

CORROSIÓN DE TANQUES DE ACERO EN RESIDUOS NUCLEARES LÍQUIDOS

Carranza^a, R. M., Giordano^a, C. M., Sáenz^a, E. y Weier^b, D. R.

^a Dep. Materiales, Comisión Nacional de Energía Atómica, Av. Gral. Paz, 1499,
B1650KNA San Martín, Buenos Aires, ARGENTINA

^b Pacific Northwest National Laboratory, 902 Battelle Bd., PO Box 909, Richland WA
99362, USA

RESUMEN

El objetivo de este trabajo es entender efecto de la composición de la química de las soluciones sobre la corrosión de los tanques de acero utilizados para almacenar residuos radiactivos líquidos en el Sitio de Hanford (WA, USA). En un futuro se espera tener que procesar residuos más diluidos en algunos de sus constituyentes que son inhibidores de la corrosión.

En el presente se están llevando a cabo ensayos de inmersión a largo plazo diseñados estadísticamente, para evaluar el daño por corrosión del acero al carbono con el están construidos los tanques de almacenamiento de pared doble, que tienen en cuenta la influencia del tiempo de exposición y de la composición de la solución utilizando residuos líquidos simulados (no radioactivos). Se determinaron las velocidades de corrosión a diferentes tiempos de inmersión utilizando tanto medidas de pérdida de peso como de espectroscopia de impedancia electroquímica (EIS). Se evaluó la susceptibilidad a la corrosión localizada en ensayos de corto plazo utilizando la técnica electroquímica de polarización potenciodinámica cíclica. Los resultados presentados en este trabajo corresponden a medidas electroquímicas y de pérdida de peso de muestras sumergidas durante el primer año de inmersión que corresponden a un ensayo de dos años de duración. Se obtuvo una buena correlación entre las medidas electroquímicas, y las pérdidas de peso como así también con la observación visual de las muestras. Utilizando EIS se midieron velocidades de corrosión generalizada ($< 10 \mu\text{m. año}^{-1}$) lo cual indicó que la corrosión generalizada de este acero en contacto con los residuos nucleares líquidos no causaría la falla de los tanques aún para los residuos aquí utilizados que están fuera de los límites establecidos.

Palabras clave: Acero al Carbono, Residuos Nucleares Líquidos, EIS; Pérdida de Peso, Velocidad de corrosión, Corrosión Generalizada, Corrosión Localizada.

CORROSION OF STEEL TANKS IN LIQUID NUCLEAR WASTES

ABSTRACT

The objective of this work is to understand how solution chemistry would impact on the corrosion of waste storage steel tanks at the Hanford Site. Future tank waste operations are expected to process wastes that are more dilute with respect to some current corrosion inhibiting waste constituents.

Assessment of corrosion damage and of the influence of exposure time and electrolyte composition, using simulated (non-radioactive) waste, of the double-shell tank wall carbon steel alloys is being conducted in a statistically designed long-term immersion experiment. Corrosion rates at different times of immersion were determined using both weight-loss determinations and electrochemical impedance spectroscopy measurements. Localized corrosion susceptibility was assessed using short-term cyclic potentiodynamic polarization curves. The results presented in this paper correspond to electrochemical and weight-loss measurements of the immersed coupons during the first year of immersion from a two year immersion plan. A good correlation was obtained between electrochemical measurements, weight-loss determinations and visual observations. Very low general corrosion rates ($< 10 \mu\text{m. a\~{n}o}^{-1}$) were estimated using EIS measurements, indicating that general corrosion rate of the steel in contact with liquid wastes would not be a cause of tank failure even for these out-of-chemistry limit wastes.

Keywords: Carbon Steel, Liquid Nuclear Waste, EIS, Weight Loss, Corrosion Rate, General Corrosion, Localized Corrosion

INTRODUCCION

Este trabajo se realiza bajo el auspicio del Comité Conjunto de Coordinación para la Gestión de Residuos Radiactivos y Mixtos (Joint Coordinating Committee for Radioactive and Mixed Waste Management, JCCRM), en el marco de Plan de Implementación de Ciencia y Tecnología para la Cooperación sobre Gestión de Residuos Radiactivos y Mixtos (Science and Technology Implementing Arrangement for Cooperation on Radioactive and Mixed Waste Management) y el Acuerdo para Cooperación Científica y Técnica entre la Comisión Nacional de Energía Atómica (CNEA) de la República Argentina y el Departamento de Energía de los E.U.A. (DOE) (Agreement for Scientific and Technical Cooperation between the National Atomic Energy Commission (CNEA) of Argentina and the U.S. Department of Energy (DOE)). La Universidad del Estado de Florida a través de su Acuerdo de Cooperación (DE-FC01-02W52101) con el DOE (Tarea 6.0) coordina este proyecto de investigación conjunta.

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 Ciencia¹ (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 tanks) 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.

El Sitio de Hanford posee 28 tanques de pared doble (TPD), cada uno de más de 4,8 Ml de capacidad, organizados en grupos de seis tanques. Los TPD han estado en servicio por 20-35 años y fueron diseñados originariamente para prestar servicio durante 20 a 50 años. El programa del Sitio de Hanford necesita que los TPD cumplan o incluso excedan con su vida útil para los cuales se los diseñó antes de que se complete la misión. No se han detectado pérdidas en ninguno de los TDP hasta la fecha.

La Figura 1 muestra una vista aérea de un grupo de tanques, mostrando tanques en distintas etapas de la construcción. El líquido transferido a los TPD está concentrado por evaporación, por lo tanto, en muchos de ellos, los residuos se separaron en dos capas: una capa líquida sobrenadante y otra relativamente profunda de sedimentos formados por precipitación a medida que los residuos se fueron enfriando. La Figura 2 muestra un esquema simplificado de la estructura de los TDP, mostrando su característica de dos tanques en uno: el tanque primario (interno) y el tanque secundario (externo), sobre una capa de concreto reforzado. Los tanques primario y secundario son de acero al carbono de 1,0 a 2,2 cm de espesor. El concreto tiene un espesor de 46 cm. Toda la estructura está enterrada a una profundidad de 1,8 a 2,4 metros, medidos desde la parte más alta de la cúpula del tanque.²

Los residuos en la mayoría de los TPD están relativamente fríos, con temperaturas pico menores que 38°C. Los tanques son enfriados principalmente por ventilación forzada en la parte superior y en el espacio entre tanques y por lo tanto son sensibles a la temperatura ambiente. Las variaciones estacionales de la temperatura en Hanford varían entre 43°C en verano (con temperaturas cercanas a los 38°C por períodos extendidos), y alrededor de -7 a -1°C en la mayor parte del invierno con caídas ocasionales de hasta -20°C. La capacidad calorífica del suelo y de los residuos hace que las temperaturas de los residuos tengan un retraso de alrededor de tres meses con respecto al ciclo estacional. Las menores temperaturas en los residuos se registran en marzo y las máximas en octubre. La amplitud del ciclo puede ser de 7 a 12°C.

Las medidas de velocidad de corrosión, hasta ahora publicadas, de cupones en una variedad de residuos simulados^{3,4}, muestran valores promedio de 13 µm/año (con velocidades de hasta 127 µm/año en algunos residuos simulados) considerando cupones sumergidos y en la fase vapor. Sin embargo, la experiencia de Hanford indica que la corrosión generalizada no es un mecanismo de falla probable para los TPD mientras se mantenga a los residuos dentro de las concentraciones y los valores pH apropiados.

La corrosión de los aceros al carbono, como los usados en la construcción de los TPD, depende de las concentraciones de los iones oxhidrilos, nitratos y nitritos en los residuos líquidos.¹ La presencia en bajas concentraciones de iones carbonato, fosfato, sulfato, silicato, fluoruro y cloruro tienen poca influencia sobre el potencial de corrosión.¹ En el Laboratorio Nacional de Pacific Northwest en Hanford (PNNL) se realizó un extenso desarrollo experimental que incluyó varios miles de cupones expuestos a residuos simulados no radiactivos concentraciones dentro de los rangos conocidos y esperados en los TDP.³ Los resultados de estos ensayos mostraron que, en general, la corrosión de los cupones se producía sólo para soluciones muy diluidas en iones oxhidrilo y nitrito y para soluciones con muy alta concentración de oxhidrilos a temperaturas elevadas. La presencia de fisuras por corrosión bajo tensión se observó sólo en muestras dobladas en U (altamente tensionadas) y

en soluciones con alta concentración de nitrato y baja concentración de oxhidrilos, o en soluciones muy concentradas en oxhidrilos a altas temperaturas.

En base a estos trabajos, en el año 1984 se fijaron nuevos valores límites para estas concentraciones. Una investigación adicional llevada a cabo en el PNNL en 1994 concluyó que la presencia de nitritos era importante aún cuando la concentración de nitratos era baja.⁴ Como resultado de estos estudios se modificaron los concentraciones límites de los residuos para incluir el cociente entre las concentraciones de nitratos/oxhidrilos más nitratos en residuos diluidos. En la Tabla 1 se resumen los valores límites actuales para las concentraciones de los residuos líquidos utilizados para el control de la corrosión de los TDP.

El objetivo de este trabajo es comenzar a entender como impactaría la química de las soluciones en la corrosión de los tanques durante operaciones futuras tales como los tiempos cortos durante los cuales los residuos son retirados de los tanques. De la misma manera se espera que en el futuro se manejen residuos que pueden llegar a ser más diluidos en algunos de los componentes inhibidores de corrosión, y ya ha sido encontrado en estudios en el PNNL tales residuos diluidos pueden producir corrosión en forma excesiva.¹

Las condiciones de los ensayos de este trabajo no intentan ser representativas de las condiciones actuales de los tanques. Por el contrario, se utilizaron residuos simulados más diluidos. En consecuencia, todas las conclusiones extraídas de este trabajo son válidas solamente para las concentraciones y demás condiciones utilizadas en estos ensayos.

En el presente trabajo se evaluó la influencia del tiempo de inmersión y de la composición de la solución sobre el daño por corrosión, sufrido por cupones de acero al carbono (utilizado en la construcción de los TDP). El estudio se realizó mediante ensayos de inmersión a largo plazo diseñados estadísticamente. Se midieron las velocidades de corrosión del acero para diferentes tiempos de inmersión utilizando tanto la técnica de pérdida de peso como EIS. Se evaluó la susceptibilidad a la corrosión localizada utilizando ensayos electroquímicos de corto plazo mediante curvas de polarización potenciodinámica. Los resultados presentados en este trabajo corresponden a medidas electroquímicas y de pérdida de peso de los cupones sumergidos en los residuos líquidos simulados durante el primer año de un plan total de dos años de inmersión. El objetivo de esa selección es mostrar la buena correlación que se obtuvo entre las medidas electroquímicas, las determinaciones de pérdida de peso y las observaciones visuales de los cupones.

