

CORROSION DEL ACERO DE TANQUES CONTENEDORES DE RESIDUOS NUCLEARES DE ALTA ACTIVIDAD

Carranza, R. M.¹, Giordano, C. M.¹, Sáenz, E.² y Weier, D. R.³

¹U. A. Materiales, ²Instituto Sabato, CAC-CNEA, Av. General Paz 1499, Buenos Aires, ARGENTINA.
carranza@cnea.gov.ar

³Statistics Group, Pacific NW National. Lab., 902 Battelle Bd., PO Box 909, Richland, WA 99362, USA

Resumen

La CNEA y el Departamento de Energía de los Estados Unidos (USDOE) están llevando a cabo una cooperación científica para investigar los efectos de la composición química en la corrosión de los tanques de almacenamiento de residuos nucleares líquidos de alta actividad. Los residuos radiactivos son almacenados en tanques subterráneos que contienen una combinación de sales, que consiste principalmente en nitrato de sodio, nitrito de sodio e hidróxido de sodio. La Oficina de Protección Fluvial (Office of River Protection) en el Emplazamiento Hanford (Hanford Site) del Departamento de Energía de los Estados Unidos de América ha identificado una necesidad en ciencia para realizar un estudio de laboratorio con el fin de entender mejor los efectos de la química de los residuos radiactivos sobre la corrosión de los tanques de almacenamiento del Emplazamiento Hanford. La Necesidad en Ciencia (Science Need), RL-WT079-S Double-Shell Tanks Corrosion Chemistry (Química de la corrosión de los tanques de pared doble), requiere un trabajo de algunos años para identificar la química y la temperatura de los residuos dentro límites de operación para el control de la corrosión de los tanques de pared doble (double-shell tank, DST) y el intervalo de temperaturas de operación que pueden no suministrar la esperada protección a la corrosión y para evaluar futuras operaciones en condiciones que están fuera de la base de datos de corrosión existente. Se está evaluando en esta cooperación el daño por corrosión que sufre el acero al carbono utilizado en la construcción de los DST en residuos simulados (no radioactivos). Se están realizando también evaluaciones de la influencia del tiempo de exposición y de la composición del electrolito y/o su concentración.

Abstract

A collaborative study is being conducted by CNEA and USDOE (Department of Energy of the United States of America) to investigate the effects of tank waste chemistry on radioactive waste storage tank corrosion. Radioactive waste is stored in underground storage tanks that contain a combination of salts, consisting primarily of sodium nitrate, sodium nitrite and sodium hydroxide. The USDOE, Office of River Protection at the Hanford Site, has identified a need to conduct a laboratory study to better understand the effects of radioactive waste chemistry on the corrosion of waste storage tanks at the Hanford Site. The USDOE science need (RL-WT079-S Double-Shell Tanks Corrosion Chemistry) called for a multiyear effort to identify waste chemistries and temperatures within the double-shell tank (DST) operating limits for corrosion control and operating temperature range that may not provide the expected corrosion protection and to evaluate future operations for the conditions outside the existing corrosion database. Assessment of corrosion damage using simulated (non-radioactive) waste is being made of the double-shell tank wall carbon steel alloy. Evaluation of the influence of exposure time, and electrolyte composition and/or concentration is being also conducted.

Introducción

El tratamiento con ácido nítrico de combustibles nucleares gastados para ser reprocesados y extraer algunos componentes (como el plutonio) para ser reutilizados posteriormente, produce una gran cantidad de residuos radiactivos de alta actividad en estado líquido [1]. En algunos casos estos residuos son almacenados transitoriamente antes de ser acondicionados mediante vitrificación para su disposición final [2].

En el Centro Nuclear de Hanford (Richland, Washington-EUA) desde hace mucho tiempo existen residuos líquidos de alta actividad, con el agregado de NaOH y NaNO₂, almacenados en grandes tanques de acero al carbono [3].

En algunos de estos tanques se ha encontrado un adelgazamiento de las paredes por corrosión generalizada que excede las predicciones realizadas [3,4]. Entre las posibles explicaciones están la presencia de residuos con concentraciones más diluidas en inhibidores o aumento de las concentraciones de iones agresivos por evaporación del líquido, además del efecto de los cambios de temperatura debido a las diferentes estaciones de los lugares en donde están los tanques, entre otros factores [5].

En este trabajo se toma la experiencia del seguimiento y estudio de los efectos de la corrosión sobre los aceros utilizados en los Tanques de Doble Pared (TDP) de Hanford en Estados Unidos (EUA) para ampliar el conocimiento en cuanto a los límites de composiciones de los químicos utilizados en el tratamiento de los residuos nucleares de alta actividad. El mismo forma parte del acuerdo de colaboración denominado “Tank Corrosion Chemistry Cooperation”, Cooperación para la Química de la Corrosión de los Tanques, entre el Departamento de Energía de EUA y la Comisión Nacional de Energía Atómica (CNEA) de la República de Argentina; y tiene como objetivo: determinar el comportamiento frente a la corrosión del acero A537 Clase 1 en diferentes concentraciones de residuos líquidos simulados (no radioactivos), para fijar los límites de seguridad de la química de estos residuos dentro de los contenedores de este acero que se utilizan en el emplazamiento de Hanford (Richland-EUA).

El estudio de la corrosión del acero al carbono usado en los TDP (A537 clase 1 según ASTM) está planificado con un duración de 2 años, con extracciones a un mes, seis meses, doce meses y dos años, correspondiendo este trabajo sólo a los análisis comprendidos hasta los seis meses de inmersión. En estos ensayos de inmersión a largo plazo se realizaron medidas de pérdida de masa, observaciones al microscopio óptico y al microscopio electrónico de barrido, medidas del potencial de corrosión en el tiempo, medidas de la velocidad de corrosión por impedancia electroquímica, corrosión bajo tensión; y en otros ensayos separados se realizaron curvas de polarización potenciodinámica; todo esto enmarcado en un análisis estadístico de la influencia de los componentes químicos presentes en las distintas soluciones simuladas.

2. Parte experimental

Se estudio la corrosión del acero al carbono A537 clase 1 (composición nominal: $\leq 0,24$ C; 0,25Cr; 0,35 Cu; 0,54-1,4 Mn; $\leq 0,08$ Mo; 0,25 Ni; 0,035 P; $\leq 0,04$ S; 0,13-0,55 Si, balance de Fe; porcentaje en peso) en soluciones de residuos simuladas no radioactivas.

2.1 Análisis estadístico

En el análisis estadístico de la influencia de los distintos componentes químicos sobre la corrosión del acero estudiado se utilizó el Modelo de Respuesta Superficial [6], que en segundo orden de aproximación polinomial y limitado principalmente sobre la región de las concentraciones usadas se expresa mediante la ecuación 1:

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

En donde y es la medida de un indicador de la corrosión (por ejemplo la velocidad de corrosión, el potencial de picado o la susceptibilidad a la corrosión por rendijas, entre otros); X_1, X_2, \dots, X_5 son las concentraciones de los componentes principales; X_6, X_7, \dots, X_{10} son las concentraciones de los componentes secundarios; b_0, b_i, b_{ji} son los 26 parámetros que serán determinados de los datos experimentales y e el error asociado a las mediciones.

En el presente trabajo no se presenta el análisis estadístico, ni la determinación de los parámetros para los distintos modelos, sin embargo, los mismos se realizarán al completar toda la información y al concluir los ensayos de inmersión a largo plazo.

2.2 Las soluciones

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

La Tabla 1 resume las concentraciones máximas y mínimas de los distintos componentes utilizados. Estos niveles de concentración están basados en los trabajos de Ondrejcin [7].

