

Efecto de la especiación química del carbonato sobre la corrosión en rendijas de una superaleación de níquel

Effect of carbonate chemical speciation on crevice corrosion of nickel superalloy

Efeito da especiação química de carbonato sobre na corrosão de fendas de superliga de níquel

Mauricio Rincón Ortiz^{1*}; Martín Alejandro Rodríguez²; Ricardo Mario Carranza²

¹Grupo de Investigación en Desarrollo y Tecnología de Nuevos Materiales, Universidad Industrial de Santander (UIS), Carrera 27 Calle 9, Bucaramanga, Colombia

²Gerencia Materiales, Comisión Nacional de Energía Atómica, Instituto Sabato – UNSAM/CNEA, Av. Gral. Paz 1499 (B1650KNA) San Martín, Buenos Aires, Argentina.

* mrincon@saber.uis.edu.co

Fecha Recepción: 19 de julio de 2016

Fecha Aceptación: 19 de septiembre de 2016

Resumen

Los efectos de inhibición de las especies químicas del carbonato sobre la susceptibilidad de la corrosión en rendijas de la aleación 22 en soluciones de cloruro fueron estudiados. En el presente trabajo se utilizaron técnicas electroquímicas tales como curvas de polarización anódicas y ensayos Potenciodinámicos-Galvanostáticos-Potenciodinámicos (PD-GS-PD), Espectroscopía de Impedancia Electroquímica (EIS), además de Microscopía Electrónica de Barrido (MEB), para determinar el comportamiento pasivo de la aleación en presencia de dichas especies. Resultados indicaron que el ácido carbónico y el bicarbonato no presentaron efectos inhibidores en las condiciones estudiadas. El carbonato presentó una relación molar crítica $R = [CO_3^{2-}]/[Cl^-] = 1$ independiente de la concentración de cloruros. Se encontró la presencia de un pico anódico, relacionado con la concentración de carbonatos. Se obtuvieron velocidades de corrosión por debajo de $0,4\mu\text{m/año}$ a 24h de inmersión.

Palabras clave: Aleación 22, corrosión en rendijas, especiación química del carbonato, cloruros, potencial de repasivación, PD-GS-PD.

Abstract

The inhibitory effects of carbonate chemical species on the susceptibility of crevice corrosion of the alloy 22 in chloride solutions were studied. In this work electrochemical techniques such as Anodic Polarizations Curves and Potentiodynamic-Galvanostatic-Potentiodynamic (PD-GS-PD), Electrochemical Impedance Spectroscopy and Scanning Electron Microscopy (SEM) were applied to determine the passive behavior of the alloy in the presence of these species. Results indicated that carbonic acid and bicarbonate not showed inhibitory effects on the conditions studied. Carbonate presented a critical molar ratio $R = [CO_3^{2-}]/[Cl^-] = 1$ independent of the chloride concentration. The presence of an anodic peak was found, related with carbonate concentration. The corrosion rate obtained were less than $0.4\mu\text{m/year}$ at 24h of immersion.

Keywords: Alloy 22, Crevice corrosion, carbonate chemical speciation, cloruros, repassivation potential, PD-GS-PD.

Resumo

Neste trabalho foram estudados os efeitos de inibição da corrosão de fendas de superliga de níquel em soluções clorídricas 22 a partir do emprego de espécies químicas de carbonato. Técnicas como Curvas de Polarização Anódicas e Potenciodinâmicas-Galvanostáticas-Potenciodinâmicas (PD-GS-PD) espectroscopia de impedância eletroquímica e Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) foram usadas para determinar o comportamento passivo da liga em presença das espécies de carbonato. Os resultados indicaram que o ácido carbônico e o bicarbonato não apresentaram efeitos inibitórios nas condições estudadas. O carbonato apresentou razão molar crítica igual a $R = [CO_3^{2-}]/[Cl^-] = 1$ independente da concentração de cloreto. A presença de um pico anódico foi relacionada à concentração de carbonato. As velocidades de corrosão obtidas foram inferiores a 0,4µm/ano a 24h de imersão.

Palabras-chave: Liga 22, Corrosão de fendas, especiação química de carbonato, cloruros, potencial de passivação, PD-GS-PD.

Introducción

Diferentes metales base Níquel, aleados con Cromo (Cr), Molibdeno (Mo), Tungsteno (W) y otros elementos son ampliamente usados para la construcción de elementos y dispositivos en diversos sectores, como por ejemplo el petroquímico, químico y energético, esto debido a su excelente resistencia tanto ambientes oxidantes como reductores [1].

En general las aleaciones de Níquel son más resistentes a la corrosión que los aceros inoxidable [2]. Sin embargo, pueden sufrir corrosión en rendijas cuando están en contacto con soluciones que contienen cloruro. La corrosión en rendijas es un tipo de corrosión localizada que puede ocurrir cuando en la superficie de un material expuesto a un medio corrosivo se forma una rendija, que produce el desarrollo de una solución estanca [2]. Las aleaciones Ni-Cr-Mo como la aleación 22 son resistentes a corrosión por picado pero pueden ser más susceptibles a corrosión en rendijas bajo condiciones agresivas como la temperatura y altas concentraciones de cloruros [2-4]. De otro lado, el efecto de oxianiones como nitratos [3,5-7], sulfatos [3,5-8], carbonatos y bicarbonatos [9-11] son bien conocidos por su carácter inibidor de la corrosión localizada en aceros inoxidable y algunas aleaciones de níquel, sin embargo existen pocos datos en esta área de estudio disponibles para la aleación 22.

La corrosión localizada de una aleación solo puede ocurrir cuando el potencial de corrosión (E_{CORR}) es igual o mayor que el potencial crítico (E_{CRIT}), bajo condiciones de servicio [12]. En corrosión en rendijas se ha propuesto el potencial de repasivación (E_{RP}) como potencial crítico. La relación de concentraciones de inibidor y cloruro (R) es un parámetro importante. R se

define en la Ecuación 1 como el cociente entre las concentraciones molares de inibidor y cloruro. Existe una relación de concentraciones crítica (R_{CRIT}) por encima de la cual la inhibición de la corrosión en rendijas es completa. R_{CRIT} es el menor valor de R al cual la aleación no sufre corrosión en rendijas a ningún potencial para condiciones ambientales determinadas.

$$R = [Inhibidor]/[Cloruro] \quad (1)$$

Una variedad de técnicas electroquímicas estandarizadas como el método electroquímico Tsujikawa-Hisamatsu (THE) y ensayos de polarización potenciodinámica cíclica (CCP) se han usado para determinación del potencial de repasivación de la aleación 22 en diferentes ambientes y condiciones metalúrgicas. Recientemente se han utilizado otras técnicas electroquímicas no estandarizadas como la Potenciodinámica-Galvanostática-Potenciodinámica (PD-GS-PD) y Potenciodinámica-Potenciostática-Potenciodinámica (PD-PS-PD) para la determinación de dicho potencial.

El objetivo de este trabajo fue evaluar el comportamiento frente a la corrosión en rendijas de la aleación 22 en soluciones que contienen diferentes concentraciones de cloruro y especies químicas del carbonato utilizando la técnica electroquímica PD-GS-PD.