PARTE EXPERIMENTAL

Diseño estadístico

El diseño estadístico utilizado se basó en las siguientes premisas:

1. Todas las composiciones seleccionadas fueron utilizadas en cuatro niveles del factor Tiempo: 1, 6, 11, y 24 meses.
2. Todas las composiciones seleccionadas fueron utilizadas en un nivel del factor Temperatura: 40 °C.

3 Las unidades de las concentraciones para todos los componentes de las soluciones fueron concentraciones en agua, por lo tanto el agua no fue considerada como un componente. Entonces, la suma de las concentraciones de una dada composición no tiene que llegar al 100% o a la unidad.

4. Se consideraron cinco componentes primarios y cinco componentes secundarios. Los componentes primarios con tres niveles de concentración y los secundarios con dos. Los tres niveles de concentración de los componentes primarios son simétricos alrededor del valor medio.

5. El modelo, considerado sólo para los componentes (es decir, sin el Tiempo y sin la Temperatura), incluyó: sólo los efectos principales para los componentes secundarios (5 términos lineales); y para los componentes primarios, efectos principales (5 términos), productos cruzados (10 interacciones en sentido doble), y efectos cuadráticos (5 términos cuadráticos). Esto dio un total de 25 parámetros a ser estimados más uno para el promedio general. Esto requeriría un mínimo de 26 composiciones lo que no incluiría errores de estimación. Para asegurar errores de estimación adecuados se consideraron composiciones adicionales. El diseño final provee una combinación óptima de 30 composiciones para evaluar el modelo que incluye los términos arriba citados.

6. Se utilizó un programa comercial JMP* para encontrar el diseño óptimo (*D-optimal*) para los niveles de los diez componentes. Esto asegurará que las 30 composiciones seleccionadas sean tales que los 25 efectos especificados en el modelo serán estimables y *D-optimal* significa que la incerteza de los parámetros estimados será minimizada.

7. Las 30 composiciones así obtenidas fueron utilizadas con las cuatro combinaciones de tiempo para un total de 120 cupones de cada tipo. Esto significa que se generaron 30 soluciones. Para un dado tipo de cupón cada solución contenía 4 cupones, uno para cada período de tiempo.

8. No se incluyeron duplicados en este diseño. Los duplicados no son necesarios para evaluar los factores incluidos en el modelo, pero de esta manera no se pueden evaluar fuentes específicas de variación debidas características especiales distintas a la composición de la solución y el tiempo de inmersión. Por lo tanto, se incluyeron duplicados (un conjunto de cupones) en cada solución.

9. El diseño óptimo de los diez componentes descrito fue utilizado para las cuatro combinaciones de Tiempo. Esto permitirá la estimación de los efectos del tiempo y todas sus interacciones con los componentes.

En el diseño generado (Tabla 2), X1 a X5 representan los componentes primarios y X6 a X10 los secundarios. Para generar el diseño, los tres niveles de los componentes primarios fueron codificados como -1, 0 y 1 mientras los de los secundarios como -1 y 1. Las combinaciones resultantes de los diez componentes se listan en la Tabla 2 en las columnas X1 a X10. Cada fila es una de las 30 composiciones a ser considerada. Los códigos numéricos listados en la segunda columna representan cada una de estas composiciones utilizando en cambio los niveles 1, 2 y 3 para los componentes primarios y los niveles 1 y 2 para los componentes secundarios.

*SAS Institute, Inc., Cary, NC, USA

Soluciones

La Tabla 3 muestra los componentes primarios escogidos. También se muestran las concentraciones de los mismos (niveles bajos, intermedios y altos) agregadas al agua. Esta elección se hizo pensando en condiciones de mayor dilución a las existentes en la actualidad. El propósito de esta elección fue el de determinar la corrosión del acero de los tanques en residuos con composiciones en y por debajo de los límites de las actuales especificaciones para el control de la corrosión, lo que permitirá expandir los límites de composición aceptables hacia menores concentraciones de inhibidores. El rango de concentraciones seleccionadas generó residuos simulados compuestos sólo por soluciones sin precipitados.

Cada una de las 30 soluciones de residuo simuladas de Matriz de Ensayos fue preparada con productos químicos de grado analítico y agua de 18.2 M Ω de resistividad. Se midió el pH de las soluciones a temperatura ambiente utilizando un pHmetro calibrado junto con un electrodo de pH con sensor de temperatura (rango de medida de pH de 0 a 14, T de trabajo -5°C a 80°C, electrolito de referencia en gel, tampón interno de pH = 7,0 \pm 0,25, diafragma de fibras, resistencia de la membrana de vidrio cilíndrica = 300 M Ω a 25°C) calibrado utilizando dos soluciones tampones de pH 7,00 y 12,45. Las soluciones fueron utilizadas en su condición de aireación natural (sin burbujeo de nitrógeno).

El uso de estos niveles de concentración en la Matriz de Ensayos de la Tabla 2 dio 7 soluciones de las 30 ensayadas que estuvieron dentro de los límites indicados en la Tabla 1 para T < 75°C. Las otras 23 soluciones estuvieron fuera de los límites de seguridad debido principalmente a la baja concentración de oxhidrilos (< 0.01 M or < 0.3 M dependiendo de la concentración de nitratos). La solución # 18 estuvo fuera de los límites a causa de la elevada relación nitrato a oxhidrilo más nitrito (Tabla 4). La concentración de oxhidrilos de la Tabla 4 fue calculada suponiendo:¹ log [OH⁻] = pH -14.

Materials

Materiales

Se utilizó el acero al carbono A537 Clase 1 en todos los ensayos de este trabajo.

Las probetas electroquímicas fueron maquinadas de una plancha de acero de 2,54 cm de espesor que poseía las propiedades físicas y químicas detalladas en la Tabla 5. La probeta electroquímica es una barra cilíndrica de acero con un mango delgado en una sola pieza para evitar rendijas y para minimizar el efecto de la línea de ataque del agua en la interfaz metal/líquido/aire (Figura 3). El mango delgado se insertó en una pieza de Teflón. El área sumergida fue de aproximadamente 27 cm². La probeta tuvo un acabado con papel abrasivo de grado 600 y fue desengrasada con acetona, lavada con agua destilada y alcohol, secada bajo corriente de aire tibio y mantenida en un desecador al vacío hasta el momento de la inmersión (una hora antes del ensayo para las curvas de polarización potenciodinámica).

Los cupones de pérdida de peso (Figura 3) fueron paralelepípedos obtenidos de una plancha de acero de 0,64 cm de espesor laminada en caliente cuyas propiedades físicas y

químicas se detallan en la Tabla 6. Antes de los ensayos cada cupón de pérdida de peso se trató con el siguiente procedimiento:

- 1) Granallado suave con bolillas de vidrio para eliminar el óxido grueso y oscuro de la laminación en caliente.
- 2) 10 minutos de limpieza química en una solución hecha con un litro de HCl, un litro de agua y 25 ml de formaldehído.^{3,5}
- 3) Cepillado con cepillo plástico.
- 4) Lavado con agua de 18,2 MΩ de resistividad, alcohol, y secado bajo corriente de aire tibio.

Después de la limpieza, cada cupón fue pesado dos veces en una balanza de alta precisión y los datos fueron almacenados en archivos para los cálculos posteriores. Los cupones se mantuvieron en un desecador al vacío hasta el momento de la inmersión. No se diseñaron ensayos específicos para examinar la corrosión en rendijas. Sin embargo, los cupones de pérdida de peso fueron colgados en la solución con un hilo de Teflón (Ø 2 mm) lo cual formó pequeñas rendijas de características variables.

Las celdas

Se utilizaron recipientes de polietileno de alta densidad fluorado de dos litros de capacidad como celdas para los ensayos de inmersión a largo plazo, los cuales fueron llenados con 1,3 l de solución. Las tapas de los recipientes fueron adaptadas de manera de introducir a través de ellas la probeta electroquímica, los electrodos de referencia y los contraelectrodos. Se utilizaron dos barras de grafito de gran área real fueron utilizados como contraelectrodos para las medidas electroquímicas en estas celdas. Los recipientes fueron distribuidos en tres grupos. Cada grupo constaba de diez celdas sumergidas en un baño termostatzado de aceite de siliconas mantenido a $40,0 \pm 0,7$ °C. Se llenó cada celda con una de las soluciones de la Matriz de Ensayos. Se colgaron un total de 14 muestras metálicas utilizando hilos de Teflón en cada recipiente, totalizando 390 muestras de acero, incluyendo probetas electroquímicas, cupones planos de pérdida de peso y probetas dobladas en U. La Figura 4 muestra fotos del arreglo experimental y de detalles de los recipientes acondicionados para las medidas electroquímicas.

Se utilizó un recipiente de polietileno de alta densidad de un litro de capacidad como celda de los ensayos de polarización potenciodinámica cíclica (PPC) que contenía 500 cm³ de solución de residuos simulados. Se adaptó la tapa del recipiente de la misma manera que las de los ensayos de inmersión a largo plazo. Se utilizaron baños de agua termostatzada para mantener la temperatura de los ensayos a $40,0 \pm 0,1$ °C. Se utilizó una lámina de platino de gran área (200 cm²) como contraelectrodo en esta celda.

Tanto en las celdas de inmersión a largo plazo como en la corto plazo (ensayos de PPC) se utilizó un compartimiento para electrodo de referencia externo (enfriado al aire) y un electrodo de referencia de cloruro de plata saturado (ECPS, $V_{ECPS} = 199$ mV_{ENH}). Todos los potenciales se informan en la escala ECPS.

Medidas de Pérdida de Peso

Se realizaron medidas de pérdida de peso los cupones de acero extraídos de los residuos líquidos simulados después de 1, 6 y 11 meses de inmersión siguiendo los procedimientos de las normas ASTM G1 y G31.⁶ Todos los cupones fueron examinados para evaluar la morfología del ataque.

Se midió también la pérdida de peso de cupones limpios (no expuestos al medio corrosivo y utilizados como blancos) después de haberlos sumergido en una solución de HCl/agua/formaldehído durante 10 minutos. Los valores de pérdida de peso obtenidos fueron utilizados para calcular una pérdida de peso promedio producida por la disolución del metal base. La media obtenida para pérdida de peso fue de $8,6 \pm 2,9$ mg.