Si se considera el total de las combinaciones posibles entre los 10 componentes químicos (cinco a tres niveles de concentración y otros cinco a dos niveles de concentración), se tendría un total de $2^5 \times 3^5 = 7776$ combinaciones posibles. Como por motivos de costo y tiempo no se podría preparar y estudiar tal cantidad de soluciones en un costo/tiempo razonable, se diseñó una matriz estadística de ensayos utilizando sólo 30 soluciones, las cuales fueron preparadas utilizando agua ultrapura ($18.2 \text{ M}\Omega\cdot\text{cm}$ de resistividad) y productos químicos de calidad analítica. Para el diseño de las 30 soluciones obtenidas se utilizó el método D-óptimo, no se incluyen el tiempo y la temperatura que afectan a la corrosión del acero. Estas variables podrían ser incluidas en el análisis estadístico agregando dos columnas más a la matriz de ensayos. En este estudio se utilizó una sola temperatura de ensayo ($40 \text{ }^\circ\text{C}$), que es la temperatura media aproximada de los residuos líquidos en el sitio de Hanford.

Este criterio de optimización D-óptimo, el cual maximiza el determinante de todas las combinaciones posible entre los distintos niveles, para minimizar el error asociado a la estimación de los distintos parámetros del modelo (ecuación 1), asegura

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

2.3 Medidas de pérdida de masa (PM)

Las 30 soluciones contenidas en recipientes de polietileno fluorado de alta densidad (FHDPE Nalgene®), fueron, a su vez, sumergidas en tres cubas de polietileno de alta densidad (aisladas térmicamente del exterior con un recubrimiento de madera) conteniendo aceite de silicona a $40 \pm 0,7$ °C, cerrado herméticamente para evitar la evaporación del líquido calefactor. El calentamiento fue proporcionado por termostatos con circulación forzada de líquido, modelo Lauda® E200 que mantuvieron controlada la temperatura en este valor durante el tiempo total de inmersión ().

Los cupones para los ensayos de pérdida de masa (PM) fueron paralelepípedos de acero A537 clase 1. Estos cupones se obtuvieron de planchas laminadas en caliente y cortadas con las dimensiones: 5,00cm x 2,00cm x 0,64cm, el área aproximada fue de 30 cm². Se estudió la corrosión de los cupones inmersos y de cupones sometidos a la fase de vapor de las soluciones.

Se realizó un decapado químico superficial antes de la inmersión y después de cada extracción: 10 minutos a ultrasonido en una solución compuesta por 200mL de H₂O ultra pura, 200mL de HCl concentrado y 5ml de formaldehído, solución esta empleada para la remoción de óxidos superficiales (según norma ASTM G-1 [8]). Luego fueron pesadas utilizando una balanza analítica METTLER modelo AE240. La velocidad de corrosión se estimó mediante la ecuación 2 [8]:

$$v_{cor} = \frac{\Delta M}{At\rho} \quad (2)$$

Donde ΔM es la pérdida de masa después de la limpieza en g; $A = 30$ cm² es el área aproximada de las probetas, t es el tiempo de inmersión en años y $\rho = 7,8$ g/cm³ es la densidad del Fe, dando la velocidad de corrosión generalizada en cm/año que será reportada en $\mu\text{m/año}$.

2.4 Probetas para corrosión bajo tensión (CBT)

Para evaluar el fenómeno de CBT, se utilizaron probetas dobladas en U según Norma ASTM G-30 [9], del mismo material que los cupones de pérdida de masa y de las probetas electroquímicas (A537 clase 1), maquinadas con dimensiones de: 5,00cm x 2,00cm x 0,20 cm de espesor, y radio de curvatura de 1,35cm en la sección doblada.

2.5 Observaciones al microscopio óptico y electrónico de barrido

Todos los cupones sumergidos y no sumergidos fueron observados, a cada tiempo de extracción, después de limpiadas con el decapado, por microscopía óptica a aumentos de 5x, 10x y 20x, para observar indicios de picaduras; y algunas de ellas fueron seleccionadas para ser analizadas por el microscopio electrónico de barrido (MEB). El microscopio óptico utilizado fue OLYMPUS modelo BX60M y el MEB PHYLIPS 500 del Departamento de Materiales de CNEA, Centro Atómico

Constituyentes. Las probetas para CBT fueron observadas al microscopio óptico, luego de ser enjuagadas con agua ultrapura y alcohol y secadas, y devueltas a las celdas cuando no se encontraron vestigios de fisuración por CBT.

2.6 Medidas de impedancia electroquímica (EIS)

En cada celda se colocó una probeta electroquímica cilíndrica (PEQ) de acero A537 clase 1 (1,50cm de diámetro y 5,00cm de longitud, diseñada con la menor cantidad de superficie en el límite metal-vapor-solución, cuello alargado de 3mm de diámetro, para minimizar el efecto del ataque localizado en esta sección), que fue utilizada para medir el potencial de corrosión y para determinar la velocidad de corrosión, por impedancia electroquímica, según norma ASTM G-3 [10]. Esta probeta fue la única en contacto eléctrico con el exterior y el área aproximada en contacto con la solución fue de $27,0 \text{ cm}^2$.

Para las mediciones de impedancia se utilizaron contraelectrodos de grafito y electrodo de referencia de Ag/AgCl en KCl saturado ($V_{Ag/AgCl/KCl} = 199mV_{enH}$).

A cada tiempo de inmersión, se midió por 15 minutos el potencial de corrosión (E_{corr}), luego se realizó un barrido de potencial sinusoidal con una amplitud de $10mV$ alrededor del potencial de corrosión con frecuencias desde 10000 Hz hasta 0.001 Hz y toma de datos en 5 puntos por década, dado por un analizador Solartron modelo SI 1260 y un potenciostato Solartron modelo SI 1287.

Los diagramas experimentales obtenidos fueron analizados por medio del ajuste de circuitos equivalentes RCPE en cascada con uno, dos y hasta tres elementos de fase constante en paralelo como se muestra en la Figura 2, utilizando el modelo de Cole-Cole [11] a través del programa ZPLOT.

Para el cálculo de la velocidad de corrosión por EIS se empleó la resistencia de baja frecuencia (R_1 , R_2 o R_3) según se trate de 1, 2 o 3 elementos RCPE usados en el ajuste (resistencia comúnmente denominada como R_p en la bibliografía [12]). La velocidad de corrosión en $\mu\text{m/año}$ está dada por las ecuación 3:

$$v_{cor} = \frac{k \cdot i_{corr} \cdot W}{\rho} \quad (3)$$

Donde $B = 0,026 \text{ V}$ es el valor medio de la constante de Stern-Geary para el Fe, R_p es la resistencia de baja frecuencia obtenida del ajuste en $\Omega \cdot \text{cm}^2$, $W = 55,85$ es el peso equivalente de Fe en g/mol , $\rho = 7,8 \text{ g/cm}^3$ es la densidad del Fe y $k = 3.27 \cdot 10^6 \mu\text{m} \cdot \text{g/A} \cdot \text{cm} \cdot \text{año}$ es el factor Faradico asumiendo que el Fe pasa a Fe^{2+} .

2.7 Medidas del potencial de corrosión en el tiempo

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

2.8 Medidas del pH

Se midió al inicio de los ensayos de inmersión a largo plazo el pH en cada solución, utilizando un pHmetro Inolab modelo pH Level 1 para determinar su posible

efecto en algunas de las variables indicadoras de la corrosión estudiadas. Finalizado el plazo, a los dos años, se volverá a medir.

2.9 Curvas de Polarización Potenciodinámica (CPPD)

En ensayos separados, se hicieron barridos de polarización potenciodinámica según norma ASTM G-5 [13], para determinar los potenciales de picado (E_{20}), de repasivación (E_{r20}) y la susceptibilidad a la corrosión por rendijas (ΔE_{cr}). El equipo utilizado fue un potenciostato Solartron modelo SI 1287 y el programa Corrware permitió la adquisición de los datos.