Procedimiento experimental

La composición química en peso de la aleación 22 utilizada fue de 59,43% Ni, 20,94% Cr, 13,93% Mo, 2,68% W, 2,80% Fe, 0,01% Co, 0,14% Mn, 0,002% C y 0,0001% Si. En los ensayos de corrosión en rendijas se utilizaron probetas tipo PCA (*Prism*

Crevice Assembly), especialmente diseñadas para el estudio de corrosión en rendijas (Figura 1) [13]. El dispositivo experimental contiene 24 pequeñas rendijas formadas por dos formadores de rendijas que se posicionan sobre dos caras opuestas de la probeta. Los formadores de rendija son fabricados de material cerámico (alúmina) y se cubren con una cinta de teflón de aproximadamente 80µm de espesor. A este conjunto constituido por la probeta y los formadores de rendija se le aplicó un torque de 5Nm mediante un sistema de tornillo y tuerca de titanio. El tornillo, que se insertó por el orificio central de la probeta, fue aislado eléctricamente de la misma mediante una cinta de teflón. Se ha demostrado que este sistema de formadores de rendijas de material cerámico cubierto con cinta de teflón es el que conduce a los resultados más conservadores y reproducibles [14-15]. El área expuesta de la probeta fue aproximadamente de 14cm². Cada probeta se preparó con una terminación superficial correspondiente a papel abrasivo de carburo de silicio # 600. Las probetas se desengrasaron con acetona y se lavaron con agua destilada antes de ser introducidas en el medio corrosivo.

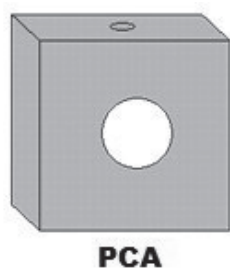


Figura 1. Imagen ilustrada de una probeta PCA.

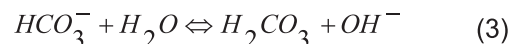
Las mediciones electroquímicas se llevaron a cabo utilizando una celda convencional de vidrio de tres electrodos. Se desplazó el oxígeno de la solución mediante el burbujeo de N₂ durante la hora previa a cada ensayo y en el transcurso de los mismos. Se utilizó una lámina de platino de 50cm² como contraelectrodo y un Electrodo de referencia de Calomel Saturado (ECS) que posee un potencial de 0,242V con respecto al electrodo normal de hidrógeno. El mismo se conectó con la solución mediante un capilar de Luggin. El electrodo se mantuvo a temperatura ambiente a través de un circuito de refrigeración de agua. La temperatura de la solución se controló mediante la inmersión de la celda electroquímica en un baño termostático que se mantuvo a una temperatura constante de 90°C

a lo largo de cada ensayo. Todos los potenciales reportados en el presente trabajo se refieren en la escala del Electrodo de Calomel Saturado.

Los potenciales de repasivación de la corrosión en rendijas se determinaron mediante el método Potenciodinámico-Galvanostático-Potenciodinámico (PD-GS-PD) [16]. Este método consiste en tres etapas: (1) una polarización potenciodinámica en el sentido anódico hasta alcanzar una corriente predeterminada de 30µA, (2) la aplicación de una corriente constante de $I_{GS}=30\mu A$ ($i_{GS}\sim 2\mu A/cm^2$) durante 2h, y (3) una polarización potenciodinámica en el sentido catódico hasta alcanzar una corriente neta catódica. Los barridos de potenciales de las etapas 1 y 3 se realizaron a una velocidad de barrido de 0,167mV/s. Se realizaron al menos tres repeticiones para cada condición de ensayo. Previamente a cada ensayo PD-GS-PD se registró el potencial de corrosión de la probeta en solución durante 15min. Posteriormente se aplicó una densidad de corriente catódica de 5µA/cm² durante 5min. Cada ensayo PD-GS-PD se inició al potencial correspondiente a la finalización de este pretratamiento catódico.

Se utilizaron soluciones de NaCl de concentraciones 0,1mol/L y 1mol/L a las cuales se les adicionó alguna especie química del carbonato en determinadas concentraciones. El carbonato, bicarbonato y ácido carbónico se obtuvieron a partir de bicarbonato de sodio. La denominación corresponde a la especie mayoritaria en el equilibrio químico.

Los equilibrios para las disoluciones de las sales provenientes del ácido carbónico se muestran en las ecuaciones (2 y 3).



Las constantes de hidrólisis (K_h) para cada uno de ellos toman la forma de las ecuaciones 4 y 5.

$$K_{h1} = \frac{K_w}{K_2} = \frac{[HCO_3^-][OH^-]}{[CO_3^{2-}]} \quad (4)$$

$$K_{h2} = \frac{K_w}{K_1} = \frac{[H_2CO_3][OH^-]}{[HCO_3^-]} \quad (5)$$

En donde K_w es la constante de equilibrio de ionización del agua, la cual tiene un valor de $1,0 \times 10^{-14}$ a 25°C . K_1 y K_2 son la primera y segunda constante de disociación del H_2CO_3 , con valores de $4,6 \times 10^{-7}$ y $4,4 \times 10^{-11}$ a 25°C , respectivamente [17]. Debido a que en el presente trabajo se utilizó una temperatura de 90°C , el valor de las constantes de disociación y consecuentemente la concentración de las diferentes especies en función del pH difieren de los informados para 25°C . En la literatura se informa un gráfico correspondiente a una simulación termodinámica por medio del programa MINTEQA2 [18-19], el cual relaciona la concentración de carbonato, bicarbonato y ácido

carbónico en función del pH a 90°C , en un ambiente cerrado en soluciones de NaCl 1M [19]. Este gráfico se utilizó para definir los valores de pH en los cuales predominaba cada especie (Figura 2). Se definieron los valores de pH correspondientes al predominio de cada una de las especies: pH=3 para el ácido carbónico, pH=7 para el bicarbonato y pH=11,5 para el carbonato. El pH de la solución se ajustó mediante adiciones de pequeños volúmenes de HCl o NaOH. El cociente entre las concentraciones de ácido carbónico y cloruros vario entre 0,01 y 0,5, y bicarbonato-carbonato y cloruros varió entre 0,01 y 2 ($R = [\text{Inhibidor}]/[\text{Cl}^-]$).

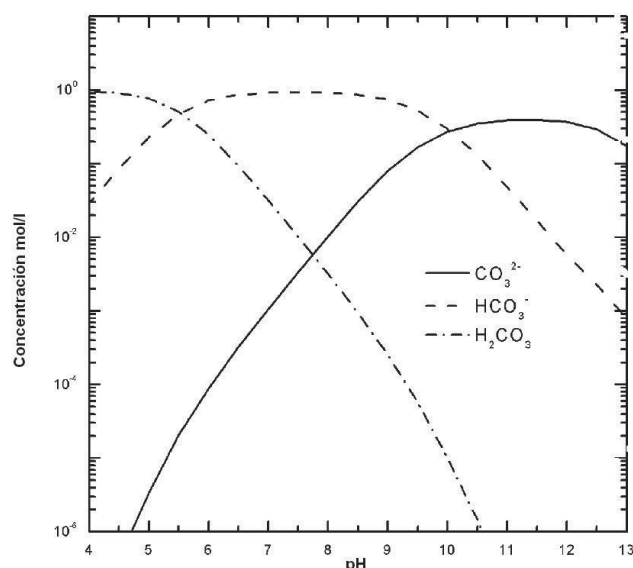


Figura 2. Concentración de especies carbonato, bicarbonato, ácido carbónico en función del pH, a 90°C , en un ambiente cerrado, en soluciones de NaCl 1M con concentraciones de carbonato 1M. Los cálculos de especiación se llevaron a cabo mediante el software MINTEQA2 [19].