Los cupones de pérdida de peso extraídos de las soluciones fueron limpiados químicamente con el procedimiento anteriormente descrito en forma repetida hasta que se obtuvo un valor constante y próximo al de la pérdida de peso de los blancos. Se retuvo el último valor de pérdida de peso obtenido antes de llegar al valor constante y se lo corrigió por disolución del metal base restándole 8,6 mg. Si el valor final de pérdida de peso así obtenido era menor que la desviación estándar, se consideró tal pérdida de peso como inferior al límite de detección de técnica ($< 2,9$ mg).

La velocidad aparente de corrosión generalizada fue calculada utilizando los valores de pérdida de peso y la Ecuación (1):

$$CR_w (\mu m / yr) = \frac{K_w WL}{A t \rho} \quad (1)$$

Donde WL es el valor de pérdida de peso obtenido después de la corrección por disolución del metal base en g, A es el área del cupón en cm^2 , t es el tiempo de inmersión en días, ρ es la densidad del hierro ($7,8 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$), y K_w es un factor de conversión (8.76×10^7).⁶ CR_w es entonces una velocidad aparente de corrosión generalizada suponiendo que la pérdida de peso medida fue causada exclusivamente por corrosión generalizada y no por algún tipo de corrosión localizada (corrosión por picado o en rendijas). Si, por el contrario, se produjo corrosión localizada del cupón, el valor de CR_w obtenido fue una sobreestimación del proceso de corrosión generalizada y una subestimación de la velocidad del ataque localizado.

Espectroscopía de Impedancia Electroquímica (EIS)

Se llevaron a cabo medidas de EIS al potencial de corrosión (E_{corr}) para las probetas electroquímicas sumergidas en los ensayos de inmersión a largo plazo después de 1, 6 y 11 meses de inmersión siguiendo los procedimientos de las normas ASTM G106 y G102.⁶ Para ello se superpuso sobre E_{corr} una onda sinusoidal de potencial de 10 mV de amplitud. El barrido en frecuencias se comenzó a 10kHz y finalizó a 1 mHz. Se ajustaron los parámetros de modelos matemáticos correspondientes al circuito equivalente de la Figura 5 a los resultados experimentales a fin de obtener los valores de la resistencia de polarización (R_p) la cual se utilizó para calcular velocidades instantáneas de corrosión generalizada utilizando la Ecuación (2):

$$CR_{EIS} (\mu m/yr) = \frac{K_{EIS} B EW}{\rho R_p} \quad (2)$$

Donde EW es el peso equivalente ((27,9 gr/eq, suponiendo disolución de hierro a Fe⁺²), K_{EIS} es el factor de conversión faradaica (3,27 10⁶ μm.g.A⁻¹.cm⁻¹.año⁻¹), ρ es la densidad del hierro (7,8 g/cm³), R_p es la resistencia de polarización en Ω.cm² y B es la constante de Stern-Geary que se asume igual a 0,026 V. CR_{EIS} es entonces una velocidad aparente de corrosión generalizada asumiendo que la R_p medida fue causada sólo por la corrosión generalizada del acero y no ocurrió ningún proceso de corrosión localizada (corrosión por picado o en rendijas). Si en cambio, la probeta presentó algún tipo de corrosión localizada, el valor de CR_{EIS} es una sobreestimación de la velocidad de corrosión generalizada. La magnitud de esta sobreestimación será proporcional a la intensidad y extensión del ataque localizado sufrido por la probeta.

Polarización Potenciodinámica Cíclica (PPC)

En ensayos separados y de corto plazo, se utilizó la técnica de PPC (ASTM G 61)⁶ para evaluar las características electroquímicas y la susceptibilidad a la corrosión localizada del acero A537 Clase 1 en las 30 soluciones de residuos simulados de la Matriz de Ensayos en condiciones de aireación natural. Se comenzó el barrido de potencial en el sentido anódico a un potencial 150 mV por debajo de E_{corr}. La velocidad de barrido del potencial utilizada fue de 0,167 mV/s, y se revirtió el sentido del barrido cuando la corriente anódica alcanzó un valor de 5 mA/cm². Una vez finalizadas las curvas de PPC se examinaron las probetas para detectar la presencia de ataque localizado. Cada ensayo se realizó por duplicado.

Siguiendo los procedimientos detallados en otras publicaciones,^{7,8} se extrajeron los siguientes parámetros, relacionados con la corrosión localizada, de las curvas de PPC:

- E*₂₀: Potencial de Ruptura. Es el potencial crítico para picado, *E*_c, en la publicación pionera de Wilde y Williams.⁹ En el presente trabajo fue definido como el potencial al cual la corriente anódica alcanza un valor de 20 μA.cm⁻² durante el barrido de potencial en sentido anódico.
- E*_{r20}: Potencial de Repasivación, *E*_r, o de protección, *E*_p⁹, es decir, el potencial al cual dejan de propagarse las picaduras y las rendijas preexistentes. *E*_r es usualmente determinado en la intersección de los barridos de potencial directo e inverso (*E*_{rCO}, *Cross Over Potential*). En el presente trabajo, se define *E*_r como el potencial al cual la corriente anódica alcanza el valor de 20 μA.cm⁻² durante el barrido inverso de potencial (en sentido catódico). En este trabajo, la diferencia entre *E*_{rCO} y *E*_{r20} no fue significativa para las probetas picadas, pero en las probetas que no sufrieron corrosión localizada, se obtuvieron valores de *E*_{rCO} engañosamente elevados mientras que los de *E*_{r20} fueron cercanos a cero.
- ΔE*_{cs}: Susceptibilidad o Resistencia a la Corrosión en Rendijas. *ΔE*_{cs} = *E*₂₀ - *E*_{r20}. De acuerdo a Wilde y Williams⁹, esta diferencia de potencial está relacionada con la susceptibilidad a la corrosión en rendijas. Cuanto más elevado sea *ΔE*_{cs}, mayor será la intensidad del ataque en la rendija. Este criterio se utiliza frecuentemente en la literatura.¹⁰

Potencial de Corrosión E_{corr}

Se midió periódicamente el E_{corr} de las probetas electroquímicas de los ensayos de inmersión a largo plazo utilizando un compartimiento externo para el electrodo de referencia y un electrodo de cloruro de plata saturado (ECPS, $V_{\text{ECPS}}=199 \text{ mV}_{\text{ENH}}$).

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Curvas de PPC y E_{corr} de los ensayos de inmersión a largo plazo

La Figura 6 muestra curvas PPC típicas obtenidas en algunos de las soluciones de residuos simulados de la Matriz de Ensayos. Todas las curvas de PPC presentaron una zona pasiva con densidades de corriente de a aprox. $1 \mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$, las cuales fueron casi independientes del potencial aplicado. Después de la zona pasiva las densidades de corriente se incrementaron abruptamente al aumentar el potencial. En el caso de la solución # 1 (Figura 6), no se observó histéresis en las corrientes del barrido inverso de potenciales. Definiendo E_r como E_{r20} el valor de ΔE_{cs} obtenido fue muy bajo y considerado como nulo para los cálculos estadísticos. Si el E_r hubiese sido determinado como E_{rCO} un valor engañosamente elevado de ΔE_{cs} hubiese sido obtenido. Cada vez que se obtuvo una curva con las características de la obtenida para la solución #1, no se detectó ni picado ni corrosión en rendijas sobre las probetas (en algunos casos se observó un ataque muy débil en la línea del agua en la interfase metal/solución/aire), lo cual significa que E_{20} y E_{r20} correspondieron en esos casos a la oxidación de la solución, muy probablemente a la descomposición del agua. Las líneas verticales de la Figura 6 señalan el potencial reversible de la descomposición del agua,¹¹ al pH correspondiente a cada solución, de acuerdo a: $2H_2O \rightarrow O_2 + 4H^+ + 4e^-$. Estos potenciales reversibles fueron calculados, teniendo en cuenta la temperatura de los ensayos (40°C), utilizando la siguiente fórmula: $E_{0,ENH} = 1,228 - 0,062 \text{ pH}$. Como puede observarse, se encontró un elevado sobrepotencial, del orden de 0,3 a 0,4 V, para la evolución anódica de oxígeno. Este valor de sobrepotenciales es frecuentemente observado en esta reacción para diferentes electrodos metálicos en un rango amplio de valores de pH .¹²

Se detectó picado sobre la superficie de las probetas, una vez finalizadas las curvas PPC, sólo cuando se observó histéresis significativa entre las corrientes en los barridos directo e inverso de potenciales (Figura 6, soluciones # 6, 12 y 24). La Figura 7 muestra la morfología y la intensidad del ataque. El potencial de repasivación en todas estas soluciones correspondió al definido en alguna literatura como potencial de desactivación,^{13,14} ya que E_{r20} en todos los casos correspondió a un potencial mixto asociado a un potencial I de circuito abierto de una picadura o rendija en corrosión activa, pero esa interpretación es discutible. Por debajo de este potencial, las reacciones electroquímicas se vuelven netamente catódicas y por lo tanto el ataque localizado se detiene, y se toma en la literatura como un valor conservativo.¹⁴

Los valores de E_{20} , E_{r20} , y ΔE_{cs} fueron calculados, de acuerdo al procedimiento descrito anteriormente y ejemplificado en la Figura 6, y sus valores medios están listados en la

Tabla 7 junto con una indicación de la morfología del ataque observado al final de los ensayos de PPC. Se puede observar que, bajo las condiciones experimentales aquí utilizadas, el acero A537 no sufrió corrosión por picado ni en rendijas en 10 de los 30 residuos simulados ensayados. En estas 10 soluciones E_{20} fue mayor que $0,6 V_{ECPS}$ y ΔE_{cs} fue menor que $0,07V$.

