UNIVERSIDAD NACIONAL DE GENERAL SAN MARTIN
COMISIÓN NACIONAL DE ENERGÍA ATÓMICA
INSTITUTO DE TECNOLOGIA
"Prof. Jorge A. Sabato"

Efecto de aleantes e inhibidores sobre la corrosión en rendijas de aleaciones de níquel (*)

Por Mgter. Lic. Eduardo Saenz G.

Directores

Dr. Martín A. Rodríguez
Dr. Edgar C. Hornus

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

República Argentina

2025

A mi esposa Ana Edith.

A mis hijos Moisés, Ángel y Ana Isabel.

A mi madre Nicolasa y a mi padre Moisés (q.e.p.d).

A mi ahijado David (q.e.p.d).

AGRADECIMIENTOS

- Al Instituto Sabato y a la Comisión Nacional de Energía Atómica por haberme permitido realizar mis estudios de Doctorado en sus instalaciones.

- A la Secretaría Nacional de Ciencia Tecnología e Innovación (SENACYT) de Panamá por haber financiado mi estadía en la República Argentina.

- A la Universidad de Panamá por haberme otorgado licencia por estudios para realizar mi Doctorado.

- A los Doctores Martín Alejandro Rodríguez y Edgar Christian Hornus por la excelente dirección, orientación y paciencia en la realización de este trabajo.

- A mis compañeros de laboratorio Facundo Herrera, Mauro Vaca, Daniel Guerrero, Abraham Becerra y Danissa Chalfoun por su compañía y ayuda en los momentos de dificultad.

- A Abril Chena por su ayuda en la preparación de las soluciones y toma de datos.

- A Ramón Castillo, Ricardo Montero y Guillermo Arnaldo del Departamento de Caracterización y Fractomecánica, por su colaboración en el corte y pulido de probetas.

- A Daniel Acosta del Taller Mecánico de la Gerencia de Materiales, por el mecanizado de probetas.

- A Jonathan Álvarez y Maitén Correa del Taller de Vidrios de la Gerencia de Materiales, por la reparación y confección de portaprobetas.

- A Ana Lucía Marzocca, de la División de Microscopía Electrónica y Difracción, por realizar las observaciones SEM y el análisis EDS de las muestras.

- Al Dr. Daniel Vega y Mgter Diego Dionello del Laboratorio de Rayos X del TANDAR, por los DRX de las muestras de Pt.

- A la Dra. Norma Mingolo y Dra. Carolina Vásquez del Laboratorio de Rayos X de la Gerencia de Materiales, por los DRX y sus ajustes, de las muestras de Pt.

- A Lucía Cervantes del Departamento de Micro y Nanotecnolgía, por haber realizado los perfiles de las muestras por perfilometría óptica.

- A mi esposa Ana Edith por su apoyo en todo momento y a toda la familia por la ayuda brindada a mis hijos durante mi ausencia.

RESUMEN

Las aleaciones de níquel son ampliamente utilizadas en la industria nuclear y en otras industrias. Aunque poseen una elevada resistencia a la corrosión son susceptibles al ataque localizado por corrosión en rendijas en ambientes que contienen cloruro, especialmente a altas temperaturas. En esta tesis se propuso determinar la eficiencia y los mecanismos de inhibición de la corrosión en rendijas de las especies sulfato, nitrato y molibdato, explorando la posible sinergia de estos inhibidores con los elementos aleantes, en las familias de aleaciones Ni-Cr-Fe y Ni-Cr-Mo.

Se emplearon técnicas electroquímicas específicas tales como el método Potenciodinámico – Galvanostático - Potenciodinámico (PD-GS-PD), complementadas con análisis superficiales topológicos y químicos por microscopía óptica y electrónica de barrido (SEM), perfilometría óptica, y espectroscopía de rayos X dispersiva en energía (EDS). Se realizaron ensayos en un rango de temperaturas de 30 a 90 °C, en soluciones de NaCl 0,01-1 M. A partir del análisis de los potenciales de repasivación ($E_{R,CREV}$) en función de la relación molar R = [Inhibidor]/[Cl^-], se definió una relación crítica (R_{CRIT}) que permitió cuantificar la eficiencia de cada inhibidor bajo distintas condiciones experimentales. Se estudió especialmente el mecanismo inhibidor del molibdato mediante ensayos de voltametría cíclica sobre electrodo inerte de platino (Pt) y el análisis de los productos depositados por difracción de rayos X. Se realizaron ensayos al potencial de circuito abierto y mediciones del pH de despasivación (pHd) de cada aleación en soluciones de cloruro desaireadas analizando su relación con la composición de la aleación y el efecto de los inhibidores.

Se halló que $E_{R,CREV}$ disminuye con la temperatura y aumenta con el PRE (Pitting Resistance Equivalent) de las aleaciones. Entre los inhibidores, el sulfato mostró una acción limitada, actuando principalmente como electrolito soporte. El nitrato se comportó como el inhibidor más eficiente y confiable, elevando significativamente el $E_{R,CREV}$ con baja sensibilidad al PRE de las aleaciones, la temperatura y concentración de cloruros. Su mecanismo de inhibición se atribuyó a la reducción acoplada al consumo de protones, lo cual favorece la repasivación dentro de la rendija. El molibdato exhibió una eficiencia dependiente de la composición de la aleación: su acción mejoró con el aumento del PRE, especialmente en aleaciones Ni-Cr-Mo, donde su reducción genera molibdatos poliméricos que precipitan en el medio ácido de la rendija, bloqueando la disolución anódica. No obstante, su efectividad decreció en soluciones con alto contenido de cloruros y en presencia de Fe^{3+}, debido a la formación de especies ricas en molibdeno que disminuyen la concentración efectiva del inhibidor. La correlación entre pHd y R_{CRIT} permitió una explicación unificada que vincula la eficiencia del molibdato con la acidez local de la rendija y el PRE.

Los ensayos a circuito abierto confirmaron que los valores de R_{CRIT} determinados en ausencia de oxígeno son, en general, aplicables en condiciones más cercanas a las

de servicio de estos materiales, en presencia de especies oxidantes como O_2 disuelto y Fe^{3+}.

Esta investigación estableció una base cuantitativa y mecanística para comprender cómo las condiciones ambientales y la composición química de las aleaciones afectan la inhibición de la corrosión en rendijas en aleaciones Ni-Cr-Fe y Ni-Cr-Mo. Los hallazgos aportan criterios predictivos para la selección racional de inhibidores en aplicaciones críticas, y para establecer el efecto de especies inhibidoras naturalmente presentes en los medios de servicio, de acuerdo a la composición química de las aleaciones, la temperatura y la concentración de cloruros.

Palabras clave: aleaciones de níquel, corrosión en rendijas, inhibidor, molibdato.

ABSTRACT

Nickel-based alloys are widely used in the nuclear and other industries. Although they exhibit high corrosion resistance, they are susceptible to localized attack by crevice corrosion in chloride-containing environments, particularly at elevated temperatures. This thesis aimed to determine the efficiency and inhibition mechanisms of sulfate, nitrate, and molybdate species on the crevice corrosion of nickel alloys, while exploring the possible synergy between these inhibitors and alloying elements in the Ni-Cr-Fe and Ni-Cr-Mo alloy families.

Specific electrochemical techniques were employed, including the Potentiodynamic–Galvanostatic–Potentiodynamic (PD-GS-PD) method, complemented by surface topographical and chemical analyses using optical microscopy, scanning electron microscopy (SEM), optical profilometry, and energy-dispersive X-ray spectroscopy (EDS). Experiments were conducted in the temperature range of 30 to 90 °C in 0.01–1 M NaCl solutions. Based on the analysis of the repassivation potential ($E_{R,CREV}$) as a function of the molar ratio R = [Inhibitor]/[Cl^-], a critical ratio (R_{CRIT}) was defined, which allowed quantification of the efficiency of each inhibitor under different experimental conditions. The inhibitory mechanism of molybdate was examined in detail through cyclic voltammetry tests on an inert platinum (Pt) electrode and X-ray diffraction analysis of deposited products. Open-circuit potential tests and measurements of the depassivation pH (pHd) were carried out for each alloy in deaerated chloride solutions, analyzing their relationship with alloy composition and inhibitor effects.

It was found that $E_{R,CREV}$ decreases with temperature and increases with the Pitting Resistance Equivalent (PRE) of the alloys. Among the inhibitors, sulfate showed limited action, acting mainly as a supporting electrolyte. Nitrate was the most efficient and reliable inhibitor, significantly increasing $E_{R,CREV}$ with low sensitivity to alloy PRE, temperature, and chloride concentration. Its inhibition mechanism was attributed to a reduction process coupled with proton consumption, which favors repassivation inside the crevice. Molybdate exhibited an efficiency dependent on alloy composition: its action improved with increasing PRE, particularly in Ni-Cr-Mo alloys, where its reduction leads to the formation of polymeric molybdates that precipitate in the acidic crevice environment, blocking anodic dissolution. However, its effectiveness decreased in chloride-rich solutions and in the presence of Fe^{3+}, due to the formation of Mo-rich species that reduce the effective inhibitor concentration. The correlation between pHd and R_{CRIT} provided a unified explanation linking molybdate efficiency with crevice acidity and alloy PRE.

Open-circuit tests confirmed that the R_{CRIT} values determined in oxygen-free conditions are generally applicable to more realistic service conditions, including environments containing oxidizing species such as dissolved O_2 and Fe^{3+}.

This research established a quantitative and mechanistic basis for understanding how environmental conditions and alloy composition affect the inhibition of crevice corrosion in Ni-Cr-Fe and Ni-Cr-Mo alloys. The findings provide predictive criteria for the rational selection of inhibitors in critical applications, as well as for assessing the influence of naturally occurring inhibiting species in service environments according to alloy composition, temperature, and chloride concentration.

Keywords: nickel alloys, crevice corrosion, inhibitor, molybdate.

GLOSARIO

AES: Espectroscopia de Electrones Auger (Auger Electron Spectroscopy).

AESEC: Técnica Espectroelectroquímica de Emisión Atómica (Atomic Emission Spectro ElectroChemistry).

AFM: Microscopia de Fuerza Atómica (Atomic Force Microscopy).

ASTM: American Society for Testing and Materials.

ASW: Material en condición tal como soldado (As Welded).

C: Capacitancia.

CANDU: Canada Deuterium Uranium.

CBT o SCC: Corrosión Bajo Tensión (Stress Corrosion Cracking).

CCT: Temperatura Crítica de Corrosión en Rendijas (Critical Crevice Temperature).

CG: Corrosión Generalizada.

CI: Corrosión Intergranular.

CL: Corrosión Localizada.

CP: Corrosión por Picado.

CPI: Procesos en Industrias Químicas.

CPP: Curvas de Polarización Potenciodinámica

CPT: Temperatura Crítica de Corrosión por Picado (Critical Pitting Temperature).

CR: Corrosión en Rendijas.

CRA: Aleaciones Resistentes a la Corrosión.

DRX: Difracción de rayos X.

E: Potencial.

E_B o E_{20}: Potencial de ruptura de la pasividad.

E_c^* = $\mathbf{E_{CORR}^*}$ Potencial de corrosión del metal en la solución dentro de la picadura/rendija.

E_{CO}: Cross Over Potential.

E_{CORR}: Potencial de Corrosión.

ECS: Electrodo de Calomel Saturado.

EDS: Espectroscopia de rayos X de dispersión de energía.

EDX: Espectroscopía de Rayos X por Dispersión de Energía (Energy Dispersive X-Ray Analysis)

E_{FLADE}: Potencial de Flade.

E_{inh}: Aporte al potencial de repasivación debido al inhibidor.

EIS: Espectroscopía de Impedancia Electroquímica.

ENH: Electrodo estándar de hidrógeno.

E_{OC}: Potencial a circuito abierto.

E_P: Potencial de Picado.

$E_{R,CREV}$: Potencial de repasivación de la corrosión en rendijas;

E_R: Potencial de Repasivación.

$\mathbf{E_{R,CREV}^{Cl}}$: Potencial de Repasivación en solución de cloruro.

$\mathbf{E_{R,CREV}^{Cl+inh}}$: Potencial de Repasivación de la corrosión en rendijas en solución de cloruro + inhibidor.

FCC: Estructura Cúbica Centrada en las Caras.

FGD: Desulfuración de Gases.

HTA: Aleaciones para Alta Temperatura (High Temperature Alloys).

I: Corriente.

i: Densidad de Corriente.

i_{CRIT}: Densidad de corriente crítica para la pasivación.

i_{GS}: Densidad de corriente en la etapa Galvanostática.

IR: potencial de caída óhmica.

J-13: Agua Subterránea Multiónica.

L: Inductancia.

MA: Solubilizado o Recocido de fábrica (Mill Annealed).

MIG: Arco Metálico con Gas Inerte (Metal Inert Gas).

MIT: Massachusetts Institute of Technology.

MPL: Método de Polarización Lineal.

ODSCC: Agrietamiento por corrosión bajo tensión en el diámetro exterior(Outer Diameter Stress Corrosion Cracking).

PCA: Prism Crevice Assembly.

PD-GS-PD: Método de polarización Potenciodinámica-Galvanostática-Potenciodinámica.

PD-PS-PD: Método de polarización Potenciodinámica-Potenciostática-Potenciodinámica.

pH_d: pH crítico para la despasivación.

pKa o Ka: Constante de disociación.

PM: Pérdida de Masa.

PRE: Pitting Resistance Equivalent.

PRE_N: Pitting Resistance Equivalent with Nitrogen.

PTFE: Politetrafluoroetileno.

PWR: Reactor de Agua Presurizada (Pressurized Water Reactor).

PWSCC: Corrosión Bajo Tensión en Agua del Circuito Primario (Primary Water Stress Corrosion Cracking).

R: Relación molar de concentraciones entre el inhibidor y el anión agresivo (usualmente el cloruro).

R: Resistencia.

$R_{CRÍT}$: Relación crítica entre las concentraciones molares de inhibidores y cloruros.

R_p: Resistencia de la polarización.

SAW: Agua Simulada Acidificada (Simulated Acidified Water).

SEM: Mocroscopía Elecrónica de Barrido (Scanning Electron Microscopy).

SMAW: Soldadura por Arco Metálico Protegido (Shield Metal Arc Welding).

STM: Microscopía de Efecto Túnel (Scanning Tunnel Microscopy).

T: Temperatura.

TGV: Tubos de los Generadores de Vapor.

THE: Técnica de Tsujikawa y Hisamatsu.

TIG: Arco de Tungsteno con Gas inerte (Tungsten Inert Gas).

TOF SIMS: Espectrometría de masas de iones secundarios (Time-Of-Flight Secondary Ion Mass Spectrometry).

$T_{R,CREV}$: Temperatura crítica de protección a la corrosión en rendijas.

XPS: Espectroscopia Fotoelectrónica de Rayos X (X-ray Photoelectron Spectroscopy).

ΔΦ*: Diferencia entre el potencial de la superficie exterior de la rendija y el correspondiente a la transición entre los estados activo y pasivo.

η: Potencial de polarización para mantener la acidificación localizada.

ϕ o $\Delta\phi$: Potencial por caída óhmica.

INDICE

Capítulo 1

INTRODUCCIÓN……..…1

Capítulo 2

OBJETIVOS……..……...105

Capítulo 3

MÉTODO EXPERIMENTAL…… 106

Capítulo 4

RESULTADOS……..……....120

Capítulo 5

DISCUSIÓN……..……..284

Capítulo 6

CONCLUSIONES……..331

Capítulo 7

TRABAJO A FUTURO…….…….334

Capítulo 8

PRODUCCIÓN CIENTÍFICA…….……335

CAPÍTULO 1

INTRODUCCIÓN

Capítulo 1

1. INTRODUCCIÓN 2
1.1. Aleaciones de base Níquel 3
1.1.1. Aleaciones Ni-Cr-Fe 7
1.1.1.1. Aleación 600 9
1.1.1.2. Aleación 690 10
1.1.1.3. Aleación 800 10
1.1.2. Aleaciones Ni-Cr-Mo 11
1.1.2.1. Aleación 625 13
1.1.2.2. Aleación C-22 13
1.1.2.3. Aleación HYBRID-BC1 14
1.1.2.4. Aleación G-35 15
1.1.2.5. Aleación C-22HS 16
1.2. Fenómenos de corrosión 17
1.2.1. Corrosión generalizada 19
1.2.1.1. Pasividad 24
1.2.2. Corrosión localizada 33
1.2.2.1. Corrosión por picado 33
1.2.2.2. Corrosión en rendijas 40
1.2.3. Efecto de la temperatura 56
1.2.4. Efecto de los inhibidores 64
1.2.5. Efecto de los aleantes 73
1.2.5.1 Efecto del Mo 80
1.3. Estudios realizados 85
1.4. Referencias 87

Capítulo 1

1. INTRODUCCIÓN

Las aleaciones de base níquel son ampliamente utilizadas en la industria tanto por sus buenas propiedades mecánicas, a bajas y altas temperaturas, como por su excelente resistencia a la corrosión generalizada y localizada, en distintos ambientes oxidantes y reductores [1].

Entre sus muchas aplicaciones encontramos a las aleaciones de base níquel, tipo Ni-Cr-Fe, en los tubos de los generadores de vapor (TGV) de las centrales nucleares como las PWR (Pressurized Water Reactor) y CANDU (CANada Deuterium Uranium) [2], y las aleaciones tipo Ni-Cr-Mo, que son unas de las potenciales candidatas a ser utilizadas como material para la construcción de los contenedores en repositorios de los residuos radiactivos de nivel alto [3], entre muchas otras aplicaciones.

A pesar de su baja velocidad de corrosión generalizada (CG) y de su alta resistencia al ataque localizado por picado (CP) en distintos ambientes, estas aleaciones de base níquel pueden ser susceptibles a la corrosión en rendijas (CR) [4]. Se ha estudiado el comportamiento de estas aleaciones en distintos tipos de soluciones [5-8], al igual que la utilización de sustancias inhibidoras de la corrosión [7] a distintas temperaturas y a distintos valores de pH.

En este capítulo se hace una breve descripción de las aleaciones de base níquel, tipo Ni-Cr-Fe y Ni-Cr-Mo, utilizadas en este trabajo; se describen algunos modelos empleados que explican el ataque localizado por corrosión en rendijas y los factores que lo afectan; se presentan algunas de las técnicas que se utilizan para su estudio, así como también el papel de algunos de los inhibidores estudiados y los estudios previos en este tema de investigación.

1.1. Aleaciones de base Níquel

Las aleaciones de base níquel son en su mayoría soluciones sólidas, con el níquel como elemento mayoritario. El níquel admite en su estructura una gran cantidad de elementos aleantes, los cuales han sido escogidos para modificar las propiedades mecánicas y/o el comportamiento frente a la corrosión o el desgaste en cada aplicación donde se les utiliza en la industria.

En general, las aleaciones de base níquel presentan ciertas ventajas en sus propiedades mecánicas y frente a la corrosión que las hacen muy empleadas en la industria moderna [9]:

- Ofrecen una buena resistencia mecánica a la tracción a temperaturas elevadas.
- Excelente resistencia a la corrosión y a la oxidación en caliente.
- Buena resistencia a la fatiga térmica trabajando a alto y bajo número de ciclos.
- Son rígidas y resistentes a la deformación.
- Presentan una gran dureza.
- Alta resistencia a las vibraciones.
- Presentan una alta conductividad eléctrica y, en algunos casos, propiedades magnéticas.

En lo que respecta a la resistencia a la corrosión, las aleaciones de níquel superan incluso a los aceros inoxidables más avanzados, situándose a la par con las aleaciones de circonio y titanio. En entornos donde las condiciones corrosivas son extremadamente severas, las aleaciones de níquel han sustituido eficazmente a los aceros inoxidables.

Estas aleaciones, cuya base principal es el níquel, se clasifican en varias familias o sistemas de aleaciones, como se indica en la Tabla 1.

En función del medio en el que se emplean, se han agrupado en seis categorías, tal como se presenta en la Tabla 2. Los términos “oxidante” y “reductor” hacen referencia a la naturaleza de la reacción catódica. En medios reductores, como el ácido clorhídrico, ácido sulfhídrico y el ácido sulfúrico diluido, la reacción catódica se manifiesta a través de la evolución de hidrógeno. Por otro lado, en medios oxidantes, como el ácido nítrico y el ácido sulfúrico concentrado, la reacción catódica corresponde a otros procesos que suceden a potenciales más altos [9].

Tabla 1. Diferentes aleaciones de níquel según el tipo de sistema [7].

SISTEMAS DE ALEACIÓN	**ALEACIONES MÁS IMPORTANTES EN CADA UNO DE LOS SISTEMAS**
Aleaciones Ni	Níquel comercialmente puro, aleaciones 200/201
Aleaciones Ni-Mo	Aleaciones B, B-2, B-3, B-4, B-10
Aleaciones Ni-Si	Aleación D-205
Aleaciones Ni-Fe	Aleaciones Invar, Pernifer, Magnifer, Hymu 80
Aleaciones Ni-Cr-Fe	Aleaciones 600, 601, 800, 800H, 800HT, 690, 602CA, 45TM
Aleaciones Ni-Cr-Fe-Mo-Cu	Aleaciones 28, 825, 20,G, G-3, G-30, 31, 33, 6M
Aleaciones Ni-Cr-Mo	Aleaciones 625, C-276, C-4, C-22, 686, C2000, 59, Mat 21, HYBRID-BC1
Aleaciones de Alta Temperatura	Aleaciones 602CA, 603GT, 2100GT, 45TM,230, 625, X, 626Si, HR160, 718, 617, 214, Nimonic series, Udimet series

Tabla 2. Clasificación de las aleaciones de níquel de acuerdo con el medio en que se utilizan [5].

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

En cuanto a su comportamiento frente a la corrosión, comercialmente las aleaciones de níquel se pueden clasificar en dos grupos [5]:

- **Aleaciones resistentes a la corrosión (CRA):** diseñadas para prestar servicio en medios corrosivos acuosos, húmedos o condensados a bajas temperaturas. El límite práctico en la industria entre alta y baja temperatura no está bien definido pero se toma del orden de 538 ºC [10]. La Tabla 3 muestra algunas de las aleaciones CRA utilizadas en la industria [10].

Tabla 3. Aleaciones de base níquel resistentes a la corrosión (CRA). CPI: Procesos en industrias químicas, FGD: desulfuración de gases, ª endurecido por envejecimiento [10].

Aleación	UNS	Composición nominal aproximada	Aplicaciones
Ni-200	N02200	99Ni–0.2Mn–0.2Fe	Ambientes cáusticos fuertes
Ni-301ª	N03301	93Ni–4.5Al–0.6Ti	Sujetadores, resortes
400	N04400	67Ni–31.5Cu–1.2Fe	Ácido fluorhídrico, CPI
K-500ª	N05500	63Ni–30Cu–3Al–0.5Ti	Elementos de sujeción, muelles, Petróleo y gas.
B-2	N10665	72Ni–28Mo	Ácido clorhídrico caliente
B-3	N10675	68.5Ni–28.5Mo–1.5Cr–1.5Fe	Ácidos reductores
B-4	N10629	65Ni–28Mo–4Fe–1Cr–0.3Al	Ácido clorhídrico y sulfúrico.
C-276	N10276	59Ni–16Cr–16Mo–4 W–5Fe	Versátil CPI y control de la contaminación
625ª	N06625	62Ni–21Cr–9Mo–3.7Nb	Aeroespacial, control de la contaminación.
C-22	N06022	59Ni–22Cr–13Mo–3 W–3Fe	FGD, CPI, barrera ingenieril en repositorios de residuos nucleares
2000	N06200	59Ni–23Cr–16Mo–1.6Cu	CPI, oxidante y reductor. Ácido sulfúrico
59	N06059	59Ni–23Cr–16Mo–1Fe	Ácidos oxidantes y reductores, CPI
686	N06686	46Ni–21Cr–16Mo–4 W–5Fe	Ácidos oxidantes y reductores, CPI
C-22HSª	N07022	59Ni–21Cr–17Mo	Petróleo y gas
HYBRID-BC1	N10362	62Ni–15Cr–22Mo	Acido clorhídrico y sulfúrico
600	N06600	76Ni–15.5Cr–8Fe	Reactores nucleares
690	N06690	58Ni–29Cr–9Fe	Reactores nucleares
718ª	N07718	53Ni–19Cr–18Fe–5Nb–3Mo–1Ti–0.5Al	Petróleo y gas
716ª	N07716	57Ni–21Cr–18Fe–8Mo–3.4Nb–1.4Ti–0.3Al	Petróleo y gas
725ª	N07725	57Ni–21Cr–18Fe–8Mo–3.4Nb–1.4Ti–0.3Al	Petróleo y gas

Aleación	UNS	Composición nominal aproximada	Aplicaciones
825	N08825	43Ni–21Cr–30Fe–3Mo–2.2Cu–1Ti	Petróleo y gas. Ácido sulfúrico y fosfórico.
925[a]	N09925	44Ni–21Cr–22Fe–3Mo–2Ti–0.3Al–2Cu	Petróleo y gas
945[a]	N09945	50Ni–21Cr–18Fe–3Mo–3Nb–1.5Ti–0.3Al–2Cu	Petróleo y gas
G-30	N06030	44Ni–30Cr–15Fe–5Mo–2Cu–2.5 W–4Co	Ácido nítrico y fosfórico.
T21	N06210	Ni–19Cr–19Mo–1.8Ta	Resistente al ataque localizado.

- **Aleaciones para alta temperatura (HTA)**: diseñadas para resistir las altas temperaturas y soportar la corrosión seca o gaseosa. Deben mantener su resistencia mecánica a elevadas temperaturas. Algunas de estas aleaciones se han modificado en términos de su composición química y tratamiento de endurecimiento por envejecimiento para hacer posible su uso como CRA en aplicaciones específicas [10].

La Tabla 4 muestra algunas aleaciones de base níquel de este grupo y sus principales usos en la industria.

Tabla 4. Aleaciones de base Níquel para alta temperatura (HTA) [10].

Aleación	UNS	Composición nominal aproximada	Aplicaciones
75	N06075	78Ni–20Cr–0.4Ti	Turbinas de gas, tratamiento térmico.
230	N06230	57Ni–22Cr–14 W–2Mo–0.3Al–0.02La	Turbinas de gas, tubos de sobrecalentamiento.
600	N06600	75Ni–16Cr–9Fe	Componentes de hornos.
601	N06601	60Ni–23Cr–15Fe–1.4Al–0.3Ti	Componentes de hornos y tratamientos térmicos, cámaras de combustión.
X	N06602	47Ni–22Cr–18Fe–9Mo–1.5Co–0.6 W	Cámaras de combustión, componentes de tratamiento térmico.
617	N06617	55Ni–22Cr–12Co–9Mo–1Al	Latas de combustión de turbinas de gas, componentes de hornos.
625	N06625	62 Ni–21Cr–9Mo–3.7Nb	Aeroespacial, equipos de control de la contaminación.
214	N07214	75Ni–16Cr–4.5Al–3Fe–0.01Y	Tratamiento térmico especializado, piezas de turbinas.
718	N07718	53Ni–19Cr–18Fe–5Nb–3Mo–1Ti–0.5Al	Turbinas de gas, motores de cohetes, aplicaciones nucleares.

Aleación	UNS	Composición nominal aproximada	Aplicaciones
X-750	N07750	72Ni–16Cr–7Fe–2.5Ti–1Nb–0.6Al	Componentes de turbinas de gas, recipientes a presión, aplicaciones en reactores nucleares.
800HT	N08811	31Ni–45Fe–21Cr–0.4Al–0.6Ti	Hornos industriales, equipos de cementación.
242	N10242	65Ni–25Mo–8Cr	Anillos de sellado de turbina, sujetadores.
160	N12160	37Ni–29Co–28Cr–2.75Si–2Fe	Blindajes de termopar, componentes del calcinador.
120	N08120	33Fe–37Ni–25Cr–0.7Nb–0.2N	Entornos de carburación y sulfuración.
282	N07208	57Ni–20Cr–10Co–8.5Mo–2.1Ti–1.5Al	Endurecible por envejecimiento con resistencia a la fluencia.

A continuación, se presentan algunas de las propiedades más destacadas de las aleaciones de Ni-Cr-Fe y de Ni-Cr-Mo que son las empleadas en este trabajo de investigación.

1.1.1. Aleaciones Ni-Cr-Fe

Comercialmente se les conoce como la marca registrada Inconel® e Incoloy®, siendo estas últimas las que por tener una mayor cantidad de Fe que de Ni son consideradas como aleaciones de base hierro. Este tipo de aleaciones tienen las siguientes propiedades [11]:

- Buena resistencia a la acción de ácidos como el sulfúrico, fosfórico, nítrico, y clorhídrico.
- Casi completamente libres de fisuración producida por efecto de la corrosión bajo tensión en medios conteniendo cloruros.
- Excelentes propiedades mecánicas en temperatura extremas, tanto altas como bajas.
- Alta resistencia a la oxidación en altas temperaturas.

Las aleaciones de Ni-Cr-Fe son actualmente utilizadas en [11]:

- Procesos químicos y petroquímicos.
- La fabricación de componentes expuestos a altos niveles de tensión mecánica y al agua de mar.
- Fabricación de chimeneas en plataformas marinas.
- Turbinas de gas, motores de cohetes, partes de componentes espaciales.
- Equipos para control de polución.
- En reactores nucleares.

La Tabla 5 muestra la composición química de algunas de las aleaciones de Ni- Cr- Fe disponibles en el mercado.