Se realizaron curvas de polarización potenciodinámicas utilizando probetas prismáticas sin formadores de rendijas en algunas de las soluciones indicadas anteriormente (Figura 3). Se utilizó una velocidad de barrido de $0,167\text{mV/s}$.

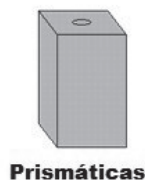


Figura 3. Imagen ilustrada de una probeta prismática.

Todas las probetas fueron observadas en el microscopio óptico luego de cada ensayo y se seleccionaron algunas las cuales fueron analizadas Microscopio Electrónico de Barrido

(MEB). Igualmente, se utilizaron probetas prismáticas (Figura 3) para determinar las velocidades de corrosión de la aleación 22 en medios aireados donde predominada las especies bicarbonato y carbonato, mediante la técnica de Espectroscopía de Impedancia Electroquímica (EIS). Los ensayos se realizaron al potencial de corrosión para 1h y 24h de inmersión. Se realizó un barrido de frecuencias entre 10KHz y 1mHz. Se midió la impedancia tomando cinco frecuencias por cada década equiespaciadas logarítmicamente. Se utilizaron valores de $0,12\text{V/década}$ para las pendientes de Tafel anódica y catódica, lo que conduce a un valor de $B=0,026\text{V}$. Estos son valores medios, recomendados en la bibliografía, que no implican ninguna suposición sobre el mecanismo del proceso corrosivo [20]. Se ajustaron circuitos equivalentes sencillos para determinar la

resistencia de polarización, la cual está asociada con la resistencia de la constante de tiempo a bajas frecuencias y posteriormente calcular la velocidad de corrosión con las siguientes ecuaciones:

$$i_{CORR} = \frac{B}{R_p} = \frac{\beta_A \cdot \beta_C}{2,303 (\beta_A + \beta_C) R_p} \quad (6)$$

$$V_{CORR} = \frac{k i_{CORR} PE}{\rho} \quad (7)$$

En donde B es la constante de Stern-Geary, la cual se calcula mediante las pendientes de Tafel anódica (β_A) y catódica (β_C) y R_p es la resistencia de polarización. El parámetro i_{CORR} es la densidad de corriente de corrosión, k es la constante faradaica, PE es el peso equivalente y ρ es la densidad de la aleación. La densidad de la aleación 22 es $\rho=8,69\text{g/cm}^3$. El peso equivalente, suponiendo disolución estequiométrica de los aleantes mayoritarios como Ni^{2+} , Cr^{3+} , Mo^{6+} , Fe^{3+} y W^{6+} , es $PE=23,28$. El factor de conversión faradaico es $k=3,27 \times 10^6 \mu\text{mgA}^{-1}\text{cm}^{-1}\text{año}^{-1}$ [21].

Resultados y discusión

Curvas de polarización potenciodinámicas

En la Figura 4(a,b) se presenta las curvas de polarización de la aleación 22 realizadas en soluciones desaireadas de NaCl $0,1\text{M}+\text{NaHCO}_3$ $0,1\text{M}$, NaCl $0,1\text{M}+\text{NaHCO}_3$ $0,2\text{M}$, NaCl $1\text{M}+\text{NaHCO}_3$ $0,1\text{M}$, NaCl $1\text{M}+\text{NaHCO}_3$ 1M , NaCl $1\text{M}+\text{NaHCO}_3$ 2M , a pH 7 y 11,5 a 90°C , respectivamente. Las curvas de polarización presentan una región de pasividad donde la densidad de corriente se mantuvo relativamente constante y baja (alrededor de $1\mu\text{A/cm}^2$) y una zona transpasiva en la cual al aumentar el potencial aplicado, la densidad de corriente anódica se incrementó rápidamente. En todas las soluciones estudiadas se identificó un pico anódico pronunciado, el cual se presentó a un potencial aproximado de $0,1V_{ECS}$. Para las soluciones con una menor concentración de NaHCO_3 el pico alcanzó valores de densidad de corriente aproximadamente de $100\mu\text{A/cm}^2$, mientras que las soluciones que contenían una mayor concentración de NaHCO_3 alcanzaron valores de densidad de corriente entre 1 y 3mA/cm^2 . Luego del pico anódico las curvas presentan una zona de potenciales

donde la densidad de corriente disminuyó muy lentamente, hasta llegar a un potencial aproximado de $0,6V_{ECS}$ donde nuevamente las curvas presentan un aumento brusco en la densidad de corriente. Rodríguez [22] encontró la presencia de un pico de transpasividad para la aleación 22 en soluciones de $\text{NaF}_{(SAT)}$ y NaCl $0,5\text{M}+\text{NaF}$ $0,5\text{M}$ en diversas condiciones microestructurales. Reportó $E_{PICO} > 0,6V_{ECS}$ para soluciones de NaCl $0,5\text{M}+\text{NaF}$ $0,5$ a 90°C y un $\text{pH}=6$. Shukla *et al.* [19] encontraron que la susceptibilidad a la corrosión bajo tensión de la aleación 22 está relacionada con la presencia de iones bicarbonato-carbonato en solución, en un rango de pH de 8,5 y 10,5. Igualmente determinaron la aparición de un pico anódico dentro de las curvas de polarización previo a la zona transpasiva. Recientemente, Zadorozne *et al.* [23] demostraron que la presencia de un pico anódico en la aleación 22 puede ser debido a uno de los elementos aleantes mayoritarios. Igualmente, Zadorozne [24] encontró la presencia de un pico anódico en la aleación HYBRID-BC1 cuando ésta fue expuesta a una solución de NaCl 1M a 90°C . Según el autor, esto puede estar relacionado a la transpasividad del molibdeno, ya que para las aleaciones con mayor contenido de Mo el pico se presenta mucho más definido.

La presencia de un pico anódico a un valor de potencial de 250mV_{ECS} aproximadamente, está sujeta a un cambio en el estado de oxidación o a la disolución preferencial de los elementos de la aleación. En la Figura 5 se muestra el diagrama de Pourbaix para el cromo a 90°C , donde se representan los potenciales de pico correspondientes al máximo de corriente para diversos medios donde se presentó el pico anódico. Se observa como los valores de potenciales de pico de las diferentes soluciones se encuentran por encima de la zona de pasividad (Cr_2O_3). Considerando que la barrera interna del Cr_2O_3 en la película de óxido es la responsable de la pasividad de la aleación, si ésta se destruyera se perdería la pasividad del metal. Sin embargo, la película de óxido es estable en soluciones que contienen bicarbonatos y carbonatos como lo indica la existencia de una débil pasividad secundaria que se da a potenciales superiores a 350mV_{ECS} (Figura 4a y 4b). Lo anterior sugiere que el pico anódico detectado no puede asociarse con un cambio de oxidación del cromo que destruyese la barrera interna.