Se utilizaron probetas con las mismas características de las PEQ empleadas para EIS, contraelectrodos de Pt (dos laminas con área total de 200cm^2) y electrodo de referencia de Ag/AgCl en KCl saturado. Las celdas que se utilizaron para los ensayos potenciodinámicos son similares a las descritas para los ensayos de inmersión a largo plazo. La temperatura de la celda y de la solución se mantuvo constante en $40,0 \pm 0,1$ °C, calentamiento este proporcionado por un termostato Julabo® modelo MV-4.

Se midió, en cada ensayo para cada una de las 30 soluciones, el potencial de corrosión (E_{corr}) durante 15 minutos, luego se aplicó un potencial de $E_{corr} - 150\text{ mV}$, para asegurar la observación de la rama catódica en el diagrama j vs E , y a partir de este potencial se inició el barrido de potencial en sentido anódico (barrido de ida) con una velocidad de barrido de $0,1667\text{ mV/s}$ (según norma ASTM G-5)[13]. El barrido de potencial se invirtió (barrido de regreso) cuando la densidad de corriente alcanzó el valor de 5 mA/cm^2 (según norma ASTM G-5) [13] y se finalizó el ensayo cuando se alcanzó la densidad de corriente de pasividad.

Como fue difícil determinar el potencial de picado, o de descomposición de la solución en algunos casos, en estos sistemas (el aumento de la corriente con el potencial no siempre fue abrupto), se tomó como potencial de picado o de descomposición de la solución el valor del potencial para el cual la densidad de corriente anódica alcanzó un valor de $20\text{ }\mu\text{A/cm}^2$ (E_{20}) [14,15]. El valor del potencial de repasivación (E_{r20}), se define en este trabajo como el correspondiente al potencial al cual la densidad de corriente en el barrido de potenciales de regreso, vuelve al valor de $20\text{ }\mu\text{A/cm}^2$ (debido a las características de la corrosión localizada de estos sistemas, pocos milivoltios diferencian al potencial de repasivación definido como E_{r20} del usualmente definido en la literatura como el potencial al cual se cruzan el barrido de ida con el barrido de regreso [16]). En los casos en que la curva de regreso siguió aproximadamente el mismo camino que el de barrido de ida, la probeta no sufrió ningún tipo de corrosión localizada, y el incremento de la densidad de corriente se asoció a la descomposición de algún componente químico de la solución. En estos casos, E_{20} y E_{r20} fueron similares y no se asociaron entonces con potenciales de picado y repasivación respectivamente.

La susceptibilidad a la corrosión por rendijas (ΔE_{cr}) se determinó en cada ensayo utilizando la diferencia entre el potencial E_{20} y el de repasivación E_{r20} [16] (ecuación 4):

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

(4)

3. Resultados y discusión

3.1 Observaciones de los cupones

La Tabla 3 resume las observaciones de los cupones sumergidos a 1 y 6 meses de inmersión. Se observó que muchos de los cupones sumergidos estaban limpios, sin ningún tipo de ataque apreciable a simple vista y con su color metálico característico. Otros cupones presentaron productos de corrosión oscuros en zonas localizadas de las caras de los cupones (corrosión por picado CP) y/o dentro de los orificios a través de los cuales pasaba el cordón de Teflón[®] del cual estaban colgados (corrosión por rendijas CR), mientras el resto de la superficie mantuvo su color metálico característico.

Sólo en un par de casos se observó cambio de coloración de toda la superficie y que se indica en principio como corrosión generalizada (CG), en las soluciones 5 (a los 6 meses) y 24 (a 1 y 6 meses).

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

Esto indica que el acero A537 clase1 es muy susceptible a la corrosión localizada en estos medios básicos multiiónicos, especialmente a la corrosión por rendijas.

En la Figura 3 y la Figura 4 se puede ver el aspecto de las superficies, observadas por microscopía óptica y electrónica de barrido, de los cupones sumergidos y no sumergidos con tiempos de exposición de 1 y 6 meses en algunas de las distintas soluciones ensayadas. Las micrografías correspondientes a los cupones sumergidos y extraídos a 1 mes de inmersión (arriba en la Figura 3) corresponden a superficies limpias, sin picaduras. En general se pudo apreciar que las picaduras de los cupones expuestos al vapor fueron del tipo semiesféricas mientras que las de las muestras sumergidas no tenían una geometría definida, igualmente tuvieron un mayor tamaño y una mayor profundidad las observadas en los cupones no sumergidos que en los sumergidos.

3.2 Medidas de pérdida de masa (PM)

La Tabla 4 resume las velocidades de corrosión generalizada para los cupones sumergidos ($v_{cor, s}$) y para los no sumergidos ($v_{cor, ns}$) en cada celda, para tiempos de 1 y 6 meses de exposición, calculadas a partir de las medidas de pérdida de masa (PM), ecuación 2.

Los límites de la técnica en cuanto a la velocidad de corrosión calculadas por pérdidas de masa, fueron fijados con base a la desviación estándar ($\pm 2,9 \text{ mg}$) observada en los cupones limpios al someterlos durante ciclos de 10 minutos a ultrasonido en la solución de limpieza y usando la ecuación 2 para cada tiempo de inmersión. Esta dispersión en el error corresponde al error de lo que se pierde de metal base en cada ciclo de limpieza.

Como se puede apreciar en la Tabla 4, es muy difícil la determinación de la velocidad de corrosión generalizada por pérdida de masa en los cupones sumergidos ($v_{cor, s}$), ello es así por la gran dispersión que se observa al limpiar químicamente las muestras durante 10 minutos a ultrasonido [8], entre otras causas. El error de la técnica

utilizada que es cerca de 2,9 mg, es muy grande respecto a los 8,6 mg de metal base que se pierde al atacar con la solución de limpieza.

Por otro lado en las soluciones en donde se pudo detectar una pérdida de masa apreciable (soluciones # 2, 5, 6, 11, 15, 16, 17, 23, 24, 28, 29 y 30 para el primer mes, soluciones # 5, 6, 8, 15, 16, 17, 28, 29 y 30 para el sexto mes), mayor que el error por limpieza, el aspecto limpio de las superficies de los cupones sumergidos hace pensar en que esta pérdida de masa debe atribuirse a la corrosión localizada (corrosión por picado (CP) y/o por rendijas en el orificio (CR)), y no a la corrosión generalizada (CG). Entonces, la velocidad de corrosión que se calcula por pérdida de masa utilizando la ecuación 2 es una medida de la intensidad de la corrosión localizada subestimada pues en realidad el área del cupón afectada a esa pérdida de masa es mucho menor que la utilizada en el cálculo.

3.3 Corrosión bajo tensión (CBT)

En las probetas para CBT después de 1 y 6 meses de inmersión no ha sido detectada fisuración inducida por corrosión bajo tensión.

3.4 Medidas de impedancia electroquímica (EIS)

La Tabla 5 muestra las velocidades de corrosión obtenidas a partir de la resistencia de baja frecuencia (R_p), utilizando la ecuación 3.

Introduciendo las resistencias R_1 , R_2 y R_3 (resistencias de alta, media y baja frecuencia respectivamente) se calcularon, utilizando la ecuación 3, velocidades de corrosión correspondientes. Por comparación con las velocidades de corrosión obtenidas por los ensayos de pérdida de masa, se estableció que sólo la resistencia de baja frecuencia (R_p) predice una velocidad de corrosión congruente con la determinada por PM. Las resistencias de alta y media frecuencia predicen velocidades de corrosión demasiado elevadas que hubiesen sido detectadas con claridad por pérdida de masa. Este resultado difiere del propuesto para hierro en medio básico por otros autores, quienes sugieren que es la resistencia de alta frecuencia la que conduce a los valores correctos de velocidad de corrosión en esos medios, tal vez por falta de comparación con ensayos de pérdida de masa [17,18,19].