*Tabla 5. Composición química porcentual en peso de alecciones de Ni-Cr-Fe. B: Balance, * Mínimo permitido, ** Máximo permitido [11].*

Aleación	Ni	Cr	Fe	C	Mn	S	Si	Cu	Al	Otros
Incoloy 20	32,0-38,0	19,0-21,0	B	0,07**	2,0**	0,035**	1,0**	3,0-4,0	--	P 0,045**, Nb 1,0**
Inconel 600	+Co 72,0*	14,0-17,0	6,0-10,0	0,15 **	1,0**	0,015**	0,50**	0,50**	--	--
Inconel 601	61,5	22,5	14	0,05	0,3	0,2	0,2	--	1,4	--
Inconel 690	58*	27-31	7-11	0,05**	0,5**	0,015**	0,5**	0,5**	--	--
Incoloy 800	30,0-35,0	19,0-23,0	39,5*	0,10**	1,50**	0,015**	1,00**	0,75**	0,15-0,60	Ti 0,15-0,60
Incoloy 800H	30,0-35,0	19,0-23,0	39,5*	0,05-0,10	1,50**	0,015**	1,00**	0,75**	0,15-0,60	Ti 0,15-0,60
Incoloy 800HT	30,0-35,0	19,0-23,0	39,5*,	0,06-0,10	1,50**	0,015**	1,00**	0,75**	0,85-1,20	Ti 0,15-0,60

Las aleaciones Ni-Cr-Fe, como la 600, 800 y 690, estudiadas en el presente trabajo, presentan una estructura cúbica centrada en las caras (FCC). En estas aleaciones, elementos como el cromo pueden reaccionar con el carbono para formar distintos tipos de carburos [12]. Este tipo de aleación presenta mayor resistencia a la corrosión bajo tensión (CBT o SCC: Stress Corrosion Cracking) que los aceros inoxidables en ambientes que contienen cloruros, muy comunes en todas las aplicaciones industriales [13]. Sus buenas propiedades mecánicas y de resistencia a la corrosión a elevadas temperaturas lo hacen aptos entre los materiales de elección para la fabricación de los tubos de los generadores de vapor de las centrales nucleares de potencia. Además, sus elevados puntos de fusión previenen efectos adversos, en caso de sobrecalentamientos accidentales y/o fusiones incipientes. La resistencia a la oxidación está ligada a la capacidad de estas aleaciones para formar y mantener una capa protectora de óxidos eficaz tanto en ambientes acuosos como en ambientes gaseosos de alta temperatura.

1.1.1.1. Aleación 600

La aleación 600 pertenece a la familia de las aleaciones Ni-Cr-Fe, es conocida comercialmente como Inconel 600, y su composición química se muestra en la Tabla 5. Fue desarrollada para ser usada en aplicaciones que requieren resistencia a la corrosión en un amplio rango de temperatura, desde temperaturas criogénicas hasta temperaturas elevadas del rango de 1090*ºC*.

Entre las propiedades de este tipo de aleación podemos mencionar [11]:

- Excelente resistencia en un amplio rango de ambientes corrosivos (soluciones alcalinas).
- Excelente resistencia a la corrosión bajo tensión causada por el ion cloruro.
- Ausencia de magnetismo remanente.
- Tiene excelentes propiedades mecánicas.
- Alta resistencia mecánica y buena soldabilidad térmica.
- Alta resistencia a la corrosión bajo la acción de muchos componentes orgánicos e inorgánicos.

El Inconel 600 puede ser conformado en frío o en caliente usando procesos de fabricación típicos. Si este material se trabaja en caliente, debe realizarse en el rango de temperaturas de entre 871-1232*ºC*, evitando trabajarlo entre 649-871*ºC* dado que en este rango de temperatura la ductilidad de esta aleación disminuye. La aleación 600 puede ser soldada mediante los procedimientos de arco protegido, TIG (Tungsten Inert Gas) y MIG (Metal Inert Gas) [11].

La alta resistencia a la corrosión en agua de alta pureza, de esa aleación, motivó que fuera una de las primeras opciones para la construcción de tubos para generadores de vapor (TGV) en reactores nucleares [6, 12,14]. Sin embargo, después de algunos años los tubos presentaron SCC a alta temperatura en agua ultra pura, específicamente en condición de recocido (MA: Mill Annealed). Este submodo de SCC se denomina PWSCC (Primary Water SCC) ya que ocurre en el interior de los tubos del circuito primario. Igualmente la aleación 600 es susceptible a SCC alcalino. La susceptibilidad al PWSCC/SCC alcalino se mitiga cuando los límites de grano de la aleación 600 se cubren con carburos, lo cual se logra mediante un tratamiento térmico a aproximadamente 705 °C durante 15 h, lo que dio lugar a la aleación 600TT. Sin embargo, la precipitación de carburos puede sensibilizar el material debido al agotamiento del cromo en bordes de grano. El cromo debe reponerse en los límites de grano o, de lo contrario, los tubos son susceptibles a diversos tipos de SCC que se inician en el circuito secundario, Este tipo de corrosión es conocido como SCC desde el diámetro externo (ODSCC: Outer Diameter SCC), en condiciones ácidas oxidantes. Los tratamientos térmicos también se utilizan para aliviar esta tensión en los tubos [15].

1.1.1.2. Aleación 690

La aleación 690, conocida comercialmente como Inconel 690 está dotada de una alta proporción de cromo y posee una excelente resistencia contra la corrosión en medio acuoso a altas temperaturas. Esta aleación tiene una gran estabilidad metalúrgica y cuenta con propiedades excelentes de mecanizado. Su composición química se muestra en la Tabla 5.

Entre las propiedades de la aleación 690, podemos mencionar [16,17]:

- Muy buena resistencia al ácido fluorhídrico y al ácido nítrico a alta temperatura.
- Buena resistencia a la corrosión bajo tensión causada por los álcalis.
- Excelente resistencia a la corrosión bajo tensión causada por medios que contienen cloruro.
- Excelente resistencia a muchos medios acuosos agresivos o en los circuitos primarios y secundarios de los reactores nucleares.
- Buena resistencia a la oxidación, sulfuración en gases calientes.
- Buenas propiedades mecánicas a temperatura ambiente y alta temperatura, junto con alta ductilidad.

El Inconel 690 presenta alta resistencia mecánica, buena estabilidad metalúrgica y facilidad de fabricación. El alto contenido de cromo le brinda a esta aleación excelente resistencia frente a condiciones oxidantes y en alta temperatura. El alto contenido de níquel imparte resistencia a la corrosión bajo tensión en ambientes que contienen cloruro, así como también en soluciones de hidróxido de sodio. Sus propiedades la hacen adecuada para diversas aplicaciones en soluciones de ácido nítrico o fluorhídrico. En agua pura a alta temperatura presenta baja velocidad de corrosión y una excelente resistencia a la CBT siendo ampliamente utilizada en los tubos de los generadores de vapor, placa tubos y deflectores en plantas nucleares [17].

1.1.1.3. Aleación 800

La aleación 800 (UNS N08800) es conocida comercialmente como Incoloy 800. Es una aleación Ni-Fe-Cr desarrollada en los años 50 con el objetivo de obtener una aleación resistente a la corrosión a elevadas temperaturas, con menor contenido de níquel que la aleación 600. Su elevada resistencia mecánica y a la corrosión a alta temperatura hace que sea ampliamente utilizada en componentes sometidos a exposiciones prolongadas bajo estas condiciones. Es común su uso en industrias químicas y petroquímicas, centrales eléctricas, hornos de tratamiento térmico y otras aplicaciones que involucren altas temperaturas. Gracias a sus excelentes propiedades fue seleccionada como uno de los materiales candidatos para la construcción de componentes de las centrales nucleares de IV Generación. También se utiliza en tubos de generadores de vapor de centrales nucleares [6].

Las principales características de esta aleación son:

- Resistencia a altas temperaturas.
- Alta resistencia a la ruptura por termofluencia.
- Resistente a la oxidación y carburación en ambientes de alta temperatura.
- Buena resistencia a la corrosión en muchos ambientes ácidos.
- Buena resistencia a medios que contienen azufre.

Entre sus principales aplicaciones están:

- Tubería de intercambiador de calor para procesamiento petroquímico.
- Válvulas y otros componentes de tuberías para plantas de ácido sulfúrico.
- Equipos para el manejo de cloruro de hidrógeno, ácido acético e hidróxido de sodio.
- Sistemas de desulfuración de gases de combustión (depuradores).

1.1.2. Aleaciones Ni-Cr-Mo

La microestructura original de las aleaciones Ni-Cr-Mo es una solución sólida con estructura cristalina FCC, obtenida por tratamiento térmico de solubilizado en fábrica. Las temperaturas de solubilizado se hallan en el rango de 1050-1200*°C* [19].

Las aleaciones Ni-Cr-Mo fueron desarrolladas como resultado de la creciente demanda de materiales que pudieran soportar altas temperaturas, mayores presiones y ambientes muy corrosivos. Esta familia de aleaciones denominada “C”, conocidas comercialmente como Hastelloy®, fue una innovación que surgió de optimizar el sistema Ni-Cr, que ofrece un notable desempeño en medios oxidantes, con el sistema Ni-Mo que presenta una resistencia superior en medios reductores. Las aleaciones C también exhiben excelente resistencia al picado, a la corrosión en rendijas y corrosión bajo tensión en soluciones a pH bajos con altas concentraciones de cloruro [5,19].

La aleación C inicialmente presentó la precipitación de carburos en bordes de grano durante los procesos de soldadura, lo que producía la sensibilización de la aleación a la corrosión intergranular (CI) [20]. En esas condiciones, la aleación presentaba fallas en medios oxidantes, ácidos o en presencia de haluros, lo que se logró mejorar con el aumento en el contenido de Cr y la incorporación de otros aleantes como el Nb, entre otros; dando lugar a un conjunto de aleaciones de la familia Ni-Cr-Mo.

La versatilidad del sistema Ni-Cr-Mo frente a la corrosión se debe al excelente desempeño del níquel en soluciones alcalinas a altas temperaturas, la resistencia a los medios oxidantes aportada por el cromo, y la resistencia a los medios reductores aportada por el molibdeno. El molibdeno también aporta excelentes propiedades frente a la corrosión localizada [5]. Entre las propiedades más importantes que presentan las aleaciones Ni-Cr-Mo están [11]:

- Alta resistencia a la corrosión uniforme.
- Muy buena resistencia al ataque localizado.
- Excelente resistencia a la corrosión bajo tensión.
- Buena resistencia a ácidos corrosivos como el ácido sulfúrico, nítrico, clorhídrico y crómico.
- Alta soldabilidad y facilidad de procesamiento.
- Alta resistencia a la oxidación a altas temperaturas.

Entre sus múltiples aplicaciones, encontramos a las aleaciones Ni-Cr-Mo en:

- Industria de procesamiento químico y farmacéutico.
- Industria aeroespacial.
- Producción de petróleo y gas.
- Como material de fabricación de partes expuestas a la alta tensión mecánica y al agua de mar.
- Para partes que estén expuestas a gases de combustión o plantas de desulfuración de gas.

La Tabla 6 presenta la composición química de algunas de las aleaciones Ni-Cr-Mo fabricadas, algunas de las cuales se encuentran disponibles en el mercado.

*Tabla 6. Composición química porcentual en peso del sistema Ni-Cr-Mo. El porcentaje de Ni en cada caso es el necesario para completar el 100%. *Máximo permitido [7].*

ALEACIÓN	NÚMERO UNS	Cr	Mo	W	Fe	Ti	V	Mn	C	Si	OTROS
C	-	15	16	4	5	-	0,35*	1,0*	0,08*	1,0*	-
625	N06625	21	9	-	5	0,4*	-	0,05*	0,01*	0,08*	3,7=Nb+Ta
C-276	N10276	16	16	4	5	-	0,35*	1,0*	0,01*	0,08*	2,5Co
C-4	N06455	16	16	-	3	0,7*	-	1,0*	0,01*	0,08*	2Co
C-22	N06022	22	13	3	3	-	0,35*	0,05*	0,01*	0,08*	2,5Co
C-2000	N06200	23	16	-	-	-	0,35*	0,05*	0,01*	0,08*	1,6Cu
59	N06059	23	16	-	1	-	0,35*	0,05*	0,01*	0,08*	-
686	N06686	21	16	4	5	-	0,35*	0,05*	0,01*	0,08*	-
MAT 21	N06210	19	19	-	1	-	-	0,05*	0,01*	0,08*	1,8Ta
C-22HS	N07022	21	17	1	2	-	-	-	0,01*	0,08*	-
HYBRID-BC1	N10362	16	22	-	2	-	-	0,25	0,01*	0,08*	0,5Al

1.1.2.1. Aleación 625

La aleación 625 de la familia Ni-Cr-Mo es conocida comercialmente como Inconel 625. Algunos fabricantes la ubican en la familia de las aleaciones Ni-Cr-Fe ya que en su composición química porcentual en peso el Mo es el de menor concentración entre las demás aleaciones de la familia Ni-Cr-Mo, como se detalla en la Tabla 6.

Esta aleación tiene excelentes características de fabricación y soldado y puede forjarse o trabajarse en caliente a una temperatura que se mantenga dentro del rango de 980-1200°C, aunque también puede ser trabajada en frío debido a su buena ductilidad. Sin embargo, esta aleación se endurece rápidamente al trabajarla en frío. Por lo tanto, se necesita de un tratamiento de recocido cuando se realice la fabricación de componentes complejos. Así, para poder restaurar el mejor balance de sus propiedades, todas las partes trabajadas en frío o en caliente deberán ser recocidas y seguidas de un templado [11].

La aleación 625 puede ser soldada con métodos de soldado manual o automáticos, incluyendo TIG, MIG y soldadura por resistencia.

Entre las propiedades de la aleación 625 están:

- Alta tensión de fluencia.
- Resistencia a la oxidación a 980°C.
- Resistencia a la corrosión en rendijas y al picado en agua de mar (corrosión acuosa).
- Excelente resistencia a la corrosión bajo tensión causada por el ion cloruro.
- Excelente resistencia a la fatiga.
- No es magnética.
- Es fácilmente soldable.

El Inconel 625 ha presentado excelentes características en cuanto a resistencia a la corrosión [21]. Su contenido de cromo con respecto a la aleación Hastelloy C-276 es mayor, permitiendo superar las limitaciones de ésta en medios severamente oxidantes. Sin embargo, su menor contenido de molibdeno respecto a la aleación Hastelloy C-276, la hace menos versátil en condiciones reductoras [22]. El Nb fue introducido como estabilizante frente al ataque intergranular, lo que permitió utilizar a la aleación 625 sin necesidad de un tratamiento térmico de solubilización post soldadura.

1.1.2.2. Aleación C-22

Conocida como Hastelloy® C-22 o aleación 22, esta aleación de Ni-Cr-Mo supera a sus predecesoras (C-276 y C-4) en cuanto a la resistencia a la corrosión uniforme e intergranular [5,23]. Su alto contenido de Cr le confiere buena resistencia a la corrosión

en medios oxidantes, el Mo y el W le dan buena resistencia en medios reductores (Tabla 6).

Esta aleación de níquel resiste la formación de precipitados en borde de grano en la zona afectada por el calor durante la ejecución de soldadura. Puede ser soldada mediante TIG, MIG y procesos de soldadura con arco cubierto. No obstante, la aleación C-22 no debe usarse a temperaturas mayores a $600^{o}C$ debido a la formación de fases perjudiciales que se desarrollan a estas temperaturas, precipitación de carburos e intermetálicos [24].

Aunque la aleación C-22 puede trabajarse en frío, puede ser necesario un recocido intermedio debido al endurecimiento que se puede producir en el proceso. Esta aleación se puede forjar entre 950-1150°*C* seguido de un enfriamiento rápido. El recocido se debe realizar a un rango de temperaturas entre 1100-1200°*C* seguido de un templado rápido para evitar la formación de fases perjudiciales en esta aleación.

Entre las propiedades de esta aleación están:

- Resistencia a la CP, CR y a la fisuración por CBT en ambientes acuosos que contienen cloruros.
- Gran resistencia a la corrosión tanto en medios reductores como oxidantes.
- Excelente resistencia a ambientes en procesos químicos, anhídrido acético, agua de mar y soluciones salobres.
- Resistente a la formación de precipitados en el borde de grano en la zona afectada por el calor de la soldadura.
- Muy buena soldabilidad.

Entre otras aplicaciones industriales de la aleación C-22 se destacan su utilización para la fabricación de tubos, sellos, boquillas y ejes en la manufactura de productos químicos; la construcción de reactores, mezcladores y tuberías en los procesos de manufactura de herbicidas y fertilizantes; su aplicación en procesos de desulfuración de gases y en la industria del papel [25] y es candidata como barrera ingenieril resistente a la corrosión de los repositorios de los residuos radiactivos de alta actividad [26].

1.1.2.3. Aleación HYBRID-BC1

La aleación Hastelloy® HYBRID-BC1 pertenece al grupo de aleaciones de la familia Ni-Cr-Mo que ha sido diseñada para unir la brecha entre estas y las aleaciones de Ni-Mo. Debido a que su contenido de Mo es superior al de Cr, esta aleación puede ser considerada como del tipo Ni-Mo-Cr. El contenido de Mo, permite su uso en donde se necesita una aleación de níquel con una resistencia superior a los ácidos clorhídrico y sulfúrico, y la adición de Cr ayuda a la formación de una capa pasivante que le brinda

resistencia a la corrosión localizada en medios que contienen cloruros, e incluso puede soportar altos niveles de impurezas oxidantes que las aleaciones Ni-Mo no pueden tolerar [27,30].

Su composición química porcentual en peso es como se muestra en la Tabla 6. Generalmente esta aleación se utiliza en su condición metalúrgica de recocido de solubilización. Presenta las transformaciones de fase características de las aleaciones de la familia C [27,30].

La aleación HYBRID-BC1 puede ser forjada en condición de recocido a 1150*ºC* seguido de un enfriamiento rápido en aire o al agua. Puede ser soldada por arco metálico protegido (Shield Metal Arc Welding, SMAW) y trabajada en frío debido a su alta ductilidad. Sin embargo, esta aleación es posee mayor resistencia mecánica que los aceros inoxidables austeníticos y, por lo tanto, requiere más energía durante el conformado en frío.

La aleación HYBRID-BC1 está disponible en distintas formas: placa, alambre, tubos, entre otros; entre sus principales usos están [30]:

- En las industrias de procesamiento químico, farmacéutica, agrícola, alimentaria, petroquímica y energética.
- Vasija de reacción.
- Intercambiadores de calor.
- Válvulas.
- Bombas.
- Tubería.
- Tanques de almacenamiento.

Al igual que las aleaciones de la familia Ni-Cr-Mo, la aleación HYBRID-BC1 presenta excelentes propiedades frente a la CP y a la CR en medios que contienen cloruros. De igual forma es esta aleación es muy resistente a la corrosión bajo tensión [27,30].

1.1.2.4. Aleación G-35

La aleación Hastelloy® G-35 fue diseñada para ser resistente en el ácido fosfórico en el “proceso húmedo”, que se utiliza en la producción de fertilizantes. Al igual que el Hastelloy G-30, la aleación G-35 también tiene una excelente resistencia al ataque localizado en presencia de cloruros. Esta aleación es mucho menos susceptible a la fisuración por corrosión bajo tensión inducida por cloruro que los aceros inoxidables y las aleaciones de Ni-Cr-Fe utilizadas tradicionalmente en el “proceso húmedo” de fabricación de ácido fosfórico. Debido al alto contenido de cromo, el Hastelloy G-35 es extremadamente resistente a otros ácidos oxidantes, como el ácido nítrico y a la

mezcla de este ácido con otras sustancias. Posee una resistencia moderada a los ácidos reductores, como resultado de su apreciable contenido de molibdeno y, a diferencia de otras aleaciones de Ni-Cr-Mo, es muy resistente al “dealeado cáustico” en soluciones de NaOH caliente.

La soldadura de aleaciones Hastelloy G-35 con aporte, incluye procesos de soldadura por arco metálico con gas, arco de tungsteno con gas y arco metálico protegido. Esta aleación se puede forjar, conformar, extruir y laminar en caliente. Sin embargo, es más sensible a la deformación y velocidades de deformación que los aceros inoxidables austeníticos, y el rango de temperatura de trabajo en caliente es bastante estrecho. Por otro lado, en cuanto al trabajado en frío de esta aleación, esta, es mucho más rígida que la mayoría de los aceros inoxidables austeníticos, lo que significa que se requiere más energía durante su conformado en frío. Después de trabajar, la aleación debe recocerse en solución con una temperatura de recocido de 1122 °C.

Entre sus principales aplicaciones están [28]:

- En las industrias que requieren altos nivel es de resistencia a la corrosión, como el procesamiento químico, el control de la contaminación y la fabricación de pulpa y papel.
- En la industria de procesamiento químico, la aleación HASTELLOY G-35 se usa comúnmente para componentes expuestos a productos químicos corrosivos, como evaporadores, reactores químicos e intercambiadores de calor.
- En el control de la contaminación, la aleación también se usa para revestir depuradores, conductos y chimeneas.

1.1.2.5. Aleación C-22HS

El Hastelloy® C-22HS® es una de las aleaciones de Ni-Cr-Mo más conocidas y de eficacia probada, cuyas principales propiedades son la resistencia a los productos químicos oxidantes y no oxidantes. Hastelloy C-22HS proporciona resistencia a la corrosión general, picado, corrosión en rendijas, ataque intergranular y fisuración por corrosión bajo tensión. La aleación Hastelloy C-22HS contiene cromo, molibdeno, tungsteno y muy poco hierro, lo que hace que la aleación sea resistente a la corrosión en agua de mar estancada o en movimiento. La aleación se puede soldar mediante procesos de arco de tungsteno con gas, arco metálico con gas y arco metálico protegido [29].

La aleación C-22HS posee diversas aplicaciones industriales. Sus aplicaciones incluyen:

- Fabricación de celofán.
- Producción de pesticidas.
- Sistemas de desinfección con cloro.
- Sistemas de depuración e incineración.
- Procesamiento de pasta y papel.
- Control de la contaminación.
- Desulfuración de gases de combustión.
- Reprocesamiento de combustible nuclear.
- Sistemas de decapado.
- Industria del gas y el petróleo.

1.2. Fenómenos de corrosión

La corrosión se define como el deterioro de un material causado por su interacción con el entorno que lo rodea. En el caso de los materiales metálicos, esta interacción con el ambiente genera un sistema termodinámicamente inestable. Desde el punto de vista fisicoquímico, y con excepción de los metales nobles, estos materiales tienden a oxidarse para alcanzar una condición de mayor estabilidad [5,31].

Dependiendo del entorno en el que ocurre la interacción metal-medio, se pueden identificar dos tipos principales de fenómenos de corrosión [31]:

- **Corrosión electroquímica**: ocurre en presencia de un líquido corrosivo o electrolito y requiere el transporte y la transferencia de carga eléctrica. Este tipo se conoce comúnmente como corrosión acuosa.
- **Corrosión química**: también denominada corrosión seca u oxidación a alta temperatura, tiene lugar en ausencia de humedad y no involucra la presencia de un electrolito.

Dentro de la corrosión electroquímica, se pueden establecer clasificaciones adicionales según la forma en que se manifiesta en los materiales. Esta puede dividirse en [31]:

- **Corrosión uniforme, general o generalizada**: es la forma más común y produce una pérdida de material más o menos homogénea en toda la superficie expuesta. Al ser superficial, resulta más fácil de controlar y, por lo general, provoca menos fallas durante el servicio.
- **Corrosión localizada**: se caracteriza por daños concentrados en puntos específicos que pueden avanzar rápidamente hacia el interior del material, generando fallas graves. Este tipo incluye fenómenos como la corrosión por picado, la corrosión en rendijas, la corrosión intergranular (CI) y la corrosión bajo tensión, entre otros.

La corrosión acuosa tiene lugar en la interfaz entre el metal y el electrolito, y puede desencadenar múltiples efectos no deseados. Para su análisis es fundamental considerar tres componentes: el metal, la interfaz metal/electrolito y el propio electrolito. Las disciplinas como la metalurgia y la física de materiales estudian los procesos mecánicos y químicos que ocurren en el metal, incluyendo la identificación de fases presentes en una aleación y sus características químicas y electroquímicas. Muchos de los daños observados se deben a segregaciones, inclusiones y defectos estructurales como bordes de grano, dislocaciones y tensiones internas [31].

Los procesos electroquímicos involucrados en la corrosión son comparables a los que ocurren en una pila o batería. Para que se forme una celda electroquímica o celda de corrosión, es necesario que una especie ceda electrones (reacción anódica u oxidación) y otra los reciba (reacción catódica o reducción), además de un medio que permita la conducción de iones (el electrolito).

Por ejemplo, al sumergir un fragmento de hierro en ácido clorhídrico (HCl), el hierro se oxida al perder electrones:

Reacción anódica (oxidación):

$$Fe \rightarrow Fe^{2+} + 2e^-$$

Simultáneamente, los protones del HCl aceptan estos electrones y se reduce el hidrógeno:

Reacción catódica (reducción):

$$2H^+ + 2e^- \rightarrow H_2$$

El agua actúa como medio conductor de iones, lo que permite que ocurra la siguiente reacción global:

$$Fe + 2HCl \rightarrow FeCl_2 + H_2$$

Este ejemplo demuestra que, a pesar de su etimología, la oxidación no siempre implica la participación del oxígeno [32].

En las secciones siguientes se presentará una revisión bibliográfica centrada en los aspectos relacionados con la corrosión general y localizada de metales pasivos, en particular de las aleaciones 600, 800, 690, 625, C-22, C-22HS, HYBRID-BC1 y G-35, utilizadas en este trabajo de investigación.

1.2.1. Corrosión generalizada

La corrosión uniforme o generalizada ocurre cuando un material metálico se degrada en forma homogénea en toda su superficie y esta degradación, penetra aproximadamente igual en todos los puntos desde la superficie. Esto permite calcular fácilmente la vida útil del material si se conoce la velocidad media de corrosión (v_{corr}), que es la rapidez de penetración desde la superficie del material, promediada en el tiempo [31]. La ecuación (1) permite calcular el espesor medio de metal corroído (x) para un tiempo (t) dado.

$$x = v_{corr}t \tag{1}$$

Donde v_{corr} generalmente se reporta en mm/año y t en años. En los metales, se emplean métodos como el gravimétrico, que utiliza la pérdida de masa (PM), para su obtener una velocidad de corrosión promediada en el tiempo, y técnicas electroquímicas, como la polarización lineal (MPL) o la espectroscopía por impedancia electroquímica (EIS), que proporcionan una velocidad de corrosión generalizada instantánea. Las técnicas electroquímicas son 10^6 veces más sensibles que las gravimétricas, lo que permite evaluar ataques considerablemente menores a los que se admiten a menudo en la práctica por PM [33].

Al igual que los aceros inoxidables, la resistencia a la corrosión de las aleaciones Ni-Cr-Mo y Ni-Cr-Fe se debe a la formación espontánea de una película pasiva rica en cromo (Cr). Esta película posee una estructura bicapa, compuesta por una capa interna de óxido de cromo (Cr_2O_3) con defectos estructurales, que se forma directamente sobre el metal, y una capa externa de hidróxidos.

En el caso de las aleaciones Ni-Cr-Mo, elementos como el molibdeno (Mo), y en algunos casos el tungsteno (W), se concentran en la capa externa. Estos elementos contribuyen a mantener bajas densidades de corriente incluso a altos potenciales de pasividad, mejorando así el comportamiento electroquímico de la película.

La conducción iónica a través de la película pasiva se atribuye al transporte de cationes intersticiales y/o vacancias aniónicas (O^{2-}). Un caso representativo es la película pasiva de la aleación C-22, que se comporta como un semiconductor tipo n a bajos potenciales, pero cambia a tipo p a medida que aumenta el potencial aplicado. Este cambio está relacionado con la oxidación de Cr^{3+} a Cr^{6+} dentro de la película y su posterior disolución, fenómeno que marca el inicio de la transpasividad.

El espesor de la película pasiva aumenta con el potencial aplicado, lo que provoca un notable ennoblecimiento del potencial de corrosión cuando esta aleación se encuentra sumergida en soluciones acuosas [4]

En general, la velocidad de corrosión uniforme tiende a incrementarse con el aumento de la temperatura, el aumento de la concentración de iones cloruro (Cl^-), el mayor grado de aireación, y con la disminución del pH [34].

Las velocidades de corrosión reportadas para los aceros inoxidables 304, 304L, 316 y 316L en soluciones alcalinas y bajo condiciones atmosféricas varían considerablemente, incluso cuando se emplea un conjunto dado de condiciones experimentales. Esta variabilidad puede atribuirse, presumiblemente, a diferencias en la técnica de preparación de la superficie, la duración del experimento, así como a la incertidumbre inherente a las mediciones de pérdida de peso, especialmente cuando se trata de velocidades de corrosión tan bajas.

Estudios a largo plazo sobre el crecimiento de la película de óxido, basados en la evolución de hidrógeno o en técnicas de análisis de superficie, sugieren que las velocidades de corrosión en condiciones alcalinas para aceros inoxidables se encuentran en el rango de 0,1 a 1 µm/año [34].

En particular, Blackwood et al. [35], mediante ensayos electroquímicos realizados a temperatura ambiente y en condiciones de pH neutro a alcalino, demostraron el efecto significativo del pH sobre la densidad de corriente pasiva, la cual puede interpretarse como una medida de la velocidad de corrosión. Para el acero inoxidable 316L, se determinó una velocidad de corrosión generalizada del orden de 0,02 µm/año.

Mediciones directas de las velocidades de corrosión generalizada en aleaciones austeníticas y de tipo dúplex han mostrado valores similares bajo ciertas condiciones. En un estudio comparativo, Blanco et al. [36] evaluaron el comportamiento de los aceros inoxidables austeníticos 304, 316L, el dúplex 2205, y el tipo 204, en una solución de $Ca(OH)_2$ saturado, utilizada como medio simulado de lechada de cemento.

Cuando se agregó 0,5 % de NaCl a la solución, la aleación dúplex 2205 presentó la densidad de corriente pasiva más baja, lo que indica que desarrolla la película pasiva más protectora entre las aleaciones evaluadas. Esta conclusión fue respaldada mediante análisis de espectroscopía de impedancia electroquímica (EIS), aunque las diferencias en los valores de la resistencia de transferencia de carga —inversamente proporcional a la velocidad de corrosión— entre el dúplex, la aleación 220, y una de las muestras de 316L, no fueron significativas.

Las densidades de corriente de corrosión obtenidas en ensayos de corta duración estuvieron en el rango de 10^{-8} a 10^{-7} A/cm², lo que equivale a velocidades de corrosión del orden de 0,1 a 1 µm/año. Se observó que la velocidad de corrosión disminuye con el tiempo, a medida que la película pasiva se engrosa, por lo que se espera que estos valores iniciales continúen reduciéndose con una mayor exposición temporal [36].

Con fines comparativos, en la Tabla 7 y la Figura 1 se presenta la velocidad de corrosión generalizada (CG) —según datos del fabricante— determinada mediante ensayos de pérdida de peso para diversas aleaciones de base níquel (Ni).