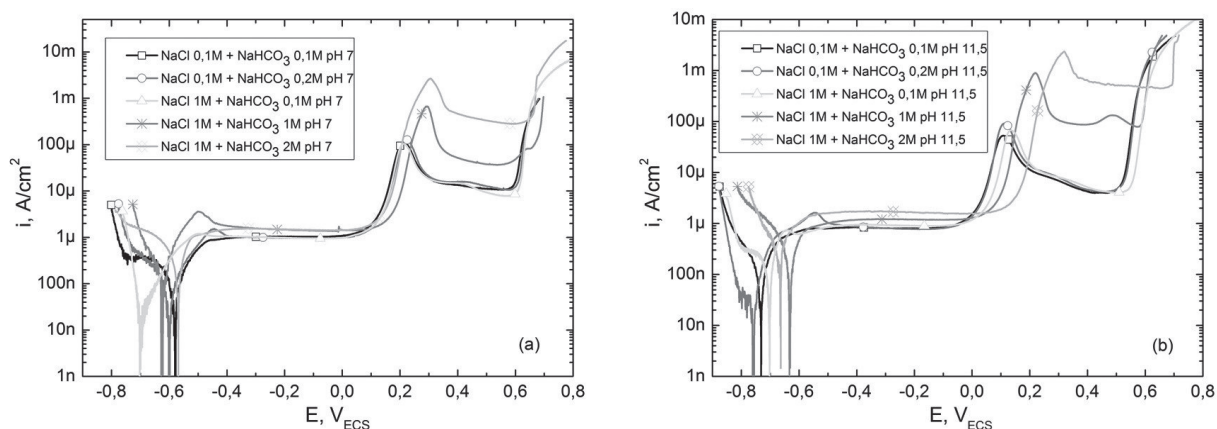


Figura 4. Curvas de polarización en NaCl 0,1M y 1M con adiciones de NaHCO₃ (pH 7, 11,5) a diferentes concentraciones 90°C.

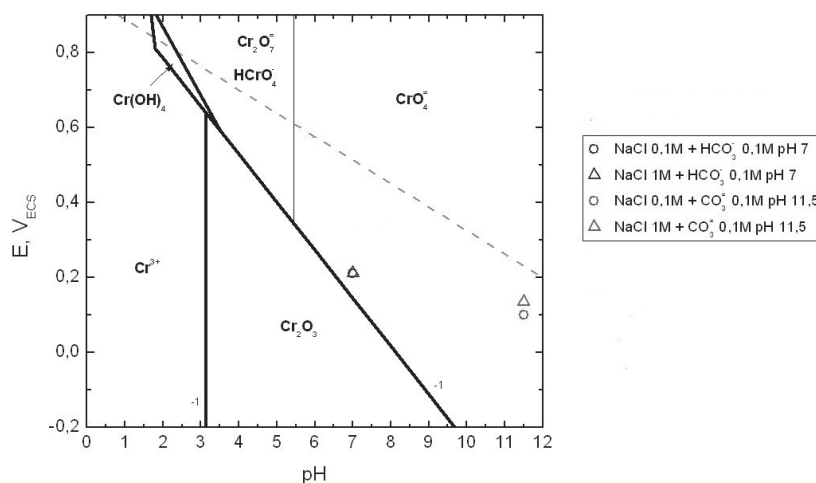


Figura 5. Diagrama de Pourbaix para el cromo (considerando Cr₂O₃) en agua pura a 90°C. Los símbolos representan los potenciales máximos de pico anódico (E_{PICO}) en función del pH, para la aleación 22 en contacto con soluciones de cloruro de bicarbonato y carbonato, a 90°C. El número -1 indica el logaritmo de la concentración de las especies que contienen Cr. Se representa en línea de trazo la reacción de evolución del oxígeno.

Realizando un análisis para el diagrama de Pourbaix del molibdeno similar al realizado para el cromo en relación a los potenciales de pico correspondiente al máximo de corriente para diversos medios (Figura 6), se observó cómo los valores de potenciales de pico de las diferentes soluciones se encuentran igualmente como en el caso del cromo, por encima de la zona de pasividad (MoO₂). Según datos termodinámicos que se ilustran en las Figuras 5 y 6 indican que la oxidación del Mo⁴⁺ a Mo⁶⁺ se produce a menores potenciales que la oxidación del Cr³⁺ a Cr⁶⁺ [25]. Miyagusuku y Devine [26] estudiaron el comportamiento electroquímico de la aleación 22, y lo confrontaron con el comportamiento de los

elementos puros, cromo y molibdeno. Este trabajo indica que la disolución transpasiva del molibdeno ocurre a menores potenciales que la del cromo. Considerando que esto se mantiene para mayores valores de pH, el pico anódico observado en la aleación 22 para las distintas soluciones evaluadas podría atribuirse al molibdeno. Experiencias electroquímicas en compañía de análisis de superficies llevadas a cabo en la solución que simula aguas subterráneas bajo un pH=11 y temperaturas de 60°C y 90°C, indican que el pronunciado pico anódico hallado entre 0,200V_{ECS} y 0,400V_{ECS} se debe a la oxidación del Mo⁴⁺ a Mo⁶⁺ dentro de la película pasiva [27].

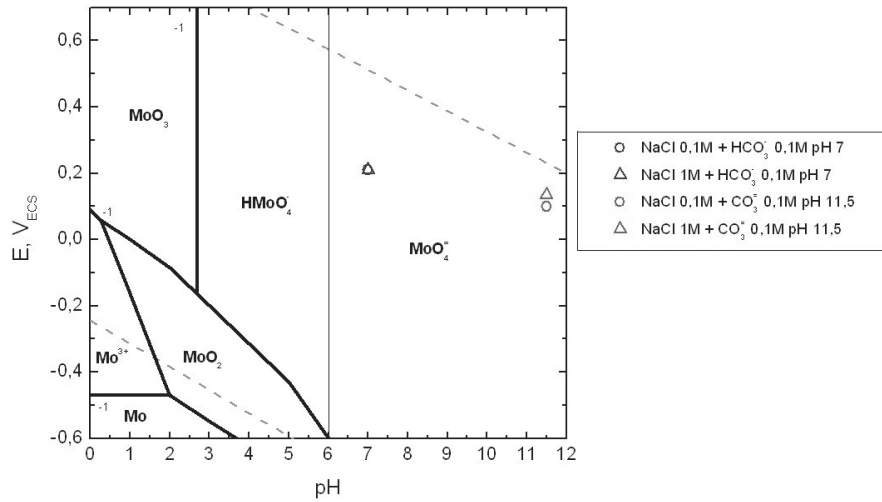


Figura 6. Diagrama de Pourbaix para el molibdeno en agua pura a 90°C. Los símbolos representan los potenciales máximos de pico anódico (E_{PICO}) en función del pH, para la aleación 22 en contacto con soluciones de cloruro con adiciones de bicarbonato y carbonato, a 90°C. El número -1 indica el logaritmo de la concentración de las especies que contienen Mo. Se representan en líneas de trazo las reacciones de evolución del hidrógeno y oxígeno, que marcan el rango de estabilidad del agua.