Por otro lado, de los parámetros de ajuste correspondientes a la constante de tiempo de baja frecuencia, se obtuvieron valores de capacidades que, en general, estaban comprendidos entre 10-50 $\mu F/cm^2$ y valores de α comprendidos entre 0,75 y 1,0 que corresponden a la existencia de una doble capa eléctrica [20]. Sin embargo valores de α cercanos a 0,5 y de capacidades muy elevados podrían indicar la presencia de una componente difusiva o de pseudocapacidades asociadas a intermediarios adsorbidos en las reacciones electroquímicas tanto de oxidación del acero como de reducción del medio [20], respectivamente.

La Figura 5 y la Figura 6 muestran una comparación entre las velocidades de corrosión calculadas por EIS y por pérdida de masa a 1 y 6 meses de inmersión. Como se muestra en la Figura 5 al primer mes de inmersión, la velocidad de corrosión generalizada calculada por EIS es muy pequeña en la mayoría de las soluciones razón por la cual no pudo ser detectada por pérdida de masa, ya que está por debajo del límite de detección de la técnica, lo que demuestra la consistencia de los resultados. También se puede apreciar que los cupones que tuvieron una pérdida de masa apreciable, es porque sufrieron algún tipo de ataque localizado como se presentó anteriormente (Tabla 3). Es de destacar también que en la solución # 24 en donde se obtuvieron valores cercanos de velocidad de corrosión por EIS y por pérdidas de masa es porque la PEQ

también presentó ataque generalizado que se pudo apreciar por el cambio de coloración de la misma en la extracción del primer mes. En la Figura 6 se aprecia cómo las velocidades de corrosión generalizada calculadas por EIS están por debajo del límite de detección por pérdida de masa, al sexto mes de inmersión. Al igual que en la extracción correspondiente al primer mes, los cupones del sexto mes que presentaron ataque localizado presentaron una pérdida de masa detectable con esta técnica. Hay que resaltar que algunas de las probetas electroquímicas también presentaron corrosión por picado en algunas soluciones al sexto mes, hecho este que se ve reflejado en los altos valores de velocidad de corrosión calculados por EIS (soluciones #3, 5, 6, 11 y 28). Es de destacar también que para la solución #24, que presentó un alto valor en la velocidad de corrosión al primer mes (sin corrosión localizada apreciable), se observó un descenso considerable de este valor. Esto indicaría un cambio en la agresividad del medio del primer al sexto mes de inmersión.

3.5 Medidas del pH de los residuos simulados

La Tabla 6 muestra el pH medio (promedio de dos medidas) medido a temperatura ambiente en cada solución al inicio de los ensayos de inmersión a largo plazo. Como se puede apreciar en esta tabla, las soluciones en general son básicas en el rango de pH comprendidos entre 10 y 13. Como se mencionó anteriormente, al final de la inmersión, es decir, a los dos años se volverá a medir nuevamente para ver cómo ha variado el pH y analizar o correlacionar estos cambios con los indicadores de la corrosión aquí estudiados.

3.6 Medidas del potencial de corrosión (E_{corr}) en el tiempo

La Figura 7 muestra la variación del potencial de corrosión en el tiempo en cada solución. Como se puede apreciar en dicha figura la potencial de corrosión (E_{corr}) aumentó al transcurrir el tiempo en casi todas las soluciones.

3.7 Curvas de polarización potenciodinámica (CPPD)

La Figura 8 muestra curvas de polarización potenciodinámica obtenidas en algunas de las soluciones ensayadas. En el barrido de ida (en sentido anódico) se observó en todos los casos una amplia zona de pasividad ($>300\text{ mV}$) con densidades de corriente aproximadamente constante (independiente del potencial) del orden de $1\ \mu\text{A}/\text{cm}^2$, después de la cual se produjo un incremento de la densidad de corriente a potenciales que dependieron de la solución utilizada. Una vez alcanzado el valor de $5\ \text{mA}/\text{cm}^2$ en la densidad de corriente, se invirtió el sentido del barrido del potencial observándose en algunas curvas densidades de corriente mucho más elevadas que en el barrido de ida a los mismos potenciales, mientras que en otras, la curva de regreso coincidió aproximadamente con la de ida.

En el primer caso (curva con histéresis) se encontró gran cantidad picaduras en la probeta (PEQ) luego de la finalización del ensayo. Por el contrario, las probetas no mostraron ningún tipo de ataque luego de finalizado el ensayo cuando las curvas de polarización no tuvieron histéresis entre los barridos de ida y de regreso. El potencial E_{20} asociado con el aumento brusco de la densidad de corriente al aumentar el potencial luego de la zona de pasividad en el barrido directo de potencial fue asociado entonces al potencial de picado cuando la curva correspondiente mostró histéresis. Una gran histéresis en el barrido de regreso indica una gran susceptibilidad de este acero a sufrir

corrosión por rendija en este tipo de medios [5]. Por el contrario en aquellas soluciones cuyas curvas de polarización no mostraron histéresis, el potencial E_{20} se asoció a la descomposición de alguno de los componentes de la solución.

La Tabla 7 muestra los resultados de los barridos de potencial realizados a las probetas en cada solución. Se detallan E_{20} , E_{r20} y ΔE_{cr} . También se indica la observación visual de la probeta electroquímica utilizada en cada ensayo: si presentó, o no, ataque localizado. Esta tabla muestra que existen 20 soluciones de las 30 estudiadas que produjeron corrosión por picado en el acero A531 clase 1 después del trazado de la curva potenciodinámica, lo que indica que este tipo de acero es muy susceptible a sufrir picado y/o corrosión por rendijas en estos medios básicos multiiónicos. Esto es consistente con las observaciones de las probetas una vez extraídas y con los altos valores de velocidades de corrosión calculadas por medidas de pérdidas de masa en las soluciones donde hubo corrosión por rendijas.

También se puede apreciar en la Tabla 7 que en algunas soluciones para valores de ΔE_{cr} pequeños o próximos a 0 se observó un tipo de ataque localizado en el cuello de las PEQ (soluciones # 14, 18, 19 y 20), es decir en la interfase triple: solución-metal-vapor, una línea de color oscuro que en literatura ha sido reportada como ataque filo de cuchillo (KLA=Knifeline attack) [5].

Por otro lado se puede ver como, en los casos en los cuales las CPPD presentaron histéresis, los valores de potencial de corrosión en el tiempo (Figura 7) están comprendidos entre los valores de E_{20} y E_{r20} (Tabla 7) y esto indica la consistencia de las predicciones de las curvas de polarización potenciodinámica con las observaciones de los cupones sumergidos (Tabla 3). Es decir, para las soluciones que presentaron $E_{20} > 640 \text{ mV}$, en los ensayos separados, no se observó corrosión localizada en los cupones extraídos de los ensayos de inmersión a largo plazo y se espera que no sufran nunca este fenómeno si las condiciones de temperatura y pH no cambian con el tiempo. En estas soluciones, los E_{corr} medidos en las probetas electroquímicas en los ensayos de inmersión a largo plazo se mantuvieron en todos los casos muy por debajo de $E_{20} \approx E_{r20}$ (Figura 7).