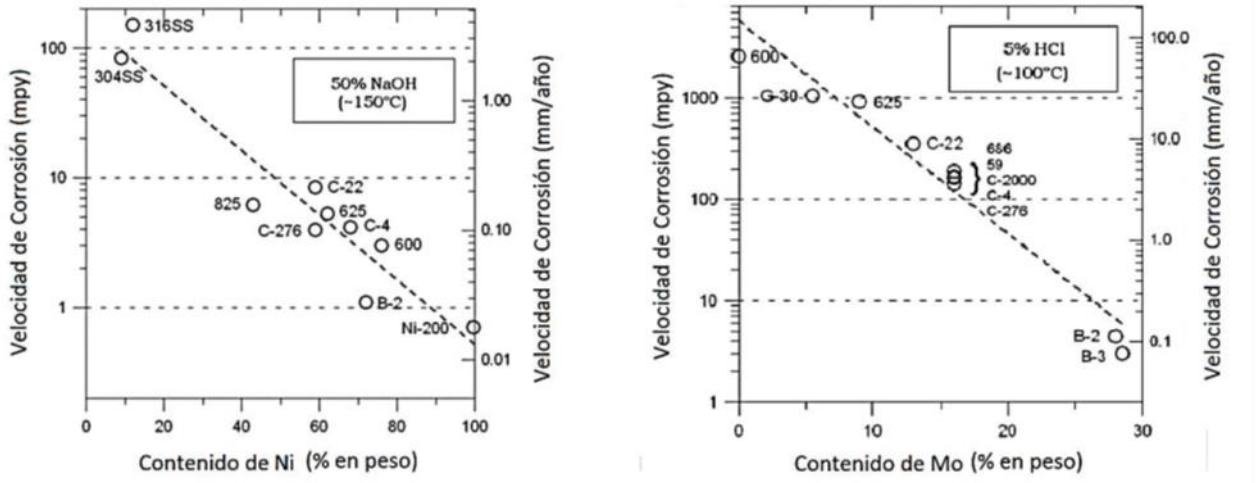
En términos generales, se observa que estas aleaciones exhiben una alta resistencia a la corrosión generalizada, tanto en medios ácidos como básicos.

En medios ácidos, la Tabla 7 muestra que las velocidades de CG de las aleaciones analizadas no superan los 8,8 mm/año en las condiciones más agresivas, como es el caso de la aleación 625 en una solución al 1,5 % de HCl en ebullición. Para las aleaciones con menor contenido de níquel, el valor máximo registrado fue de 9,3 mm/año, correspondiente a la aleación 600 en 1,5 % HCl a 66 °C.

Es importante destacar que la técnica de pérdida de peso no siempre es la más adecuada para evaluar el comportamiento frente a la corrosión en soluciones cáusticas, ya que ciertos mecanismos de deterioro pueden no ser detectados. Por ejemplo, la aleación 600 puede sufrir ataque intergranular, mientras que la C-276 puede experimentar dealeación.

La Figura 1 muestra que las aleaciones con mayor contenido de níquel presentan menores velocidades de corrosión generalizada en soluciones de NaOH al 50 % a 150 °C, en comparación con aquellas que tienen menor contenido de este elemento.

Por otro lado, también se observa que las aleaciones con mayor porcentaje de molibdeno (Mo) presentan menores velocidades de CG en soluciones de HCl al 5 % a 100 °C, en relación con aquellas de menor contenido de Mo. Estos resultados indican que la velocidad de corrosión disminuye de forma lineal con el contenido de Ni y Mo en las condiciones específicas de temperatura y composición de solución mostradas en la Figura 1



(a) (b)

Figura 1 Velocidades de corrosión de aceros inoxidables y aleaciones de níquel en (a) NaOH 50% y (b) HCl 5% en función del contenido de Ni y Mo [39].

Tabla 7. Velocidad de corrosión en mm/año de las aleaciones C-22, HYBRID-BC1, 600 y 625 en diferentes medios y temperaturas [37,39,40].

Medio (% en peso)	**Temperatura (ºC)**	**C-22**	**625**	**HYBRID-BC1**	**600**
1% HCl	Ebullición	0,06	0,03	0,01	
1.5% HCl	Ebullición	0,4	8,8		
10% HCl	66	0,98	1,7	0,27	9,3
10% HCl	79	1,99		0,38	
10% HCl	Ebullición	11,7			
2% HF	70	0,2	0,5		
5% HF	70	0,3	0,4		
10% HNO_3	Ebullición		0.018	0,13	0,02
65% HNO_3	Ebullición	3,3	0,5		
10% H_2SO_4	66		0,01		1,1
20% H_2SO_4	Ebullición	0,8	2,3	0,06	
30% H_2SO_4	Ebullición	1,6	5,7	0,09	
40 % HBr	93	0,66		0,34	
70% H_3PO_4	121	0,13		0,11	

Rebak y Crook [37] estudiaron la influencia de las condiciones ambientales sobre la corrosión generalizada de la aleación C-22, en un amplio rango de medios. Destacaron que el delicado balance de su composición le permite obtener velocidades de corrosión muy bajas tanto en medios ácidos como básicos, y oxidantes como reductores.

La aleación C-22 ha sido extensamente estudiada en cuando a su resistencia a la corrosión y a otras propiedades necesarias para ser candidata como barrera resistente a la corrosión de los contenedores de los residuos nucleares de nivel alto [5].

Macdonald et al. [41-44] realizaron estudios de corrosión generalizada usando EIS en aleación C-22. Las velocidades de corrosión medidas (0,1-0,9 µm/año) fueron independientes del pH (entre 1 y 8,1) y de la concentración de cloruros (entre 0,001 y 6,2 M).

El comportamiento frente a la corrosión de aleaciones no comerciales como Ni-20Cr, Ni-11Cr-7Mo, Ni-11Cr-13Mo, así como de la aleación C-22, en una solución de NaCl 1 M a 90 °C, fue investigado por Hayes et al. [45]. Los autores reportaron velocidades de corrosión inferiores a 3 µm/año para todas las aleaciones evaluadas, lo que indica una buena resistencia a la corrosión generalizada bajo estas condiciones.

Los resultados del estudio señalaron que el cromo (Cr) es el elemento más determinante en la resistencia a este tipo de corrosión, ya que desempeña un papel fundamental en el mantenimiento de la pasividad del material. Asimismo, se observó

que el molibdeno (Mo) contribuye a la estabilización de la película pasiva después de un evento de ruptura localizada, reforzando así la capacidad de las aleaciones para reparar su capa protectora y mantener su integridad superficial frente al ataque corrosivo.

Ilevbare [46] estudió el efecto de la adición de sulfatos sobre la corrosión de la aleación C-22 en soluciones de cloruros. Informó que las velocidades de corrosión general estuvieron entre 0,09 µm/año y 2,90 µm/año. Detectó un incremento significativo de la velocidad de corrosión para temperaturas de 75*°C* y 90*°C*, y una reducción de la misma con la adición de iones sulfato.

Hornus [38] determinó la velocidad de corrosión generalizada de las aleaciones HYBRID-BC1, C-22, C-22HS y 625 en soluciones de HCl que simulan las condiciones de corrosión localizada en rendijas, a distintas temperaturas (Figura 2), utilizando EIS. En la Figura 2 se puede apreciar que, en ambientes ácidos, la velocidad de corrosión generalizada aumentó con la temperatura en todas las aleaciones estudiadas. Las aleaciones C-22 y C-22HS mostraron similar comportamiento, en cuanto a la velocidad de corrosión generalizada, en ambas concentraciones de HCl estudiadas. Los valores de velocidades de corrosión determinados por EIS en estas soluciones estuvieron en el rango de 0,001-10 *mm/año* para estas aleaciones, siendo la HYBRID-BC1 la que presentó menores valores, y estando dichas mediciones acorde a lo reportado por el fabricante medidas por pérdida de peso.

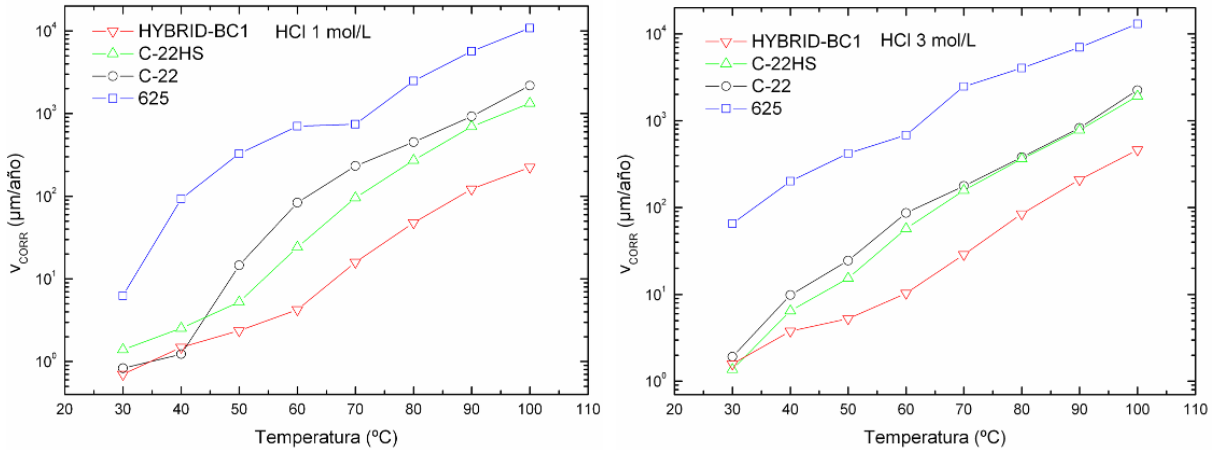


Figura 2. Velocidades de corrosión generalizada de la aleaciones 625, C-22, C-22HS y HYBRID-BC1 en función de la temperatura. Medios de ensayo HCl 1 mol/L (izquierda) y 3 mol/L (derecha) deaireados [38].

Zadorozne [23] determinó por EIS que la aleación HYBRID-BC1 presenta una velocidad de corrosión generalizada muy inferior a la de las aleaciones C-22 y C-22HS en HCl 1*M*, a 90*°C*.

1.2.1.1. Pasividad

Cuando un material metálico se expone a una solución acuosa, a un solvente orgánico o incluso a la atmósfera, puede formarse espontáneamente una película en su superficie, generalmente compuesta por óxidos o hidróxidos, dependiendo de las condiciones metalúrgicas y ambientales [47]. Esta película, conocida como capa de pasivación, confiere al metal un comportamiento más noble en situaciones donde se esperaría un ataque corrosivo severo [31,47].

Desde 1836, Faraday propuso que la formación de una delgada película de óxido sobre el metal es la responsable de este fenómeno, una explicación que aún se mantiene vigente en la actualidad [31].

La pasividad de un metal puede estudiarse mediante técnicas electroquímicas, como la polarización anódica. En una curva de polarización típica de un metal que exhibe una transición activo-pasiva se identifican cuatro zonas claramente diferenciadas (Figura 3) [48]:

- Zona (1): disolución activa del metal en el medio, caracterizada por un aumento progresivo de la densidad de corriente debido a la corrosión activa. Por ejemplo, en aceros inoxidables a bajos potenciales, esta zona representa la disolución del hierro y otros elementos que aún no han formado una película protectora estable.
- Zona (2): pico de transición activo-pasiva. A partir de un potencial específico, conocido como potencial de Flade (E_{FLADE}), la velocidad de corrosión disminuye varios órdenes de magnitud y el metal entra en un estado pasivo. En aleaciones de níquel y cromo, este pico indica la formación de una capa de óxido rica en cromo, que es responsable de la resistencia a la corrosión.
- Zona (3): región de pasividad, donde la densidad de corriente se mantiene aproximadamente constante, señalando que la película pasiva está estabilizada y protegiendo eficazmente al metal de la corrosión. En este intervalo, materiales como el acero inoxidable 316L presentan una excelente resistencia a la corrosión generalizada.
- Zona (4): incremento de la densidad de corriente. Este aumento puede deberse a la ruptura localizada de la película pasiva, manifestándose como corrosión por picado o en rendijas, especialmente en ambientes agresivos con cloruros. También puede reflejar una disolución transpasiva, donde el óxido protector comienza a degradarse, o a la descomposición del electrolito, como ocurre en medios muy ácidos o con altas concentraciones de iones agresivos.

Interpretar estas zonas permite no solo identificar el rango de potenciales seguros para el uso de un metal, sino también evaluar su susceptibilidad a fallas localizadas y predecir su comportamiento en diferentes ambientes.

.

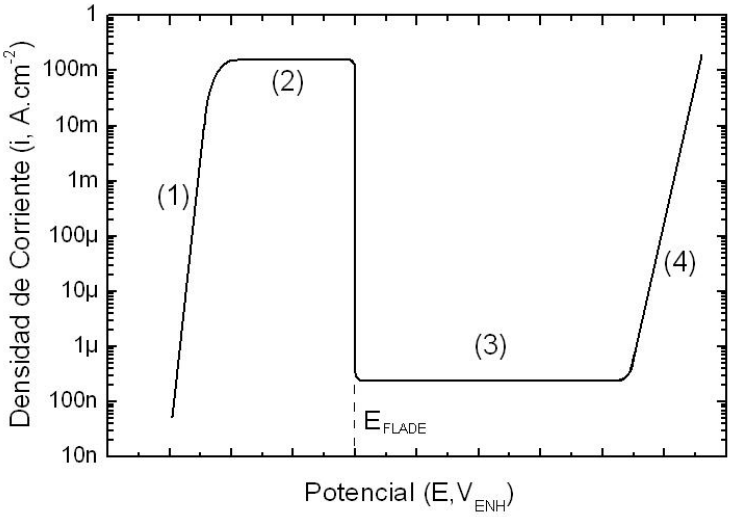


Figura 3 Curva de polarización de un metal en un medio en el que presenta una transición activo/pasiva [48].

En la zona (1) existe un contacto directo del metal con el electrolito, aunque pudieran formarse productos de corrosión no adherentes. Usualmente se halla una relación de tipo Tafel en la que el potencial (*E*) y la densidad de corriente (*i*) se relacionan de acuerdo a la ecuación (2) [49]:

$$E = a + b \cdot log(i) \qquad (2)$$

Donde el potencial depende linealmente del logaritmo de la corriente a través de las constantes *a* y *b*.

En los últimos años, se ha dedicado un esfuerzo significativo al estudio de la pasividad en metales y aleaciones [50-53]. En este contexto, los términos "film pasivo" o "película pasiva" son los más apropiados para describir la capa protectora que se forma sobre la superficie metálica cuando el material se encuentra en estado pasivo. Esta película actúa como una barrera física y química, aislando al metal del medio corrosivo y reduciendo significativamente su velocidad de disolución.

Los diagramas de Pourbaix permiten identificar las regiones de inmunidad, corrosión activa y pasividad de los metales y aleaciones en función del potencial electroquímico y del pH del medio [54]. Estos diagramas, también conocidos como diagramas de potencial–pH, se construyen desde el punto de vista del equilibrio

termodinámico, considerando las concentraciones de las distintas especies en solución y la temperatura del sistema [55, 56].

Mediante el uso de software comercial especializado [57], es posible generar los diagramas de estabilidad correspondientes a aleaciones complejas como Ni-Cr-Fe y Ni-Cr-Mo. Sin embargo, debido a que estas aleaciones no son sustancias puras, su comportamiento no puede describirse completamente mediante la actividad química individual de sus componentes. Por ello, estos diagramas deben considerarse como representaciones de pseudo-equilibrio, donde se asumen ciertas simplificaciones, como actividades unitarias o valores estimados para las especies en solución.

A modo ilustrativo, en la Figura 4 y la Figura 5.se presentan dos ejemplos de diagramas de Pourbaix calculados para este tipo de aleaciones.

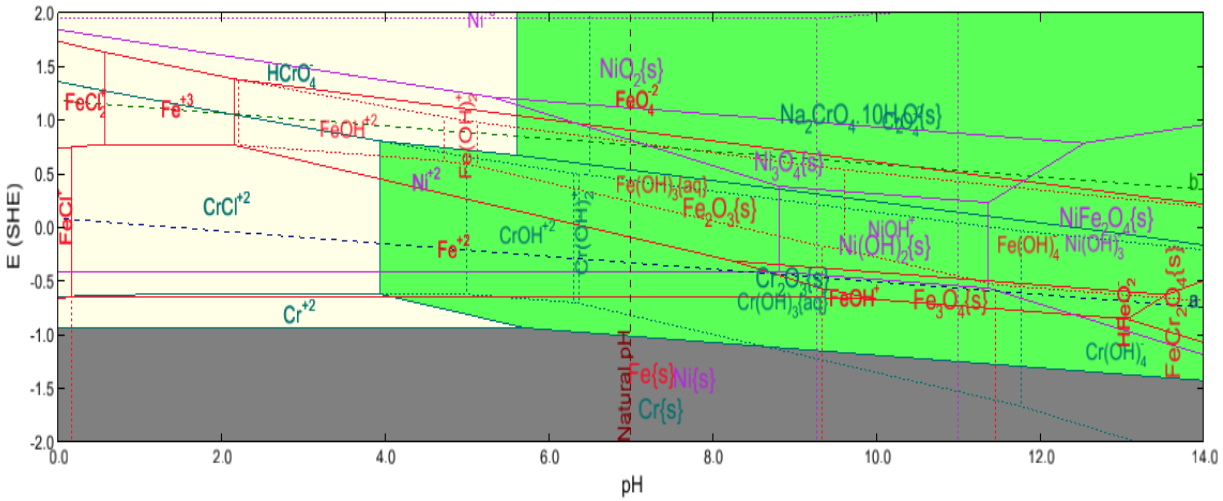


Figura 4. Diagrama de Pourbaix para el sistema Ni-Cr-Fe en NaCl 1M a 90ºC, obtenido con el software OLI System Corrosion Analyzer® [57]. Concentración de especies disueltas: 10^{-6} M.

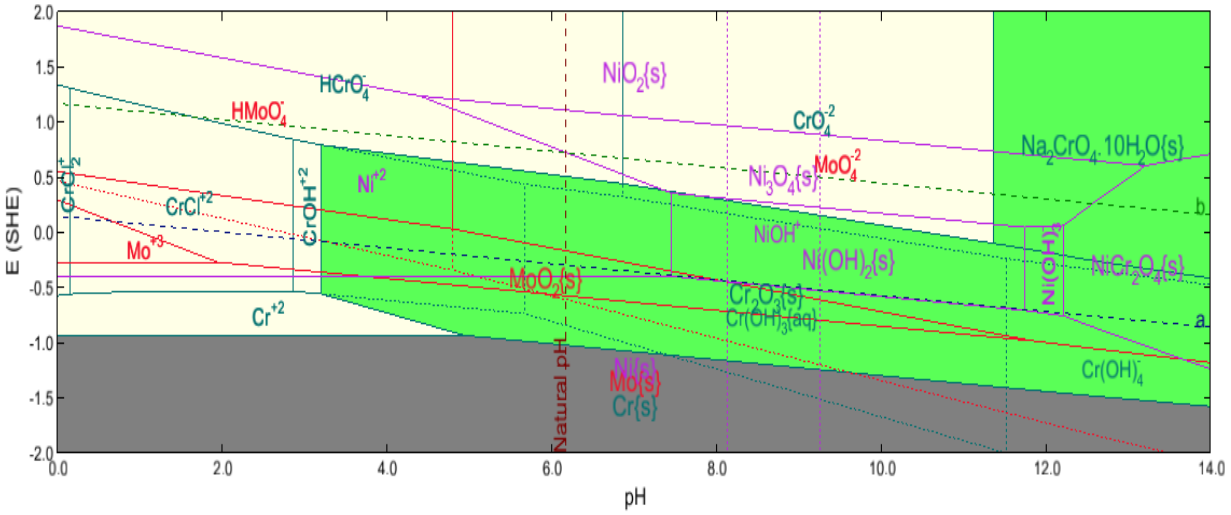


Figura 5. Diagrama de Pourbaix para el sistema Ni-Cr-Mo en NaCl 1M a 90ºC, obtenido con el software OLI System Corrosion Analyzer® [57]. Concentración de especies disueltas: 10^{-6} M.

Al igual que en los diagramas tradicionales, es posible identificar los dominios de inmunidad, corrosión activa, pasividad y transpasividad. En el dominio de pasividad, la especie predominante es el Cr_2O_3; sin embargo, en sistemas como el Ni-Cr-Mo, también se observan $Ni(OH)_2$ y MoO_2 (Figura 5). La extensión de este dominio depende de las condiciones ambientales. Algunos estudios han reportado que la fase $NiMoO_4$ también puede ser termodinámicamente estable bajo ciertas condiciones [58]. En el caso de las aleaciones Ni-Cr-Fe, los compuestos presentes en la zona de pasividad incluyen los óxidos $Ni(OH)_2$, Fe_2O_3 y Fe_3O_4 (Figura 4).

El mecanismo de nucleación y crecimiento de la película pasiva que se forma cuando los metales entran en contacto con una solución ha sido ampliamente estudiado [48,57-62]. Entre los procesos propuestos para la formación de esta película se incluyen: el mecanismo de disolución–precipitación, que implica la disolución de iones metálicos seguida de la precipitación de un óxido o hidróxido; y el proceso de deposición anódica, en el cual los iones metálicos se oxidan en solución y se depositan sobre la superficie del metal [55].

La mayoría de los modelos clásicos de crecimiento de óxidos son estrictamente aplicables una vez que se ha formado la primera capa de la película, cubriendo por completo la superficie del metal [51]. Dado que tasas de crecimiento similares pueden estar asociadas a distintos mecanismos de formación de película, resulta difícil identificar el proceso específico únicamente a partir de mediciones de espesor y transitorios de corriente [63].

Entre las leyes que describen el crecimiento del óxido se encuentran: la ley parabólica, donde el cuadrado del espesor se relaciona directamente con el tiempo; la ley logarítmica inversa, en la que el espesor es inversamente proporcional al logaritmo del tiempo; y la ley logarítmica directa, que establece una relación directa entre el espesor y el logaritmo del tiempo [63-65].

La resistencia a la disolución de la película pasiva está relacionada con sus propiedades fisicoquímicas, las cuales determinan la resistencia a la corrosión del metal. La agresividad del medio, el pH, la temperatura y la concentración e identidad química de los aniones en solución, están entre los factores externos que determinan la velocidad de corrosión del metal [31,56,66].

Los óxidos metálicos suelen clasificarse, según su energía de enlace, en tres categorías: formadores de redes, intermediarios y modificadores [51,64]. No obstante, algunos autores proponen una clasificación bipartita, excluyendo a los intermediarios [51].

Los formadores de redes tienden a establecer enlaces covalentes direccionales, lo que favorece la formación de estructuras vítreas o amorfas.

En contraste, los modificadores forman enlaces iónicos no direccionales, lo que facilita el ordenamiento cristalino. Entre los formadores de redes más representativos se encuentran el silicio (Si), el aluminio (Al), el titanio (Ti), el circonio (Zr) y el molibdeno (Mo); mientras que entre los modificadores típicos destacan el hierro (Fe), el níquel (Ni) y el cobre (Cu) [51,64].

Las aleaciones Ni-Cr-Fe, Ni-Cr-Mo y los aceros inoxidables se encuentran entre los materiales más resistentes a la corrosión, gracias a su capacidad para formar una película pasiva rica en cromo. Para que esta película se desarrolle adecuadamente, es necesario que la aleación contenga una concentración mínima de este elemento [68, 69]. La película pasiva que se forma sobre estas aleaciones presenta una estructura bicapa (tipo dúplex), compuesta por una capa interna, conocida como capa barrera, y una capa externa, conformada por hidróxidos o sales depositadas [47,57,70-76]. La capa barrera, rica en cromo, está significativamente menos hidratada que la externa [34] y cumple una función crítica: actúa como barrera física y química, impidiendo tanto la migración de cationes metálicos hacia el exterior como la penetración de iones agresivos hacia el interior del material. Por su parte, la capa externa está constituida principalmente por hidróxidos o sales de los metales presentes en la aleación [70].

Algunos autores sostienen que la capa externa de la película pasiva presenta una carga negativa fija, la cual regula el transporte de iones a través de la interfaz y le otorga un carácter protector adicional. El espesor de esta capa barrera varía entre 0,5 y 3 nm, dependiendo del potencial electroquímico aplicado. En las aleaciones resistentes a la corrosión, el cromo es reconocido como el elemento aleante que más contribuye al fenómeno de pasividad [34,69,70,77,78]. En estos materiales, el

enriquecimiento superficial en cromo se produce mediante un proceso de disolución selectiva del metal base —generalmente hierro o níquel— seguido de la segregación y formación de óxidos de cromo. Mientras los átomos del metal base se disuelven como iones solvatados, los átomos de cromo se oxidan rápidamente, dando lugar a la formación de la película pasiva mediante un proceso de nucleación y crecimiento [34].

Se emplean técnicas de análisis superficial como la Microscopía de Efecto Túnel (STM), la Microscopía de Fuerza Atómica (AFM), la Espectroscopía Fotoelectrónica de Rayos X (XPS) y la Espectroscopía de Electrones Auger (AES), complementadas con métodos electroquímicos, para investigar cómo los distintos elementos aleantes influyen en la pasividad de las aleaciones resistentes a la corrosión [71-76].

En estudios realizados sobre aceros inoxidables, se ha observado que la capa pasiva evoluciona desde una estructura amorfa hacia una con cierto grado de cristalinidad tras períodos prolongados de polarización. Este fenómeno se ha atribuido a procesos de desprotonación inducidos por el campo eléctrico [78-81].

Análisis realizados mediante STM y XPS en monocristales de Fe-22Cr y Fe-18Cr-13Ni han confirmado que la película pasiva puede adoptar una estructura cristalina [80,81]. Además, durante el envejecimiento de la película, a lo largo de periodos de hasta 65 horas, se han identificado cambios estructurales como un aumento en la cristalinidad y la coalescencia de islas de Cr_2O_3 en la capa interna. En polarizaciones anódicas de corta duración, inferiores a dos horas, se ha reportado que la cristalinidad de la capa pasiva disminuye a medida que aumenta el contenido de cromo [82].

El envejecimiento de la película pasiva también promueve el enriquecimiento en Cr^{3+} dentro de la capa barrera, lo cual se ha asociado con una mayor resistencia a la corrosión localizada (por picado) en soluciones que contienen iones cloruro [83]. .

Marcus [84] propuso una clasificación de los elementos aleantes según sus propiedades, ubicándolos como promotores de la pasividad o moderadores de la disolución anódica. Esta clasificación se basa en las entalpías de adsorción de oxígeno o hidroxilo ($\Delta H_{ADS}(O)$) y en la energía de enlace metal-metal (E_{MM}). Según este criterio, elementos como el molibdeno (Mo) y el tungsteno (W) actúan principalmente como moderadores de la disolución anódica, mientras que el níquel (Ni) y el cromo (Cr) se comportan como promotores de la pasividad, especialmente en las aleaciones Ni-Cr-Mo y en los aceros inoxidables.

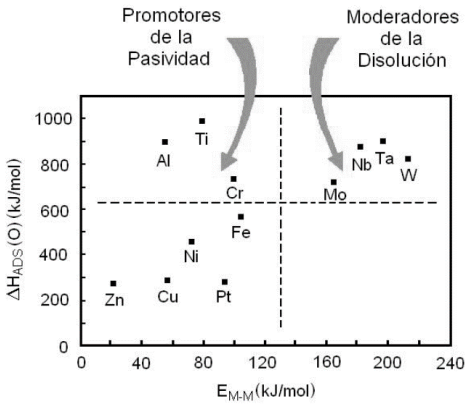


Figura 6. *Clasificación de elementos promotores de la pasividad y moderadores de la disolución anódica de acuerdo a la sinergia entre la entalpía de adsorción de oxígeno y la energía de enlace metal-metal [84].*

La película pasiva y la corrosión uniforme de la aleación C-22 en ensayos a largo plazo fueron objeto de revisión por parte de Devine [85]. La composición de esta película pasiva se ve influenciada principalmente por la composición de la aleación y por el pH de la solución. Aunque el mecanismo que da origen a la estructura de doble capa, no está completamente claro, se ha señalado que la composición de la capa externa de la película pasiva depende de la solubilidad de los óxidos, hidróxidos u oxi-hidróxidos presentes. Como resultado, la presencia de níquel en esa capa se limita a medios neutros o alcalinos, mientras que el enriquecimiento en molibdeno se explica por su baja solubilidad, incluso en condiciones ácidas.

La pasivación de ciertas aleaciones de Ni-Cr-Mo fue objeto de estudio por parte de Jallerat y Vu Quang [86], quienes llevaron a cabo ensayos electroquímicos a potencial constante en una solución de NaCl 3%. En su investigación, los autores señalaron que, aunque los transitorios de corriente generalmente se asemejan a una ley de crecimiento logarítmico de óxido, se observan desviaciones de este comportamiento. En respuesta a estas observaciones, propusieron una nueva ley para la cinética del crecimiento de la película pasiva. Esta ley se fundamenta en un modelo que considera el movimiento de los cationes metálicos a través de la película pasiva, un fenómeno que ocurre debido a un proceso de difusión lineal combinado con la migración en un campo eléctrico constante. Según estos investigadores su modelo ofrece una interpretación más precisa de los procesos que tienen lugar durante el crecimiento de la película pasiva en aleaciones de Ni-Cr-Mo en soluciones de cloruros, en el que, la formación de la película pasiva compite con el inicio del picado, que probablemente se presenta de manera metaestable a potenciales por debajo del potencial de picado.

Faichuck et al. [87] analizaron las propiedades electroquímicas y superficiales de películas pasivas formadas en la aleación 600 en una solución de tiosulfato, mediante polarización electroquímica, EIS, AES y XPS. Las películas de óxido formadas, a varios potenciales, contenían un óxido bicapa y su composición cambió en función del

potencial aplicado. Se observó un cambio en el comportamiento de la impedancia y desestabilización de la película de óxido a potenciales dentro de la región pasiva, lo que se debió a la ruptura de la película de óxido que coincidió con la pérdida de Cr dentro de la película pasiva. Se obtuvo un mayor grado de protección contra la corrosión cuando el contenido de Cr dentro de la película de óxido era elevado.

La película pasiva formada en la aleación 600 en función de la temperatura y del pH en soluciones de H_3BO_3, Na_2SO_4 y NaOH fue estudiada por Kim et al. [88]. Estos autores determinaron que la estabilidad de la película pasiva está significativamente relacionada con el pH de la solución y no con el espesor del óxido. Esta dependencia también fue comprobada en las aleaciones 690 y 800 [89]. Estos autores también encontraron que la película pasiva era menos estable a pH alcalino, en el rango de 8 a 9,5. En cuanto a la estructura de la película pasiva, varios autores coinciden en que consiste en una estructura bicapa [90], donde la capa interna está compuesta principalmente de Cr_2O_3 y la capa externa se compone de óxidos-hidróxidos de Ni y minoritariamente de Cr [47,59].