En las Figura 7, 8 y 9 presentan ensayos PD-GS-PD realizados a la aleación 22 en soluciones de NaCl 0,1M+NaHCO₃ para diferentes valores de R, a pH 3, 7 y 11,5. De acuerdo a esta técnica, el potencial de repasivación se determina con la intersección de los barridos de potencial de las etapas 1 y 3 [16]. A este potencial se le denomina

E_{RP} (Potencial de Repasivación). En los casos en los que los barridos no se intersecan, E_{RP} se determinó extrapolando la densidad de corriente de pasividad de la etapa 1 hasta intersectar a la curva de la etapa 3. La caída de potencial durante la etapa 2 (galvanostática) está asociada con el desarrollo de la corrosión en rendijas.

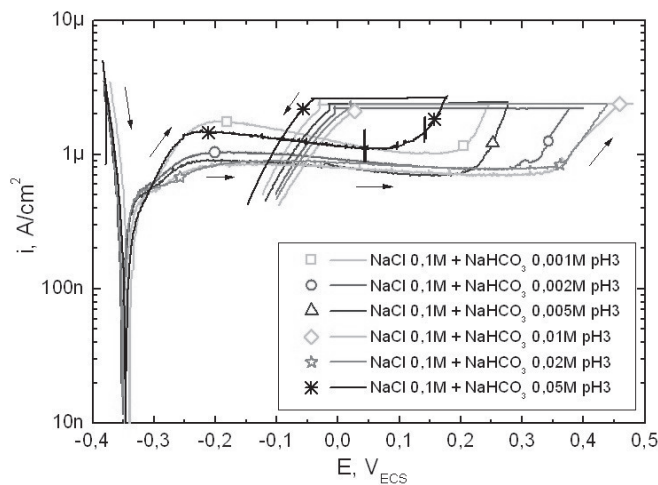


Figura 7. Curvas de PD-GS-PD de la aleación 22 en soluciones acuosas desaireadas de NaCl 0,1M con diferentes adiciones de NaHCO₃ pH 3 a 90°C.

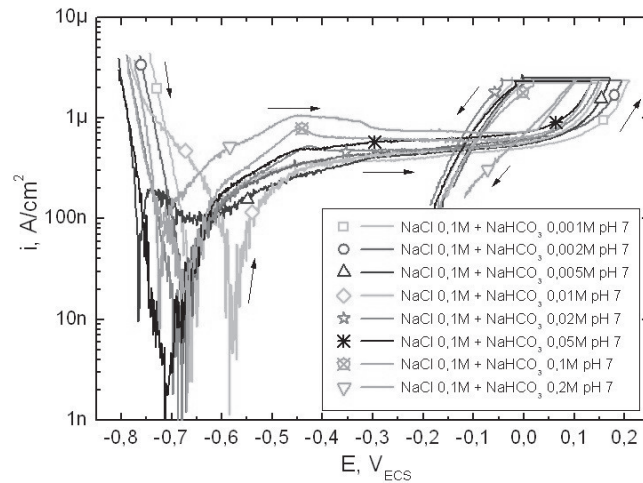


Figura 8. Curvas de PD-GS-PD de la aleación 22 en soluciones acuosas desaireadas de NaCl 0,1M con diferentes adiciones de NaHCO₃ pH 7 a 90°C.

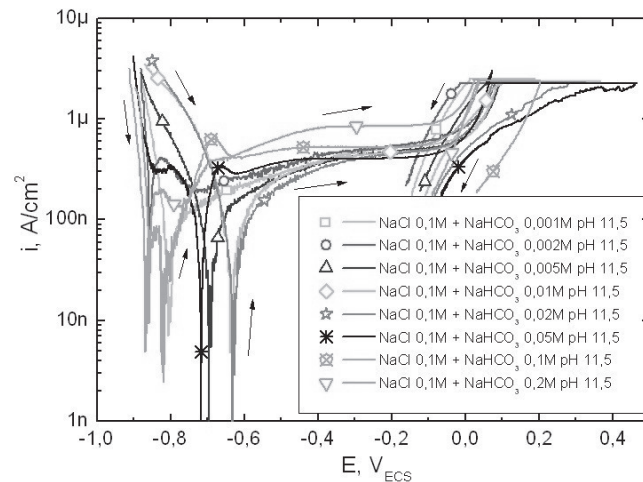


Figura 9. Curvas de PD-GS-PD de la aleación 22 en soluciones acuosas desaireadas de NaCl 0,1M con diferentes adiciones de NaHCO₃ pH 11,5 a 90°C.

La Figura 10 presenta imágenes de Microscopía Electrónica de Barrido (MEB) de la aleación 22 luego de ensayos PD-GS-PD en diferentes soluciones. Las figuras (10a,b,c) muestran las probetas que sufrieron corrosión en rendijas en soluciones de cloruros y bicarbonato de sodio a pH 11,5, para $R < R_{CRIT}$. El ataque se produjo debajo de los formadores de rendijas, en la zona adyacente a la solución. Se observaron productos de corrosión

en las zonas que sufrieron ataque localizado. El tipo de ataque registrado se denomina cristalino y se caracteriza por la observación de granos y maclas [28]. La profundidad del ataque fue pequeña (menor a 10µm). La Figura 10(d) presenta una probeta ensayada en soluciones de cloruros y carbonatos, a $R > R_{CRIT}$. En este caso, no se observó corrosión en rendijas.

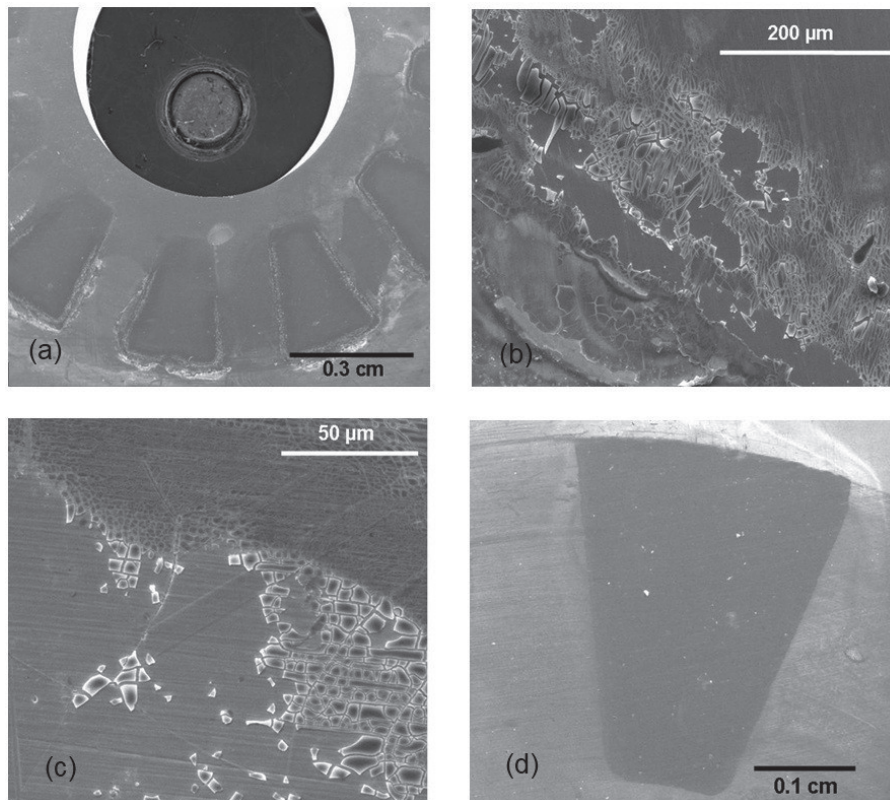


Figura 10. Imágenes MEB de la aleación 22 luego de ensayos PD-GS-PD en (a),(b),(c) NaCl 0,1M+NaHCO₃ 0,01M y (d) NaCl 0,1M+NaHCO₃ 0,1M pH 11,5 a 90°C.