Se puede apreciar también que para las soluciones en las que se encontró que $E_{20} < 640 \text{ mV}$ y $\Delta E_{cr} > 220 \text{ mV}$, resultó que $E_{20} \geq E_{corr} \leq E_{r20}$ (Figura 7), es decir, el potencial de corrosión medido sobre las probetas electroquímicas en los ensayos de inmersión estuvo dentro del rango de peligrosidad de sufrir corrosión localizada. Muchos de los cupones sumergidos en estas soluciones, en los ensayos de inmersión a largo plazo, presentaron corrosión localizada al ser extraídos a 1 y 6 meses de exposición (Tabla 3), y los que no lo hicieron, corren riesgo de hacerlo en algún momento.

4. Conclusiones

La velocidad de corrosión generalizada del A537 clase 1 puede ser determinada por EIS mientras la probeta electroquímica no haya sufrido corrosión por picado, y los valores obtenidos en todos los casos fueron pequeños (0,001 - 25 $\mu\text{m/año}$), indicando que la corrosión generalizada no es un problema grave para este acero en estos medios y a la temperatura ensayada. Asumiendo la máxima velocidad de corrosión encontrada de 25 $\mu\text{m/año}$ se obtiene un adelgazamiento de pared de 1,25mm en 50 años de servicio.

El acero A537 clase 1, utilizado en los tanques de almacenamiento para residuos nucleares líquidos de alta actividad, es muy susceptible al ataque localizado de corrosión por picado y por rendijas en las soluciones básicas multiiónicas a la

temperatura ensayada y en el rango de concentraciones aquí estudiadas. Queda para el final de los dos años de inmersión una evaluación de la velocidad de la corrosión por picado para determinar la peligrosidad de este.

La velocidad de corrosión de este acero sometido al vapor de los residuos simulados, si bien es una sobreestimación de la velocidad de corrosión generalizada y una subestimación de la velocidad de picado, arrojó valores apreciables (4 – 47 $\mu\text{m/año}$), y dio una idea de cuanto se puede estar deteriorando el acero que está sometido al vapor de las soluciones aquí estudiadas. Queda por evaluar la similitud entre la fase vapor de los ensayos de inmersión a largo plazo y la que se tiene en los tanques.

El acero A537 clase 1 no presentó, luego de 6 meses en estos medios y a la temperatura ensayada, indicios de fisuración por corrosión bajo tensión.

El análisis estadístico de los resultados se realizará al finalizar los dos años de los ensayos de inmersión a largo plazo.

5. Referencias Bibliográficas

1. Carranza, R. M.; Esquivel, C. M. y Giordano, C. M.. **Influencia de la Composición de Residuos Nucleares Líquidos en la Corrosión de los Tanques de Almacenamiento**. CONAMET/SAM-Simposio Materia (2002). Santiago de Chile, p 447-452.
2. Ruso, D.; Mecí de Bernasconi, N. y Audero, N. **Fijación de Residuos de Alta Actividad en Matriz Vitrea Sinterizada**. REPO-25, CNEA-NT 21/87. Buenos Aires, 1987.
3. Divine, J. R.; Bowen, W. M., Mackey; D. B., Bates, D. J. and Pool, K. H., **Prediction equations for corrosion Rates of A-537 and A-516 Steels in Double Shell Slurry, Future Purex, and Hanford Facilities Wastes**, PNL-5488 UC-70, Report prepared for the U. S. Department of Energy Under Contact DE-AC06-76RLO 1830, Pacific Northwest Laboratory, Richland, Washington, June 1985.
4. Weier, D.R. **Statistical Analices of AY-101 Ultrasonic Measurements of Wall Tickness**. Pacific Northwest National Laboratory. DE-AC06-76RL01830. October 2002.
5. Danielson, M. J. and Bunnell, L. R., **Sludge Washing Materials Study: The Materials Performance Behavior of Carbon Steel in a Dilute Waste Environment**, Corrosion/95 NACE International Houston USA, 1995, Paper 426.
6. Lepsch, R. A. y McMillin, M. L. **Response Surface Model Building and Mulridisciplinary Optimization Using D-Optimal Designs**. AIAA-98-4759.
7. Ondrejcin, R.S. **Preventions of Stress Corrosion Cracking in Nuclear Waste Storage Tanks**. Corosion 84, News Orleans. April ,1984.
8. ASTM Standard, Volume 3.02; **Wear and Erosion; Metal Corrosion.G-1 Standard Praticce for Preparing, Cleaning, and Evaluating Corrosion Test Specimens**. Philadelphia, P.A. 1990
9. ASTM Standard, Volume 3.02; **Wear and Erosion; Metal Corrosion.G-30 Standard Praticce for Making and Using U-bend Stress Corrosion Test Specimens**. Philadelphia, P.A. 1990.

10. ASTM Standard, Volume 3.02; Wear and Erosion; Metal Corrosion. G-3, **Practice for Conventions Applicable to Electrochemical Measurements in Corrosion Testing**. Philadelphia, P. A. 1990.
11. Cole, K.S. And Cole R.H., **Dispersion and Absorption in Dielectrics. I. Alternating Current Characteristic**, J. Chem. Phys. P (1941) pp. 341-351.
12. Macdonald, J. R.; **Impedance Spectroscopy**, John Wiley, New York, 1987.
13. ASTM Standard, Volume 3.02; Wear and Erosion; Metal Corrosion. G-5, **Reference Test Method for Making Potentiostatic and Potentiodynamic Anodic Polarization Measurements**. Philadelphia, P. A. 1990.
14. Rebak, R. B. and Estill, J.C. **Review of corrosion modes for alloy 22 regarding lifetime expectancy of nuclear waste containers – in Fall Meeting of the Materials Research Society, Boston (MA), 2-6 December 2002, Volume 757, Paper II4.1.**
15. Evans, K.J. and Rebak, R.B. **Passivity of alloy 22 in concentrated electrolytes. Effect of temperature and solution composition – in Corrosion Science. A retrospective and current status in honor of Robert P. Frankenthal**, The Electrochemical Society 2002. Pennington, NJ, Vol. 2002-13, pp. 344-354.
16. Wilde, B. E. and Williams, D. E. **Electrochim. Acta** 16: 1971-1985 (1971).
17. C. Andrade, P. Merino, X. R. Nóvoa, M. C. Pérez, L. Soler, **Mater. Sci Forum** 192-194, 891 (1995).
18. C. Andrade, M. Keddah, X. R. Nóvoa, M. C. Pérez, C. M. Rangel, H. Takenuti, **Electrochemical behaviour of steel rebars in concrete: influence of environmental factors and cement chemistry**, Proc. 7th Int. Symp. on Electrochemical Methods in Corrosion Research, EMCR2000, Budapest, Hungary, (2000).
19. C. Andrade, V. Castelo, C. Alonso and J. A. González, **“The determination of the corrosion rate of steel embedded in concrete by the polarization resistance and AC impedance methods”**, in Corrosion Effect of Stray Currents and the Techniques for Evaluating Corrosion of Rebars in Concrete, ASTM STP906, (V. Chaker ed.), ASTM, Philadelphia, p.2013-2023, (1986).
20. Raistrick, I.D.; Macdonald J.R. and Franceschetti D.R. **Impedance Spectroscopy, Emphasizing Solid Materials and Systems**. J.R. Macdonald ed. John Wiley & Sons, pp. 27. N.Y.1987.