El comportamiento frente a la oxidación de la aleación 690, fue investigado por Huang et al. [91], en vapor de alta temperatura y presión, y en agua a 280*ºC* durante 1 hora. Estos investigadores determinaron que, en presencia de vapor de alta temperatura y presión, la película de óxido se compone de una capa externa de hidróxidos rica en Ni; la capa intermedia de hidróxidos y óxidos enriquecidos en Cr y, la capa interna de óxido de Cr. La película formada en agua a alta temperatura presentó características similares a la de vapor de agua, encontrándose ausente la capa de hidróxido rica en Ni.

La película de óxido formada sobre las aleaciones 600 y 690 durante la exposición al agua de circuito primario a presión en un PWR fue estudiada por Fujimoto et al. [92] mediante XPS. Las muestras fueron sumergidas en una solución que contenía 500 ppm de B + 2 ppm de Li, con y sin hidrógeno disuelto, a 360 ºC durante 24 horas. Los resultados demostraron que las películas de óxido estaban compuestas de una capa interna de óxido rica en Cr y una capa de hidróxido cubierta de Ni y Cr, con óxidos en forma de agujas distribuidos en la superficie más externa. A pesar de que estas aleaciones son ricas en Ni, casi no se observó óxido de Ni presente en la capa de óxido formada en solución con hidrógeno disuelto. La mayoría del Ni se incorporó como hidróxido. Sin embargo, el Cr se incorporó tanto en el hidróxido como en las capas internas de óxido.

Sakai et al. [93] estudiaron el efecto de la presencia de plomo disuelto ($PbCl_2$) en el agua, sobre la película delgada de óxido formada en la aleación 600. En la región de pH neutro a ácido, la película de óxido se encuentra empobrecida en níquel y enriquecida en cromo. La presencia de plomo soluble aumenta esta tendencia en especial en condiciones más ácidas. El espesor de la película de óxido varió en función de la presencia de plomo en el agua, siendo el espesor de la película de óxido menor

en presencia de plomo, debido a la disolución selectiva de níquel e hierro. Esto demuestra que la presencia de plomo soluble puede afectar la corrosión en la aleación 600, mediante su influencia en la estructura de la capa pasiva.

La composición de la película pasiva formada anódicamente sobre la aleación C-22 fue estudiada por Bedrossian [94], mediante XPS, en soluciones multiiónicas concentradas, derivadas de la solución J-13 (agua subterránea que contiene K^+, Na^+, Mg^{2+}, Ca^{2+}, F^-, Cl^-, NO_3^-, SO_4^{2-}, HCO_3^- y $SiO_{2(aq)}$). En su trabajo, informó que al aumentar el potencial de polarización se hallaron mayores estados de oxidación para el Ni, Cr y Mo en la película. Los iones Ni^{2+}, Cr^{3+} y Mo^{4+} predominan a bajos potenciales de pasividad, mientras a mayores potenciales se detectó la formación de Mo^{6+}.

La pasividad de la aleación C-22 fue estudiada mediante XPS por Kim et al. [95], en una solución multiiónica alcalina a 95*°C*. Estos autores informaron que la película pasiva formada consistió en Cr_2O_3 con cierto contenido de Ni y a altos potenciales mayor cantidad de Mo y de W que los presentes a menores potenciales.

El estudio de las películas pasivas formadas sobre las aleaciones C-276 y C-22 en soluciones de NaCl 1 M + H_2SO_4 0,1 M, a temperaturas entre 25 °C y 85 °C, fue realizado por Lloyd et al. [96], mediante el uso de técnicas de XPS y TOF-SIMS (Time-of-Flight Secondary Ion Mass Spectrometry). En una segunda publicación, los mismos autores ampliaron su investigación para incluir las aleaciones 625, C-4 y C-2000 [76]. En este trabajo, observaron que la densidad de corriente registrada durante los transitorios de formación de la película pasiva se atribuye principalmente al proceso de disolución, mientras que solo una pequeña fracción corresponde a la formación de la propia película.

En el caso particular de la aleación C-22, se propuso que el tungsteno presenta una solubilidad en medios ácidos inferior a la del molibdeno, lo cual podría influir en la corriente de pasividad durante el estado estacionario. Asimismo, se reportó que el cromo en la película pasiva formada sobre las aleaciones analizadas se encuentra mayoritariamente en forma de Cr^{3+}, concentrado en la capa interna. Por su parte, el molibdeno se detectó en diversos estados de oxidación (Mo^0, Mo^{4+}, Mo^{5+} y Mo^{6+}), siendo Mo^{6+} la especie predominante a medida que aumenta el potencial aplicado.

Adicionalmente, se observó que la segregación de cromo en la capa interna y de molibdeno en la capa externa es más pronunciada en las aleaciones C-22 y C-2000. Los autores sugirieron que la retención conjunta de níquel y cromo en la capa interna podría indicar la formación de una capa estable de cromita de níquel, caracterizada por una velocidad de disolución química muy baja, incluso en soluciones altamente agresivas. Finalmente, se concluyó que las aleaciones con una mayor relación Cr/Mo en la interfaz metal/película presentan películas pasivas más gruesas y una menor densidad de corriente de pasividad.

1.2.2. Corrosión localizada

En general, la corrosión localizada es el resultado directo de la ruptura estable de la pasividad en sitios específicos de la superficie de un material. En los metales ya pasivados en contacto con un medio corrosivo, a menudo se observa, la aparición de áreas pequeñas de ataque que comienzan a corroerse activamente mientras la gran mayoría de la superficie permanece pasiva. En estas regiones aisladas de ataque las velocidades de penetración local pueden estar en la orden de los mm/año o mayores, lo que lleva a una perforación rápida de cualquier metal de espesor razonable [97].

Los procesos fisicoquímicos más importantes que controlan la corrosión localizada son [97]:

(1) Establecimiento de una solución local cuya composición química sea lo suficientemente agresiva como para romper la pasividad.

(2) La separación física y comunicación iónica/eléctrica de sitios anódicos y catódicos.

(3) El establecimiento de una elevada velocidad de disolución.

Para que ocurra corrosión localizada, las condiciones locales deben volverse sustancialmente más agresivas que en el resto de la superficie del material y en este sitio el material sufre una disolución activa [97].

1.2.2.1. Corrosión por picado

El picado (pitting corrosion) es un tipo de corrosión localizada. Hay cuatro etapas en la corrosión por picado: la iniciación de la picadura, el picado metaestable, el crecimiento de la picadura estable y la repasivación [98,99]. Es necesaria la presencia de especies agresivas como el cloruro para la iniciación del picado [98]. Una vez que se inicia el picado, el O_2 se agota en el interior de la picadura mientras permanece disponible en regiones fuera de la misma. Esto da como resultado la separación de las reacciones, anódicas (dentro de la picadura) y catódicas (fuera de la picadura) sobre la superficie metálica [98]. La hidrólisis de cationes metálicos disueltos da lugar a un pH bajo dentro de la picadura [98] (Figura 7).

Debido a la elevada velocidad de corrosión dentro de la picadura, ésta posee un exceso de cationes metálicos disueltos que se hidrolizan produciendo una disminución del pH. Para mantener la electroneutralidad de la carga, los aniones (por ejemplo, el Cl^-) migran hacia el interior de la picadura produciendo una solución rica en cloruro y además ácida (muy agresiva) que evita la repasivación. Esta solución ácida acelera la reacción anódica y el proceso se auto-propaga (proceso autocatalítico) [98,99].

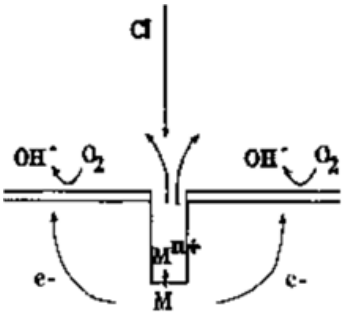


Figura 7. Ubicación de reacciones anódicas y catódicas en picaduras, que muestra la naturaleza galvánica del proceso [98]

La forma más común y relevante de picado desde el punto de vista práctico es la despasivación electroquímica. Esta forma de picado aparece como una acidificación localizada de la interface metal-solución. Se desarrolla sobre metales pasivos y se caracteriza por tener asociado un potencial crítico, conocido como potencial de picado (E_P). El picado sólo se observa por encima de este potencial, aunque una vez iniciado el ataque, el mismo puede continuar aún a potenciales menores. [5,31,100]. Los aniones agresivos que afectan mayormente a los metales y a sus aleaciones se muestran en la Tabla 8.

Tabla 8. Aniones que pueden producir picado [31].

METAL	ION AGRESIVO
Al	Cl^-, Br^-, I^-, ClO_4^-, NO_3^-, SCN^- (Tiocianato).
Cd	Cl^-, Br^-, ClO_4^-, SO_4^{2-}
Fe	I^-, Cl^-, Br^-, ClO_4^-, SO_4^{2-}
Mg	Cl^-, Br^-
Mn	Cl^-, Br^-, ClO_4^-, NO_3^-, SO_4^{2-}, CH_3COO^-(Acetato).
Ni	Cl^-, Br^-, I^-
Aceros Inoxidables	Cl^-, Br^-, SCN^-
Ta	Cl^-, I^-
Sn	Cl^-, ClO_4^-, SO_4^{2-}, NO_3^-
Ti	Cl^-, Br^-, I^-
Zn	Cl^-, Br^-, I^-,ClO_4^-, NO_3^-, SO_4^{2-}, ClO_3^-, BrO_3^-, $HCOO^-$ (Formiato), $CH3COO^-$
Zr	Cl^-, Br^-, I^-, ClO_4^-

Prácticamente en todos los metales, el potencial E_P disminuye cuando se aumenta la concentración del ion agresivo. Mediante la ecuación (3) se relaciona el potencial de picado y la concentración del ion agresivo.

$$E_P = A - B \cdot log(C_x) \quad (3)$$

Donde *A* y *B* son constantes, E_P es el potencial de picado y C_x la concentración molar del ion agresivo [31].

Otro potencial característico asociado al fenómeno del picado, fue descrito por Pourbaix y es conocido como potencial de repasivación (E_R). Pourbaix observó que las picaduras, una vez que han comenzado a crecer (a potenciales iguales o superiores al potencial de picado), si luego se baja el potencial pueden seguir creciendo, aunque el potencial aplicado sea inferior al de picado. Sólo dejarán de crecer cuando el potencial es disminuido hasta llegar a un valor determinado de potencial que se denominó potencial de repasivación o potencial de protección.

Como se describirá más adelante, las curvas de polarización anódica se emplean para determinar los potenciales E_P y E_R. En la Figura 8 se presenta una curva mediante la técnica de polarización dinámica, con inversión de barrido, de una aleación resistente a la corrosión en una solución agresiva. Generalmente, los potenciales de picado y de repasivación del picado se obtienen de estas curvas [5]. El potencial de repasivación se determina usualmente como un potencial de cross over (E_{CO}), es decir en el cruce de las curvas del barrido anódico y catódico de potenciales.

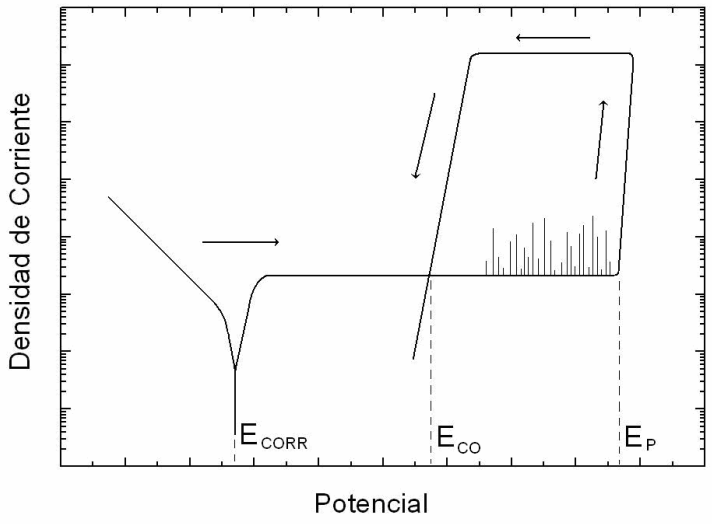


Figura 8 Curva de polarización genérica, con inversión de barrido, de una aleación resistente a la corrosión en una solución agresiva. Se indican los potenciales de corrosión (E_{CORR}), de picado (E_P), y de repasivación del picado (E_{CO}) [5].

Wilde y Williams [5,101] asociaron la diferencia E_P–E_{CO} con la susceptibilidad a la corrosión en rendijas. Cuanto mayor es E_P –E_{CO}, más susceptible es la aleación a sufrir corrosión en rendijas.

Para las aleaciones Ni-Cr-Mo y los aceros inoxidables existen algunos parámetros importantes a tener en cuenta con relación a la resistencia a la corrosión por picado, entre ellos están:

- PRE_N (Pitting Resistance Equivalent with Nitrogen), el cual es frecuentemente usado como una medida de la resistencia de la corrosión localizada de la aleación en función de su composición química (% de composición en peso de los elementos constituyentes) [5]. El PRE_N se determina a través de la ecuación (4) :

$$PRE_N = \%Cr + 3{,}3(\%Mo + 0{,}5\%W) + 16\%N \qquad (4)$$

- CPT (Critical Pitting Temperature), el cual indica la temperatura a partir de la cual se forman las primeras picaduras. El valor de CPT se puede determinar en condiciones ambientales precisas [102]. La ecuación (5) presenta la correlación entre CPT y la composición química de la aleación.

$$CPT(^{O}C) = 2{,}5\%Cr + 7{,}6\%Mo + 31{,}9\%N - 41{,}0 \qquad (5)$$

Cuanto mayor sean los valores del PRE_N y CPT, mayor será la resistencia de la aleación a la corrosión localizada [102].

El comportamiento frente a la corrosión por picado es afectado por la condición de la superficie de un material. En general superficies irregulares son más susceptibles a picaduras y exhiben un bajo potencial de picado. Además, una superficie rugosa presenta una mayor probabilidad a que sustancias agresivas puedan iniciar la disolución activa del material.

Hoar, Mears y Rothwell (1965) propusieron un mecanismo según el cual los aniones agresivos, deshidratados y adsorbidos sobre la superficie de la capa de óxido, comenzarían a penetrar en puntos singulares del mismo, es decir en aquellos puntos en que el óxido es más irregular, bajo la influencia del campo eléctrico creado en la interfaz óxido-solución. Esta penetración comienza cuando el campo alcanza un valor crítico correspondiente al potencial de picado. La entrada de los aniones daría origen a un óxido contaminado cuya conductividad iónica será mucho mayor que la de la película original, permitiendo una disolución acelerada del metal. Kaesche (1969) sugirió que el potencial de picado surge de la competencia cinética entre la difusión de los iones que generan la pasividad y aquellos que propician la disolución del metal. Cuando la velocidad de difusión de la especie pasivante no es suficiente para mantener el metal en estado pasivado, se inicia el proceso de picado [31].

Van Muylder et al. [104] presentaron la primera interpretación de la existencia del potencial de picado, describiéndolo como un proceso de acidificación con relación al picado del cobre.

Posteriormente, Galvele [105] elaboró un modelo fundamentado en el proceso de acidificación localizada (Figura 9), que contempla una picadura cilíndrica unidireccional con paredes pasivas, donde ocurre la disolución anódica del metal en el fondo de la misma (ecuación (6)):

$$Me \rightarrow Me^{n+} ne^{-} \tag{6}$$

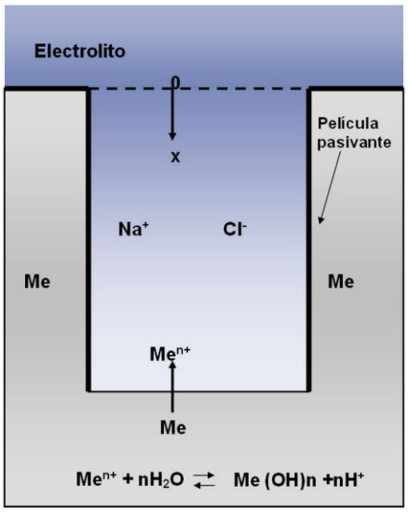


Figura 9. Modelo de picadura unidireccional usado por Galvele en sus cálculos. La disolución tiene lugar en el fondo de esta. Los iones metálicos, así como sus productos de reacción con el agua, se mueven por difusión en una solución de NaCl que actúa como electrolito soporte. La profundidad x se mide desde la boca y la disolución del metal en el fondo de la misma está dada por la densidad de corriente i [31].

Se asume que la reacción indicada en la ecuación (6) tiene lugar en presencia de un anión no complejante o sal de sodio por ejemplo y que el pH del electrolito puede ser de cualquier valor. Además, se considera que la reacción de disolución es seguida por un equilibrio de hidrólisis que se establece de manera rápida, como se indica en la ecuación(7):

$$Me^{n+} + nH_2O \rightarrow Me(OH)_n + nH^+ \quad (7)$$

El modelo presentado por Galvele considera que el seno de la solución actúa como electrolito soporte, de tal modo que el único mecanismo de transporte relevante es la difusión y que la hidrólisis del catión metálico disuelto (ecuación (7)), produce la acidificación localizada del medio [106].

A pesar de que pueden suceder reacciones diferentes, ya sean complejas o de un nivel superior de hidrólisis, la ecuación (7) proporciona el mínimo grado de acidificación esperado en la picadura. Al desarrollar las ecuaciones de transporte de iones cuando se alcanza el equilibrio químico rápidamente, se determinan las concentraciones de las diferentes especies en la picadura. Un diagrama de concentración iónica vs el producto x·i, donde x es la distancia desde el borde de la picadura e i s la densidad de corriente), permite determinar el umbral del parámetro x·i a partir del cual ocurre la despasivación del metal en el fondo de la picadura [106].

En el fenómeno de picado, existe un potencial por debajo del cual no puede mantenerse la acidificación localizada en la interfaz metal-solución. Este valor se conoce como el potencial de corrosión dentro de la picadura (E_c*). Para que el picado pueda iniciarse y sostenerse, es necesario aplicar una polarización positiva (η) que permita conservar dicho microambiente ácido.

Dado que las densidades de corriente dentro de la picadura suelen ser elevadas, se produce una caída de potencial óhmica (Φ), cuya magnitud depende de la concentración del ion agresivo en la solución. Cuando están presentes inhibidores, se requiere además un sobrepotencial inhibidor (E_{inh}), que implica alcanzar mayores valores del producto x·i (profundidad por densidad de corriente) para que se inicie el ataque localizado.

De este modo, el potencial de picado puede expresarse como la suma de todas estas contribuciones, tal como se indica en la ecuación (8):

$$E_P = E_C^* + \eta + \phi + E_{inh} \quad (8)$$

El modelo propuesto por Galvele describe un mecanismo que establece las condiciones necesarias para el inicio y desarrollo de la corrosión localizada, aunque no explica en detalle cómo se desencadena el proceso. Diversos investigadores han identificado a las picaduras metaestables como precursores tanto del picado [99,107] como de la corrosión en rendijas [108-110].

Estas picaduras metaestables se manifiestan como transitorios de corriente de muy corta duración en las curvas de polarización (Figura 8), y ocurren por debajo del potencial de picado, mientras el sistema aún es capaz de repasivarse. Durante este

periodo de metaestabilidad, el tamaño de las picaduras es tan reducido que no permite establecer una barrera de difusión lo suficientemente efectiva como para generar el microambiente agresivo necesario para el desarrollo del picado estable [111].

Se ha propuesto que estas picaduras incipientes están recubiertas por productos de corrosión o sales metálicas porosas, los cuales dificultan el transporte iónico pero conservan el entorno agresivo en su interior. Sin embargo, cuando esta cubierta se rompe y el volumen de la picadura aún no es suficiente para funcionar como una barrera difusiva eficaz, el electrolito se diluye rápidamente, lo que conduce a la repasivación de la superficie [107,110].

Las aleaciones Ni-Cr-Mo presentan una alta resistencia a la corrosión por picado, en contraste con las aleaciones del tipo Ni-Cr-Fe, las cuales son más susceptibles a este tipo de ataque [112]. No obstante, las aleaciones Ni-Cr-Fe que contienen cierta cantidad de molibdeno —como es el caso de la aleación 825— pueden sufrir corrosión por picado en soluciones que contienen cloruros a temperaturas elevadas.

Por su parte, las aleaciones Ni-Cr-Mo que no experimentan picado en soluciones de cloruro se caracterizan por mostrar bajas densidades de corriente en condiciones de acidificación localizada. En estos casos, la densidad de corriente máxima alcanzada no es suficiente para superar el umbral crítico necesario para que se inicie la corrosión por picado [112].

La aleación C-22, por ejemplo, no sufre picado salvo que se encuentre en ambientes con altas concentraciones de cloruro y temperaturas elevadas [4]. En el caso de la aleación C-4, se ha reportado corrosión en rendijas tras tres años de exposición a salmueras de $MgCl_2$ en un rango de temperaturas entre 90 °C y 200 °C, mientras que la corrosión por picado solo se observó a 200 °C. Además, se ha demostrado que la presencia de H_2S en el medio incrementa significativamente la severidad de la corrosión localizada [112].

Aunque las aleaciones Ni-Cr-Mo no presentan corrosión localizada en soluciones multiiónicas diluidas, sí pueden experimentar corrosión en rendijas cuando se exponen a soluciones con cloruros a temperaturas elevadas [77].

Choi y Was [113] midieron el tamaño medio de las picaduras en las aleaciones 600 y 690 en agua del generador de vapor concentrada simulada. Los experimentos se realizaron con soluciones de Cu^+, Cl^- y SO_4^{2-} con diferente relación de concentraciones molares constantes de los iones $[Cl^-]/[SO_4^{2-}]$. Se determinó que la relación de aspecto de las picaduras (profundidad/ancho) disminuyó a medida que disminuyó la relación $[Cl^-]/[SO_4^{2-}]$. También se observó una gran cantidad de óxido depositado a una alta concentración de SO_4^{2-}. Una alta concentración de Cl^- produjo una menor cantidad de óxido y una mayor profundidad de las picaduras.

Bogaerts et al. [114] determinaron en forma potenciodinámica el potencial de picado de las aleaciones 600, 800 y acero inoxidable 304 en una solución de cloruro con un pH diferente a varias temperaturas (25°*C* a 300°*C*). Sus resultados indicaron que en la región de temperatura más baja, de 100°*C* a 150°*C*, se produce una fuerte disminución del potencial de picado. Para la mayoría de las soluciones utilizadas, esta tendencia disminuyó gradualmente a medida que la temperatura aumentó por encima de 150°*C*, y la mayor disminución de la E_p tuvo lugar desde los 200°*C*. El aumento del *pH* desplazó E_p a altos potenciales. La diferencia entre los valores E_p para las diversas aleaciones disminuyó con el aumento de la temperatura, y esta diferencia casi desapareció a 200°*C,* a pH 7 y 8,4. Sin embargo, esto no ocurrió a pH 10,5. A temperaturas superiores, de 200°*C* a 225°*C*, no se pudieron definir valores de E_p en las curvas de polarización potenciodinámica. Excepto por la solución fuertemente inhibidora de pH 10,5, el picado fue acompañado por la disolución transpasiva de cromo. Se concluyó que por encima de 200°C, la corrosión por picado de las aleaciones de Ni-Cr-Fe cambia a un ataque generalizado [114].

Para metales y aleaciones susceptibles a la corrosión por picado, la presencia del oxígeno en la solución a menudo es suficiente para establecer un potencial de corrosión superior al potencial de picado. Las aleaciones que son resistentes al picado a bajas temperaturas pueden volverse susceptibles a esta forma de ataque a temperaturas más altas [115]

Kritzer et al. [116] estudiaron la corrosión de la aleación 625 en soluciones de HCl y O_2 (obtenido de la descomposición de H_2O_2) variando la temperatura hasta 500°*C* (agua supercrítica). Se observaron picaduras desde 130°*C* a 250°*C*. A temperaturas más altas, la morfología de las picaduras cambió pasando de picaduras poco profundas a corrosión generaliza causada por la disolución transpasiva del Cr. El picado comenzó a 210 °*C* y 130°*C* en soluciones neutras y ácidas, respectivamente. Los productos de corrosión encontrados dentro de las picaduras se enriquecieron en Cr, Mo (ambos > 20 %) y Nb (∼10%). La concentración de oxígeno fue ∼ 40%, y casi nada de Ni, aunque el Ni era el componente principal de la aleación 625 (62% en peso), menos de 1% de Cl^- estaba presente en las picaduras.

1.2.2.2. Corrosión en rendijas.

La corrosión en rendijas es una forma de ataque localizado que suele estar asociada a pequeños volúmenes de solución estancada contenidos en aberturas estrechas entre dos superficies metálicas, o entre una superficie metálica y otra no necesariamente metálica [31]. En estas condiciones, el fluido dentro de la rendija solo puede renovarse mediante difusión iónica, lo que favorece la formación de un ambiente agresivo.

Este tipo de corrosión puede interpretarse como el resultado de la ruptura local de la película pasiva, y se manifiesta con frecuencia en materiales altamente resistentes a la corrosión, como los aceros inoxidables y las aleaciones base níquel. La presencia de aniones derivados de ácidos fuertes promueve la desestabilización de la capa pasiva, siendo el ion cloruro el más agresivo y común en medios industriales y ambientales [13].

Debido a su naturaleza localizada y difícil detección en etapas tempranas, la corrosión en rendijas se considera uno de los mecanismos electroquímicos más peligrosos, ya que puede conducir a fallos estructurales inesperados [31].

La corrosión por picado y la corrosión en rendijas son esencialmente fenómenos equivalentes desde el punto de vista electroquímico [105]. La principal diferencia entre estos dos ataques localizados está en aspectos geométricos, como se observa en la Figura 10.

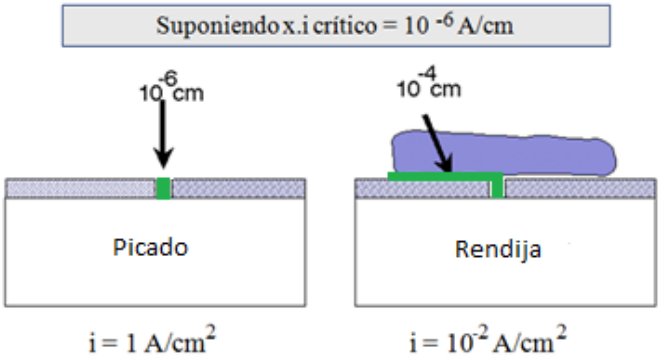


Figura 10. Representación de las diferencias geométricas en corrosión por picado y corrosión en rendijas [31].

El modelo de acidificación localizada, propuesto por Galvele, puede ser aplicado tanto a la corrosión por picado como a la corrosión en rendijas. Como se aprecia en la Figura 10, el camino difusivo en el proceso de picado es varios órdenes de magnitud menor que en la rendija, esto indicaría que la corrosión en rendijas se manifiesta a intensidades de corriente menores que la necesaria para la corrosión por picado. El mismo valor del producto $x.i = 10^{-6}$ A/cm se obtiene para $x = 10^{-6}$ cm e $i = 1$ A/cm^2 (corrosión por picado) y para $x = 10^{-4}$ cm e $i = 0{,}01$ A/cm^2 (corrosión en rendijas). Teniendo en cuenta que la corriente en el sistema es gobernada por el potencial aplicado, se puede afirmar que la corrosión en rendijas ocurrirá a menores potenciales que la corrosión por picado [31].

En el proceso de corrosión en rendijas, se pueden distinguir dos etapas [115]:

- **Período de inducción o incubación**: requerido para que se alcancen las condiciones críticas en la rendija. No se produce daño significativo.

- **Período de propagación**: Desarrollo sostenido del ataque localizado. Se produce el daño por corrosión.

Cuando un metal se encuentra en contacto con una solución corrosiva y presenta una pequeña rendija, el área metálica dentro de la rendija actúa como ánodo, mientras que la región expuesta al exterior se comporta como cátodo. Esta configuración da lugar a la formación de un entorno químico crítico dentro de la rendija, caracterizado por un pH bajo y una alta concentración de iones cloruro.

La corriente de corrosión fluye desde el ánodo, a lo largo de la rendija, hacia el cátodo externo. La iniciación y propagación de la corrosión en rendijas está controlada por una combinación de procesos electroquímicos, reacciones químicas y fenómenos de transferencia de masa.

La fuerza impulsora principal es la diferencia de potencial entre el cátodo externo (más positivo) y el ánodo localizado en la rendija (más negativo), lo que permite representar la propagación del proceso como un par galvánico. El metal, inicialmente en estado pasivo dentro de la rendija, sufre una transición hacia un estado activo, mientras que la superficie externa permanece pasiva, suministrando la corriente catódica necesaria para sostener la reacción anódica.

Los comportamientos de polarización electroquímica del ánodo activo y del cátodo pasivo son los factores determinantes de la velocidad de corrosión. En los casos en que la demanda de corriente en el ánodo supera la capacidad catódica del área externa, la corrosión en rendijas se encuentra bajo un régimen de control catódico [103].

Las observaciones prácticas indican que las aleaciones más fácilmente pasivables (aceros inoxidables, aleaciones de titanio, aluminio, etc.) parecen ser también las más susceptibles a la corrosión en rendijas. Sin embargo, también son atacadas aleaciones que no pertenecen a este grupo, tales como el acero al carbono cuando el medio es altamente oxidante o pasivante [31].

En cuanto a los mecanismos de corrosión en rendijas, ha habido avances significativos en investigación sobre corrosión localizada en las últimas cinco décadas lo que ha facilitado la comprensión de los procesos de iniciación de la corrosión en rendijas [115].

La precisión o exactitud de los modelos y la validación de las varias aproximaciones, logros y puntos débiles de la situación actual de la elaboración de modelos de corrosión aún son discutidos [117].

En la elaboración de mecanismos hay que tener en cuenta muchos factores que de una manera u otra intervienen en el proceso de corrosión en rendijas, en la Figura 11 se muestran esquemáticamente algunos de estos factores.

Figura 11. Factores importantes en los mecanismos de corrosión en rendijas [117].

Rodríguez [5], realizó una revisión bibliográfica de la susceptibilidad a la corrosión en rendijas de la aleación C-22 y de otras aleaciones en distintas condiciones experimentales. Algunos de los trabajos más relevantes se reseñan en la Tabla 9.