Potenciales de repasivación

Se estudió el efecto inhibitor de las especies del equilibrio carbonato/bicarbonato/ácido carbónico. En la Figura 11(a) se evidencia que el ácido carbónico (predominante a pH 3) no presentó ningún efecto inhibitor en soluciones de NaCl 0,1M y 1M para valores de R hasta 0,5. No se estudiaron los valores de R mayores que 0,5 dado que no se pudo ajustar el pH. El bicarbonato (predominante a pH 7) se estudió en soluciones de NaCl 0,1M y 1M para valores de R de hasta 2 (Figura 11(b)). No se observó ningún efecto inhibitor de la corrosión en rendijas, exceptuando en las soluciones más concentradas, cuyo pH final fue de 9,5. En estos casos se atribuyó el efecto inhibitor a la presencia de cantidades significativas del carbonato debido al incremento del pH. Es importante señalar que en soluciones de NaCl 1M, a 90°C, el potencial de repasivación es independiente del pH en el rango de 2 a 12,5 [29]. Por tanto, ningún efecto inhibitor en ese rango de pH se puede atribuir a la influencia del oxidrilo. La Figura 11(c) presenta los resultados

obtenidos en soluciones de cloruros y carbonatos (pH 11,5). El potencial de repasivación E_{RP} se incrementó con el aumento de R. Se determinó un $R_{CRIT}=1$ en soluciones de NaCl 0,1M, lo cual significa que a partir de este valor no se producirá corrosión en rendijas en la aleación para las condiciones de estudio. Un posible mecanismo de inhibición del carbonato es el secuestro de H^+ libre en la rendija, debido a una constante de disociación menor del correspondiente ácido con respecto a la del HCl. Igualmente, los iones carbonato pueden acumularse preferencialmente dentro de la rendija debido a su carga eléctrica doble, lo que permite menos acumulación de iones cloruro los cuales son los encargados del proceso corrosivo y la creación de una acidificación localizada dentro de la rendija. Para un $R=2$, se observó una disminución de E_{RP} en NaCl 0,1M. Esta disminución de E_{RP} no corresponde con un aumento en la susceptibilidad a la corrosión en rendijas, sino que se atribuyó al corrimiento del pico anódico observado en las curvas de polarización de la Figura 4.

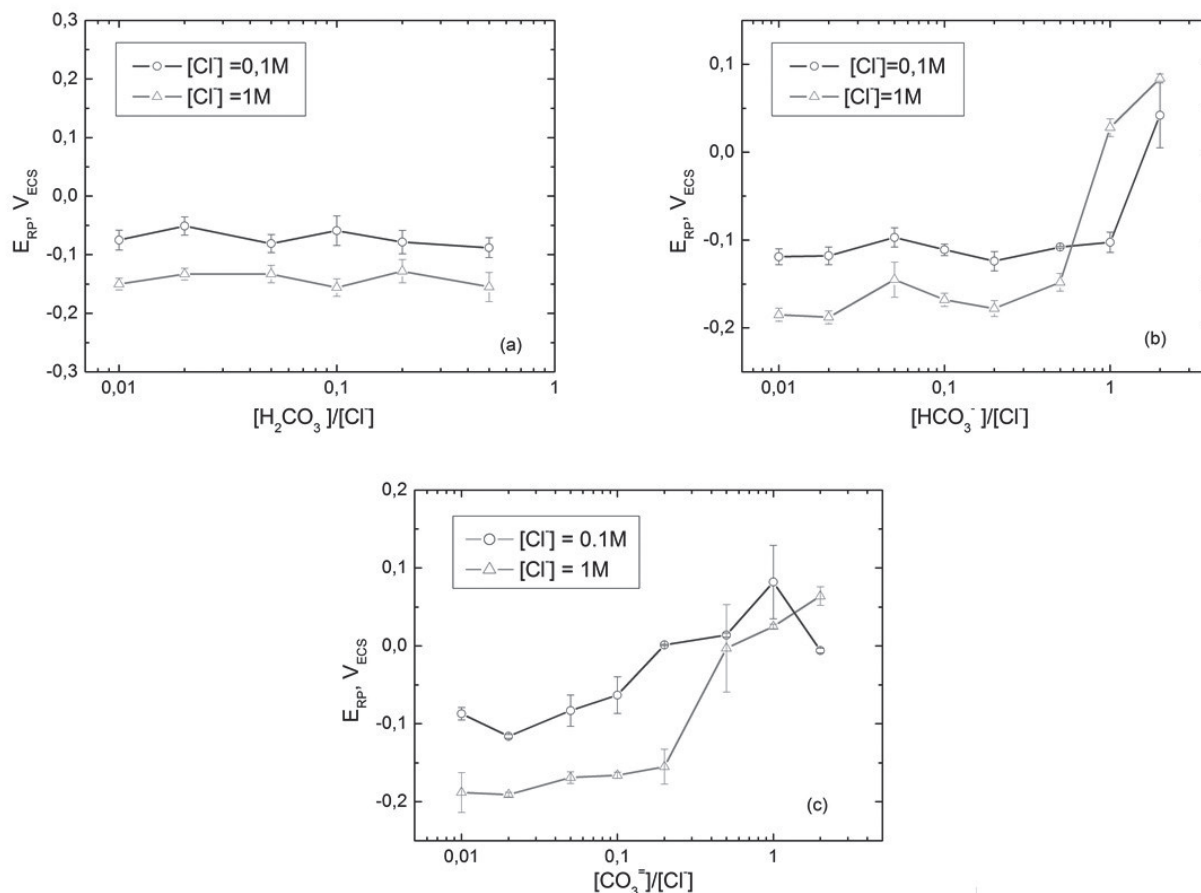


Figura 11. E_{RP} en función de R para la aleación 22 en soluciones de cloruros y (a) H_2CO_3 (b) HCO_3^- (c) CO_3^{2-} .

Velocidades de corrosión

Para todas las soluciones en estudio se obtuvieron diagramas puramente capacitivos, para los cuales se ajustó correctamente el circuito equivalente propuesto en la Figura 12.

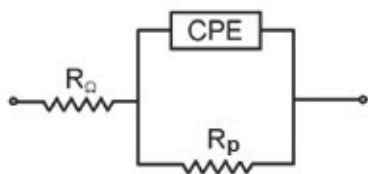


Figura 12. Circuito equivalente utilizado en técnica EIS.