TABLAS

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

| Tipo de componente | Componente adicionado al agua | Nivel bajo de Concentración (M) | Nivel medio de Concentración (M) | Nivel alto de Concentración (M) |
|--------------------|----------------------------------|---------------------------------|----------------------------------|---------------------------------|
| Primario | NaOH | 0 | 0.01 | .1 |
| | NaCl | 0.01 | 0.06 | 0.4 |
| | NaF | 0.003 | 0.02 | 0.05 |
| | NaNO ₃ | 0.1 | 0.7 | 5 |
| | NaNO ₂ | 0.02 | 0.1 | 0.5 |
| Secundario | Na ₂ SO ₄ | 0.005 | -- | 0.1 |
| | NaCitrato | 0.04 | -- | 0.6 |
| | Na ₂ CrO ₄ | 0.0001 | -- | 0.1 |
| | Na ₂ CO ₃ | 0.02 | -- | 0.2 |
| | Na ₃ PO ₄ | 0.0005 | -- | 0.05 |

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

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

Tabla 3. Observación de los cupones sumergidos. CR=corrosión por rendijas, CP=corrosión por picado y CG=corrosión generalizada.

| Solución | 1 mes | 6 meses | Solución | 1 mes | 6 meses |
|----------|--------|---------|----------|--------|---------|
| 1 | -- | -- | 16 | CR | CP |
| 2 | CR | CP, CR | 17 | CR | CR |
| 3 | -- | -- | 18 | -- | -- |
| 4 | -- | -- | 19 | CR | -- |
| 5 | -- | CG, CR | 20 | -- | -- |
| 6 | CR | CR | 21 | -- | -- |
| 7 | CR | CR | 22 | -- | -- |
| 8 | CR | CP, CR | 23 | -- | -- |
| 9 | -- | CR | 24 | CR, CG | CG |
| 10 | CR | CR | 25 | -- | -- |
| 11 | CP, CR | CP, CR | 26 | -- | -- |
| 12 | CR | CP, CR | 27 | -- | -- |
| 13 | -- | -- | 28 | CR | CP, CR |
| 14 | -- | -- | 29 | -- | -- |
| 15 | CP, CR | CP, CR | 30 | CR | CP, CR |

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

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

Tabla 5. Velocidades de corrosión de las probetas electroquímicas calculadas, utilizando la resistencia de baja frecuencia obtenida de los diagramas de impedancia electroquímica, para cada solución en función del tiempo de exposición (ecuación 3). CP=corrosión por picado, CG=corrosión generalizada.

| Solución | $V_{corr, s}$ ($\mu\text{m/año}$) | |
|----------|-------------------------------------|---------------------|
| | 1 mes | 6 meses |
| 1 | 0,049 | 0,010 |
| 2 | 1,091 | 2,057 ^{CP} |
| 3 | 0,033 | 0,011 |
| 4 | 0,019 | 0,004 |
| 5 | 3,082 | 0,045 ^{CG} |
| 6 | 0,198 | 0,353 ^{CP} |
| 7 | 0,014 | 0,006 |
| 8 | 0,455 | 0,059 ^{CP} |
| 9 | 0,019 | 0,060 |
| 10 | 0,139 | 0,024 |
| 11 | 0,288 | 0,211 ^{CP} |
| 12 | 0,188 | 0,005 ^{CP} |
| 13 | 0,012 | 0,649 |
| 14 | 0,028 | 0,018 |
| 15 | 0,337 | 0,633 ^{CP} |
| 16 | 0,289 | 0,005 ^{CP} |
| 17 | 0,013 | 0,021 |
| 18 | 0,018 | 0,006 |
| 19 | 1,121 | 0,046 |
| 20 | 0,015 | 0,010 |
| 21 | 0,053 | 0,034 |
| 22 | 0,017 | 0,011 |
| 23 | 0,006 | 0,001 |
| 24 | 25,430 | 0,022 |
| 25 | 0,026 | 0,038 |
| 26 | 0,337 | 0,245 |
| 27 | 2,877 | 0,037 |
| 28 | 0,459 | 0,235 ^{CP} |
| 29 | 0,018 | 0,022 |
| 30 | 0,360 | 0,016 |

Tabla 6. pH medio (promedio de dos medidas) medido, a temperatura ambiente, en cada solución antes de los ensayos de inmersión a largo plazo.

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

Tabla 7. Potenciales E_{20} , E_{r20} y susceptibilidad a la corrosión por rendijas (ΔE_{cr}) observados en los ensayos potenciodinámicos. CP=corrosión por picado, KLA=ataque tipo filo de cuchillo. El signo negativo en ΔE_{cr} indica que la curva regresó a potenciales mayores que E_{20} al alcanzar la corriente de $20 \mu A/cm^2$.

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

FIGURAS



Figura 1: Montaje experimental de los ensayos de inmersión a largo plazo.

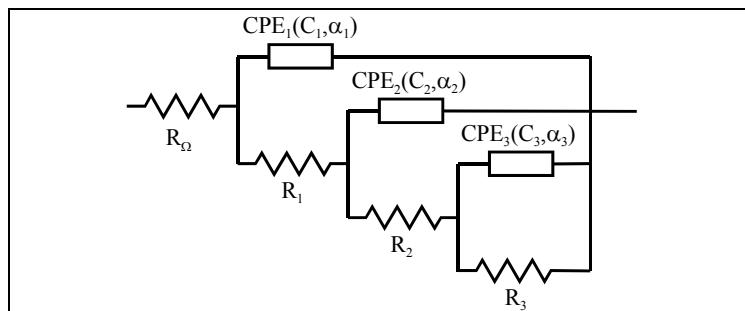


Figura 2. Elementos utilizados para el ajuste por el programa ZPLOT.