La Figure 8 muestra los valores de E_{20} y Er_{20} medidos para todas las soluciones utilizando la metodología mostrada en la Figura 6. Se muestran también en la misma figura los valores de E_{corr} medidos en las probetas electroquímicas de los ensayos de inmersión a largo plazo a lo largo de 18 meses de inmersión. Teóricamente, la iniciación de la corrosión por picado o en rendijas se inicia cuando el potencial de la superficie expuesta a la solución excede un valor crítico (E_{20} en este trabajo), pero la propagación de picaduras y rendijas preexistentes puede ocurrir a potenciales significativamente menores, y en realidad, el potencial de un material que se corroe libremente es generalmente menor durante el período de la propagación comparado con el de iniciación. La propagación se detiene por debajo de un potencial crítico para la repasivación de la picadura/rendija (Er_{20}). Sin embargo, E_{20} depende no sólo del material y del medio, sino también de la condición superficial del material. Una “mala” condición superficial (causada por ejemplo por una modificación de la composición superficial durante un tratamiento térmico, una soldadura o una abrasión, o por contaminación de la superficie durante su manufactura, etc.) puede disminuir significativamente el valor de E_{20} . Por lo tanto, no se puede tomar el potencial de iniciación (E_{20}) como un criterio fehaciente para evitar la corrosión localizada cuando las condiciones superficiales de los materiales no pueden ser controladas durante su manufactura y posterior manipuleo. El potencial de repasivación (Er_{20}) es un criterio más confiable porque es independiente de la condición superficial una vez que la corrosión ha disuelto las capas metálicas afectadas¹⁵. En la Figure 8 puede verse que E_{corr} fue siempre mayor que Er_{20} para soluciones en las que se encontró corrosión localizada durante las curvas de PPC. Por lo tanto, es altamente probable que las muestras sumergidas en esas soluciones sean propensas a sufrir corrosión por picado o en rendijas sin polarización externa alguna aplicada.

Observación Visual y Pérdida de Peso

La Tabla 8 indica la morfología del ataque observado en los cupones del ensayo de inmersión a largo plazo después de 1, 6 y 11 meses de inmersión, como así también de las probetas electroquímicas que se utilizaron en los ensayos de PPC. Para aquellas soluciones en las cuales no se observó corrosión por picado después del ensayo de PPC en la probeta electroquímica, tampoco se detectó ataque localizado en los cupones sumergidos en los ensayos de inmersión a largo plazo en ninguno de los tiempos ensayados. En casi todas las demás soluciones se observó algún tipo de ataque localizado en los cupones sumergidos en los ensayos de inmersión a largo plazo: corrosión por picado en la superficie y/o corrosión en rendijas en el hueco por donde pasaba el cordón de teflón con el que estaban suspendidas. Sólo en unas pocas soluciones no se observó corrosión localizada en los cupones del ensayo de inmersión a largo plazo aún cuando fue predicho por las curvas de PPC. En estos casos la aparición de procesos de corrosión localizada puede ser cuestión de tiempo, lo que necesita ser confirmado después de los dos años de inmersión. La solución # 24 presentó una película oscura (*tarnish film*) sobre la superficie de los cupones y la probeta elec-

troquímica (identificado como corrosión generalizada en la Tabla 8), pero no se observó ataque localizado apreciable. Esta solución mostró el mayor ΔE_{cs} de todas las curvas de PPC pero también el mayor E_{20} (sin considerar las soluciones para las cuales no se produjo corrosión por picado).

En los ensayos de inmersión a largo plazo, se encontró corrosión por picado en algunos cupones sumergidos en soluciones para las cuales las probetas electroquímicas presentaron un $E_{corr} < E_{20}$. Esto indica claramente que E_{20} podría ser aún menor. Como se mencionó anteriormente, este parámetro es altamente dependiente de la técnica experimental utilizada y del acabado superficial, hecho que está ampliamente informado en la literatura.¹⁶ De todas maneras, el parámetro E_{20} puede ser utilizado en los cálculos estadísticos para cuantificar el efecto de la composición de la solución en la susceptibilidad del acero A537 a sufrir corrosión por picado, ya que fue determinado de la misma manera para todas las soluciones ensayadas aquí, y todas las probetas electroquímicas tuvieron el mismo acabado superficial.

En cambio, E_{r20} puede utilizarse como criterio para evaluar el riesgo a sufrir corrosión localizada: si $E_{corr} > E_{r20}$ debe esperarse que el acero A537 sufra algún tipo de corrosión localizada, con certeza corrosión en rendijas y probablemente corrosión por picado.

En el presente trabajo, el valor de E_{corr} medido en los ensayos de inmersión a largo plazo fue siempre mayor que el valor de E_{r20} obtenido en la curva de PPC en probetas electroquímicas picadas. Por lo tanto, y bajo las presentes condiciones experimentales, se encontró que dos tercios de las soluciones son proclives a inducir algún tipo de ataque localizado del acero A537 Clase 1, siempre y cuando las características de la solución permanezcan invariantes durante todo el tiempo que duren los ensayos.

La Figura 9 muestra la velocidad aparente de corrosión generalizada calculada utilizando las medidas de pérdida de peso y la Ecuación (1) para los cupones sumergidos después de 1, 6 y 11 meses de inmersión. Se puede observar que después de 11 meses de inmersión la velocidad de corrosión generalizada de los cupones en la mayoría de las soluciones fue menor que $1\mu\text{m}\cdot\text{año}^{-1}$, en unos pocos casos fue menor que $10\mu\text{m}\cdot\text{año}^{-1}$ y sólo para la solución número 5 fue de alrededor de $40\mu\text{m}\cdot\text{año}^{-1}$. Estas velocidades aparentes de corrosión son bajas considerando un espesor de pared de tanque mayor que 1 cm y una vida útil de 50 años.¹ Una comparación entre la Tabla 8 y la Figura 9 muestra que, sin excepciones, las mayores velocidades de corrosión corresponden a cupones sumergidos que sufrieron corrosión por picado o en rendijas. En los casos en los cuales se detectó corrosión localizada en los cupones de los ensayos de inmersión a largo plazo, los valores de velocidad de corrosión calculados con la Ecuación (1) son mucho mayores que la velocidad de corrosión generalizada real correspondiente a la superficie sin ataque localizado. Las velocidades de corrosión generalizada calculada para cupones que no presentaron corrosión localizada fueron menores que $1\mu\text{m}\cdot\text{año}^{-1}$, y en algunos casos, aún menores que el límite de detección de la técnica de pérdida de peso. Se puede asegurar, entonces, que la velocidad de corrosión generalizada del acero A537 en contacto con los residuos líquidos a estas concentraciones y temperaturas no será causa de falla de los tanques aún para estos residuos tan diluidos.

Por el contrario, las velocidades de corrosión localizada de estos cupones son mayores que los valores calculados con la Ecuación (1). Se requieren ensayos adicionales y mayores tiempos de inmersión para determinar la magnitud de estos procesos de corrosión localizada a fin de evaluar el verdadero riesgo para la integridad de los tanques. La velocidad de corrosión localizada podría incluso disminuir con el tiempo.¹ En consecuencia, la medición de velocidades de picado a través de datos obtenidos en el corto plazo puede conducir a sobreestimación de la velocidad de picado y a una consecuente subestimación del tiempo necesario para la penetración de las paredes de los tanques. Los procesos de corrosión por picado y en rendijas están limitados por difusión y generalmente se propagan como una función de la raíz cuadrada del tiempo.¹⁶

Espectroscopía de Impedancia Electroquímica (EIS)

Se realizaron medidas de EIS de las probetas electroquímicas de los ensayos de inmersión a largo plazo con el fin de evaluar la confiabilidad de la técnica para cuantificar las velocidades de corrosión generalizada en estos sistemas. Como se mencionó en la parte experimental de este trabajo, las probetas electroquímicas fueron especialmente diseñadas de manera de minimizar los efectos de la corrosión en rendijas que podrían falsear los valores obtenidos de velocidad de corrosión generalizada. La Figura 10 muestra diagramas de impedancia típicos obtenidos en las soluciones simuladas de residuos junto con el resultado de los ajustes del circuito equivalente mostrado en la Figura 5. Utilizando el parámetro resistivo de baja frecuencia R_p y la Ecuación (2), se calcularon las velocidades aparentes de corrosión generalizada y los resultados se muestran en la Figura 11. Se puede decir que, como tendencia general, las velocidades de corrosión obtenidas por EIS son menores que las obtenidas por pérdida de peso (Figura 9). En la mayoría de los casos las velocidades calculadas por EIS están por debajo del límite de detección de la técnica de pérdida de peso, aún cuando en algunos casos se detectó corrosión por picado en la probeta electroquímica, lo que haría que la medida de EIS fuese una sobreestimación de la velocidad de corrosión generalizada. La Figura 12 muestra una comparación de las velocidades de corrosión generalizadas obtenidas por EIS y por pérdida de peso después de 11 meses de inmersión. Los valores de velocidad de corrosión medidos por EIS de este gráfico corresponden a valores medios calculados suponiendo que las velocidades de corrosión al mes de inmersión se mantuvieron durante 3,5 meses, las medidas a los 6 meses lo hicieron así durante 6 meses y finalmente la medida de los 11 meses se mantuvo en ese valor por 2,5 meses. De esta comparación surge que la técnica de EIS, a través del parámetro resistivo de baja frecuencia, es adecuada y más sensible que la pérdida de peso para calcular las velocidades de corrosión del acero A537 en estos medios. Los valores de velocidad de corrosión generalizada medidos por EIS dan resultados confiables, y pueden ser utilizados en los cálculos estadísticos para evaluar la influencia que la composición de los residuos tiene sobre ella, si se emplean probetas adecuadamente diseñadas para evitar la corrosión en rendijas y siempre y cuando no se produzca corrosión por picado en forma intensa. Por el contrario, la técnica de pérdida de peso no es lo suficientemente sensible para cuantificar las velocidades de corrosión generalizadas de estos sistemas y se pueden obtener resultados engañosos debido a la ocurrencia de procesos de corrosión localizada, especialmente corrosión en rendijas. Después de 11 meses de inmersión, y para casi todas las soluciones ensayadas, las velocidades de corrosión medidas por EIS fueron menores a $1 \mu\text{m}\cdot\text{año}^{-1}$, y sólo en dos soluciones estuvieron entre 1 y $10 \mu\text{m}\cdot\text{año}^{-1}$.

Este conjunto de resultados junto a otros similares que serán obtenidos después de dos años de inmersión serán tratados estadísticamente para obtener expresiones matemáticas capaces de predecir el comportamiento frente a la corrosión del acero A537 Clase 1 en función de la composición de los residuos para el rango de concentraciones y la temperatura ensayados en este trabajo.

CONCLUSIONES

Las condiciones utilizadas en los ensayos de este trabajo no son representativas de las condiciones actuales de los tanques de doble pared del Sitio de Hanford. Por el contrario, se utilizaron soluciones simuladas de mayor dilución. En consecuencia, todas las conclusiones extraídas de este trabajo son sólo válidas en las presentes condiciones.