En la Figura 13 se muestran los diagramas de Bode para los ensayos de EIS (símbolos: datos experimentales; líneas: ajustes) para la aleación estudiada en soluciones de NaCl 0,1M con concentraciones de $NaHCO_3$ a pH=7 y 11,5. Se

utilizaron circuitos eléctricos con una constante de tiempo (Figura 12). En general se observó un buen ajuste de los circuitos equivalentes propuestos a los resultados experimentales. La bondad del ajuste (determinada por el valor de chi-cuadrado) resultó en casi todos los casos del orden de 10^{-3} . En la Figura 14(a) y 14(b) se observan las velocidades de corrosión, en soluciones aireadas naturalmente, calculadas con el parámetro R_p , obtenido por medio del ajuste de circuitos equivalentes a los datos de EIS. Teniendo en cuenta las mediciones realizadas después de 1h de inmersión, la mayor velocidad de corrosión de la aleación 22 se presentó en contacto con la solución de NaCl 1M+ $NaHCO_3$ 2M pH 7 y pH 11,5, con un valor aproximado de $3,0\mu m/año$ y $2,2\mu m/año$, respectivamente. El intervalo de velocidad de corrosión que se obtuvo durante la primera hora osciló dentro de 1,2 y $3,0\mu m/año$ (Figura 14(a)) y $0,8\mu m/año$ y $2,2\mu m/año$ (Figura 14(b)). Para

un tiempo de 24h de inmersión la velocidad de corrosión de todas las probetas expuestas a las soluciones estudiadas presentaron resultados

muy similares con valores por debajo de $0,4\mu\text{m/año}$, independientemente de la concentración de bicarbonato y cloruro.

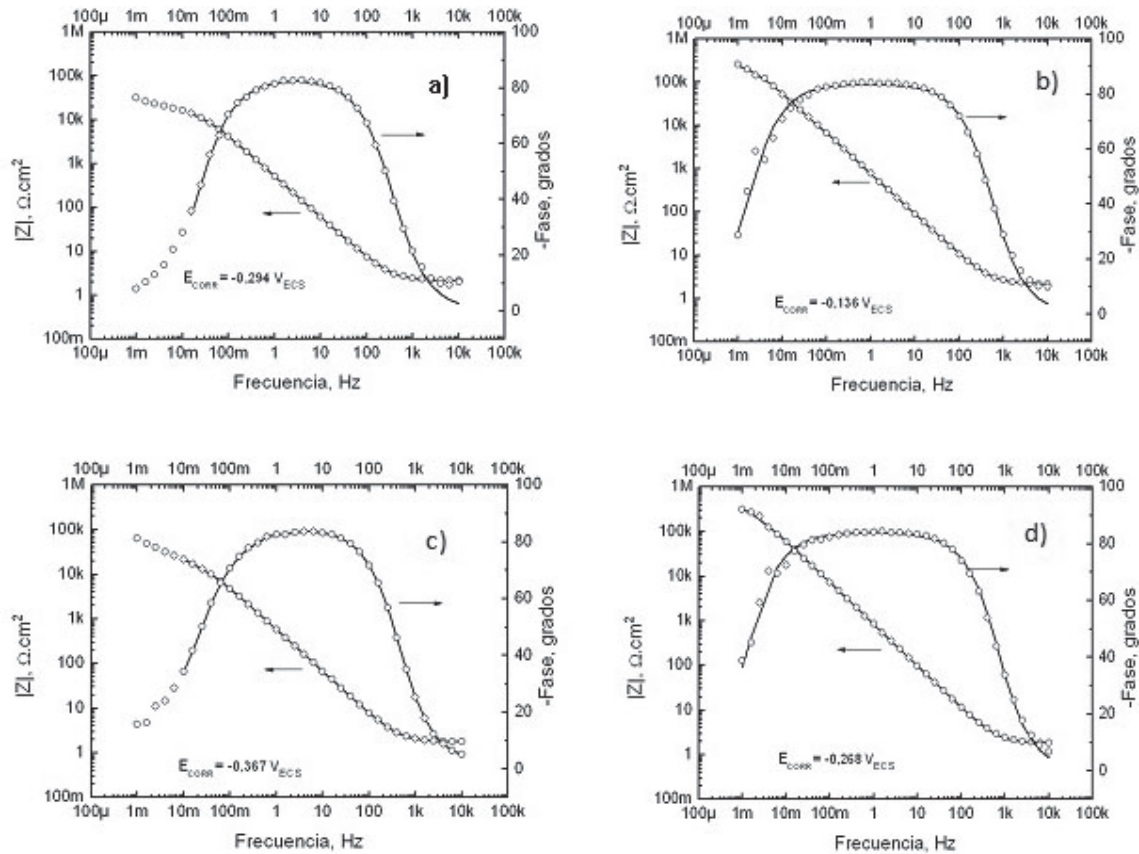


Figura 13. Diagramas de Bode correspondientes a mediciones de EIS sobre una probeta prismática de aleación 22 en soluciones aireadas naturalmente a 90°C . a) NaCl 0,1M+NaHCO₃ 0,1M a pH 7, luego de 1h de exposición. b) NaCl 0,1M+NaHCO₃ 0,1M a pH 7, luego de 24h de exposición. c) NaCl 0,1M+NaHCO₃ 0,1M a pH 11,5, luego de 1h de exposición. d) NaCl 0,1M+NaHCO₃ 0,1M a pH 11,5, luego de 24h de exposición.

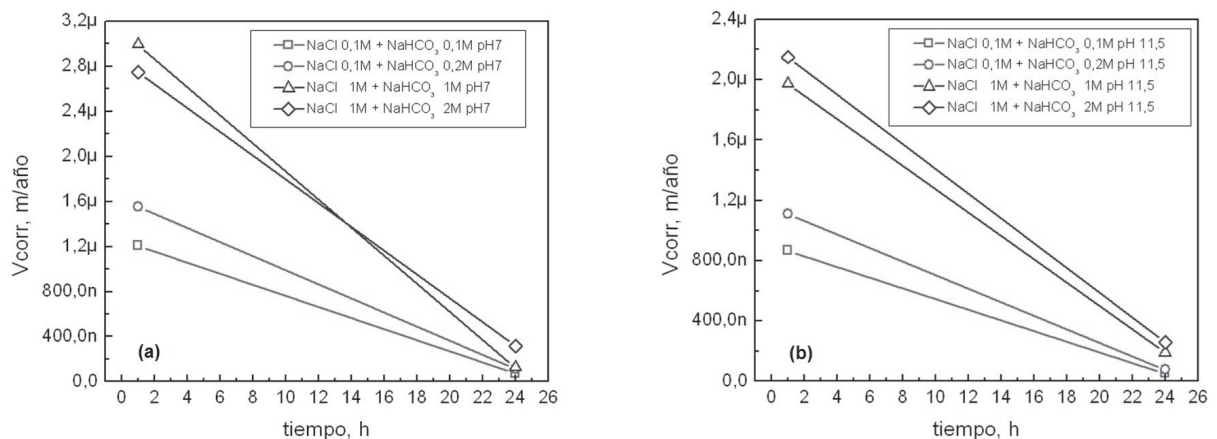


Figura 14. Variación de V_{CORR} en el tiempo para la aleación 22 en soluciones de NaCl con diferentes concentraciones de aniones de (a) HCO₃⁻ (b) CO₃⁻, a 90°C en medio aireado.