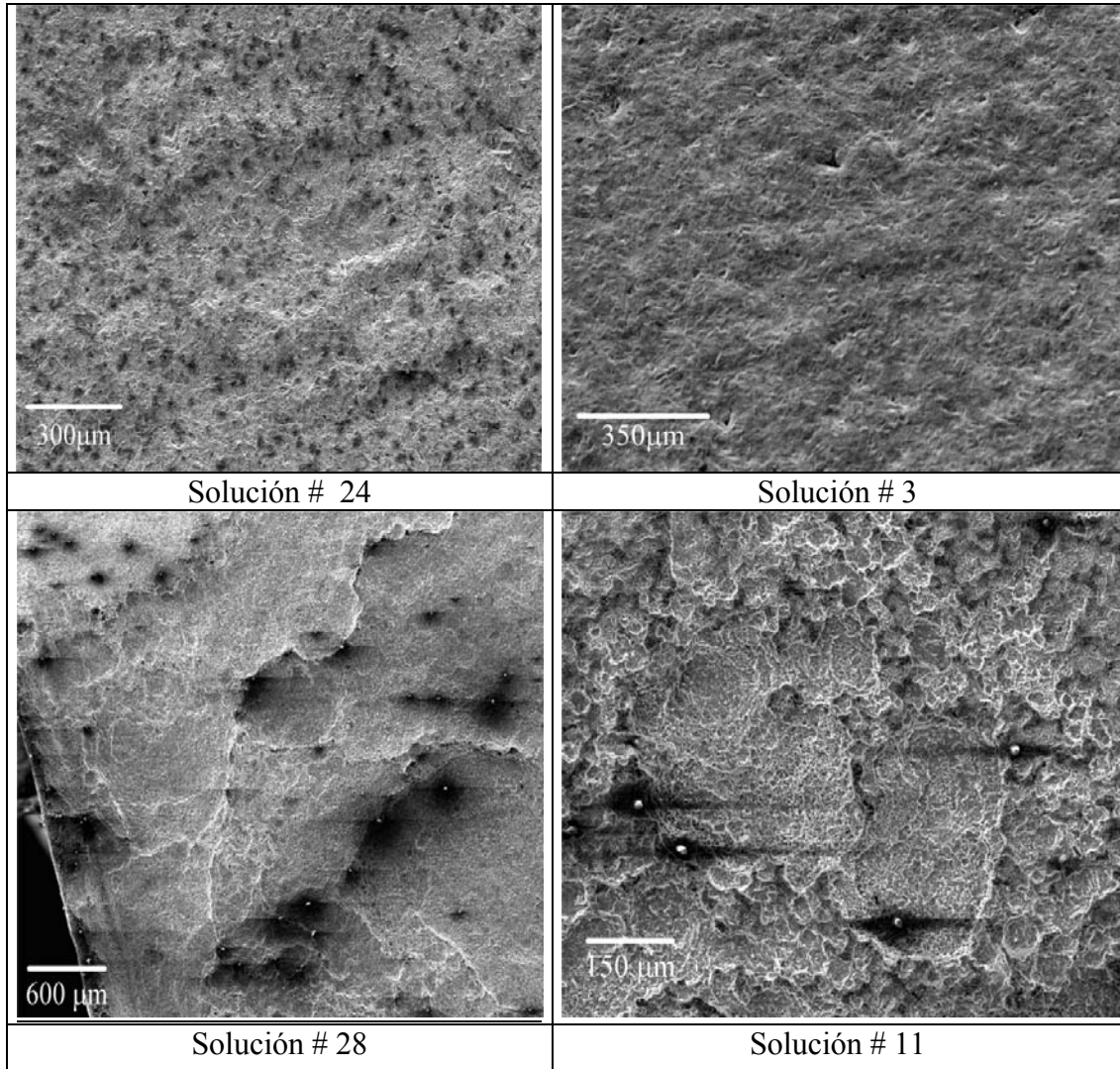


Figura 3. Observaciones al microscopio óptico y electrónico de barrido de las superficies de los cupones sumergidos, extraídos luego de 1 mes (arriba) y 6 meses de exposición (abajo).

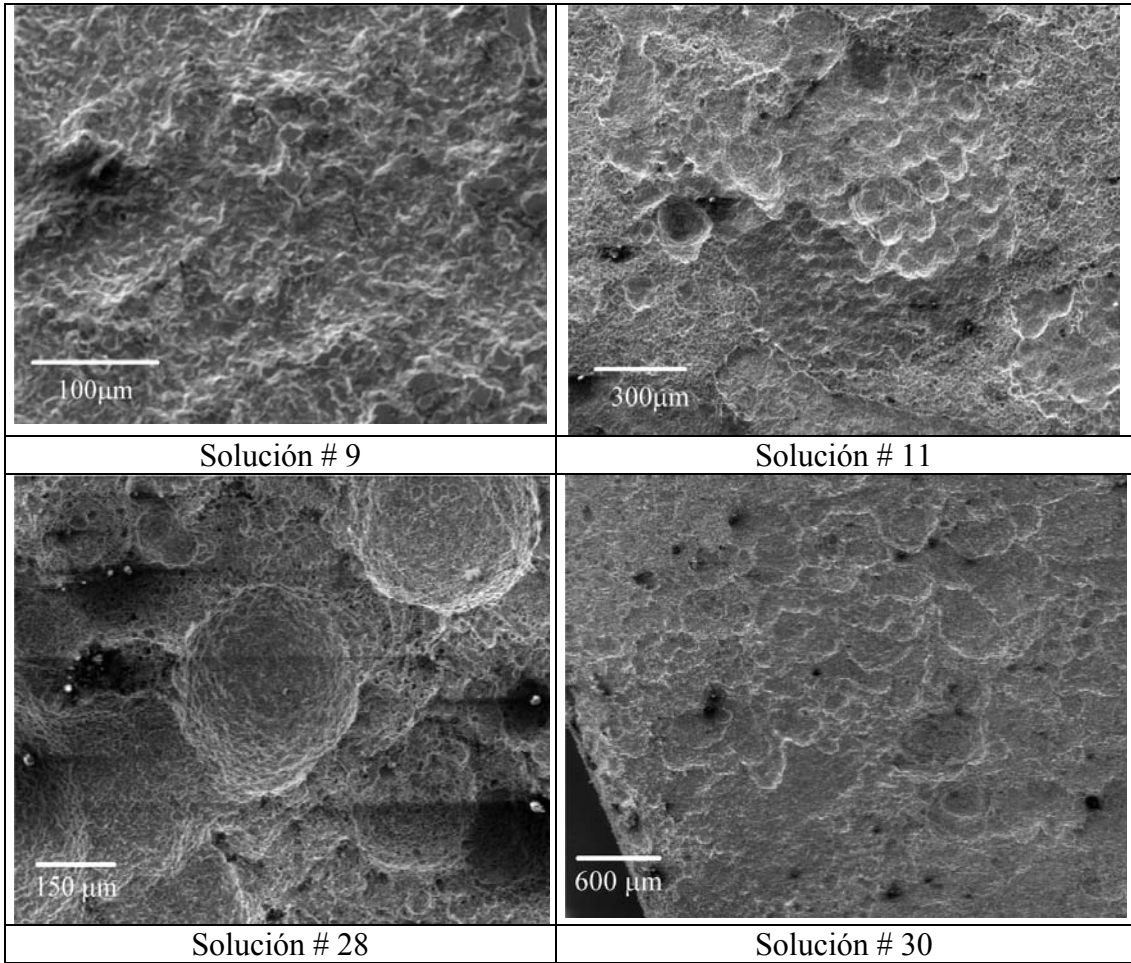


Figura 4. Observaciones al microscopio óptico y electrónico de barrido de las superficies de los cupones no sumergidos, extraídos luego de 1 mes (arriba) y 6 meses de exposición (abajo).

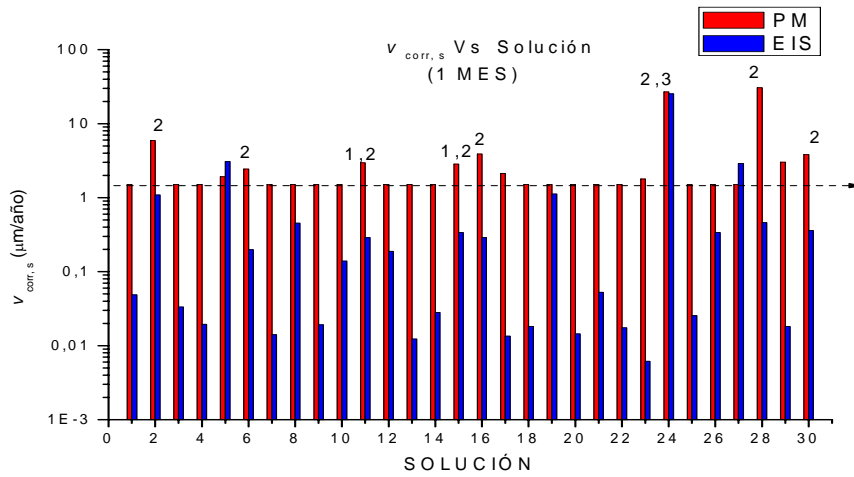


Figura 5. Velocidades de corrosión determinadas por EIS y por pérdidas de masa en las probetas sumergidas ($v_{corr,s}$) en función de las soluciones, para el primer mes de inmersión. 1= corrosión por picado, 2= corrosión por rendijas y 3= corrosión generalizada. La línea punteada indica el límite de detección de la técnica de pérdida de masa.