Tabla 9. Estudios de la susceptibilidad a la corrosión en rendijas de la aleación C-22 en diferentes condiciones experimentales. CL: corrosión localizada; T: temperatura; $E_{R,CREV}$: potencial de repasivación de la corrosión en rendijas; E_B: potencial de ruptura de la pasividad [5]. ASW: As Welded (soldado). MA: Mill Annealed (Recocido). SAW: Simulated Acidified Water (Agua Concentrada Acidificada).

Autores	Condiciones experimentales	Resultados
Gruss et al (1998)	C-22, 825 y 625, *C*-, 95*ºC*	$E_{R,CREV}$ de la aleación C-22 es muy superior al de 825 y 625. Lo atribuyen al mayor contenido de Mo y W.
Kehler et al. (2000,2001)	C-22 y 625, $Cl^- + NO_3^- + SO_4^{2-}$, 60-95ºC, pH 2,75-7,75	Aplicaron la teoría estadística de Shibata. $E_{R,CREV}$ tiene menor dispersión estadística que E_B. Baja influencia del pH de la solución y la carga circulada. Importante efecto de la T. Oxianiones (NO_3^- y SO_4^{2-}) son inhibidores. Envejecido al aire por 6 meses a T ambiente aumenta la resistencia a CL.
Dunn et al. (2000,2001,2002)	C-22, MA, ASW y envejecida 0,5-24 horas a 870ºC [*Cl*-] = 0,5-4*M*	No hay picado; sólo corrosión en rendijas en un rango restringido de $[Cl^-]$ y T. La precipitación de intermetálicos en la aleación ASW y envejecida disminuye su resistencia a la CL. Corrosión intergranular en las zonas atacadas por CL de la aleación envejecida. NO_3^- inhibe la corrosión en rendijas para $[NO_3^-]/[Cl^-] > 0,2$.
Evans y Rebak (2002)	C-22 MA, $CaCl_2$ 5*M* y SAW, 45-75*ºC*	La aleación C-22 es inmune a la CL en SAW. Sufre CL en $CaCl_2$ 5M. Con la adición de NO_3^- en relación $[NO_3^-]/[Cl^-] = 0,1$ se inhibe la CL.
Jain et al. (2003)	C-22 MA, $[Cl^-]$ = 4M, 95*ºC*	La disolución transpasiva inhibe el inicio de la CL. $E_{R,CREV}$ está influenciado por el método de medición. $E_{R,CREV}$ no es sensible a la velocidad de barrido.
Evans et al. (2003)	C-22 MA, $CaCl_2$ +$CaNO_3$, 45-130ºC	La aleación C-22 es inmune a la CL en $CaCl_2$ 5M hasta 60ºC. Para T > 75ºC la susceptibilidad a la CL aumenta con T. Con la adición de NO_3^- en relación $[NO_3^-]/[Cl^-] = 0,1$, el inicio de la CL se produce sólo para T > 105ºC.
Dunn et al. (2003)	C-22, MA, ASW y envejecida 5 min a 870ºC. [*Cl*-] = 0,5-4*M* 60-150*ºC*	La CL de la aleación MA está restringida a soluciones de cloruros oxidantes a altas T. Los procesos de fabricación de los contenedores (soldadura y tratamientos térmicos) aumentan el rango de susceptibilidad.
Dunn et al. (2004)	Idem. ASW + solubilizado 15 min a 1125*ºC*	El solubilizado reduce el ataque intergranular en la zona afectada por el calor, pero no mejora la resistencia a la CL de la aleación soldada.
Meck et al. (2003)	C-22 MA, NaCl, NaF y NaCl + NaF,	La aleación C-22 es susceptible a CL en NaCl y NaCl + NaF, pero es inmune en NaF.

Autores	Condiciones experimentales	Resultados
	50-90*ºC*	
Rodríguez et al. (2004,2005)	C-22 MA y envejecida NaCl, NaF, y NaCl + NaF, 90*ºC*	Idem. La aleación envejecida no presentó mayor susceptibilidad a la CL que la MA. Se sugiere que el F^- aumenta el efecto agresivo del Cl^-.
Dunn et al. (2004,2005,2006)	C-22, MA, ASW, ASW + solubilizado, envejecida a 870ºC. $[Cl^-]$ = 0,0001-8*M*, 80-110*ºC*	Los oxi-aniones NO_3^-, SO_4^{2-}, CO_3^{2-}, HCO_3^- son inhibidores de la CL. NO_3^- y CO_3^{2-} son los más eficientes. F^- aumentaría el efecto agresivo del Cl^-. En condición MA, la aleación C-22 sufre CL sólo en condiciones muy agresivas (elevados T, $[Cl^-]$ y E). Los procesos de fabricación reducen su resistencia a CL y afectan sus propiedades mecánicas.
Day et al. (2004)	C-22, MA y ASW, NaCl 0,01-1*M* y ácido oxálico 0,01-1*M* 30, 60 y 90*ºC*	La aleación C-22 es inmune a CL en ácido oxálico. Sólo resultó susceptible a CL en soluciones de NaCl a 90ºC.
Evans et al. (2005)	C-22, MA y ASW $[Cl^-]$ = 0,0005-10*M*, 30-120*ºC*	La susceptibilidad a CL aumenta con T y $[Cl^-]$. Los valores de $E_{R,CREV}$ obtenidos por los métodos CPP y THE son similares. $E_{R,CREV}$ de MA y ASW son similares.
Yilmaz et al. (2005)	C-22 ASW NaCl + KNO_3 100*ºC*	Se observan tres etapas en la curva i vs. t , a E = ctte: 1) pasivación, 2) nucleación y crecimiento de CL y 3) repasivación. Al aumentar $[NO_3^-]/[Cl^-]$ disminuye la nucleación de la CL.
Kehler et al. (2005)	C-22 y 625 en Cl^- + NO_3^- + SO_4^{2-}, 60-95*ºC*, *pH* 2,75-7,75	La ocurrencia de eventos metaestables aumenta con E y T. La susceptibilidad a la corrosión en rendijas se asoció con la acumulación de eventos metaestables cercanos en tiempo y espacio.
Llevbare et al. (2005)	C-22 ASW, Cl^- + NO_3^- , 60-100ºC	$[NO_3^-]/[Cl^-]$ y T tienen un mayor efecto sobre $E_{R,CREV}$ que $[Cl^-]$. Efecto competitivo de Cl^- y NO_3^- dentro de la rendija.
Llevbare (2006)	C-22 MA, NaCl 4M + Na_2SO_4 0,04-0,4M, 45-105ºC	El SO_4^{2-} es un moderado inhibidor de la CL. Produce un aumento de E_B y reduce la magnitud del ataque. $E_{R,CREV}$ sólo aumenta para T < 75ºC.
Estill et al. (2006)	C-22 MA, ASW y ASW + solubilizado, $CaCl_2$ 5M, 120ºC	La aleación C-22 es susceptible a CL en ensayos a E_{CORR}. La magnitud del ataque no es significativa y parece disminuir o detenerse en el tiempo.
Rebak et al. (2006)	C-22 MA y con óxido "black annealing" Cl^-, NO_3^- y HCO_3^-,	La susceptibilidad a la corrosión en rendijas de la aleación C-22 no está afectada por el óxido

Autores	Condiciones experimentales	Resultados
	60-100ºC	"black annealing" que se forma en el tratamiento de solubilizado.
He et al. (2007)	C-22 MA, NaCl 1-5M, 95ºC. Par galvánico con Ti G7	La aleación C-22 presenta una gran tendencia a la repasivación. La velocidad de penetración por CL disminuye en el tiempo. El par galvánico no afecta negativamente la resistencia a CL de la aleación.
Ilevbare (2007)	C-22, MA y ASW, $CaCl_2$ 5M, 45-120ºC	Se produjo CL a T ≥ 60ºC en MA y a T ≥ 75ºC en ASW. La soldadura es más resistente a CL que el metal base. $E_{R,CREV}$ de MA y ASW son similares.
Carranza et al. (2007)	C-22 MA, NaCl + ácido orgánico, 90ºC	Los ácidos oxálico, cítrico y acético inhiben la CL de la aleación C-22 para relaciones molares elevadas. [ác.org.]/[Cl^-] > 2-10.
Evans et al. (2007)	C-22, MA y ASW [Cl^-] = 0,0005-10M, SW, 30-120ºC	Los métodos CPP y THE dan resultados similares en condiciones agresivas. En condiciones poco agresivas, THE es más reproducible que CPP.

Postlethwaite et al. [118], llevaron a cabo un estudio sobre dos aleaciones de Ni-Cr-Mo: la aleación C-276, que contiene un 15,7% de Mo, y la aleación 625, con un 8,5% de Mo. Los ensayos se realizaron en una solución de cloruro a pH neutro, abarcando un rango de temperaturas de 25°C a 200°C. Estos investigadores hallaron que la pasividad de ambas aleaciones se rompía a temperaturas cercanas a los 150°C. Además, se observó la presencia de corrosión en rendijas en soluciones de NaCl a pH neutro y aireadas a altas temperaturas durante las pruebas de inmersión con formadores de rendija. En ambos casos, se identificó una temperatura límite situada entre 100°C y 125°C, por debajo de la cual las aleaciones no sufrían ningún ataque, sin importar la concentración de cloruro.

Maristany [6] estudió la corrosión en rendijas de las aleaciones 600, 690 y 800 y concluyó que todas estas sufrieron corrosión en rendijas en todas las condiciones experimentales estudiadas (NaCl 0,01–5M, de 30 a 90*ºC*). Sus resultados indicaron que la temperatura crítica de corrosión en rendijas se ubica por debajo de los 30*ºC* para todas las aleaciones. La resistencia a la corrosión en rendijas evaluada en función de la temperatura (30 a 90*ºC*) y concentración de cloruro (0,01-5M) aumentó en el orden 690 < 600 < 800, en contradicción a lo esperado por el valor PRE. Este comportamiento fue atribuido a la dificultad que presenta la aleación 690, de mayor contenido de Cr, para recuperar la pasividad una vez iniciada la corrosión en rendijas producto de la elevada acidez en la solución de la rendija.

Zadorozne et al. [119] estudiaron la cinética de corrosión en rendijas en las aleaciones C-22, C-22HS e HYBRID-BC1 en soluciones de cloruros a 90°*C*. La

resistencia a la corrosión en rendijas de las aleaciones estudiadas aumentó con el PRE que se ve afectado principalmente por el contenido de Mo en las aleaciones. La cinética de corrosión en rendijas de las tres aleaciones se analizó a potenciales ligeramente más altos que el potencial de repasivación.

Hornus et al. [120] estudiaron la corrosión en rendijas en soluciones de cloruro en las aleaciones 625, C-22, C-22HS e HYBRID-BC1 a diferentes temperaturas. La corrosión en rendijas ocurrió decenas de grados por debajo de las temperaturas críticas de ocurrencia de corrosión rendijas obtenidas a través de pruebas de inmersión estándar. Las soluciones concentradas de cloruros de calcio y de sodio mostraron la misma agresividad con respecto al comportamiento de corrosión en rendijas de las aleaciones C- 22 e HYBRID-BC1.

Los mecanismos de corrosión en rendijas han sido estudiados mediante simulaciones tanto en condiciones de estado estacionario como en condiciones transitorias. Bajo condiciones constantes, los modelos propuestos por Turnbull, Galvele y Sharland permiten describir las concentraciones en estado estacionario de diversos iones y especies químicas, a través de un conjunto de ecuaciones simultáneas que se resuelven mediante métodos numéricos apropiados. No obstante, también se han desarrollado varios modelos orientados a describir el comportamiento transitorio del sistema [117].

Entre los enfoques más aceptados para modelar la etapa inicial de la corrosión en rendijas bajo condiciones transitorias, se identifican tres mecanismos principales: el modelo de solución crítica en la rendija (acidificación local o disolución pasiva), el modelo de caída óhmica (IR drop) y el modelo de estabilización del picado metaestable. Adicionalmente, se ha propuesto un mecanismo específico para describir la corrosión en rendijas en presencia de especies sulfuradas, tales como el ion sulfuro (S^{2-}) y el ion tiosulfato ($S_2O_3^{2-}$).

Diversos autores han sugerido que la corrosión en rendijas puede resultar de la interacción simultánea de dos o más mecanismos. Por ejemplo, la iniciación del proceso podría estar asociada a la estabilización del picado metaestable, mientras que la propagación de la corrosión en la rendija podría estar gobernada por el mecanismo de caída óhmica [115].

- **Modelo de disolución pasiva:**

France y Greene [121], junto con Crolet y Defranoux [122], propusieron un modelo para explicar el inicio de la corrosión en rendijas en metales pasivos. Cuando un metal con una rendija se expone a una solución neutra de cloruros que contiene oxígeno disuelto, inicialmente sufre corrosión uniforme. Con el tiempo, la concentración de oxígeno en el interior de la rendija disminuye debido a su consumo en la reacción catódica, lo que convierte al sistema en una celda de aireación diferencial. En este

escenario, el metal dentro de la rendija actúa como ánodo, mientras que la superficie externa expuesta a la solución actúa como cátodo.

La disolución progresiva del metal en el interior de la rendija genera una acumulación local de cationes metálicos (M^{n+}), que se difunden lentamente hacia el exterior mediante mecanismos de migración y difusión. La hidrólisis de estos cationes provoca una disminución gradual del pH en el interior de la rendija. Para mantener la neutralidad eléctrica, los aniones —principalmente cloruros— migran hacia el interior, lo que incrementa la acidez del electrolito en esta zona. Una vez que esta acidez alcanza un umbral crítico, la capa pasiva se vuelve inestable y se rompe, iniciando así la corrosión activa. Como resultado, se activan zonas vulnerables en la superficie interna de la rendija [115].

Oldfield y Sutton [123] desarrollaron un modelo para estimar el tiempo de inducción de la corrosión en rendijas, centrado en el pH crítico necesario para desestabilizar la capa pasiva. Su enfoque considera variables como el tiempo requerido para agotar el oxígeno dentro de la rendija, la distancia de difusión del oxígeno durante ese periodo, la tasa de generación de iones, y el tiempo necesario para que el pH descienda hasta alcanzar el valor crítico. Otros autores han desarrollado modelos similares, incorporando variables adicionales que afectan el proceso de corrosión en rendijas [117,124].

Sharland [115] propuso un modelo matemático para describir la evolución química del electrolito y del potencial electrostático dentro de la rendija. Watson y Postlethwaite [124] resaltaron la importancia de caracterizar adecuadamente la geometría de la rendija, especialmente su profundidad y el tamaño de las aberturas. Posteriormente, Watson desarrolló un modelo matemático transitorio para estimar el tiempo de incubación de la corrosión en aceros inoxidables, considerando los procesos de transporte iónico, incluidos migración y difusión. Sus resultados indicaron que la principal causa de la disminución del pH era la formación de hidróxidos metálicos solubles, en particular $Cr(OH)_2^+$.

Sridhar y Dunn [125] concluyeron que los cambios en el pH y en la concentración de cloruros dentro de la rendija sólo ocurren después del inicio de la corrosión, manifestándose a través de un aumento de la corriente eléctrica. En consonancia con esta observación, Lott y Alkire [115,126] llevaron a cabo mediciones de la evolución de la composición del electrolito dentro de la rendija en aceros inoxidables tipo 304L sumergidos en soluciones de NaCl 0,1 M. Encontraron que, durante el periodo de inducción previo al inicio de la corrosión, el pH en el interior de la rendija permanecía prácticamente igual al de la solución externa, y predominaba la presencia de hierro disuelto.

De forma similar, Nash y Kelly [127] observaron que, durante la etapa inicial de propagación, el pH en el interior de la rendija en acero inoxidable 304L no descendía lo suficiente como para provocar una ruptura generalizada de la película pasiva.

- **Modelo de caída óhmica (IR drop)**

Pickering et al. [128] desarrollaron un modelo general para describir la corrosión en rendijas en materiales que son espontáneamente activos, pero que presentan una transición entre estados activo y pasivo [115]. Según estos autores, la caída de potencial dentro de la rendija (conocida como IR drop) puede impulsar el potencial en la zona pasiva hacia niveles correspondientes al estado activo.

De acuerdo con este mecanismo, para que se produzca corrosión en las rendijas, el potencial debe superar la diferencia entre el potencial en la superficie exterior de la rendija y el potencial de transición entre los estados activo y pasivo, representado como ΔΦ*. Esta condición se expresa en la ecuación (9):

$$IR > \Delta\emptyset^{*} \tag{9}$$

Donde:

- I es la corriente iónica que fluye fuera de la rendija,
- R es la resistencia de la solución dentro de la rendija.

El papel del IR drop en el inicio de la corrosión por rendija aún no está completamente claro. Por esta razón, Pickering propuso dividir este fenómeno en dos procesos distintos:

- Proceso instantáneo: Ocurre en sistemas que presentan una clara transición entre los estados activo y pasivo. Estos sistemas operan a potenciales relativamente altos, lo que genera descargas dentro de la rendija.
- Fase de inducción o incubación: Se presenta en sistemas que requieren acidificación localizada para alcanzar condiciones activas. En estos casos, la acidificación en las fisuras incrementa la intensidad del pico de transición activo/pasivo. Estos sistemas funcionan a bajos niveles de potencial, donde la ruptura de la pasividad depende de caídas de potencial IR prolongadas [129].

En el marco del mecanismo basado en la caída óhmica, las condiciones severas de la solución favorecen la corrosión en rendijas, ya que reducen el valor de ΔΦ* y aumentan el IR [117]. La variación del potencial en el interior de la rendija (IR) está determinada principalmente por la geometría de la rendija y la conductividad de la solución. Aunque la mayor parte de la caída de IR se produce en la abertura de la

rendija, en soluciones diluidas la reducción del IR en el volumen de la solución también puede ser crítica, ya que limita el área efectiva del cátodo [129].

- **Modelo de picado metaestable:**

Sockert y Böehni [130] propusieron un mecanismo para la estabilización del picado metaestable, relacionándolo estrechamente con la geometría de la rendija. Según su modelo, la corrosión en rendijas se inicia por la formación de picaduras dentro de la propia rendija. Estos autores explicaron que, si una picadura metaestable se desarrolla en el interior de la rendija y la película protectora que la cubre se rompe, la barrera resistiva proporcionada por la geometría de la rendija es suficiente para estabilizar dicha picadura [5,130].

Al romperse la película, la solución contenida en las picaduras se mezcla con la del electrolito dentro de la rendija, provocando una acidificación localizada en esta última [115]. El picado metaestable se manifiesta a potenciales más bajos que aquellos necesarios para la propagación de picaduras estables [5]. Este mecanismo es particularmente aplicable a la corrosión en rendijas de metales y aleaciones pasivas que presentan picaduras en soluciones de cloruros.

Por otro lado, Shinohara y Chen [131,132] aportaron evidencia experimental que respalda la iniciación de la corrosión en rendijas a partir de la formación de micropicaduras, que preceden a la corrosión uniforme.

Kehler et al. [133] sugirieron que la corrosión en rendijas puede surgir por la estabilización simultánea de múltiples sitios donde ocurren picaduras metaestables. En este sentido, el papel de estas picaduras puede interpretarse como un factor que contribuye a la formación de una química local depasivante, asociada a valores críticos de pH, concentración de cloruros y caída de potencial.

Finalmente, Laycock [110] concluyó que la estabilización del picado metaestable es el mecanismo más adecuado para explicar la iniciación de la corrosión en rendijas en aceros inoxidables. Burstein et al. [134] complementaron esta perspectiva estableciendo un criterio cuantitativo para la transición entre picaduras metaestables y estables.

1.2.2.3 Técnicas para estudiar la corrosión localizada

Se han desarrollado numerosas técnicas electroquímicas y analíticas, junto con novedosos dispositivos experimentales, para el estudio de la corrosión localizada. [69,135]. También se han establecido parámetros indicativos del grado de susceptibilidad a la corrosión en rendijas (y al picado) de las aleaciones, tales como el PRE o PRE_N en caso de considerarse el N en aceros inoxidables, CPT y CCT [69,77,78,115,136]. La versión del PRE utilizada comúnmente para aleaciones de

base níquel [69,136,137] es la ecuación (10), similar a la ecuación (4) mencionada anteriormente, que fue desarrollada para aceros inoxidables. En la bibliografía se pueden hallar otras expresiones [115] para el PRE:

$$PRE = \%Cr + 3{,}3(\%Mo + 0{,}5\%W) \quad (10)$$

Las temperaturas críticas para el picado y la corrosión en rendijas de los aceros inoxidables se han correlacionado con el PRE. Tanto el CPT como el CCT aumentan linealmente con el PRE, siendo siempre CPT > CCT [69].

Otros parámetros utilizados para establecer la susceptibilidad a la corrosión en rendijas de aleaciones son: la densidad de corriente crítica para la pasivación (i_{CRIT}), el pH crítico para la despasivación (pH_d) y el potencial de repasivación (E_{CO} o $E_{R,CREV}$). La densidad de corriente i_{CRIT} es la correspondiente al pico de actividad en la curva de polarización en la solución ácida de la rendija [115,122]. Cuanto menor sea i_{CRIT}, más resistente será la aleación. El pH_d es el pH crítico al cual se produce la despasivación del metal. Un valor bajo de pH_d corresponde a una aleación resistente. La relación empírica indicada en la ecuación (11) fue obtenida por Okayama [115] basada en mediciones en aceros inoxidables y aleaciones de níquel.

$$pH_d = 4{,}09 - 0{,}25\%Cr - 0{,}22\%Mo + 1{,}29\,log(\%Ni) + 74{,}9\%S + 2{,}66\%C \quad (11)$$

Oldfield y Sutton [138,139] desarrollaron un modelo que ha sido utilizado como criterio de susceptibilidad a la corrosión en rendijas. Este modelo arroja valores del tiempo de incubación para el inicio de la corrosión en rendijas en función de CCS (solución crítica en la rendija) e i_{PAS} (densidad de corriente de pasividad). Aunque cuantitativamente los tiempos de incubación obtenidos difieren de los experimentales, se utilizan en forma cualitativa para establecer un ranking de la resistencia a la corrosión de aleaciones.

En el estudio de la corrosión localizada se han utilizado diferentes potenciales críticos característicos [94], de tal forma que si se cumple que $E_{CORR} < E_{CRIT}$, el metal se hallará protegido de la corrosión localizada; mientras que si dicha condición no se cumple, existe la posibilidad de que se presente ataque localizado. En medios que no promueven la corrosión localizada, E_{CRIT} es el potencial al cual se inicia la disolución transpasiva de la aleación.

Una curva de polarización genérica, con inversión de barrido, de una aleación resistente a la corrosión en una solución agresiva, es similar a la presentada en la Figura 12, permite determinar los potenciales de picado (E_P) y de repasivación del picado (E_{RP}) [115,140]. El potencial de picado se puede definir como el potencial a partir del cual se propagan las picaduras de manera estable [31]. El potencial E_{RP} se puede definir como el potencial debajo del cual las picaduras estables no pueden nuclear, pero las picaduras ya existentes pueden crecer. Para potenciales menores

que E_{RP}, estarían inhibidos tanto el picado estable como el picado metaestable. Galvele [105] explicó esta tendencia acorde al modelo de acidificación localizada. Según este modelo, el camino de difusión aumenta durante la propagación del picado, satisfaciéndose las condiciones críticas ($x \cdot i$) a menores corrientes, y por lo tanto a menores potenciales. En algunos trabajos, E_{RP} se denomina potencial de protección [115].

Según Starr et al. [141] existen dos tipos de potenciales: el potencial de repasivación que está relacionado con una protección cinética del metal, a causa de la formación de un film como producto de la corrosión y el de desactivación que está relacionado con la inmunidad termodinámica.

Numerosos trabajos [101,142-146] indican que el valor de E_{RP} es función de la magnitud del crecimiento previo de las picaduras.

Para evaluar el potencial de repasivación de la corrosión en rendijas ($E_{R,CREV}$) usualmente se realiza un procedimiento similar al descrito para el picado, pero utilizando probetas con rendijas artificiales. Una curva de polarización genérica se presenta en la Figura 12. El procedimiento y los formadores de rendijas han sido normados (ASTM G 61 y G 78) [102].

Los potenciales críticos para la corrosión en rendijas son los de ruptura de la pasividad y de repasivación. Existen distintos criterios para definirlos. Los más utilizados se indican en la Figura 12 [77,94,147]:

- Ruptura de la pasividad (E_B: breakdown o E_{20}): es el potencial al cual la densidad de corriente en el barrido directo de potenciales es de 20 $\mu A/cm^2$.
- Repasivación ($E_{R,CREV}$ o E_{R1}): es el potencial al cual la densidad de corriente en el barrido inverso de potenciales disminuye por debajo de 1 $\mu A/cm^2$; y E_{CO} (cross over) es el potencial al cual las curvas de barrido de potenciales directo e inverso se cruzan.

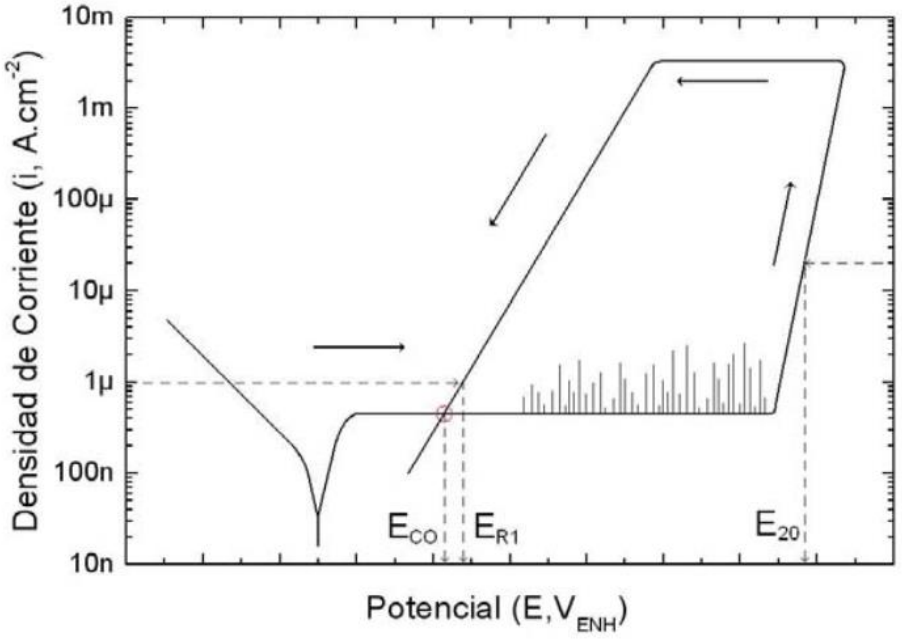


Figura 12. Curva de polarización genérica, con inversión de barrido, de una probeta de aleación resistente a la corrosión con rendijas formadas artificialmente, en una solución agresiva. Se indican los potenciales de ruptura de la pasividad (E_{20}), y de repasivación de la corrosión en rendijas (E_{R1} y E_{CO}) [5].

Actualmente uno de los parámetros que ha sido más utilizado para determinar la susceptibilidad a sufrir CR en metales y aleaciones es el potencial $E_{R,CREV}$ o E_{CO}. Existen varios métodos electroquímicos para determinar este parámetro. Sin embargo, vamos a describir solo algunos de los que serán empleados en este trabajo.

- **Curvas de polarización potenciodinámica (CPP):**

La técnica CPP es una técnica rápida, eficiente y comúnmente utilizada para la determinación de $E_{R,CREV}$ para diversos sistemas y aleaciones, incluyendo aleaciones altamente resistentes a la corrosión como las aleaciones de base Ni [148,149]. En la técnica CPP, se realiza un barrido de potenciales desde 0,2-0,25 V por debajo de E_{CORR} hasta alcanzar una densidad de corriente anódica predeterminada (típicamente de 1-10 mA/cm^2). Luego se realiza otro barrido inverso hasta E_{CORR} o a unos pocos cientos de mV por debajo de E_{CORR}. Una histéresis en la curva E-log(i) sugiere la susceptibilidad del material a la corrosión localizada.

Evans et al. [148] emplearon la técnica de polarización potenciodinámica para definir parámetros adicionales relevantes en la caracterización de la corrosión. Entre estos destacan:

- E_{R10}: el potencial en el que se alcanza una densidad de corriente de 10 μA/cm² durante el barrido inverso.

- E_{20}: el potencial donde se logra una densidad de corriente de 20 μA/cm² en el barrido directo, también conocido como "potencial de ruptura".

- E_{CO}: el potencial de cruce, es decir, el punto donde las curvas de polarización directa e inversa se intersectan.

Evans et al. prefirieron utilizar el valor de E_{R10}, ya que este puede obtenerse de forma confiable a partir de una curva de polarización, mientras que el valor de E_{CO} solo es accesible cuando el cruce de curvas es claramente evidente.

Por su parte, Kehler et al. [133] aplicaron la técnica de polarización potenciodinámica (CPP) para estudiar la corrosión en rendijas de la aleación C-22 en soluciones concentradas J-13 a 95 °C. Definieron E_{CREV} como el potencial a partir del cual la densidad de corriente se mantuvo por encima de 1 μA/cm² (E_1), y $E_{R,CREV}$ como el potencial donde se alcanzó una densidad de corriente entre 1 y 10 μA/cm² durante el barrido inverso.

Aunque este método es sencillo, rápido y de uso común, presenta algunas particularidades. La velocidad del barrido potenciodinámico influye de manera compleja sobre el potencial de repasivación. En picaduras poco profundas, la profundidad de la picadura o rendija varía con el tiempo, lo que provoca que el valor de $E_{R,CREV}$ dependa de la velocidad del barrido, especialmente a bajas velocidades de polarización potenciodinámica [145]. En contraste, para picaduras o rendijas profundas, $E_{R,CREV}$ es independiente de la profundidad [133,143,150].

La confiabilidad de este enfoque fue cuestionada por Evans et al. [148] quienes no observaron corrosión en rendijas incluso después de aplicar un potencial 0,075 V mayor que $E_{R,CREV}$ (obtenido por la técnica CPP) durante una semana. Dado que los ensayos de CPP son rápidos, no permiten un tiempo suficiente para que la corrosión en rendijas nuclee y se propague de forma estable en el tiempo. Además, la polarización potenciodinámica inversa comienza a partir de un potencial alto que puede conducir tanto a la disolución transpasiva como a la corrosión en rendijas.