Se determine que la velocidad de corrosión generalizada del acero A537 fue menor que $10 \mu\text{m}\cdot\text{año}^{-1}$. Una tal velocidad de corrosión generalizada del acero en contacto con los residuos líquidos no sería causal de la falla de los tanques aún para estos residuos tan diluidos. Se demostró que la resistencia de baja frecuencia de las medidas de EIS es un parámetro adecuado para evaluar la velocidad de corrosión generalizada de estos sistemas y puede ser utilizada en los cálculos estadísticos. Por el contrario, la técnica de pérdida de peso no es lo suficientemente sensible para las bajas velocidades de corrosión generalizada de estos sistemas después de un período de inmersión de 11 meses.

Las curvas de Polarización Potenciodinámica Cíclica fueron capaces de predecir el comportamiento frente a la corrosión localizada del acero A537. Los valores de E_{20} , Er_{20} , y ΔE_{cs} pueden ser utilizados en los cálculos estadísticos a fin de predecir la susceptibilidad a la corrosión localizada en función de la composición de los residuos. Es altamente probable que una muestra sumergida en residuo que presente un valor de E_{20} menor que 0.6 V_{SCE} y un ΔE_{cs} mayor que 0.07V, sea proclive a sufrir corrosión por picado o en rendijas si su E_{corr} es mayor que Er_{20} .

REFERENCIAS

- 1 Double-Shell Tanks Corrosion Chemistry, Tank Focus Area Need RL-WT079-S RL-TW03, TFA priority # 1, U. S. Department of Energy, Pacific Northwest National Laboratory, Richland, Washington 99352, September 2000.
- 2 F. C. Han, Structural Integrity and Potential Failure Modes of the Hanford High-Level Waste Tanks, WHC-SD-TWR-RPT-002, Rev. 0, Westinghouse Hanford Company, Richland, Washington, 1996.
- 3 J. R. Divine, W. M. Bowen, D. B. Mackey, D. J. Bates, and K. H. Pool, Prediction Equations for Corrosion Rates of A-537 and A-516 Steels in Double Shell Slurry, Future PUREX, and Hanford Facilities Wastes. PNL-5488, Pacific Northwest Laboratory, Richland, Washington, 1985.
- 4 M. J. Danielson and L. R. Bunnell, Sludge Washing Materials Study: The Behavior of Carbon Steel in a Dilute Waste Environment, TWRS PP-94-025, Pacific Northwest Laboratory, Richland, Washington, April 1994.
- 5 M. J. Danielson and L. R. Bunnell, Sludge Washing Materials Study: The Materials Performance Behavior of Carbon Steel in a Dilute Waste Environment, Paper 95426, Corrosion/95, NACE International, Houston, TX, 1995.
- 6 American Society for Testing and Materials, Annual Book of ASTM Standards, Vol. 03.02, West Conshohocken, PA: ASTM 2001.
- 7 R. B. Rebak, and J. C. Estill, Review of corrosion modes for alloy 22 regarding lifetime expectancy of nuclear waste containers – in Fall Meeting of the Materials, Research Society, Boston (MA), Volume 757, Paper II4, 12-6 December 2002.
- 8 K. J. Evans, and R. B. Rebak, Passivity of alloy 22 in concentrated electrolytes. Effect of temperature and solution composition – in Corrosion Science. A retrospective and current status in honor of Robert P. Frankenthal, The Electrochemical Society, Pennington, NJ, Vol. 2002-13, pp. 344-354, 2002.
- 9 B. E. Wilde and E. Williams, Electrochim. Acta, Vol.16, pp. 1971-1985, 1971.
- 10 J. R. Galvele, Tafel's Law in Pitting Corrosion and Crevice Corrosion Susceptibility, Corr. Sci., in press, 2005.

- 11 Marcel Pourbaix, Atlas of Electrochemical Equilibria in Aqueous Solutions, NACE International, Houston TX, 1974.
- 12 K. J. Vetter, Electrochemical Kinetics. Theoretical and Experimental Aspects, Academic Press, NY, 1967, p. 624.
- 13 K. K. Starr, E. D. Verink Jr., M. Pourbaix, Corrosion, Vol. 32, pp. 47-51, 1976.
- 14 B. A. Kehler, G. O. Ilevbare, J. R. Scully, Paper 00182, Corrosion/00, NACE International, Houston, TX, 2000.
- 15 P. Comprade, Crevice Corrosion of Passive Materials in Long Term Geological Nuclear Waste Disposal, in Prediction of Long Term Corrosion Behaviour in Nuclear Waste Systems, Proc. Int. Workshop, Cadarache, France, 2002, Ed. D. Féron and D. D. Macdonald, IOM3, Maney Publishing, London, p. 455, 2003.
- 16 Z. Szklarska – Smialowska, Pitting and Crevice Corrosion, NACE International, Houston TX, 2005.

TABLA 1
VALORES LÍMITES ACTUALES PARA LAS CONCENTRACIONES DE
LOS RESIDUOS DE LOS TPD

[NO ₃ ⁻]	Parametro	Rango de Temperatura de los Residuos (°C)		
		T < 75	75 ≤ T ≤ 100	T > 100
[NO ₃ ⁻] ≤ 1.0M	[OH ⁻]	0.01M ≤ [OH ⁻] ≤ 8M	0.01M ≤ [OH ⁻] ≤ 5M	0.01M ≤ [OH ⁻] ≤ 4M
	[NO ₂ ⁻]	0.011M ≤ [NO ₂ ⁻] ≤ 5.5M		
	[NO ₃ ⁻]/([NO ₂ ⁻] + [OH ⁻])	< 2.5		
1.0M < [NO ₃ ⁻] ≤ 3.0M	[OH ⁻]	0.01([NO ₃ ⁻] ≤ [OH ⁻] ≤ 10M		0.01([NO ₃ ⁻] ≤ [OH ⁻] ≤ 4M
	[OH ⁻] + [NO ₂ ⁻]	≥ 0.4([NO ₃ ⁻])		
[NO ₃ ⁻] ≥ 3.0M	[OH ⁻]	0.3M ≤ [OH ⁻] ≤ 10M		0.3M ≤ [OH ⁻] ≤ 4M
	[OH ⁻] + [NO ₂ ⁻]	≥ 1.2M		
	[NO ₃ ⁻]	≤ 5.5M		

TABLA 2
MATRIZ ESTADÍSTICA DE ENSAYOS PARA LOS NIVELES -1, 0 Y 1, QUE INDICAN CON-
CENTRACIONES BAJAS, INTERMEDIAS Y ALTAS RESPECTIVAMENTE

Solución #	Código	X1	X2	X3	X4	X5	X6	X7	X8	X9	X10
1	1111322121	-1	-1	-1	-1	1	1	1	-1	1	-1
2	1113111121	-1	-1	-1	1	-1	-1	-1	-1	1	-1
3	1113312212	-1	-1	-1	1	1	-1	1	1	-1	1
4	1131311222	-1	-1	1	-1	1	-1	-1	1	1	1
5	1133122111	-1	-1	1	1	-1	1	1	-1	-1	-1
6	1231121211	-1	0	1	-1	-1	1	-1	1	-1	-1
7	1233321211	-1	0	1	1	1	1	-1	1	-1	-1
8	1311112211	-1	1	-1	-1	-1	-1	1	1	-1	-1
9	1311321122	-1	1	-1	-1	1	1	-1	-1	1	1
10	1313312221	-1	1	-1	1	1	-1	1	1	1	-1
11	1321221211	-1	1	0	-1	0	1	-1	1	-1	-1
12	1333121222	-1	1	1	1	-1	1	-1	1	1	1
13	2111221212	0	-1	-1	-1	0	1	-1	1	-1	1
14	2123322221	0	-1	0	1	1	1	1	1	1	-1
15	2132211122	0	-1	1	0	0	-1	-1	-1	1	1
16	2222121222	0	0	0	0	-1	1	-1	1	1	1
17	2331312111	0	1	1	-1	1	-1	1	-1	-1	-1
18	3112212111	1	-1	-1	0	0	-1	1	-1	-1	-1
19	3113321121	1	-1	-1	1	1	1	-1	-1	1	-1
20	3121111112	1	-1	0	-1	-1	-1	-1	-1	-1	1
21	3131321111	1	-1	1	-1	1	1	-1	-1	-1	-1
22	3133112222	1	-1	1	1	-1	-1	1	1	1	1
23	3221212122	1	0	0	-1	0	-1	1	-1	1	1
24	3311122121	1	1	-1	-1	-1	1	1	-1	1	-1
25	3311311211	1	1	-1	-1	1	-1	-1	1	-1	-1
26	3313122112	1	1	-1	1	-1	1	1	-1	-1	1
27	3323311112	1	1	0	1	1	-1	-1	-1	-1	1
28	3331121112	1	1	1	-1	-1	1	-1	-1	-1	1
29	3332322222	1	1	1	0	1	1	1	1	1	1
30	3333111121	1	1	1	1	-1	-1	-1	-1	1	-1

TABLA 3

CONCENTRACIONES MOLARES AGREGADAS, BAJAS, INTERMEDIAS Y ALTAS, DE LOS COMPONENTES PRIMARIOS Y SECUNDARIOS CORRESPONDIENTES A LOS NIVELES -1, 0 Y 1 DE LA MATRIZ DE ENSAYOS (TABLA 2)

		Baja	Intermedia	Alta
Componentes Primarios	(X1) NaOH	0	0.01	0.1
	(X2) NaCl	0.01	0.06	0.4
	(X3) NaF	0.003	0.02	0.05
	(X4) NaNO ₃	0.1	0.7	5.0
	(X5) NaNO ₂	0.02	0.1	0.5
Componentes Secundarios	(X6) Na ₂ SO ₄	0.005	---	0.1
	(X7) Na Citrate	0.04	---	0.6
	(X8) Na ₂ CrO ₄	0.0001	---	0.1
	(X9) Na ₂ CO ₃	0.02	---	0.2
	(X10) Na ₃ PO ₄	0.0005	---	0.05

TABLA 4

pH Y CONCENTRACIONES MOLARES RELEVANTES CON RESPECTO A LOS LÍMITES PARA LOS TPD. LAS FILAS RESALTADAS CORRESPONDEN A SOLUCIONES QUE SE ENCUENTRAN DENTRO DE LOS LIMITES ESTABLECIDOS EN LA TABLA 1