Conclusiones

Se estudió el efecto inhibitor de la corrosión en rendijas de la aleación 22 en las diferentes especies químicas del carbonato en soluciones de NaCl 1M y 0,1M, a 90°C. Basándose en los resultados obtenidos, se llegó a las siguientes conclusiones:

- La presencia de un pico anódico está relacionado con la presencia de iones carbonato y este se ve afectado por la concentración de dicho ion.
- Se comprobó que el ácido carbónico no genera ningún efecto inhibitor de la corrosión en rendijas para valores de $R \leq 0,5$. Igualmente, los iones bicarbonatos no presentaron ningún efecto inhibitor, salvo en las soluciones más concentradas donde se atribuye dicho efecto a la presencia de iones carbonatos.
- El carbonato presentó un $R_{CRIT} = 1$ independiente de la concentración de cloruros.
- Se obtuvieron velocidades de corrosión por debajo de $0,4 \mu\text{m/año}$ a 24h de inmersión, independiente de la concentración de la especie presente (bicarbonato, carbonato) en solución.

Referencias bibliográficas

- [1] Mishra AK, Shoesmith DW. Effect of Alloying Elements on Crevice Corrosion Inhibition of Nickel-Chromium-Molybdenum-Tungsten Alloys Under Aggressive Conditions: An Electrochemical Study. *Corrosion*. 2014; 70(7):721-30.
- [2] Szklarska-Smialowska Z. Pitting and crevice corrosion, NACE Intl, Houston, TX, USA 2005.
- [3] Rebak RB. Materials science and technology. A comprehensive treatment. Corrosion and environmental degradation, Vol. II pp. 69-111, Vol. Ed. M. Schuntze, Wiley, VCH, Weinheim, Germany; 2000.
- [4] Agarwal DC, Sridhar N. Nickel and Nickel alloys, in: Uhlig's Corrosion Handbook, John Wiley & Sons Inc., 2011, 837-52.
- [5] Rebak RB, Estill JC. Review of Corrosion Modes For Alloy 22 Regarding Lifetime Expectancy of Nuclear Waste Containers. *MRS Proceedings*. 2002;757:721.
- [6] Kehler BA, Ilevbare GO, Scully JC. Crevice Corrosion Stabilization and Repassivation Behavior of Alloy 625 and Alloy 22. *Corrosion*. 2001;57:1042-65.
- [7] Dunn DS, Pan YM, Chiang KT, Cragnolino GA, He X. The Localized Corrosion Resistance and Mechanical Properties of Alloy 22 Waste Package Outer Container. *JOM*. 2005;57:49-55.
- [8] Ilevbare GO, Effect of Sulfate on the Passive and Crevice Corrosion Properties of Alloy 22 in 4M Sodium Chloride. *corros sci*. 2006;62:340-56.
- [9] Lu BT, Song F, Gao M, Elboudjaini M. Crack growth model for pipelines exposed to concentrated Carbonate-bicarbonate solution with high pH. *Corrosion Science*. 2010;52:4064-72.
- [10] Li MC, Cheng YF. Corrosion of the stressed pipe steel in carbonate-bicarbonate solution studied by scanning localized electrochemical impedance spectroscopy. *Electrochem. Acta*. 2008;53(6):2831-6.
- [11] Li DG, Feng YR, Bai ZQ, Zhu JW, Zheng MS. Influence of temperature Chloride ions and Chromium element on the electronic property of passive film formed on carbon steel in bicarbonate/carbonate buffer solution, *Electrochem. Acta*. 2007;52(28):7877-84.
- [12] Gordon GM. F.N Speller Award Lecture: Corrosion Considerations Related to Permanent Disposal of High-Level Radioactive waste. *Corrosion*. 2002;58(10):811
- [13] Annual book of ASTM Standards, Vol. 03.02, Corrosion of Metals; Wear and Erosion, ASTM International, West Conshohocken, PA, USA, 2005.
- [14] Shan X, Payer JH. Effect of Polymer and Ceramic Crevice Formers on the Crevice Corrosion of Ni-Cr-Mo Alloy 22. *Corrosion*. 2010;66:105005-105005-14.
- [15] Giordano CM, Rincón Ortiz M, Rodríguez MA, Carranza RM, Rebak RB. Crevice corrosion testing methods for measuring repassivation potential of alloy 22, *Corrosion Engineering, Science and Technology*. 2011; 46:129-33.
- [16] Mishra AK, Frankel GS. Crevice Corrosion Repassivation of Alloy 22 in Aggressive Environments, *Corrosion*. 2008;64(11):836-44.
- [17] Skoog y West. Fundamentos de Química Analítica. Editorial Reverté. Tomo I, II. España 1981.
- [18] Allison Geoscience Consultants, Inc., and Hydrogeologic, Inc. MINTEQA2 for Windows Equilibrium Speciation Model, Version 1.5, User's Manual, Flowey Branch, Georgia, 2003.

- [19] Shukla PK, Dunn DS, Chuang KT, Pensado O. Stress Corrosion Model For Alloy 22 In The Potential Yucca Mountain Repository Enviroment, Paper 06502, Corrosion/06 NACE Intl. Houston, TX, 2006.
- [20] Fontana MG, Staehle RW. Advances in Corrosion Science and Technology. Vol. VI. New York, United States: Plenum Press; 1976.
- [21] Designation ASTM. Standard Reference Test Method for Making Potentiostatic and Potentiodynamic Anodic Polarization Measurements. Annual Book of ASTM Standards. ASTM International Conshohocken, Pa, USA, 1999.
- [22] Rodríguez MA. Cinética de corrosión de la aleación Ni-22Cr-13Mo-3W como material estructural de contenedores de residuos radiactivos nucleares de alta actividad. (Tesis de Maestría). San Martín, Argentina: Universidad Nacional de General San Martín; 2004.
- [23] Zadorozne NS, Giordano MC, Rebak RB, Ares AE, Carranza Ricardo RM. Anodic Behavior of Alloy 22 in Bicarbonate Media: Effect of Alloying. *Procedia Materials Science*. 2015;8:510-8.
- [24] Zadorozne NS., Rodríguez MA., Meck NS, Carranza RM. Rebak RB. Corrosion resistance of Ni-Cr-Mo alloys in different metallurgical conditions. Paper 10236, corrosion/2010. NACE Intl. Houston, TX, 2010.
- [25] Pourbaix M. Atlas of Electrochemical equilibria in aqueous solutions. NACE Intl, 1974.
- [26] Miyagusuku M, Devine TM. In situ Investigation of the passivation of alloy C-22 and the passive film formed on alloy C-22 in acidic electrolytes at room temperature and at 90°C. Paper 07586. Corrosion NACE, 2007.
- [27] Waste Package Material Performance Peer Review Panel, Las Vegas, Nevada, United States Department of energy, 2002.
- [28] Rebak RB. Factors affecting the crevice corrosion susceptibility of Alloy 22, Paper N°05610, Corrosion/05, NACE Intl. Houston, TX, 2005.
- [29] Rodriguez MA. Inhibition of localized corrosion in chromium containing stainless alloys. *Corrosion Reviews*. 2012;30:19-32.