- **Curvas de polarización potenciodinámica-potenciostática-potenciodinámica (PD-PS-PD):**

Esta técnica ha sido ampliamente utilizada por diversos investigadores para determinar los valores de $E_{R,CREV}$ en aleaciones Ni-Cr-Mo expuestas a ambientes agresivos. Por ejemplo, Dunn et al. [149] evaluaron $E_{R,CREV}$ para la aleación C-22 en una solución de NaCl 4 M a 95 °C.

El procedimiento consiste, al igual que en la técnica de polarización potenciodinámica (CPP), en realizar un barrido de potenciales en sentido anódico. Posteriormente, se mantiene un potencial constante anodizado predeterminado durante 5 horas para permitir la iniciación y propagación de la corrosión en rendijas. Finalmente, se efectúa un barrido inverso de potenciales, y el potencial de repasivación (E_{CO}) se determina a partir del cruce de las curvas de polarización directa e inversa [149].

Este método representa una mejora respecto a la técnica CPP tradicional, ya que al aplicar un potencial constante, la corrosión en rendijas puede iniciarse y propagarse sin la necesidad de aplicar potenciales elevados que no siempre son representativos del comportamiento real. Sin embargo, es importante seleccionar cuidadosamente el potencial aplicado, ya que la velocidad de disolución varía según la combinación aleación/medio corrosivo. Además, durante la etapa potenciostática, la corriente varía con el tiempo, lo que implica que la carga total o la cantidad de material disuelto no se puede controlar o replicar exactamente entre experimentos similares.

- **Curvas de polarización potenciodinámica-galvanostática-potenciodinámica (PD-GS-PD):**

Mishra y Frankel [151] mejoraron la técnica desarrollada por Tsujikawa y Hisamatsu (THE) mediante la incorporación de una etapa potenciodinámica en lugar de múltiples etapas potenciostáticas, lo que redujo significativamente el tiempo requerido para realizar el ensayo [150]. Esta modificación dio lugar al método Potenciodinámico-Galvanostático-Potenciodinámico (PD-GS-PD).

El procedimiento consiste en realizar un barrido potenciodinámico anódico, partiendo desde un potencial 0,15–0,25 V por debajo del potencial de corrosión (E_{CORR}) hasta alcanzar una corriente anódica predeterminada. Una vez alcanzado este valor, la corriente se mantiene constante mediante control galvanostático durante un periodo de tiempo definido. Finalmente, se realiza un barrido catódico de potenciales, regresando al potencial inicial. El punto donde se cruzan las curvas de los barridos anódico y catódico corresponde al potencial de repasivación (E_{CO}).

El tiempo de permanencia en la etapa galvanostática puede ajustarse según el comportamiento de la aleación frente a la corrosión, con el objetivo de asegurar que se establezcan condiciones de propagación activa. Esta técnica ha sido aplicada con éxito en una amplia gama de súperaleaciones resistentes a la corrosión, evaluadas en diferentes medios electrolíticos [5].

Un esquema de las técnicas CPP, PD-PS-PD y PD-GS-PD se muestra en la Figura 13.

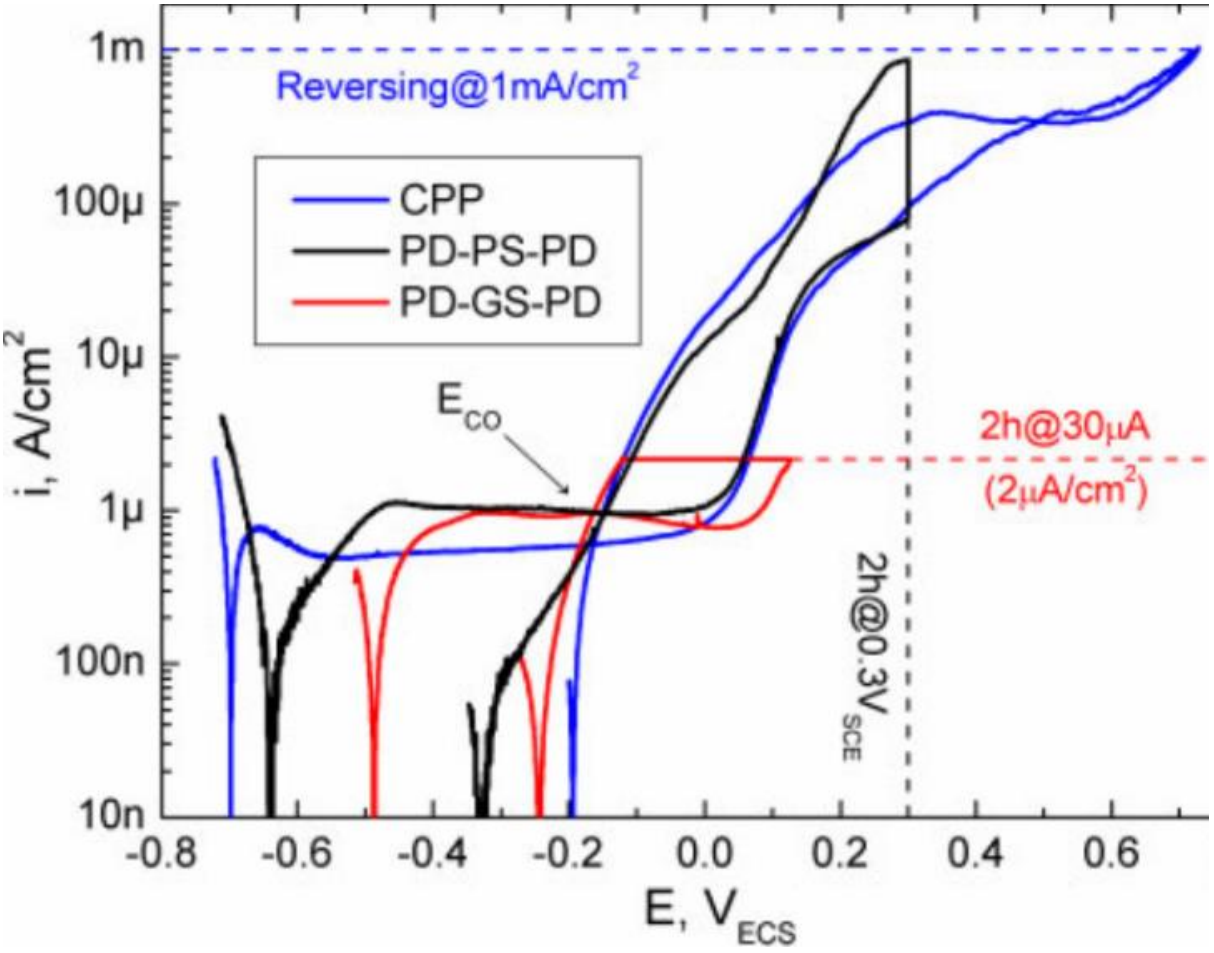


Figura 13. Curvas de polarización potenciodinámicas. CPP, PD-PS-PD y PD-GS-PD [150].

1.2.3. Efecto de la temperatura

La temperatura es un factor clave que influye de manera considerable en la cinética de los procesos de corrosión. Por ejemplo, los materiales empleados en los contenedores de residuos radiactivos de alto nivel estarán expuestos a un régimen térmico establecido por la emisión de calor de los desechos y su disipación. Por lo tanto, la investigación del impacto de la temperatura en la propensión a la corrosión localizada es de gran relevancia.

La mayoría de las reacciones químicas y electroquímicas se aceleran al incrementarse la temperatura, lo que sugiere que las velocidades de corrosión aumentarán junto con el aumento de la temperatura, como establece la ecuación de Arrhenius. La ley de Arrhenius, no obstante, es aplicable en un rango limitado de

temperaturas [152]. Esto se debe a que existen numerosos procesos que ocurren de manera interconectada con la variación de la temperatura y son influenciados de diferentes maneras por el cambio en la misma.

Szklarska-Smialowska [115] presenta una serie de procesos que pueden ocurrir en simultáneo con los cambios de temperatura e influir sobre el comportamiento a la corrosión por picado o por rendijas:

- Disolución pasiva de la aleación.
- Crecimiento de una película pasiva.
- Cambios en las propiedades de la película pasiva (por ejemplo a altas temperaturas la película del óxido puede ser más defectuosa).
- Rotura de la película pasiva.
- Difusión de una o varias especies a través de la película pasiva.
- Difusión de iones desde o hacia la picadura/rendija.
- Formación de una película de alguna sal en el interior de la picadura/rendija.

Una vez iniciada la corrosión en rendijas a una temperatura dada, la misma puede propagarse a menores temperaturas, de tal forma que la temperatura tiene un efecto análogo al del potencial sobre la susceptibilidad a la corrosión en rendijas [153]. Valen y Gartland [153] observaron que, una vez iniciado el ataque localizado, el mismo es capaz de propagarse a menores temperaturas, existiendo una temperatura de iniciación y otra de repasivación, al estudiar la corrosión en rendijas de aceros inoxidables.

Lee [154] investigó el efecto de la temperatura sobre la iniciación y propagación de la corrosión en rendijas en aceros inoxidables AISI 304 y 316. En su estudio, observó que las velocidades de corrosión fueron mayores a 25 °C en comparación con las registradas a 10 °C y 50 °C. Este comportamiento se atribuyó a una aceleración de la cinética de las reacciones de disolución anódica y de reducción catódica, así como a un aumento en el transporte de especies electroactivas hacia el interior de la rendija. Sin embargo, a 50 °C, se registró una disminución en la velocidad de corrosión. Esta reducción fue atribuida a la menor solubilidad del oxígeno a temperaturas elevadas, lo cual limita la reacción catódica de reducción de oxígeno, disminuyendo así la tasa general del proceso corrosivo.

Las muestras de acero inoxidable AISI 304, que no contienen molibdeno, mostraron una iniciación más temprana de la corrosión localizada en comparación con el acero inoxidable AISI 316. Esta misma tendencia fue reportada por Kain [155], quien también comparó ambas aleaciones en condiciones similares.

En estudios posteriores, Lee y Kain [156], así como Kain [157], destacaron la influencia de varios factores adicionales, tales como el estado superficial de la muestra, el tiempo de exposición, y la concentración de cloruros en la solución. Estos

parámetros afectan directamente el pH y la concentración local de cloruros dentro de la rendija durante las etapas de iniciación y propagación de la corrosión localizada. Los autores concluyeron que un aumento en cualquiera de estos factores tiende a reducir el tiempo de inicio del ataque y a incrementar la velocidad de propagación de la corrosión en rendijas.

La temperatura ha sido una de las variables más estudiadas en los análisis clásicos sobre picado, particularmente en los trabajos realizados en los laboratorios de Uhlig en el Massachusetts Institute of Technology (MIT) [158,159]. En estos estudios se observó que el acero inoxidable AISI 304 experimentaba un aumento progresivo en el potencial de picado a medida que la temperatura disminuía por debajo de la temperatura ambiente, con un incremento especialmente notable en torno a los 0 °C.

De forma sorprendente, se reportó que el acero inoxidable AISI 316 exhibía un comportamiento inferior al del 304 a esa misma temperatura. Este resultado fue atribuido a un mayor contenido de inclusiones de sulfuro de manganeso (MnS) presentes en las muestras de 316 utilizadas en los ensayos. Dichas inclusiones actúan como sitios preferenciales para la iniciación del picado, comprometiendo la resistencia localizada del material incluso en condiciones de baja temperatura.

Brigham y Tozer [161] desarrollaron el concepto de Temperatura Critica de Picado (Critical Pitting Temperature, CPT), un criterio ampliamente utilizado para evaluar la susceptibilidad al picado en aceros inoxidables. El valor de CPT se define como la temperatura mínima a la cual se inicia la corrosión por picado bajo un potencial específico. Para temperaturas inferiores al CPT, el potencial de ruptura es extremadamente alto y está asociado a la disolución transpasiva del material. En contraste, para temperaturas superiores al CPT, la corrosión por picado puede iniciarse a potenciales significativamente menores que los de transpasividad [161,163]. El valor de CPT también se emplea como parámetro comparativo para clasificar la resistencia de metales y aleaciones a la corrosión localizada: a mayor CPT, mayor es la resistencia al picado. Si bien Brigham y Tozer no propusieron una teoría fundamental sobre el fenómeno, su trabajo estableció las bases experimentales de los métodos actuales para la determinación del CPT [164].

Los procedimientos actuales para determinar el CPT se basan esencialmente en los siguientes principios [165]:

- Incremento gradual en la temperatura para muestras sumergidas en una solución oxidante como cloruro férrico, con un examen visual en cada extracción de la muestra.
- Curvas de polarización anódica a diferentes temperaturas.
- Aumento de la temperatura mientras se mantiene el potencial a un valor constante y en un ambiente oxidante.

La dependencia de la temperatura CPT puede evaluarse variando la temperatura a un potencial aplicado fijo y monitoreando la iniciación del picado y también pueden realizarse experimentos a temperatura constante mientras se varía el potencial aplicado. El valor de CPT en un acero inoxidable dúplex fue medido por Salinas-Bravo y Newman [166], en soluciones de $FeCl_3$, utilizando un amperímetro de resistencia cero y graficando el potencial de ruptura de la pasividad en función de la temperatura.

Qvarfort [167] investigó el comportamiento frente al picado del acero inoxidable altamente aleado Avesta 254 SMO, y determinó que el valor de CPT es independiente de la concentración de cloruros en el rango de 1 a 5 M de NaCl. Además, observó que el valor de CPT para esta aleación presentaba una reproducibilidad de ± 1 °C, lo que refuerza la confiabilidad del método de medición utilizado.

Por su parte, Burstein y Moloney [168] introdujeron la técnica de termometría cíclica como un método alternativo para determinar la temperatura de repasivación en metales como el aluminio y aceros inoxidables expuestos a soluciones de ácido nítrico. Mediante este enfoque, pudieron controlar el inicio y la propagación de las picaduras en función de la temperatura, proporcionando una herramienta valiosa para estudiar los procesos de pasivación y despasivación térmicamente inducidos.

Las técnicas para determinar el valor de CPT han sido estandarizadas, comenzando con una versión dependiente de la temperatura de la ASTM G-48 [169] en cloruro férrico (retirar la muestra cada día, observar, aumentar la temperatura y volver a colocarla). Luego ha habido un enfoque de variantes electroquímicas a través de ASTM G-150 [170].

La corrosión en rendijas puede iniciarse a temperaturas y potenciales más bajos que los requeridos para la corrosión por picado. Empleando rendijas artificiales que presenten buena repetitividad experimental, es posible estudiar la dependencia de la corrosión en rendijas con la temperatura y, a partir de ello, determinar el valor de la Temperatura Crítica de Corrosión en Rendijas (CCT, por sus siglas en inglés), tal como fue propuesto por Brigham [171].

La CCT se define como la temperatura mínima a partir de la cual se produce corrosión en rendijas para una aleación dada, bajo condiciones específicas de exposición. De manera complementaria, la temperatura de protección frente a la corrosión en rendijas se conoce como temperatura de repasivación de la corrosión en rendijas ($T_{R,CREV}$). Esta representa la temperatura por debajo de la cual no se espera que se inicie la corrosión en rendijas a ningún potencial, para una aleación determinada [172].

Además del PRE, la resistencia a la corrosión localizada de las aleaciones de Ni utilizadas en la industria se clasifica, típicamente, de acuerdo a CPT y CCT. Estas son las temperaturas mínimas para iniciar el ataque por picado y en rendijas en una aleación particular. Se han utilizado varios medios para determinar estos parámetros.

Como ya se mencionó, la norma ASTM G48 describe ensayos de inmersión en solución acidificada de cloruro férrico ($FeCl_3$) para determinar la temperatura crítica de picado y la temperatura crítica del ataque por rendijas de las aleaciones de Ni en las prácticas C y D, respectivamente. Sin embargo, también se ha utilizado otros medios para determinar estos valores [10].

La Tabla 10 presenta los valores de CPT y CCT para diversas aleaciones de níquel en distintos medios de prueba, según datos proporcionados por los fabricantes de dichas aleaciones.

Un inconveniente importante asociado a los medios de ensayo comúnmente utilizados para determinar estos parámetros es su limitada estabilidad térmica a altas temperaturas. Por ejemplo, la solución de $FeCl_3$, ampliamente empleada para evaluar la resistencia al picado, tiene un límite máximo de temperatura de ensayo de 85 °C. De manera similar, la solución compuesta por 11,5 % H_2SO_4 + 1,2 % HCl + 1 % $FeCl_3$ + 1 % $CuCl_2$ presenta una descomposición química por encima de los 120 °C. Por lo tanto, los resultados que reportan temperaturas críticas superiores a 120 °C utilizando este medio carecen de validez técnica [10].

Además, como se observa en la Tabla 10, las aleaciones de Ni-Cr-Mo altamente aleadas (valores PRE elevados), que se caracterizan por presentar valores elevados del índice de resistencia al picado, no muestran corrosión por picado a temperaturas inferiores a 120 °C en estos medios. Esto impide su adecuada clasificación mediante ensayos convencionales. Por esta razón, se prefiere el uso de técnicas electroquímicas para la evaluación comparativa de la resistencia a la corrosión localizada de estas aleaciones de níquel, especialmente en condiciones de alta temperatura (T > 120 °C) [10].

Un vistazo rápido a los resultados incluidos en la Tabla 10 confirma que la susceptibilidad a la corrosión en rendijas es mayor que a la corrosión por picado para todas las aleaciones de Ni. Los valores de CCT son mucho más bajos en comparación con los valores de CPT de la misma aleación, particularmente en la solución de ensayo de $FeCl_3$. Esta demuestra que la composición química de la solución de ensayo determina su potencial redox y afecta significativamente los resultados. Aunque los valores altos de CPT y CCT corresponden a las aleaciones que tienen un PRE más alto, no se puede obtener correlación entre estos parámetros para las aleaciones de Ni.

Tabla 10. CPT y CCT de algunas aleaciones de níquel, medidas en distintas soluciones: ***c*** *= De acuerdo con el método C de ASTM G48 en 6% $FeCl_3$ + 1%HCl.* ***d*** *= 11,5% H_2SO_4 +1,2% de HCl + 1% $FeCl_3$ + 1% $CuCl_2$.* ***e*** *= 4% NaCl + 0,1% $Fe_2(SO_4)_3$ + 0,01 mol/L HCl.* ***f*** *= 4,5 mol/L $CaCl_2$.* ***g*** *= De acuerdo con el método D de ASTM G48 en 6% $FeCl_3$ + 1%HCl. [a]Valores mínimos en porcentaje de masa según SAE-ASTM. [b]De acuerdo con la ecuación (10). [10].*

Aleación UNS	Elemento (% peso)[a]			PRE[b]	Solución CPT(°C)					Solución CCT(°C)		
	Cr	Mo	W		c	d	e	f	g	d	e	f
N07718	17,0	2,8		26	45	45			<10		≤25	
N08825	19,5	2,5		28	30		25		5		-5	
N09925	19,5	2,5		28	35							
N09946	19,5	3,0		29	45							
N07716	19,0	7,0		42	>85						35	
N07725	19,0	7,0		42	>85	75			25			
N06625	20,0	8,0		46	>85	75	90	41	35	85	50	
N06022	20,0	12,5	2,5	65	>85	120	150		75	105	102	
N10276	14,5	15,0	3,0	69	>85	105	150	83	50	105	80	
N07022	20,0	15,5		71	>85	>120			100			
N06059	22,0	15,0		72	>85	>120		100		110		
N06686	19,0	15,0	3,0	73	>85					110		

Como se muestra en la Figura 14, las aleaciones que tienen similares valores de PRE pueden funcionar de manera muy diferente dependiendo de las condiciones de ensayo. Esto también se puede atribuir a particularidades microestructurales en las aleaciones de Ni que están completamente ausentes cuando se considera únicamente la composición química de la aleación en el cálculo del PRE. Sin embargo, los resultados incluidos en la Tabla 10 confirman claramente que tanto el Cr y como el Mo son cruciales en la resistencia a la corrosión localizada de las aleaciones de Ni.

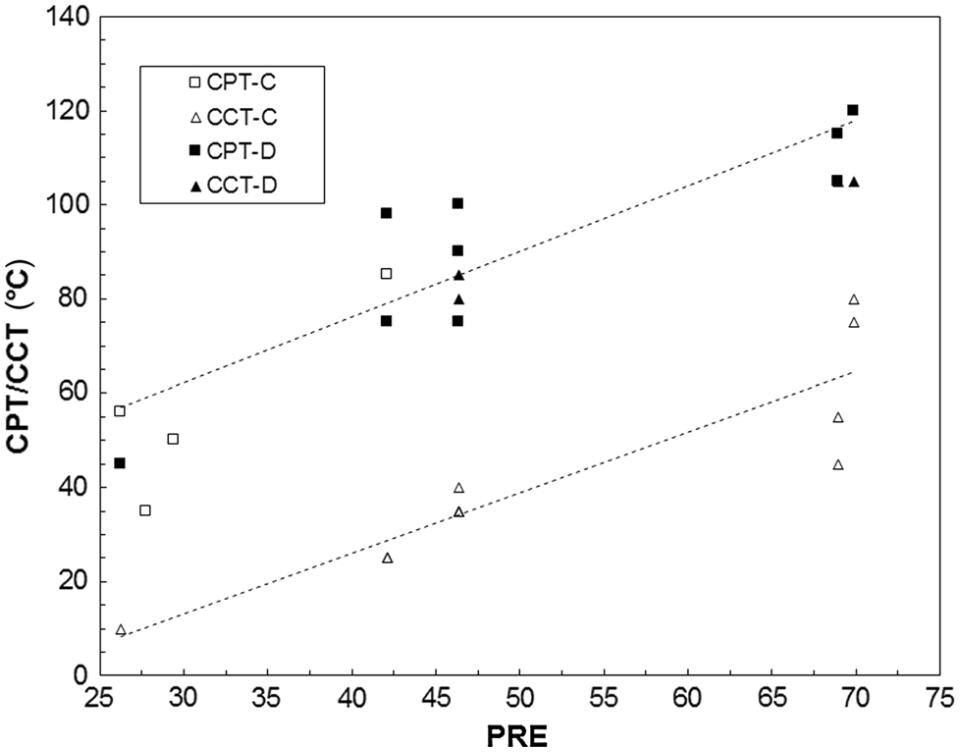


Figura 14. Correlación entre los valores PRE, CPT y CCT de aleaciones de Ni determinado en solución de cloruro férrico[C] y en solución 'muerte verde' [D] [10].

Kehler et al. [133] señalaron que tanto el E_{CREV} (potencial crítico para la estabilización de la corrosión en rendijas) como el $E_{R,CREV}$ disminuyen con el aumento de la temperatura en las aleaciones C-22 y 625 expuestas a soluciones de cloruro que contienen oxianiones ($NaNO_3$ + Na_2SO_4). Este comportamiento se atribuye al efecto de la temperatura sobre diversos procesos, como el aumento de las velocidades de disolución metálica, la hidrólisis de cationes, la disolución de óxidos, las densidades de corriente en la zona pasiva y la movilidad iónica del cloruro. En conjunto, estos factores facilitan la obtención de valores de CCT a potenciales más bajos.

Evans et al. [148] determinaron $E_{R,CREV}$ en función de la temperatura para la aleación C-22 en una solución de $CaCl_2$ 5 M, utilizando la técnica CPP. Observaron una disminución significativa de aproximadamente 0,4 V en $E_{R,CREV}$ alrededor de los 60 °C, lo que confirma la fuerte influencia de la temperatura en el comportamiento de pasivación y repasivación de esta aleación.

Por su parte, Laycock et al. [110] midieron valores de CCT para el acero inoxidable 904L, encontrando que estos eran entre 15 y 20 °C más altos que la temperatura más baja a la que se observó picado metaestable. Sin embargo, también notaron que el número de eventos de picado metaestable aumentaba rápidamente conforme se aproximaba la CCT. Con base en estas observaciones, los autores sugirieron que, para períodos de exposición más prolongados, la corrosión en rendijas

podría ocurrir a cualquier temperatura en la que la frecuencia de picado metaestable no tienda a cero con el tiempo.

Ashida et al. [173] estudiaron el efecto de la oscilación de la temperatura sobre la pasividad de la aleación C-22, mediante una técnica novedosa que consiste en la aplicación de una onda triangular de temperatura, al mismo tiempo que se realizan ensayos electroquímicos tradicionales. Hallaron que la corriente registrada es sensible a las variaciones de temperatura cuando se aplica una onda de amplitud mayor a 2 ***ºC***.

Dunn et al. [149] encontraron que $E_{R,CREV}$ para la aleación C-22 es fuertemente dependiente de la temperatura y la concentración de cloruro, en consonancia con los resultados obtenidos por otros investigadores [133] La dependencia del potencial de repasivación con la temperatura y la concentración de cloruro viene dada por las relaciones [145]:

$$E_{R,CREV} = E^{o}_{R,CREV}(T) + B(T)log[Cl^{-}] \quad (12)$$

En donde:

$$E^{o}_{R,CREV}(T) = a + b * T\ (^{o}C) \quad y \quad B(T) = c + d * T(^{o}C) \quad (13)$$

En donde ***a, b, c*** y ***d*** son constantes

Hornus et al. [174] estudiaron el potencial de repasivación de corrosión en rendijas por el método PD-GS-PD en las aleaciones 625, C-22, C-22HS e HYBRID-BC1 utilizando formadores de rendijas cerámicos recubiertas con cinta PTFE. Los ensayos de corrosión en rendijas se realizaron en soluciones de NaCl 0,1 M y 1 M a temperaturas entre 20 y 90ºC, y solución de $CaCl_2$ 5 M a temperaturas entre 20 y 117 °C. La resistencia a la corrosión en rendijas de las aleaciones aumentó en el siguiente orden: 625 < C-22 < C- 22HS < HYBRID-BC1. El potencial de repasivación (E_{CO}) mostró una relación con la temperatura y con concentración de cloruro similar a las ecuaciones (12) y (13). A temperaturas superiores 90 °C, para la aleación 625 E_{CO} se estabilizó en un valor mínimo de -0,26 V_{SCE}.

En un segundo trabajo, Hornus te al. [175], estudiaron la repasivación de la corrosión en rendijas mediante enfriamiento en aleaciones seleccionadas de Ni-Cr-Mo mediante una técnica de cinco pasos, en soluciones de cloruro de 0,1 a 10 mol/L, a velocidades de enfriamiento de 0,333 a 33,3 K/h. Se obtuvieron densidades de corriente estables y relativamente bajas de propagación de la corrosión en rendijas en el paso potenciostático antes del enfriamiento. Por lo tanto, la caída de la densidad de corriente en el paso final se debió completamente al proceso de enfriamiento. En la mayoría de los casos, la cinética de repasivación de las rendijas formadas no se vio afectada por la concentración de cloruro. Las velocidades de enfriamiento de 3,33 y 33,3 K/h condujeron a temperaturas de repasivación similares, mientras que una

velocidad de enfriamiento de 0,333 K/h condujo a temperaturas de repasivación más altas que 3,33 y 33,3 K/h. Para la tasa de enfriamiento más baja, las aleaciones probadas se repasivaron de 61 a 66 °C, con la única excepción de la aleación 625 que se repasivó a 45 °C. La corrosión en rendijas que se inició a una temperatura más alta puede avanzar a temperaturas más bajas que las predichas por los datos isotérmicos si el enfriamiento ocurre a 3,33 o 33,3 K/h, para la mayoría de las aleaciones probadas. Sin embargo, para un enfriamiento de 0,333 K/h, se espera que casi todas las aleaciones probadas se repasiven a una temperatura más alta que la predicha por los datos isotérmicos. La comparación del comportamiento de las aleaciones en la repasivación por enfriamiento a tasas de propagación de corrosión en rendijas similares indicó que la aleación HYBRID-BC1 superó a las aleaciones C-22, 59, C-22HS y 686, que, a su vez, superaron a la aleación 625.

Martin et al. [176] determinaron la influencia de la temperatura en el inicio de corrosión en rendijas para aleación 625 en agua de mar natural. Estos autores encontraron que había una relación del tipo potencial entre el potencial, la temperatura y el tiempo necesario para iniciar la corrosión en rendijas. El potencial necesario para causar corrosión en rendijas en la aleación 625 disminuyó (se volvió menos noble) cuando se aumentó la temperatura de ambiente a 40°*C*. El potencial de iniciación de corrosión en rendijas disminuyó de 300 $mV_{Ag/AgCl}$ para temperatura ambiente de agua de mar hasta 100 $mV_{Ag/AgCl}$ para agua de mar a 40°*C*. El potencial de iniciación de corrosión en rendijas fue prácticamente constante entre 40°*C* y 65°*C*, mientras que el tiempo requerido para iniciar la corrosión en rendijas disminuyó a medida que la temperatura aumentó.

1.2.4. Efecto de los inhibidores

Los mecanismos que explican la inhibición de la corrosión localizada aún no se comprenden completamente. La primera explicación propuesta para este fenómeno estuvo relacionada con la adsorción competitiva entre los inhibidores y los iones de cloruro en la superficie del metal [158,177,178]. Esta adsorción depende de múltiples factores, tales como el tipo de metal, la composición del electrolito, el pH, el potencial aplicado y la temperatura, entre otros.

Entre estos factores, la concentración del inhibidor y, más específicamente, la relación entre las especies agresivas (como los cloruros) y las inhibidoras, desempeña un papel fundamental en la eficacia de la protección frente a la corrosión. Una proporción favorable a los inhibidores puede limitar significativamente la adsorción de especies agresivas, reduciendo así la probabilidad de iniciación de procesos de corrosión localizada.

Como se mencionó previamente, la adsorción de especies sobre la superficie metálica depende del potencial electroquímico, aunque la energía de adsorción varía entre aniones agresivos e inhibidores. Ambas especies pueden adsorberse en un rango determinado de potencial, pero no necesariamente coinciden en el mismo intervalo [179].

Antes de que ocurra la adsorción, es necesario que las especies lleguen a la superficie del metal, lo cual sucede por migración iónica. En particular, los aniones se desplazan hacia la superficie de la aleación bajo la influencia del campo eléctrico generado por el exceso de cationes metálicos acumulados dentro de la rendija. Los aniones con mayor carga tienden a acumularse preferentemente en la interfase metal/solución.

Este fenómeno, conocido como efecto de electrolito soporte, consiste en una migración competitiva entre especies agresivas (como el ion cloruro) e inhibidores, seguida de su adsorción diferencial sobre la superficie del metal. Si el inhibidor logra adsorberse preferentemente, puede impedir que la concentración local de cloruros alcance niveles críticos que desencadenen corrosión localizada.