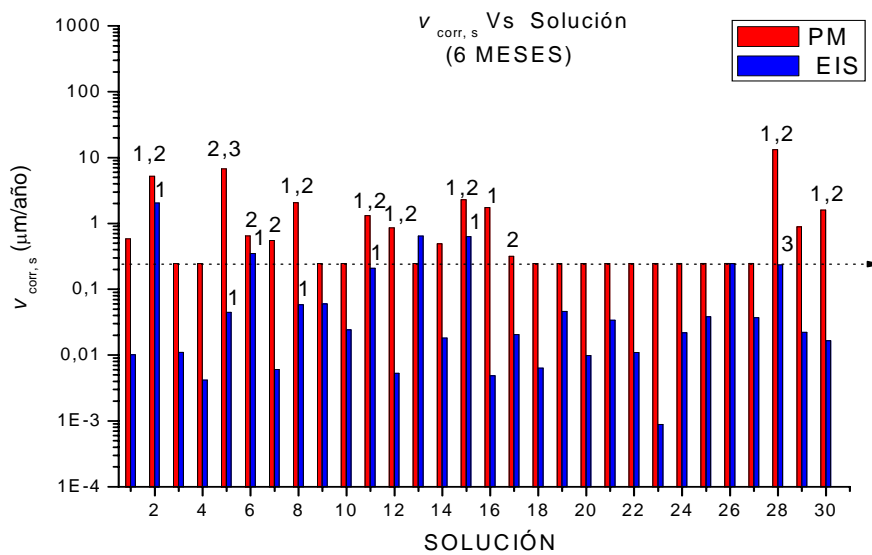


Figura 6. Velocidades de corrosión determinadas por EIS y por pérdida de masa en las probetas sumergidas ($v_{corr,s}$) en función de las soluciones, para el sexto mes de inmersión. 1= corrosión por picado, 2= corrosión por rendijas y 3= corrosión generalizada. La línea punteada indica el límite de detección de la técnica de pérdida de masa.

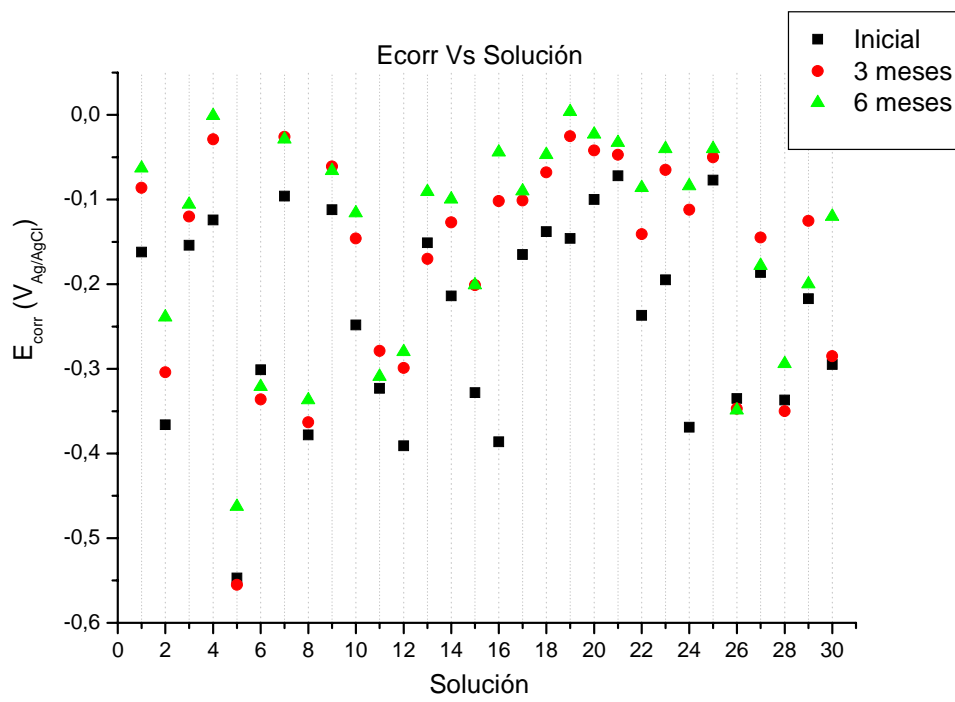


Figura 7. Representación del potencial de corrosión (E_{corr}) en el tiempo en cada solución.

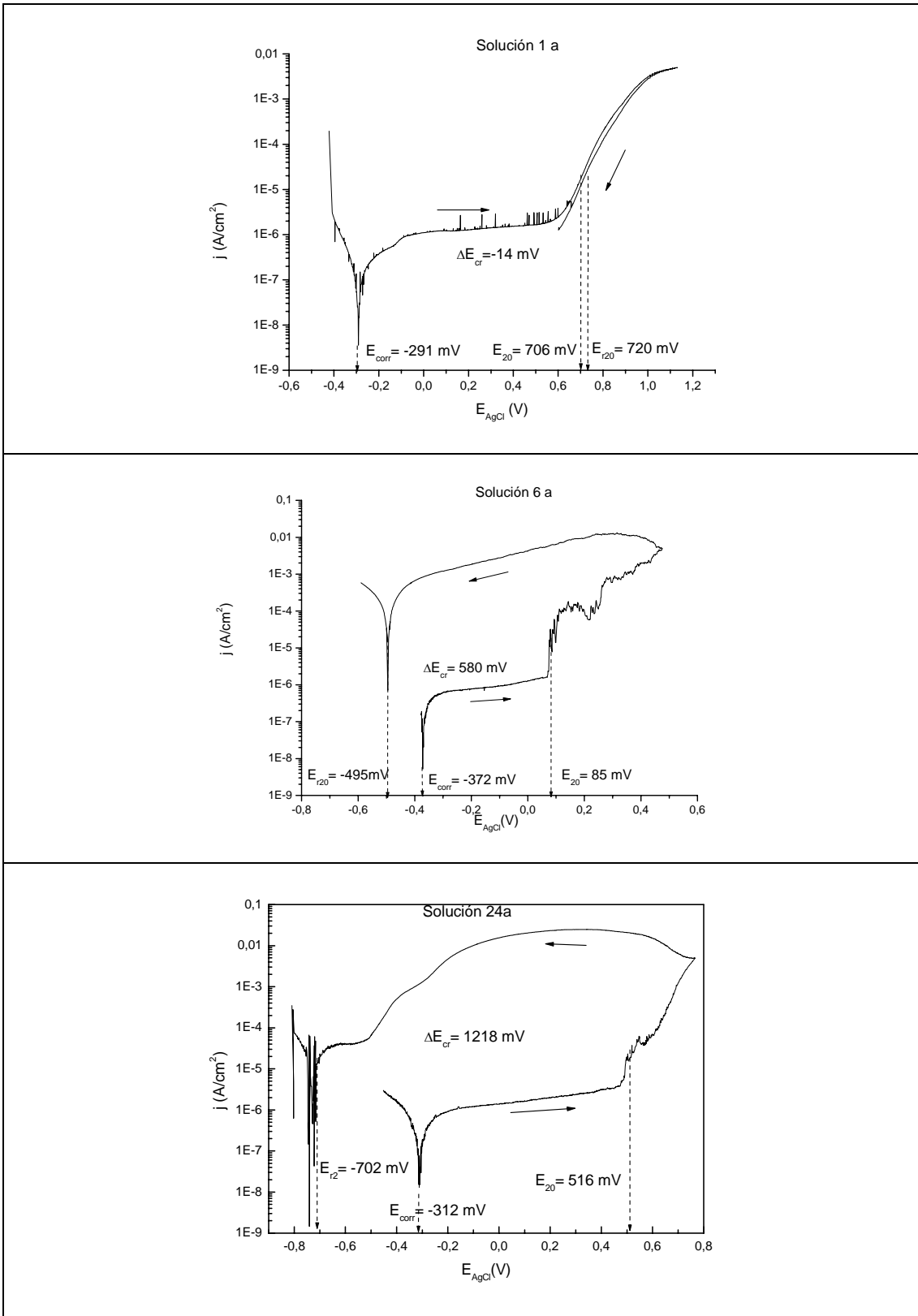


Figura 8. Curvas de polarización potenciodinámica en algunas de las soluciones ensayadas. $V_B = 0.167$ mV/s. Las flechas indican el sentido de la polarización.