Soln. #	pH	[OH ⁻]	[NO ₃ ⁻]	[NO ₂ ⁻]	[NO ₃ ⁻]/([NO ₂ ⁻]+[OH ⁻])
1	11.57	0.0037	0.10	0.50	0.20
2	11.36	0.0023	5.00	0.02	224.57
3	10.67	0.0005	5.00	0.50	9.99
4	11.45	0.0028	0.10	0.50	0.20
5	10.79	0.0006	5.00	0.02	242.61
6	11.08	0.0012	0.10	0.02	4.72
7	10.35	0.0002	5.00	0.50	10.00
8	10.84	0.0007	0.10	0.02	4.83
9	11.30	0.0020	0.10	0.50	0.20
10	11.47	0.0030	5.00	0.50	9.94
11	10.77	0.0006	0.10	0.10	0.99
12	10.85	0.0007	5.00	0.02	241.45
13	11.87	0.0074	0.10	0.10	0.93
14	12.27	0.0186	5.00	0.50	9.64
15	11.68	0.0048	0.70	0.10	6.68
16	11.70	0.0050	0.70	0.02	28.05
17	12.12	0.0130	0.10	0.50	0.19
18	13.15	0.1413	0.70	0.10	2.90
19	13.11	0.1274	5.00	0.50	7.97
20	13.06	0.1135	0.10	0.02	0.75
21	13.03	0.1059	0.10	0.50	0.17
22	13.20	0.1585	5.00	0.02	28.01
23	13.15	0.1413	0.10	0.10	0.41
24	13.17	0.1462	0.10	0.02	0.60
25	12.98	0.0944	0.10	0.50	0.17
26	13.09	0.1216	5.00	0.02	35.31
27	12.98	0.0944	5.00	0.50	8.41
28	12.92	0.0832	0.10	0.02	0.97
29	13.03	0.1072	0.70	0.50	1.15
30	13.07	0.1175	5.00	0.02	36.37

TABLA 5

PROPIEDADES QUÍMICAS Y FÍSICAS DE LA PLANCHA DE ACERO A537 CL1 UTILIZADA EN LA FABRICACIÓN DE LAS PROBETAS ELECTROQUÍMICAS

Propiedades Químicas en porcentaje en peso			
<i>C</i> : 0.150	<i>Cr</i> : 0.140	<i>Cu</i> : 0.150	<i>Fe</i> : Balance (~98%)
<i>Mn</i> : 1.310	<i>Mo</i> : 0.040	<i>Nb</i> : 0.034	<i>Ni</i> : 0.100
<i>P</i> : 0.011	<i>S</i> : 0.003	<i>Si</i> : 0.230	
Propiedades Físicas			
Tensión de Rotura: 74,700 PSI	Tensión de Fluencia: 54,200 PSI	Elong: 30%	

TABLA 6

PROPIEDADES QUÍMICAS Y FÍSICAS DE LA PLANCHA DE ACERO A537 CL1 UTILIZADA EN LA FABRICACIÓN DE LOS CUPONES DE PÉRDIDA DE PESO

Propiedades Químicas en porcentaje en peso			
<i>C</i> : 0.230	<i>Cr</i> : 0.110	<i>Cu</i> : 0.080	<i>Fe</i> : Balance (~98%)
<i>Mn</i> : 1.250	<i>Mo</i> : 0.020	<i>Nb</i> : 0.002	<i>Ni</i> : 0.110
<i>P</i> : 0.006	<i>S</i> : 0.005	<i>Si</i> : 0.280	<i>V</i> : 0.003
<i>Al</i> : 0.032			
Propiedades Físicas			
Tensión de Rotura: 89,500 PSI	Tensión de Fluencia: 67,300 PSI	Elong: 23%	

TABLA 7

PARAMETROS OBTENIDOS DE LAS CURVAS DE PPC Y MORFOLOGÍA DEL ATAQUE OBSERVADOS AL FINALIZAR LOS ENSAYOS. PC = CORROSIÓN POR PICADO, WA = ATAQUE EN LA INTERFAZ METAL/SOLUCIÓN/AIRE. $\Delta E_{cs} = E_{20} - E_{r_{20}}$

Soln.#	E_{20} mV_{SSCE}	$E_{r_{20}}$ mV_{SSCE}	ΔE_{cs} mV	Morfología del ataque
1	706	723	-18	--
2	-116	-389	273	PC
3	810	857	-47	--
4	776	776	0	--
5	-186	-604	419	PC
6	170	-491	661	PC
7	183	-336	519	PC
8	-119	-394	275	PC
9	448	-472	920	PC
10	2	-339	341	PC
11	-71	-464	393	PC
12	-182	-406	225	PC
13	781	771	10	--
14	712	697	16	WA
15	68	-437	504	PC
16	47	-449	495	PC
17	42	-265	307	PC
18	656	672	-16	WA
19	692	692	0	WA
20	674	610	64	WA
21	646	626	21	--
22	96	-324	420	PC
23	655	655	0	--
24	500	-685	1185	PC
25	413	-436	849	PC
26	-70	-419	349	PC
27	56	-380	436	PC
28	83	-500	583	PC
29	413	-346	758	PC
30	-117	-420	303	PC

TABLA 8

MORFOLOGÍA DEL ATAQUE CORROSIVO EN LOS ENSAYOS DE INMERSIÓN DE CORTO PLAZO (PROBETAS ELECTROQUÍMICAS) Y DE LARGO PLAZO (CUPONES DE PÉRDIDA DE PESO SUMERGIDOS). PPC: POLARIZACIÓN POTENTIODINÁMICA CÍCLICA. PC: CORROSIÓN POR PICADO. CC: CORROSIÓN EN RENDIJAS. WA: ATAQUE EN LA INTERFAZ METAL/SOLUCIÓN/AIRE.; GC: CORROSIÓN GENERALIZADA (INDICA LA PRESENCIA DE UNA PELÍCULA SUPERFICIAL COLOREADA)

Solución	Corto Plazo PPC	Largo Plazo		
		1 mes	6 meses	11 meses
1	--	--	--	--
2	PC	CC	PC, CC	PC, CC
3	--	--	--	--
4	--	--	--	--
5	PC	CC	GC, CC	GC, CC
6	PC	CC	CC	CC
7	PC	CC	CC	CC
8	PC	CC	PC, CC	PC, CC
9	PC	--	CC	--
10	PC	CC	CC	CC
11	PC	PC, CC	PC, CC	PC, CC
12	PC	CC	PC, CC	PC, CC
13	--	--	--	--
14	WA	--	--	--
15	PC	PC, CC	PC, CC	PC, CC
16	PC	CC	PC	PC, CC
17	PC	CC	CC	GC
18	WA	--	--	--
19	WA	--	--	--
20	WA	--	--	--
21	--	--	--	--
22	PC	--	--	--
23	--	--	--	--
24	PC	CC, GC	GC	GC
25	PC	--	--	--
26	PC	--	--	CC
27	PC	--	--	--
28	PC	CC	PC, CC	PC, CC
29	PC	--	--	--
30	PC	CC	PC, CC	PC, CC



FIGURA 1. Grupo de Tanques de Pared Doble en construcción, *circa* 1980

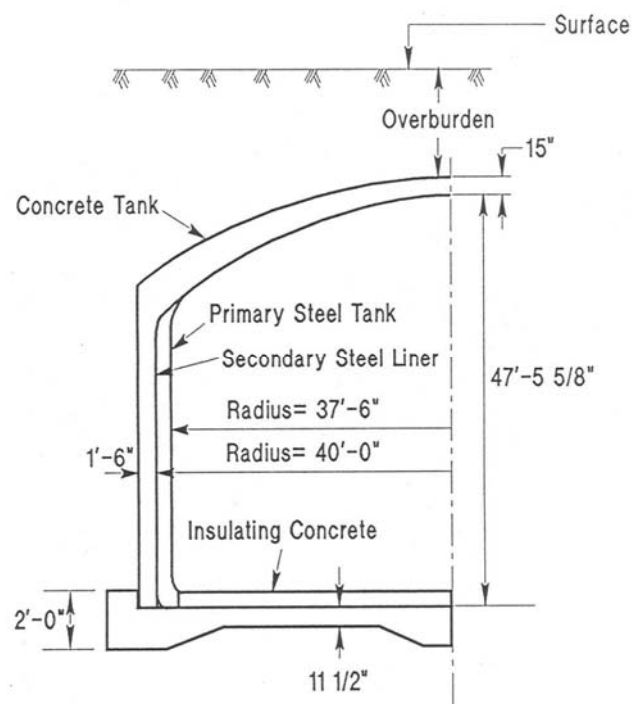
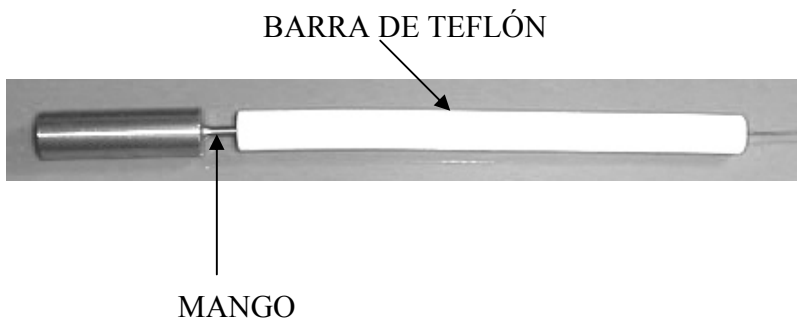


FIGURA 2. Sección transversal de un Tanque de Pared Doble típico



a



b

FIGURA 3. a) Probeta electroquímica. Dimensiones: \varnothing : 15 mm, Altura: 50 mm, área $\sim 27 \text{ cm}^2$. b) cupones de pérdida de peso. Izquierda: en la solución. Derecha: en la fase vapor. Dimensiones: 5.00 x 2.00 x 0.64 cm; Peso $\sim 49 \text{ g}$; Área $\sim 30 \text{ cm}^2$.



FIGURA 4. Fotografías del arreglo experimental de los ensayos de inmersión a largo plazo. Arriba-izq.: probeta electroquímica y tapa de la celda adaptada para las medidas electroquímicas.