Diversos inhibidores pueden actuar bajo este mecanismo [180,181], aunque su eficacia depende de factores como el tamaño molecular y la fuerza de adsorción sobre el sustrato metálico. Un inhibidor puede atravesar la película de óxido pasiva siempre que su tamaño no exceda significativamente al del ion Cl^-. Una vez que ha migrado a través de la película, pueden ocurrir dos situaciones:

La especie inhibidora puede reaccionar con inclusiones en la matriz metálica, formando una capa delgada de compuestos complejos insolubles sobre la superficie de la inclusión, o puede disminuir la concentración local de Cl^- debido a su mayor volumen molecular, lo que reduce la densidad de iones agresivos en el entorno inmediato de la rendija [182].

La capacidad reguladora de pH de los aniones de las sales de ácidos débiles se basa en la constante de disociación (Ka) del ácido correspondiente. Aniones con valores altos de pKa serán más efectivos para evitar el desarrollo de condiciones químicas agresivas. Oxianiones tales como cromato, molibdato y tungstato pueden inhibir la corrosión por picado por el cambio en el carácter selectivo de la película, de selectiva de aniones a selectiva de cationes, evitando el ingreso de iones cloruro [183].

Entre los mecanismos por medio de los cuales pueden actuar los inhibidores de la corrosión están:

- Adsorción como una película protectora molecular delgada sobre la superficie del metal.
- Formación de un precipitado que recubre el metal.
- Cambios en las características del ambiente o remoción de elementos agresivos del ambiente.

Los inhibidores inorgánicos se pueden dividir en [115]:

- Compuestos que pasivan a los metales en presencia o ausencia de oxígeno, y
- Sustancias que forman depósitos de sal poco soluble sobre la superficie del metal.

Los primeros trabajos relacionados con eficiencia de los inhibidores revelaron que existe una relación crítica de concentraciones entre el inhibidor y anión agresivo, por encima de la cual no se produce corrosión por picado [158,177]. La relación se muestra en la ecuación (14), donde C_A y C_I son las concentraciones del anión agresivo y del inhibidor, respectivamente.

$$log(C_A) = a + b \cdot log(C_I) \quad (14)$$

El potencial de picado (E_P) ha sido reportado como una función de C_A y C_I de acuerdo a la ecuación (15), donde c y d son constantes, siendo d negativo cuando C = C_A y *d* positivo cuando C = C_I [106,115, 177]:

$$E_P = c + d \cdot log(C) \quad (15)$$

La corrosión por picado tiene lugar a potenciales mayores que E_P. Sin embargo, en ciertas condiciones, este tipo de ataque localizado puede ser limitado a un cierto rango de potenciales.

Ciertos aniones, en una concentración suficiente, pueden causar el desplazamiento o aumento de E_{CRIT} ó T_{CRIT} en aleaciones inoxidables, en diferentes soluciones. Distintos autores han clasificado la eficiencia de estos aniones inhibidores de la corrosión por picado en aceros inoxidables y en otras aleaciones.

Leckie y Uhlig [177] encontraron que la eficiencia de algunos aniones inhibidores al picado en soluciones de Cl^- > 0,1 N decrece en el siguiente orden: $OH^- > NO_3^- > SO_4^{2-} > ClO_4^-$, en un acero inoxidable 17,7% Cr - 8,7% Ni. De modo similar, Rozenfeld y Danilov [178] realizaron una clasificación para soluciones neutras de cloruro (0,1 N) llegando a la siguiente clasificación: $NO_3^- > ClO_3^- > ClO_4^- > CrO_4^{2-} > SO_4^{2-}$, en aceros inoxidables (18% Cr—8% Ni). Sin embargo, estos investigadores encontraron que el SO_4^{2-} es más eficiente que el CrO_4^{2-} en soluciones ácidas o alcalinas.

En cuanto a las especies causantes de la corrosión localizada, se ha encontrado el siguiente orden de agresividad: $Cl^- > Br^-$, [115, 184] mientras que el F^- muestra cierta efecto inhibitorio en soluciones con bajas concentraciones de cloruro [185]. El ion oxhidrilo (OH^-) es la mejor especie pasivante y principal precursor de la película pasiva que se forma mayormente por la desprotonación de oxhidrilos. En consecuencia, OH^- es el más potente inhibidor de la corrosión localizada [176,186]. El potencial de picado (E_P) aumenta con la concentración de OH^- en el rango alcalino de pH. El valor crítico $x \cdot i$ se incrementa con el pH, haciendo más difícil alcanzar las condiciones químicas críticas para el inicio de la corrosión por picado [106]. En el acero inoxidable 304 la

corrosión por picado fue completamente inhibida para relaciones de concentración ($[OH^-]/[Cl^-]$) de 0,03 a 0,05 [183].

Los iones nitrato fueron una de las primeras especies que se probaron como posibles inhibidores de la corrosión por picado inducida por cloruros en aceros inoxidables. El rango de los potenciales en el que las picaduras comienzan a formarse en aceros inoxidables en soluciones de cloruro es limitado por la concentración de nitrato. La extensión de una picadura depende de varios factores, tales como la relación de concentración $[NO_3^-]/[Cl^-]$, la composición de la aleación y la temperatura, entre otros.

Yashiro et al. [187] indicaron que el ion nitrato (NO_3^-) actúa como un inhibidor efectivo en condiciones oxidantes, es decir, a altos potenciales anódicos, ya que observaron un aumento de CPT del acero inoxidable 304 al aplicar un potencial en presencia de iones nitrato.

Por otro lado, Brossia y Kelly [188] analizaron la composición química de la solución dentro de la rendija en aceros inoxidables 304 y 316. Sus resultados descartaron la posibilidad de reducción de NO_3^- a nitrito (NO_2^-) o amonio (NH_4^+), ya que estas especies no fueron detectadas. Sin embargo, no se pudo descartar la reducción de NO_3^- a nitrógeno elemental (N). Los autores concluyeron que la modificación química de la solución en la rendija no es suficiente para explicar por completo el efecto inhibidor del NO_3^-. De hecho, informaron que la presencia de NO_3^- contribuye a la formación de una solución más agresiva dentro de la rendija [183].

Ilevbare et al. [180] apoyaron la hipótesis del efecto inhibidor del NO_3^- basado en la competencia entre los iones NO_3^- y Cl^-, proponiendo como mecanismo principal la adsorción preferencial de NO_3^- en los sitios débiles de la superficie metálica. Además, plantearon que un mecanismo basado en el aumento del pH mediante alguna reacción de reducción del NO_3^- es coherente con los resultados observados en la corrosión en rendijas de la aleación C-22 [183].

Estos autores estudiaron el potencial de repasivación en función de la concentración de cloruros y la relación nitrato/cloruro en la aleación C-22 a diferentes temperaturas, correlacionando el potencial con la siguiente expresión (ecuación (16)), donde a, b, c y d son constantes, y b y c son menores que cero, lo que indica que el efecto del $[Cl^-]$ es menos significativo que el de las otras variables:

$$E_{R,CREV} = a + b \cdot log[Cl^-] + c \cdot T + d \cdot log\left(\frac{[NO_3^-]}{[Cl^-]}\right) \qquad (16)$$

El SO_4^{2-} ha sido ampliamente investigado como agente inhibidor la corrosión localizada. Estos iones pueden incrementar la vulnerabilidad a la corrosión localizada cuando están en bajas cantidades en soluciones de cloruros, actuando como inhibidores a mayores concentraciones [189]. El SO_4^{2-} no puede ser sometido a reducción en ambientes con pH bajo. Generalmente se ha propuesto una adsorción

competitiva entre el cloruro y el sulfato en la superficie de aceros inoxidables [188,190]. Considerando lo mencionado, la concentración crítica requerida para que ocurra la ruptura de la capa pasiva es más difícil de alcanzar. La eficacia inhibidora de los iones sulfato se reduce con la temperatura, lo que se interpreta como una disminución de su tasa de adsorción [190].

Yashiro et al. [187] reportaron que los iones HSO_4^- se adsorben más fuertemente que los iones SO_4^{-2} sobre aceros inoxidables, pero no se observó ningún efecto inhibitorio en soluciones ácidas en la que la especie HSO_4^- predomina. La nucleación y propagación de picaduras metaestables son inhibidas por la presencia de sulfatos. Los iones sulfato reducen la solubilidad de los cationes metálicos producidos por disolución en la solución de la picadura [191]. Los iones sulfato son capaces de acumularse preferentemente en la interface metal/solución por migración debido a su mayor carga con respecto a los iones cloruro. Este fenómeno puede causar la desactivación de las picaduras [183]. La difusión de los iones sulfato fuera de las picaduras puede causar un proceso de oscilación de activación-desactivación [106].

El cromato, molibdato y tungstato han sido investigados como agentes inhibidores de la corrosión y sus características son comúnmente comparadas con los elementos Cr, Mo, W que se encuentran en las aleaciones inoxidables. Estos aniones pueden prevenir la corrosión por picado alterando las características de la película pasiva de selectiva catiónica a selectiva aniónica, impidiendo la entrada de iones cloruro [183]. Gluzek et al. [192] han señalado la eficacia de estos inhibidores en el siguiente orden: $CrO_4^{2-} > MoO_4^{2-} > WO_4^{2-}$, para un acero inoxidable ferrítico en soluciones al 4% de NaCl. Los iones cromato y molibdato influyen en la nucleación de picaduras y picaduras metaestables en aceros inoxidables de las series 304 y 316, disminuyendo tanto su número como su tamaño [182].

Se ha demostrado que los oxianiones NO_3^-, CO_3^{2-}, y SO_4^{2-} son capaces de mitigar o evitar la corrosión localizada [193] en la aleación C-22. Se ha informado que algunos ácidos orgánicos también son inhibidores del ataque localizado en la aleación C-22 [194]. El inhibidor más importante de los señalados es el nitrato, que se halla comúnmente en aguas subterráneas.

Se ha observado que la inhibición de la corrosión en rendijas depende fundamentalmente de la relación de concentraciones [inhibidor]/[cloruro], existiendo una relación crítica ($R_{CRÍT}$) para la cual se logra la inhibición total [133]. Esta relación de concentraciones (R) se representa en la ecuación (17):

$$R = \frac{[Inhibidor]}{[Cl^-]} \qquad (17)$$

En donde R es la relación molar de concentraciones entre el inhibidor y el anión agresivo (usualmente el cloruro).

Se ha encontrado que el potencial $E_{R,CREV}$ varía según el modelo empírico que se presenta en la Figura 15 [195]. En esta figura se muestra las regiones de susceptibilidad a la corrosión en rendijas en función de R. Según este modelo empírico, el potencial $E_{R,CREV}$ depende de R de acuerdo con la ecuación (18). El modelo establecido por la ecuación (18) es válido siempre que R sea menor a una R critica (R_{CRIT}) a partir de la cual se abandona la linealidad entre $E_{R,CREV}$ y log (R).

$$E_{R,CREV} = a + b\ log(R) \tag{18}$$

En donde a y b dependen de las condiciones metalúrgicas de la muestra, de la temperatura, del nivel de concentración de cloruro y de otros parámetros.

Se espera que para $E < E_{R,CREV}$ o $R > R_{CRIT}$ no ocurra corrosión en rendijas. El modelo de la Figura 15 permite determinar el valor de R_{CRIT} en cada aleación, inhibidor y temperatura. Los criterios utilizados para para determinar R_{CRIT} son:

- $E_{R,CREV}$ muestra un aumento significativo y el ataque localizado es significativamente menor en comparación con el del valor R inmediatamente inferior probado, o
- El valor R más bajo en el que no se produce corrosión en rendijas a pesar de que $E_{R,CREV}$ no muestra un aumento significativo

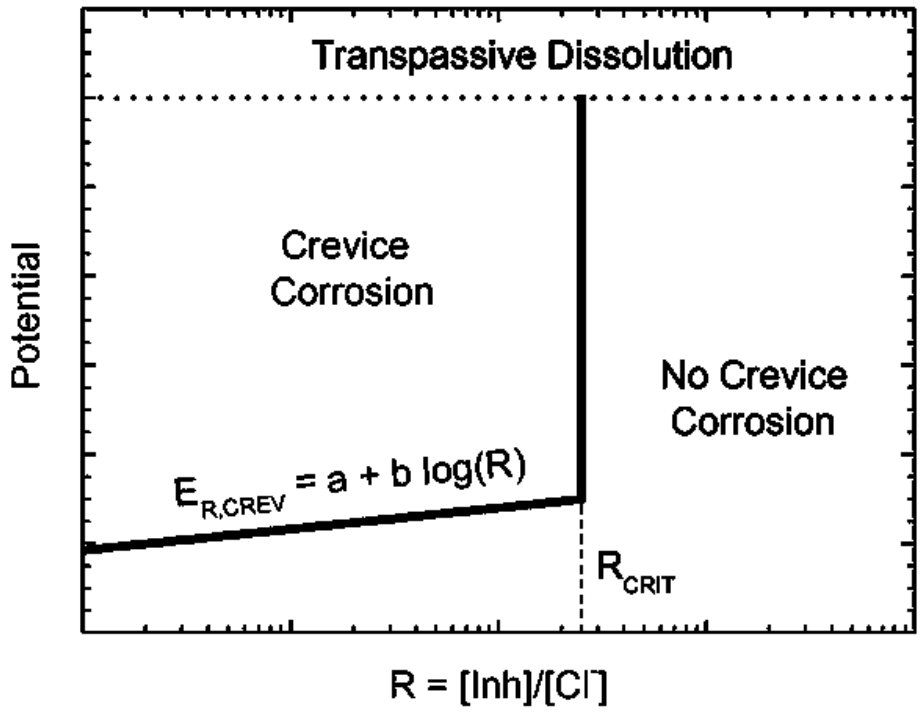


Figura 15. Regiones de susceptibilidad a la corrosión en rendijas en función de la proporción molar de inhibidor a cloruro (R) [195].

En los sistemas en los que se observa inhibición completa de la CR, se determina la relación crítica de concentraciones (R_{CRIT}), a partir de la cual ya no ocurre CR. La eficiencia de los inhibidores está asocia a un valor bajo de R_{CRIT}

Se ha reportado que para el caso del NO_3^-, el valor de la relación molar de inhibición de la corrosión en rendijas es aproximadamente R_{CRIT} = 0,12 para la aleación C-22 (MA) en soluciones de NaCl 4 M a 95ºC [193]. También se han informado valores de $R_{CRÍT}$ para otros inhibidores [193, 194] a distintas temperaturas. La Tabla 11 muestra un resumen de R_{CRIT} determinado para la aleación C-22 en distintas condiciones experimentales (obtenido de la revisión bibliográfica hecha por Rodríguez [183]).

Tabla 11. Relaciones molares críticas (R_{CRIT}) para distintos iones inhibidores en diferentes condiciones experimentales en la aleación C-22 [183].

Autores	Ión Inhibidor	Condiciones experimentales	R_{CRIT}/T
Dunn y Brossia (2002), Dunn et al (2006)	NO_3^-	Aleación C-22 (ASW) en NaCl 0,5M.	0,5/95^{0}C
Dunn et al (2004), Dunn et al (2005a)	NO_3^-	Aleación C-22 (MA)	0,1/80^{0}C 0,15/110^{0}C
		Envejecida térmicamente (TA) 5minutos a 870ºC en $MgCl_2$ 4M	0,1/80^{0}C 0,3/110^{0}C
	CO_3^{2-}	TA 5 minutos a 870ºC en solución NaCl 0,5M,	0,05/95^{0}C
	HCO_3^-	TA 5 minutos a 870ºC en solución NaCl 0,5M.	0,2/95^{0}C
Mishra y Frankel (2008)	NO_3^-	Aleación C-22 (MA) en NaCl 1M, (ASW) en NaCl 1M y NaCl 0,1M	0,2/90^{0}C 1,5/90^{0}C 0,8/90^{0}C
	NO_3^- + SO_4^{2-}	en NaCl 1M, cuando se adiciona SO_4^{2-} 0,2M y 0,5M,	0,15/90^{0}C
Miyagusuku et al (2010,2011)	PO_4^{2-}	Aleación C-22 en solución NaCl 1M	0,3/90^{0}C
Carranza et al (2008)	Ácido cítrico	Aleación C-22 (MA) en solución NaCl 1M.	2/90^{0}C
	Ácido acético	Idem	10/90^{0}C

Little [196] indicó que R_{CRIT} no puede utilizarse como criterio para predecir la ocurrencia de corrosión por picado o en rendijas en aguas subterráneas ya que la presencia de bacterias y hongos puede modificar la composición química del medio, reduciendo o asimilando las especies inhibidoras presentes (por ejemplo NO_3^- ó SO_4^{2-}).

De acuerdo a Rebak [197], los mecanismos por los cuales operan los diferentes inhibidores pueden ubicarse en cuatro grupos:

1. Estabilización de la película pasiva de Cr_2O_3, manteniendo las condiciones oxidantes en la rendija.
2. Reducción del inhibidor en la rendija consumiendo protones.
3. Disminución de la velocidad de corrosión general en la rendija.
4. Secuestro de H^+ libres en la rendija, debido a una constante de disociación menor del correspondiente ácido con respecto a la del HCl.

Los inhibidores pueden actuar por uno o más de estos mecanismos. El NO_3^- es uno de los más eficientes, dado que opera por los cuatro mecanismos propuestos. El mecanismo (4) sería operativo para casi cualquier anión, debido a que el HCl posee una constante de disociación (pKa = -8) muy baja y por tanto una disociación muy elevada [197].

La corrosión en rendijas de aleaciones Ni-Cr-Mo, tales como la C-22, ocurre debido a la formación de una solución concentrada de HCl en la región ocluida [198]. Esta solución se forma debido a la hidrólisis de los cationes metálicos disueltos. La migración de iones cloruro, para balancear el exceso de carga positiva, produce un aumento de la actividad del protón, incrementando aún más la acidez del medio. Las variables geométricas tienen un rol importante en este proceso [106].

Yilmaz et al. [200] estudiaron la corrosión en rendijas en la aleación C-22 (ASW) en soluciones que contenían cloruros y nitratos, a una temperatura de 100 °C, mediante ensayos a potencial constante. Observaron que la corrosión en rendijas se detiene después de un cierto tiempo de propagación, debido a la repasivación del área corroída. Esta fuerte tendencia a la repasivación en la aleación C-22 ha sido reportada por diversos autores [109,133,149].

Por su parte, Estill et al. [201], en ensayos realizados a potencial de corrosión, observaron que la velocidad de corrosión en rendijas de la aleación C-22 bajo condiciones severas ($CaCl_2$ 5 M a 120 °C) disminuye progresivamente hasta detenerse. Bajo estas condiciones, el ataque localizado puede estar limitado por la reacción catódica. Durante los ensayos, se detectaron ciclos en los que el potencial de corrosión cae abruptamente y luego vuelve a aumentar con el tiempo, fenómeno que se ha relacionado con procesos alternantes de actividad y repasivación en las rendijas [201].

Además, en soluciones muy concentradas de cloruros y nitratos a altas temperaturas se ha observado una anomalía: se presenta un ataque por picado sin que se evidencie corrosión en rendijas [202]. No obstante, el nitrato continúa comportándose como un inhibidor eficaz de la corrosión localizada, tal como ocurre en soluciones más diluidas.

Rincón et al. [203] estudiaron la corrosión en rendijas en la aleación C-22 a 90°C, en soluciones de cloruro con inhibidores y determinaron que el nitrato fue el inhibidor más eficiente mostrando en R_{CRIT} = 0,2 para las dos concentraciones de cloruro

probadas. El sulfato mostró valores R_{CRIT} de 1 y 2 en soluciones de NaCl 0,1M y 1M, respectivamente. El carbonato mostró R_{CRIT} = 1 mientras que el bicarbonato y el ácido carbónico no mostraron ningún efecto inhibidor. El cromato y molibdato mostraron R_{CRIT} = 0,5 en soluciones de NaCl 0,1M siendo menos efectivo en soluciones de NaCl 1M. El tungstato produjo un aumento del potencial de repasivación sin alcanzar una inhibición completa. En su investigación Rincón obtuvo los siguientes resultados importantes [7]:

- Los valores de potencial de repasivación (obtenidos mediante el método PD-GS-PD) de la aleación C-22 en soluciones con [Cl^-] de 0,1 M a 4 M obtenidos con el método PD-GS-PD fueron los más conservadores.

- La posibilidad de propagación de corrosión en rendijas por debajo de E_{CO}, determinado por el método PD-GS-PD, fue observada sólo para [Cl^-] = 10 M.

- Se comprobó que las técnicas utilizadas (PS, PD-GS-PS y PD-GS-PD) conducen a valores más conservadores de $E_{R,CREV}$ que la técnica CPP.

- Se obtuvieron mediante la técnica PD-GS-PD valores muy reproducibles de $E_{R,CREV}$ consumiendo un menor tiempo que otros métodos.

- Se observó inhibición de la corrosión en rendijas de la aleación C-22 en soluciones que contienen cloruro para pH ≥ 12,5.

- Las especies consideradas se clasificaron en tres grupos de acuerdo con sus valores de R_{CRIT}: (A) inhibidores eficaces, como oxhidrilo y nitrato ($R_{CRIT} \leq 0,2$); (B) inhibidores moderadamente eficaces, tales como, sulfato, carbonato, cromato y molibdato ($2 > R_{CRIT} > 0,3$) y (C) inhibidores débiles, tales como bicarbonato y tungstato ($R_{CRIT} \geq 2$).

- La eficiencia de los inhibidores se asume dependiente de la cantidad de mecanismos actuando simultáneamente para inhibir la corrosión en rendijas: 1) Estabilización de la película pasiva de Cr_2O_3, manteniendo las condiciones oxidantes en la rendija. 2) Reducción del inhibidor en la rendija consumiendo protones. 3) Disminución de la velocidad de corrosión general en la rendija. 4) Secuestro de H^+ libres en la rendija, debido a una constante de disociación menor del correspondiente ácido con respecto a la del HCl.

- No hubo efecto inhibidor atribuible a la presencia de silicatos, debido a que este efecto se atribuyó exclusivamente al pH de la solución.

- El mecanismo de inhibición del oxhidrilo es ciertamente diferente en comparación con otros tipos de inhibidores, ya que este no depende de la concentración de cloruros.

- La posibilidad de que ocurra corrosión en rendijas en la aleación C-22 depende primordialmente de que se presenten un conjunto de condiciones ambientales. De las variables ambientales, las más relevantes son la temperatura, la concentración de cloruros, la presencia de inhibidores, el potencial y la severidad de las rendijas formadas.

- La estabilización del picado metaestable por la geometría de la rendija es el mecanismo de iniciación de la corrosión en rendijas más consistente con las observaciones experimentales realizadas.

Anderko et al. [204] investigaron los potenciales de repasivación en aceros inoxidables y aleaciones de base níquel en ambientes acuosos que contienen cloruros como especies agresivas y varios oxianiones como inhibidores. Estos autores establecieron una matriz de datos de potenciales de repasivación para las aleaciones 316L, 600, 690, 254SMO, 2205 y S-13Cr en presencia de varias combinaciones de cloruros con hidróxidos, molibdatos, vanadatos, sulfatos y nitratos. Su trabajo, toma en cuenta la química de la solución y de la temperatura para calcular el potencial de repasivación de la aleación. El modelo se derivó considerando la disolución de un metal en un entorno de corrosión localizada en el límite de repasivación. En particular, el modelo de Anderko predice la transición del rango de concentración en el que es posible la corrosión localizada y la región en la que se espera la inhibición. Para mejorar el carácter predictivo del modelo, sus parámetros han sido correlacionados con la composición de la aleación para aleaciones de Fe – Ni – Cr – Mo – W – N, permitiendo predecir el potencial de repasivación de las aleaciones para los cuales no hay datos experimentales disponibles.

1.2.5. Efecto de los aleantes

Los elementos de aleación tienen efectos complejos sobre la resistencia a la corrosión y la estabilidad metalúrgica de las aleaciones a base de níquel. Los efectos de diversos elementos en aleaciones utilizadas para la resistencia a la corrosión acuosa y para la corrosión a alta temperatura se presentan en la Tabla 12 y la Tabla 13 respectivamente. Algunos elementos de aleación son comunes a ambos tipos de aleaciones, pero confieren diferentes características a cada uno. Algunos elementos pueden ser indeseables para aleaciones de corrosión acuosa, pero beneficiosos para aleaciones de corrosión a alta temperatura, y viceversa [1].

Tabla 12. Aleantes y sus principales efectos en medios corrosivos a baja temperatura en las aleaciones de Ni (CRA). [1].

Aleante	**Principales efectos**	**Otros efectos**
Ni	Proporciona la matriz para disolver otros elementos de aleación; mejora la estabilidad térmica frente a las fases intermetálicas y la fabricabilidad.	Mayor resistencia a la corrosión en ambientes no oxidantes en comparación con el Fe; resistencia a los álcalis; aumenta la resistencia a la SCC en soluciones de cloruro.
Al	Generalmente se añade como desoxidante.	En algunas aleaciones de endurecimiento por precipitación se añade para formar la fase γ'
Cr	Mejora la resistencia a ambientes oxidantes.	Aumenta la solubilidad del nitrógeno y el carbono; aumenta la susceptibilidad a la precipitación de la fase sigma; en combinación con Mo, W y N puede mejorar la resistencia a la corrosión localizada.
C	Aumenta la resistencia a altas temperaturas.	Aumenta la formación de carburos perjudiciales en los bordes de grano.
Co	Aumenta la resistencia al desgaste.	A veces, una impureza incidental; en grandes cantidades puede reducir la resistencia al SCC.
Cu	Mejora la resistencia a entornos no oxidantes, como el ácido sulfúrico y fosfórico; como elemento de aleación binaria con Ni, puede mejorar la resistencia a la corrosión del agua de mar.	Disminuye la resistencia a la corrosión localizada en entornos de haluros oxidantes.

Aleante	Principales efectos	Otros efectos
Fe	Un mayor contenido de Fe puede reducir la tendencia a formar ordenamientos de largo alcance.	Aumenta la tendencia a la formación de fases intermetálicas perjudiciales, como sigma; cuanto más altos sean los niveles de Cr, Mo y W, menor será la adición de Fe para preservar la estabilidad metalúrgica.
Mo, W	Aumenta la resistencia a entornos no oxidantes, como HCl y H_2SO_4; en combinación con Cr, mejora la resistencia a entornos oxidantes de haluros.	Proporciona fortalecimiento de la solución sólida; aumenta la tendencia a formar fases intermetálicas perjudiciales, como la fase μ.
Mn	Se añade principalmente como desoxidante durante la fusión; en los niveles encontrados en aleaciones típicas a base de níquel, no tiene efecto sobre la corrosión.	Los altos niveles de Mn podrían desestabilizar la estructura metalúrgica al precipitar las fases intermetálicas.
N	En combinación con Cr y Mo puede aumentar la resistencia a la corrosión localizada	Se necesita un mayor contenido de Cr (al menos un 25 %) para disolver el N en aleaciones a base de Ni; las aleaciones con menor contenido de Cr pueden formar nitruros de cromo perjudiciales.
Nb, Ta, Ti	Generalmente se añade para prevenir la formación de carburos de cromo (estabilización) o para proporcionar endurecimiento por precipitación; no tiene efecto sobre la corrosión, excepto indirectamente a través del control de carburos.	Puede provocar un ataque por corte cerca de las soldaduras debido a la resolución de carburos y la precipitación de carburos de cromo.
Si	Mejora la resistencia a entornos altamente oxidantes sin haluro,	En ocasiones, se añade Si para provocar el endurecimiento por precipitación mediante la formación de Ni_3Si; el Si es

Aleante	Principales efectos	Otros efectos
	como el ácido sulfúrico concentrado y el ácido nítrico fumante	perjudicial para la estabilidad metalúrgica; el Si aumenta la actividad del carbono y resulta en una mayor formación de carburos; el Si también aumenta la tendencia a formar la fase sigma en presencia de Cr y Mo.

Tabla 13. Aleantes y sus principales efectos en aleaciones de Ni de alta temperatura (HTA) [1].

Aleante	Principales efectos	Otros efectos
Ni	Mejora la resistencia a la carburación, la nitruración y la cloración; es perjudicial para la resistencia a la sulfuración.	Mejora las propiedades mecánicas a alta temperatura.
Al	De forma independiente y sinérgica con el Cr, mejora la resistencia a la oxidación; es perjudicial para la resistencia a la nitruración.	Ayuda a mejorar la resistencia a la sulfuración; mejora los efectos de endurecimiento por envejecimiento.
Cr	Mejora la resistencia a la oxidación; perjudicial para la resistencia a la nitruración y la fluoración.	Mejora la resistencia a la sulfuración; beneficioso para la carburación y la resistencia a la formación de polvo metálico.
C	Mejora la resistencia, favorece la resistencia a la nitruración, es beneficioso para la resistencia a la carburación y afecta negativamente la resistencia a la oxidación.	

Aleante	Principales efectos	Otros efectos
Co	Reduce la tasa de difusión del azufre, lo que contribuye a la resistencia a la sulfuración; mejora la resistencia a la solución sólida	
Mo,W	Mejora la resistencia a altas temperaturas y la resistencia a la fluencia, lo cual es perjudicial para la resistencia a la oxidación a temperaturas más altas.	Ayuda a reducir la resistencia a la cloración.
Mn	Ligero efecto positivo sobre la resistencia a altas temperaturas y la fluencia; perjudicial para la resistencia a la oxidación; aumenta la solubilidad del nitrógeno.	
Ti	Mejora el endurecimiento envejecimiento.	Perjudicial para la resistencia a la nitruración
Nb	Aumenta la resistencia a la fluencia a corto plazo; puede ser beneficioso en la carburación; perjudicial para la resistencia a la nitruración.	Mejora el endurecimiento envejecimiento.
Si	Mejora la resistencia a la oxidación, nitruración, sulfuración y carburación; es perjudicial para la resistencia a la cloración no oxidante.	Actúa sinérgicamente con el cromo para mejorar la degradación a alta temperatura.

Se han utilizado diferentes tipos de ensayos para evaluar la resistencia a la corrosión en rendijas: ensayo de inmersión en cloruro férrico, ensayos electroquímicos en agua de mar sintética y determinación de CCT en aceros inoxidables y aleaciones Ni-Cr-Mo. Se encontró que la resistencia al inicio de la corrosión en rendijas en soluciones de cloruro es principalmente una función del contenido de cromo y molibdeno y que además es necesario se reúnan las condiciones críticas para que se nuclee y se desarrolle el ataque localizado. El níquel parece ser perjudicial para la resistencia a la CR [115].

