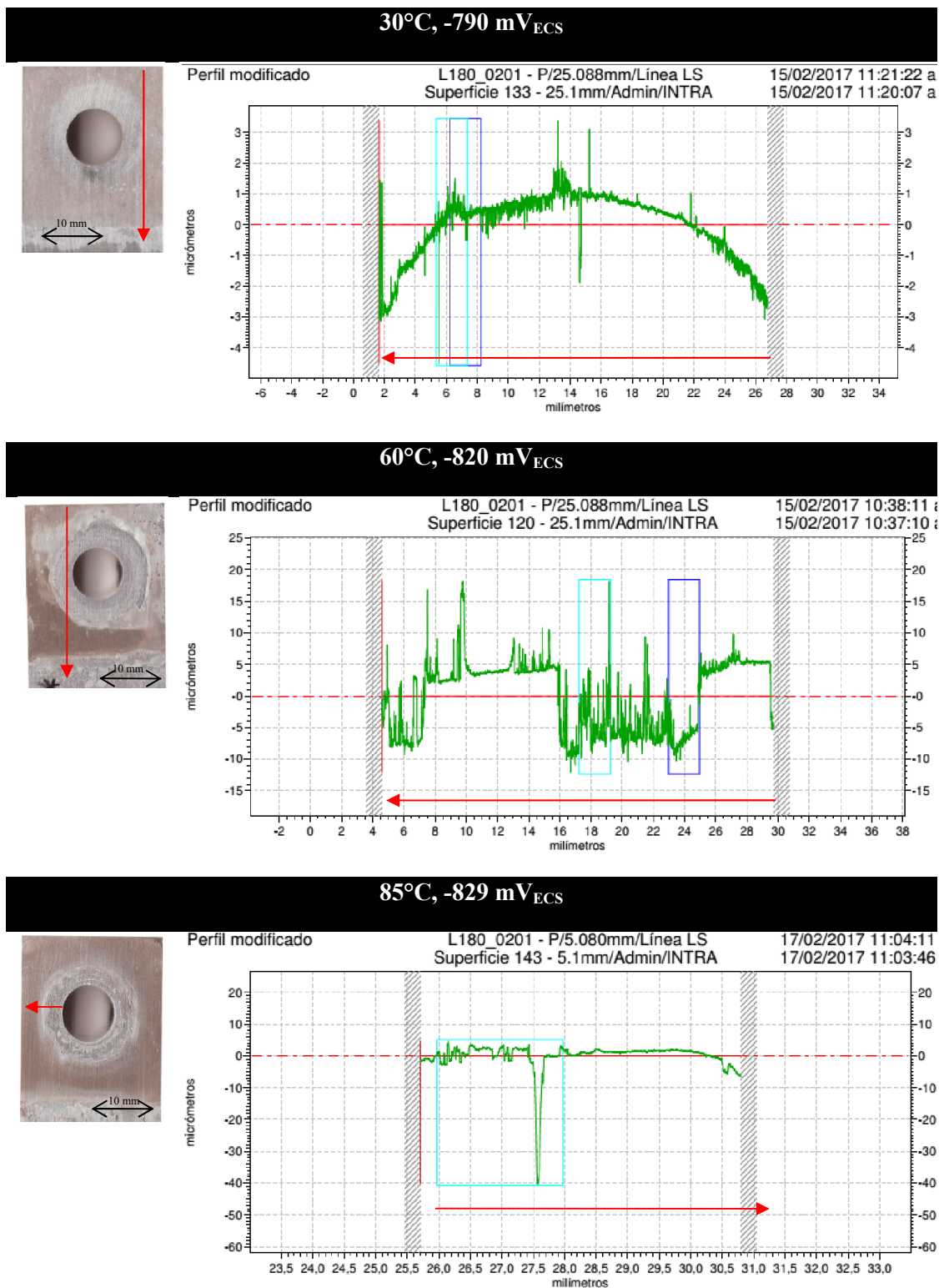


Figura A3-1. Gráficos de perfilometría electrónica obtenidos para las muestras ensayadas potencioestáticamente a 25 mV por debajo del E_{crev} durante 24 horas a 30°C, 60°C y 85°C.