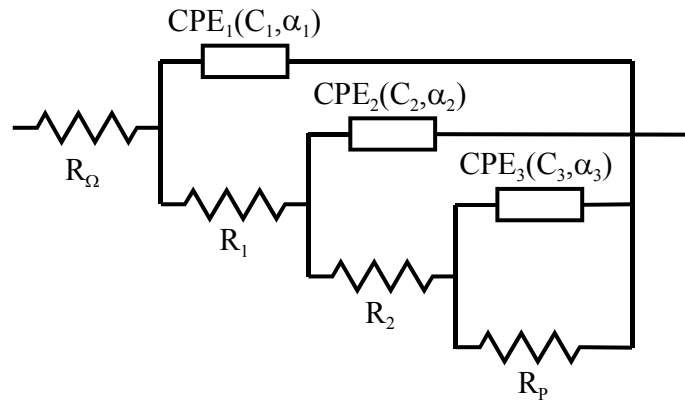


FIGURA 5. Circuito equivalente utilizado en los ajustes a los resultados experimentales de las medidas de EIS. R_p : resistencia de polarización de baja frecuencia, R_Ω : resistencia de la solución, CPE: elemento de fase constante asociado a una capacidad ideal C y un exponente α , R : resistencia ideal. Subíndices 1 y 2 corresponden a parámetros de alta frecuencia y el subíndice 3 a parámetros de baja frecuencia.

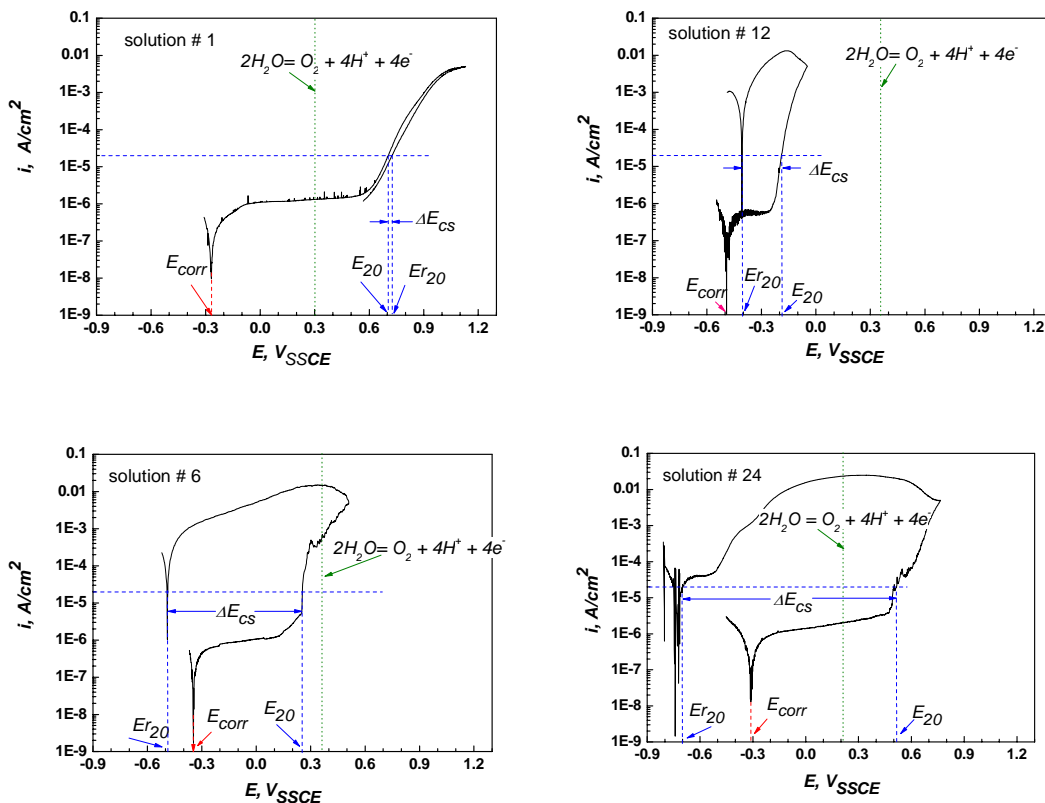


FIGURA 6. Curvas PPC obtenidas para las probetas electroquímicas del acero A537 en las soluciones #1, 12, 6 y 24. Líneas verticales de puntos: Potencial reversible de la descomposición del agua a 40°C.

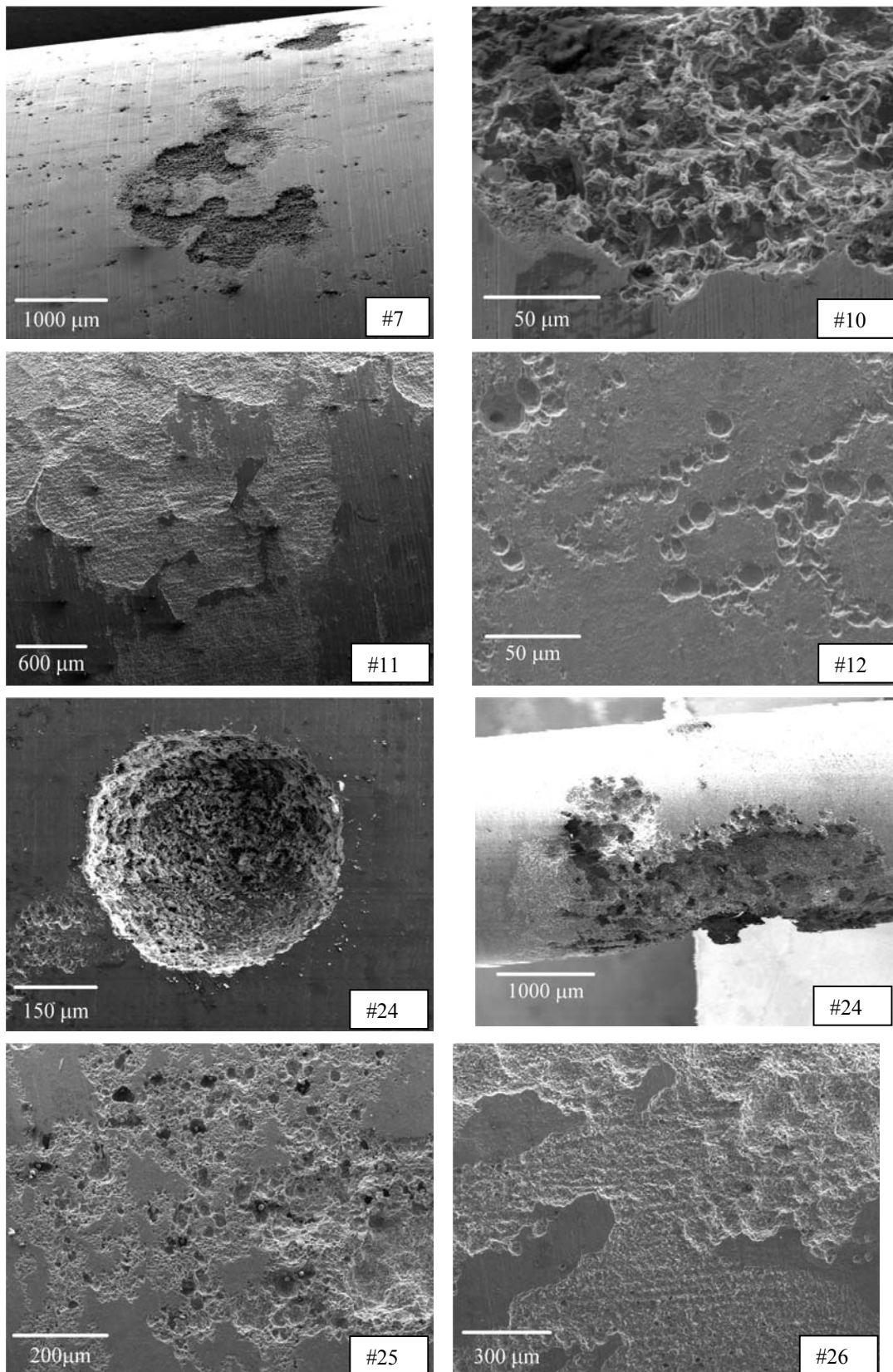


FIGURA 7. Micrografías SEM mostrando la morfología del ataque en algunas soluciones.

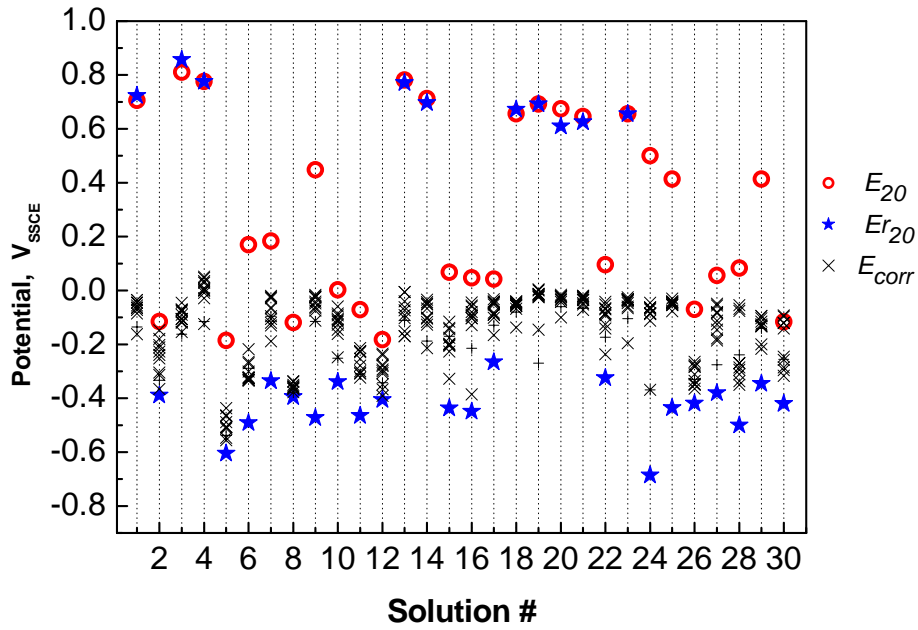


FIGURA 8. E_{20} , E_{r20} (de las curvas CPP) (Tabla 7), y E_{corr} (de las probetas electroquímicas de los ensayos de inmersión a largo plazo) para las 30 soluciones de la Matriz de Ensayos.

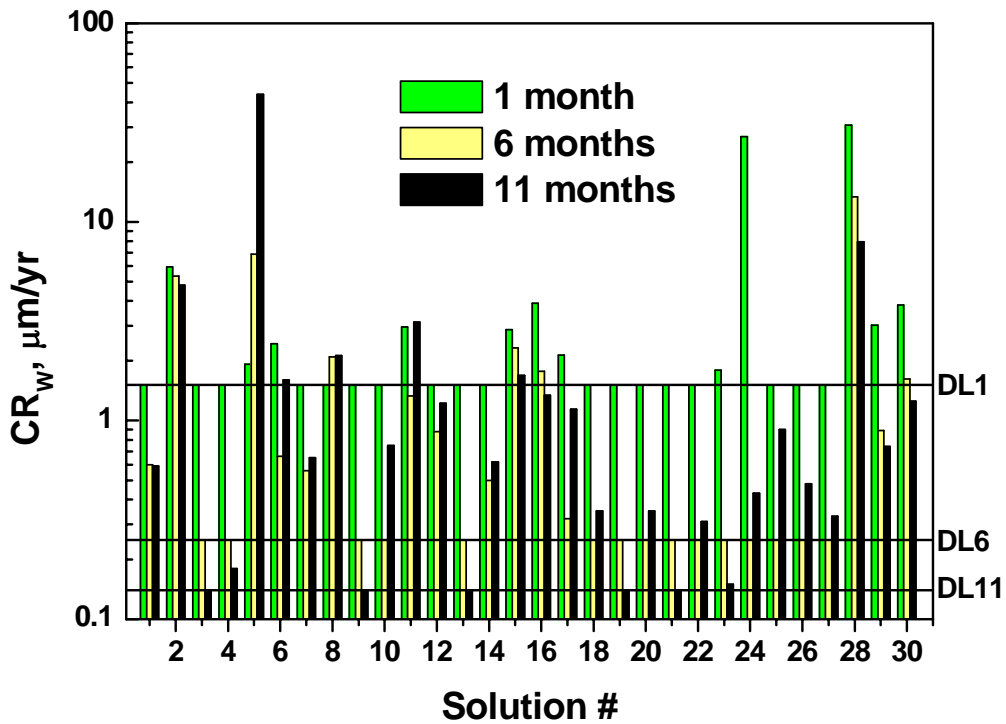


FIGURA 9. Velocidad aparente de corrosión generalizada medida por pérdida de peso después de 1, 6 y 11 meses para cupones sumergidos en soluciones simuladas de residuos. Las líneas indican los límites de detección de la técnica a cada tiempo de inmersión.

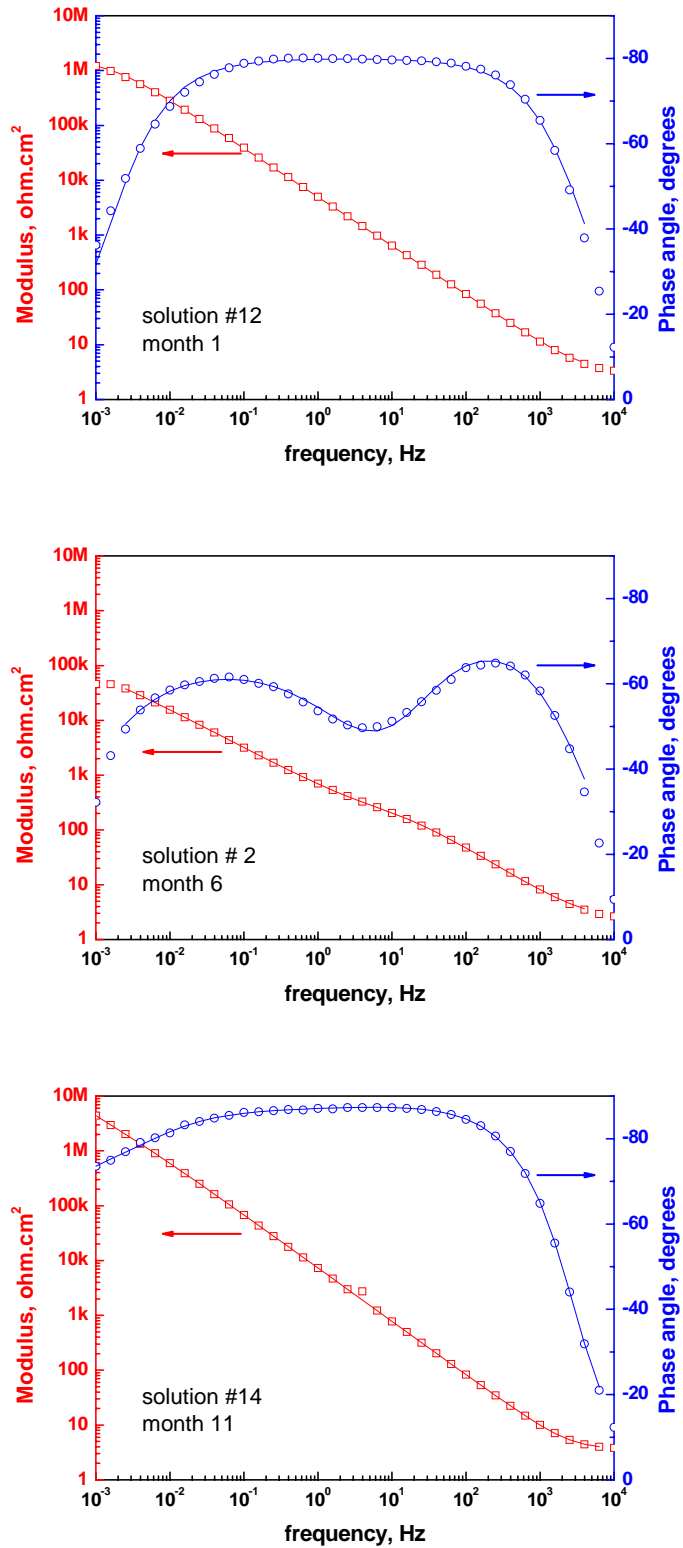


FIGURA 10. Diagramas de EIS típicos obtenidos para algunas soluciones y tiempos de inmersión utilizando las probetas electroquímicas en los ensayos de inmersión a largo plazo. Símbolos: experimental. Líneas: ajuste utilizando el circuito equivalente de la Figura 5.

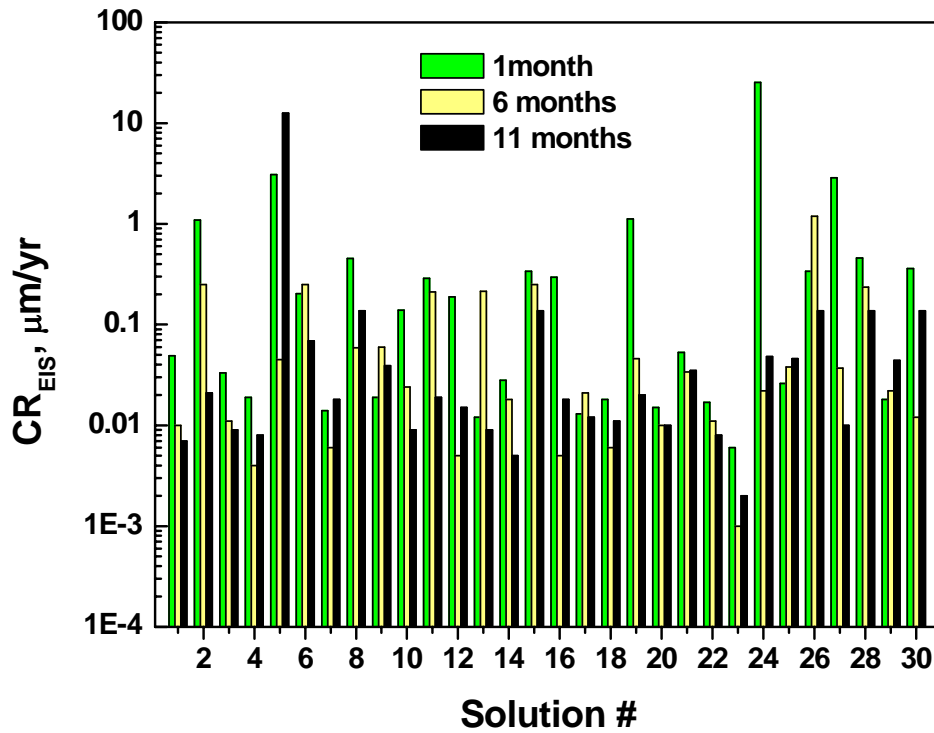


FIGURA 11. Velocidad aparente de corrosión generalizada media por EIS después de 1, 6 y 11 meses para las probetas electroquímicas sumergidas en las soluciones simuladas de residuos en los ensayos de inmersión a largo plazo.

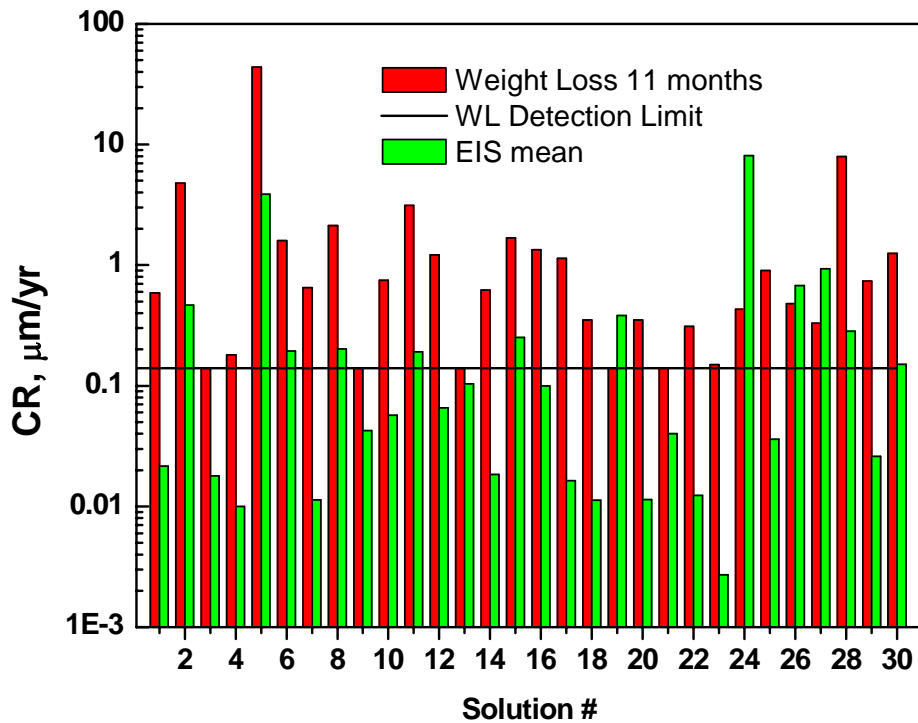


FIGURA 12. Comparación de las técnicas de pérdida de peso y EIS. Velocidad aparente de corrosión generalizada después de 11 meses de inmersión.