Con la información de la Tabla 3 se puede calcular el valor PRE típico para algunas CRA de base Ni que se utilizan en ambientes que podrían causar corrosión localizada o corrosión bajo tensión. El uso del PRE para clasificar las aleaciones de Ni ha sido cuestionado en la comunidad científica ya que fue desarrollado inicialmente para aceros inoxidables. La solubilidad del nitrógeno (N) en las aleaciones de Ni, por el contrario, es mucho menor que en el acero inoxidable. Por lo tanto, su aporte al PRE es mucho menor en aleaciones de Ni que en aceros inoxidables. Según la ecuación (4), el Cr, Mo y W contribuyen mayormente al PRE. Hay consenso general de que el Cr controla la formación de la película pasiva y el potencial de ruptura de esta, pero no afecta la repasivación en las aleaciones de Ni. Por otro lado, se cree que Mo y W contribuyen a la capacidad de repasivación de las aleaciones de Ni después de la iniciación del picado [10].

Gruss et al. [205] utilizaron ensayos de polarización potenciodinámica cíclica para comparar el potencial de repasivación de las aleaciones 825, 625 y C-22. Ellos reportaron un aumento de los valores del potencial de repasivación a medida que el PRE calculado aumentó, siguiendo el siguiente orden: aleación 825 < aleación 625 < aleación C-22. La cantidad de Cr en las aleaciones 625 y C-22 es similar. Sin embargo, la aleación C-22 tiene una resistencia superior a corrosión localizada debido a su mayor contenido de Mo (Tabla 3).

Asphahani [206] estudió la influencia del potencial en el picado y la CR de diferentes aleaciones de alto rendimiento (aleación 825, aleación G, aleación 625, y aleación C-276) en 3,8% $FeCl_3$ a 70 °C. Sus resultados mostraron que cuanto mayor sea el contenido de Mo en la aleación, más positivo es el potencial al que ocurre la corrosión localizada. La excelente resistencia a la CR de la aleación C-276 se atribuyó al alto contenido de Mo y la presencia de W.

Con respecto al Ni, se ha observado que la presencia de iones de este elemento en la capa pasiva de los aceros inoxidables dificulta su degradación, y aumenta el potencial de ruptura de la pasividad por corrosión en rendijas hacia potenciales más nobles. Pickering [207] publicó una revisión del trabajo realizado en su laboratorio sobre el papel que juegan los productos de corrosión en los procesos de corrosión y degradación de materiales e hizo notar que el aumento del contenido de níquel aumenta la resistencia a la corrosión al desplazar el potencial de corrosión del metal

en la dirección más noble. En los inoxidables austeníticos que contienen molibdeno, la adición de nitrógeno produce una disminución significativa en la velocidad de corrosión en rendijas. Se han observado resultados similares para los aceros inoxidables ferríticos y para los aceros inoxidables austeníticos [69]. Además, la formación de nitruros de molibdeno ayuda a retener a los iones molibdeno en la película pasiva actuando como inhibidor de la disolución del molibdeno en la región transpasiva [208,209].

En las aleaciones de base níquel, el Cr tiene la principal influencia en el mantenimiento de la pasividad [76], en tanto que el Mo y el W ayudan a controlar la propagación de la corrosión localizada y al proceso de repasivación [45,119,209,211]. La optimización de las concentraciones de Cr, Mo y W es una característica importante en el desarrollo de las aleaciones Ni-Cr-Mo como aleaciones resistentes a la corrosión generalizada, la corrosión localizada y la corrosión bajo tensión [212]. Además, a pesar de su excelente resistencia a la corrosión localizada tanto en entornos oxidantes como reductores, sigue existiendo la preocupación de que estas aleaciones puedan fallar por corrosión en rendijas en soluciones concentradas de cloruros y oxidantes, a altas temperaturas [112,119, 150,151,203,209,211,213].

Lillard et al. [214] realizaron estudios de corrosión localizada de las aleaciones 625, C-276 y G-3 en soluciones críticas simuladas de rendijas, para comprender el efecto del Cr y el Mo sobre la inhibición o la resistencia que otorgan a la corrosión localizada. Las curvas potenciodinámicas mostraron que un aumento en el contenido de Mo da lugar a una menor densidad de corriente pasiva y una menor velocidad de disolución asociada con la región activa. Ellos han propuesto un ranking de resistencia a la corrosión localizada (C-276 > 625 > G-3), basado en un aumento en el contenido de Mo de estas aleaciones. El estudio sugirió además que el Mo como elemento aleante controla la velocidad a la que se propaga la corrosión en rendijas.

Wong y Buchheit [215] llevaron a cabo un estudio sobre el impacto del cromo y el molibdeno en el comportamiento de la corrosión localizada de aleaciones Ni-Cr-Mo. Sus hallazgos revelaron que, al incrementarse el contenido de Cr y Mo en estas aleaciones, se observa una disminución en el número de eventos metaestables. Además, un mayor contenido de Mo resultó en picos de mayor amplitud en la densidad de corriente y en una disminución de la velocidad de crecimiento de las picaduras. Cabe destacar que las picaduras metaestables son precursoras de las picaduras estables [103]; así, la reducción en el número de eventos metaestables se traduce en una mayor resistencia a la corrosión localizada.

Kehler y Scully [109] estudiaron la susceptibilidad a la corrosión en rendijas de la aleación 625 y C-22 en solución ácida y encontraron que la velocidad con que ocurren los eventos metaestables, obtenida a partir de los transitorios en ensayos potenciostáticos, aumenta con el potencial aplicado y con la temperatura. Estos investigadores observaron un aumento más significativo para la aleación 625 que para la aleación C-22. La profundidad de penetración debida al ataque por corrosión en

rendijas es mayor para la aleación 625 que para la C-22. Dado que ambas aleaciones tienen una cantidad similar de Cr, las diferencias que observan en el comportamiento de la corrosión en rendijas son atribuidas a su contenido de Mo (o Mo + W). Por lo tanto, un mayor contenido de Mo (o Mo + W) en la aleación C-22 da como resultado una mejor resistencia a la corrosión en rendijas.

El efecto del cobre (Cu) sobre la corrosión localizada en las aleaciones de Ni-Cr-Mo ha sido investigado por Mishra et al. [216]. Estos autores utilizaron soluciones salinas calientes para comparar la resistencia a la corrosión en rendijas de las aleaciones 59 y C- 2000. Los resultados mostraron que la iniciación de la CR se retardó en la aleación C- 2000 que contiene 1,6% en peso de Cu, en comparación con la aleación 59 libre de Cu. Ambas aleaciones tienen similares contenidos de Cr y Mo (Tabla 3). En sus ensayos utilizaron una rendija única controlando galvanostáticamente en soluciones de NaCl 1 M a diferentes temperaturas. El Cu, sin embargo, aún no se ha incluido en ninguna ecuación utilizada para determinar el PRE de las aleaciones de Ni [10].

1.2.5.1 Efecto del Mo

Respecto a la resistencia a la corrosión localizada, el molibdeno es el aleante más importante luego del cromo, tanto para aceros inoxidables como para aleaciones de níquel. La adición de molibdeno mejora la resistencia a la corrosión localizada [69,70,77,78]. Se han realizado numerosos estudios para determinar el mecanismo por el cual actúa el molibdeno. Sin embargo, aún no existe un acuerdo al respecto [70,217]. La influencia del molibdeno se atribuye a distintos fenómenos. Se observó que la presencia de molibdeno reduce la velocidad de disolución anódica en el estado activo, aun cuando este elemento se halla presente en pequeñas cantidades. Algunos autores sostienen que esto se debe a la formación de MoO_2 [217]. Otros suponen que el molibdeno se distribuye preferencialmente sobre los defectos en la superficie [70]

Entre las hipótesis que se han propuesto, destacan tres teorías para explicar el efecto beneficioso de Mo sobre la resistencia a la corrosión localizada de las aleaciones Ni-Cr-Mo. La mayoría de estas teorías han sido investigadas en los aceros inoxidables austeníticos. Estas teorías son [214]:

- Una especie soluble de Mo^{4+} o Mo^{6+} forma una película pasivante metaestable, un precipitado compuesto, o un anión soluble que consume protones en la rendija o se incorpora a la película pasiva rica en Cr original directamente del metal, lo que lo hace más resistente a la desestabilización química y demora o previene su iniciación.
- El Mo como aleante reduce la velocidad de disolución de la superficie de la aleación desnuda y reduce las velocidades de propagación.

- El Mo se disuelve de la aleación o de la película pasiva como MoO_4^{2-}, que por procesos de quimisorción, limita el inicio de corrosión en rendijas o promueve repasivación de la rendija.

Kaneko e Isaacs [218] investigaron el efecto del molibdeno (Mo) sobre el potencial de picado, la cinética de disolución y el comportamiento de repasivación en aceros inoxidables ferríticos de alta pureza (Fe–18%Cr–x%Mo) y en aceros inoxidables austeníticos (Fe–18%Cr–12–15%Ni–x%Mo), evaluados en soluciones de cloruro y bromuro.

Los autores observaron que, en soluciones de cloruro, el aumento del contenido de Mo produjo un incremento significativo en el potencial de picado de las aleaciones Fe–18%Cr–x%Mo, mientras que en soluciones de bromuro los incrementos fueron considerablemente menores. Se halló una excelente correlación entre el aumento del potencial de picado de las aleaciones ferríticas (con 2–5% Mo) y el incremento del sobrepotencial de disolución en soluciones saturadas con productos disueltos generados dentro de las picaduras.

En el caso de los aceros inoxidables austeníticos, también se registraron aumentos mayores en el potencial de picado en soluciones de cloruro que en bromuro. Además, se observaron potenciales de picado más elevados para los aceros austeníticos en comparación con los ferríticos con igual contenido de Mo.

Sin embargo, para los aceros austeníticos, las diferencias observadas entre los potenciales de picado en soluciones de bromuro y cloruro no pudieron atribuirse únicamente a las tasas de disolución ni a las características de repasivación en soluciones saturadas de los productos disueltos. En consecuencia, los autores concluyeron que los procesos de iniciación desempeñan un papel determinante en el mecanismo de picado en aceros inoxidables austeníticos.

Jargelius-Petterson y Pound [219] investigaron el papel del molibdeno en la pasivación de aceros inoxidables austeníticos en soluciones de HCl, H_2SO_4 y mezclas de HCl + NaCl. Concluyeron que el molibdeno participa en prácticamente todos los procesos fundamentales involucrados: disolución, formación de intermediarios y pasivación.

Sus resultados respaldan dos mecanismos propuestos: por un lado, el enriquecimiento superficial de molibdeno metálico, que actúa como moderador de la disolución; y por otro, la presencia de especies de molibdeno adsorbidas, que intervienen como intermediarios en la formación de la película pasiva. Además, el molibdeno tiene la capacidad de contrarrestar los efectos perjudiciales del azufre, que tiende a debilitar la capa pasiva [70].

En cuanto a elementos con propiedades similares, el tungsteno ha demostrado un comportamiento análogo, aunque es menos efectivo que el molibdeno y ha sido objeto de menos investigaciones [220].

El molibdeno ha sido identificado en películas pasivas como Mo^{6+}, y se cree que su forma estable es MoO_4^{2-} [221]. Estudios mediante XPS realizados en acero inoxidable 304, después de ensayos de polarización en soluciones con cloruros y molibdatos, mostraron que el Mo se incorpora a la película pasiva. En estos análisis se detectaron diversas especies de Mo (Mo^{4+}, Mo^{5+} y Mo^{6+}) distribuidas a lo largo de la película [187].

Sugimoto et al. [221] señalaron que el ion molibdato (MoO_4^{2-}) suprime tanto la iniciación como el crecimiento de picaduras en aceros inoxidables 20Cr–25Ni–xMo expuestos a soluciones de cloruro de sodio. Se observó que los molibdatos son eficaces para limitar el crecimiento de picaduras activas antes de que alcancen un tamaño crítico, lo que sugiere que actúan en una etapa temprana del proceso de picado, antes de que se establezcan las condiciones químicas agresivas en el interior de la picadura [214].

Adicionalmente, se ha comprobado que la adición de MoO_4^{2-} en agua de mar retrasa la iniciación de la corrosión en rendijas y reduce significativamente su velocidad de propagación en aleaciones como la Inconel 625 [214].

Yashiro et al. [187] afirmaron que el MoO_4^{2-} es un inhibidor efectivo de la corrosión por picado en aceros inoxidables tipo 304 en presencia de cloruros, en un amplio rango de temperaturas (25 °C–150 °C). Diversos estudios han indicado que la efectividad del ion molibdato se incrementa con la temperatura [183].

Se cree que el MoO_4^{2-} se adsorbe preferentemente sobre la superficie pasiva de los aceros inoxidables, impidiendo la adsorción de Cl^- durante las etapas iniciales del proceso de picado [221]. En el caso de la corrosión en rendijas, la inhibición ha sido atribuida a la precipitación de Mo^{4+}, como resultado de la reducción electroquímica de Mo^{6+} [183].

Jakupi et al. [211] estudiaron el efecto del Mo y del W en la resistencia a la corrosión en rendijas, realizando ensayos galvanostáticos sobre las aleaciones C-22 y C-2000. A través de técnicas de microscopía electrónica de barrido (Scanning Electron Microscopy, SEM) y análisis por dispersión de energía de rayos X (Energy Dispersive X-Ray Analysis, EDX), observaron una acumulación significativa de productos de corrosión insolubles enriquecidos en Mo-O y Mo-W-O, localizados en las zonas de propagación de la corrosión localizada. Estos resultados son coherentes con los hallazgos previos de otros autores [210].

Además, estudios mediante espectroscopía Raman revelaron que los productos insolubles presentes en los sitios activos dentro de la rendija corresponden a especies poliméricas de Mo, incluyendo también especies con tungsteno en el caso de la aleación C-22. Estos compuestos poliméricos parecen controlar la velocidad de propagación de la corrosión en rendijas y su acumulación actúa como una barrera física que limita la penetración del ataque localizado [211].

Estos hallazgos coinciden con los resultados de Hayes et al. [45], quienes concluyeron que, mientras que el cromo (Cr) es el principal responsable de la formación y mantenimiento de la pasividad, es el molibdeno (Mo) quien desempeña un papel crucial en la limitación del crecimiento de las picaduras y en la facilitación de la repasivación de las zonas activas.

Zadorozne et al. [116] estudiaron el comportamiento frente a la corrosión de las aleaciones C-22, C-22HS e HYBRID-BC1 en HCl 1M a 90ºC. Hallaron que la velocidad de disolución anódica en condiciones activas como las que se hallan en una rendija está controlada principalmente por el contenido de Mo. El mayor contenido de Mo de la aleación HYBRID-BC1 resulta en una mejor resistencia a la corrosión que las aleaciones C-22 y C-22HS. Por el contrario, la aleación HYBRID-BC1 presenta una mayor densidad de corriente pasiva en comparación con las aleaciones C-22 y C-22HS. Las altas corrientes pasivas de la aleación HYBRID-BC1 son el resultado de su bajo contenido de Cr. Los potenciales de repasivación de la corrosión en rendijas se obtuvieron mediante la técnica PD-GS-PD, utilizando formadores artificiales de rendijas de material cerámico recubiertas con PTFE (Teflon®) en soluciones de cloruro a 90 ºC. Los potenciales de repasivación obtenidos son mayores para la aleación HYBRID-BC1 en comparación con las aleaciones C-22 y C-22HS lo que sugiere que el mayor contenido de Mo en la aleación HYBRID-BC1 ayuda a la repasivación.

Jakupi et al. [222], estudiaron la evolución del daño por corrosión en rendijas en la aleación 22 por microscopía de barrido láser confocal. La corrosión en rendijas se estudió galvanostáticamente (10–200 μA) a 120 °C en NaCl 5 M. Las corrientes más altas aplicadas se atribuyeron a la inhibición de la disolución del metal por la rápida formación de molibdatos insolubles, que obligan a la propagación a desplazarse a áreas desprotegidas por capas de molibdato.

Mishra y Shoesmith [223] investigaron el efecto del Cr, Mo y W en la corrosión por rendijas de aleaciones comerciales de Ni-Cr-Mo-(W) en soluciones de NaCl 1 M, utilizando el método PD-GS-PD. En su estudio, evaluaron el potencial de ruptura de la película pasiva, el potencial de repasivación y las temperaturas de protección de cada aleación analizada.

Según los autores, tal como se esperaba, el cromo es el elemento clave que determina la resistencia al inicio de la corrosión por rendijas. Sin embargo, la presencia de una cantidad significativa de molibdeno en la aleación es esencial para lograr la máxima estabilidad de la película pasiva, especialmente a temperaturas superiores a 60 °C. Además, se identificó al Mo como el principal elemento que controla tanto la propagación de la CR como la capacidad de repasivación de la superficie.

Tomando como referencia la temperatura de protección como indicador de la resistencia de las aleaciones frente a la CR, se estableció el siguiente orden creciente de resistencia: 625 < C-4 < C-276 < C-22 ~ 59 ~ C-2000 < 686.

De forma más general, se observó un incremento en la resistencia a la CR siguiendo esta secuencia de composición:

alto Cr – bajo Mo < bajo Cr – alto Mo < alto Cr – alto Mo < alto Cr – alto (Mo + W).

Según Mishra y Shoesmith, las contribuciones individuales del Mo y del tungsteno parecen ser difíciles de separar, ya que la adición de W mejora la resistencia a la CR de manera similar a lo que se logra con una cantidad equivalente de Mo.

Ebrahimi et al. [224] investigaron las propiedades electroquímicas y la composición de los óxidos pasivos, transpasivos y repasivados en aleaciones de Ni-Cr-Mo, mediante ensayos potenciostáticos, espectroscopía de impedancia electroquímica (EIS) y técnicas de análisis superficial como XPS. En particular, se estudiaron las aleaciones C-22 (alto Cr / bajo Mo) y HYBRID-BC1 (bajo Cr / alto Mo) en soluciones de NaCl 5 M.

Los resultados mostraron que, a bajos potenciales dentro de la región de pasividad, la película de óxido formada en la aleación HYBRID-BC1 presentó una menor resistencia que la observada en la C-22, lo cual se atribuyó posiblemente a la influencia del Mo en el incremento de defectos estructurales dentro del óxido. A potenciales más elevados, aún dentro de la región pasiva, ambas aleaciones exhibieron composiciones de óxidos similares en la película superficial.

Bajo condiciones transpasivas, la capa barrera de Cr(III), compuesta predominantemente por Cr_2O_3, se degradó en ambas aleaciones. No obstante, se observó una mayor acumulación de Mo(VI)/Mo(V) en la HYBRID-BC1 en comparación con la C-22.

Tras regresar a potenciales dentro de la región pasiva, ambas aleaciones mostraron una recuperación de la pasividad. En el caso de la C-22, esta mejora se relacionó principalmente con la reformación de la capa barrera de óxido de Cr(III), mientras que en la aleación HYBRID-BC1 se debió tanto a la reformación parcial de dicha capa como a la acumulación de especies de Mo(IV)/Mo(V), que también contribuyen a la estabilización de la película pasiva.

Henderson et al. [225], estudiaron el papel del Mo como aleante durante la disolución transpasiva de cuatro aleaciones de base Ni comercialmente disponibles (HYBRID-BC1, C-22, G-35 y G-30) en soluciones neutras de cloruros, utilizando una técnica espectroelectroquímica de emisión atómica (AESEC: Atomic Emission SpectroElectroChemistry). Las velocidades de disolución de Ni, Cr, Mo y Fe se obtuvieron en función del potencial aplicado. El enriquecimiento de Mo ocurrió en el potencial de transpasividad y la redisolución cuando el potencial volvió al dominio pasivo. Estos resultados sugieren un mecanismo de enriquecimiento y liberación de Mo que podría desempeñar un papel importante en la repasivación en condiciones inicialmente neutras del electrolito, como ocurre durante la corrosión en rendijas. Estos autores han propuesto que la precipitación y la redisolución de Mo son impulsadas por los cambios locales de pH.

En otro trabajo, Henderson et al. [226] investigaron el comportamiento de la disolución de aleantes en aleaciones comerciales de base Ni (G-35, C-22 y HYBRID-BC1), en el contexto de la activación superficial, la pasivación espontánea y la pasivación asistida electroquímicamente en solución de HCl mediante AESEC. Tras la activación superficial, se observó que la pasivación espontánea de cada aleación se produce mediante la acumulación de óxidos principalmente ricos en Mo, pero también en Cr. Se observó que la capacidad de una aleación para recuperarse de la activación superficial mejora con un mayor contenido de Mo. En la aleación con el menor contenido de Mo considerada (aproximadamente un 8 % en peso de Mo), la pasivación espontánea no tuvo éxito y se observó una disolución activa. En aleaciones con mayores contenidos de Mo (superiores al 13 % en peso de Mo), la pasivación espontánea se produjo rápidamente y las tasas de disolución se estabilizaron en valores comparables a los encontrados para el óxido nativo, es decir, antes de la perturbación por un potencial aplicado. Se observó, mediante XPS ex situ, que los óxidos de Mo(IV) eran las especies que se acumulaban durante la pasivación espontánea. Durante la pasivación asistida electroquímicamente, es decir, al aplicar un potencial dentro de la región pasiva, se eliminó una parte del Mo previamente acumulado, mientras que los óxidos de Cr se acumularon en la superficie. Sin embargo, según las tasas de disolución observadas tras la pasivación asistida electroquímicamente, el contenido de Cr no influyó en las propiedades de la capa barrera.

1.3. Estudios realizados

Con anterioridad se ha estudiado, en nuestro grupo de investigación, el efecto de algunos de inhibidores de la corrosión en rendijas en soluciones de NaCl a una temperatura de 90°C, en la aleación C-22 [7]. La presente investigación busca completar este estudio para otras temperaturas y otras aleaciones de base Ni de uso nuclear y comercial.

La presencia de molibdeno en la familia de aleaciones Ni-Cr-Mo le otorga resistencia a la corrosión localizada en soluciones de cloruro, que es uno de los principales agentes agresivos [1,227]. El principal modo de corrosión localizada esperado en aleaciones Ni-Cr-Mo es la corrosión en rendijas y en menor medida la corrosión por picado [4]. Las aleaciones Ni-Cr-Fe son menos resistentes a la corrosión localizada que las Ni-Cr-Mo, ya que no poseen Mo en su composición y todas ellas pueden sufrir corrosión por picado.

Además del interés de la industria nuclear en las aleaciones Ni-Cr-Fe y Ni-Cr-Mo, existen motivos relacionados con los mecanismos básicos de corrosión localizada que hacen importante el estudio conjunto de estas dos familias de aleaciones. Uno de estos motivos es la evaluación del efecto de los contenidos de cromo y molibdeno sobre la pasividad y la resistencia a la corrosión localizada de estos materiales

[45,116,223]. El cromo es un aleante muy eficiente en medios corrosivos oxidantes, mientras que el molibdeno aporta resistencia en medios reductores. Con respecto a la corrosión localizada, se especula que el molibdeno como aleante podría tener un efecto similar al del molibdato como inhibidor [190,214,228,229]. Por eso es interesante evaluar el rol del molibdato como inhibidor de la corrosión en rendijas inducida por cloruros en aleaciones de níquel sin molibdeno como aleante (Ni-Cr-Fe) y con diferente contenido de molibdeno en su composición química (Ni-Cr-Mo).

El mecanismo de inhibición del sulfato se atribuye casi exclusivamente a su efecto como electrolito soporte [183]. Por eso el sulfato es una buena referencia para comparar el efecto inhibidor del molibdato, que actuaría por diferentes mecanismos. Se especula que la eficiencia inhibidora del molibdato aumenta o se mantiene estable con el incremento de la temperatura, a diferencia de lo que sucede con el sulfato [190]. Por otra parte, el nitrato es uno de los inhibidores más eficientes de la corrosión en rendijas de la aleación C-22 (Ni-22Cr-13Mo) en soluciones de cloruros [203].

Las aleaciones 600, 690, 800 y C-22 se seleccionaron por su importancia para la industria nuclear. Las aleaciones G-35, 625, C-22HS e HYBRID-BC1 permiten estudiar la variación del contenido de molibdeno en un amplio rango. Considerando estas aleaciones propuestas, se puede evaluar el efecto de los contenidos de Cr y Mo en presencia de molibdato como inhibidor de la corrosión localizada. Se incluyeron como inhibidores el sulfato, que está presente tanto en aguas subterráneas como en la preservación de los generadores de vapor (no adicionada deliberadamente sino como impureza), y el nitrato que es un inhibidor muy eficiente [189,230]. Esta combinación de contenido de aleantes e inhibidores permitirá evaluar posibles efectos sinérgicos entre ambos.

1.4. Referencias

1. D. C. Agarwal, & N. Sridhar, Nickel and Nickel Alloys. in Uhlig's Corrosion Handbook. John Wiley & Sons, Inc., (2011).

2. IAEA-TECDOC-1668. Ageing of Major Nuclear Power Plant Components Important to Safety: Steam Generators,(2011).

3. Yucca Mountain Science and Engineering Report, U. S. Department of Energy, Office of Civilian Radioactive Waste Management, DOE/RW-0539, Las Vegas, NV, USA, (2001).

4. M. A. Rodriguez, Anticipated Degradation Modes of Metallic Engineered Barriers for High-Level Nuclear Waste Repositories. JOM 66 **(**3), (2014).

5. M. A. Rodríguez, Aleación C-22: una barrera resistente a la corrosión en contenedores de residuos nucleares de alta actividad. Tesis de Doctorado, Instituto Sabato, Universidad Nacional de General San Martín, Argentina, (2008).

6. H. G. Maristany, Corrosión en aleaciones de níquel para generadores de vapor de reactores nucleares de potencia. Tesis de Maestría, Instituto Sabato, Universidad Nacional de General San Martín, Argentina, (2016).

7. M. Rincón O., Corrosión de una superaleación de níquel en componentes de aguas subterráneas. Tesis de Doctorado, Instituto Sabato, Universidad Nacional de General San Martín, Argentina, (2011).

8. E. C. Hornus, Efecto de la temperatura sobre la corrosión localizada de aleaciones de interés nuclear. Tesis de Doctorado, Instituto Sabato, Universidad Nacional de General San Martín, Argentina, (2018).

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

10. H. S. Klapper, N. S. Zadorozne y R. B. Rebak. Localized Corrosion Characteristics of Nickel Alloys: A Review, Acta Metall. Sin. (Engl. Lett.), 30 (4), (2017).

11. Aleaciones de niquel y cobalto. https://alloysintl.com/es/inventory/nickel-and-cobalt-alloys/

12. The metals red book, Nonferrous Metals, Vol. 2, CASTI Publishing Inc., ISBN: 0-9696428-1-4, (1993).

13. R. B. Rebak. Nickel alloys for corrosive environments. Article in AM&P Technical Articles, (2000).

14. Technical Bulletin: Inconel® Alloy 600-SMC-027, Special Metals Corporation, (2008).

15. M. A. Rodríguez. Corrosion control of nuclear steam generators under normal operation and plant-outage conditions: a review. De Gruyter. Corros Rev; 38(3), (2020). https://doi.org/10.1515/corrrev-2020-0015

16. VDM Metals. VDM® Alloy 690, https://matmatch.com/es/materials/vdmm017-vdm-metals-vdm-alloy-690

17. Technical Bulletin: Inconel® Alloy 690-SMC-079, Special Metals Corporation, (2009).

18. Aleación 800. https://www.metalstripsolutions.com/es/incoloy-alloy-800/

19. N. S. Zadorozne. Resistencia a la corrosión de aleaciones Ni-Cr-Mo en diferentes condiciones metalúrgicas. SAM. Volumen 7 (3), (2010).

20. A. I. Asphahani, Advances in the development of Ni-Cr-Mo-W alloy systems with improved resistance to aqueous corrosion. The Arabian Journal of Science and Engineering 14 (2), (1989).

21. Haynes International, “Hastelloy® 625® alloy”, brochure H-3073D, (2001).

22. C. Agarwal. “Nickel Base Alloys: Corrosion Challenges in the New Millennium“. Krupp VDM Technologies. Corrosion, March 11 - 16, Houston, Tx. (2001).

23. N. S. Zadorozne. Resistencia a la corrosión de aleaciones Ni-Cr-Mo en diferentes condiciones metalúrgicas. Tesis de Maestría, Instituto Sabato, Universidad Nacional de General San Martín, Argentina, (2010).

24. H.K.D.H Bhadeshia, Nickel Based Superalloys, University of Cambridge, (2005), http://www.msm.cam.ac.uk/phase-trans/2003/nickel.html.

25. P. E. Manning, J. D. Smith, and J. L. Nickerson, New versatile alloys for the chemical process industry, Materials Performance, (1988).

26. M. A. Rodríguez, “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, Instituto Sabato, Universidad Nacional de General San Martín, Argentina, (2004).

27. P. Crook, N. S. Meck and N. E. Koon, “The corrosion characteristics of a uniquely versatile nickel alloy”, paper Nº 08190, Corrosion/08, NACE International, (2008).

28. Haynes International, Corrosion Resistant Alloy. Hastelloy®, G-35® Alloy, brochure H-2121D (2023).

29. Haynes International, Corrosion Resistant Alloy. Hastelloy®, C-22HS® Alloy, brochure H-3180A (2017).

30. Haynes International, Corrosion Resistant a new alloy concept Hastelloy®, HYBRID-BC1®, brochure H-3174 (2008).

31. J.R. Galvele y G.S. Duffó, “Degradación de Materiales –I. Corrosión”, Primera Edición, Jorge Baudino Ediciones, Instituto Sabato, UNSAM-CNEA, Buenos Aires, (2006).

32. R. Winston Revie y Herbert H. Uhlig . Corrosion and Corrosion control. An Introduction to Corrosion Science and Engineering. Fourth edition, a John Wiley & Sons, Inc., publication, (2008).

33. R. Carranza, Former Professor Emeritus, “Técnicas electroquímicas para la determinación de la velocidad de corrosión”, Instituto Sabato, UNSAM (2008).

34. F. King, Corrosion Resistance of Austenitic and Duplex Stainless Steels in Environments Related to UK Geological Disposal, A Report to NDA RWMD, NDA RWMD Document Number: QRS-1384C-R1, Version 1.2 (2009).

35. D.J. Blackwood, C.C. Naish, S.M. Sharland and A.M. Thompson. An experimental and modelling study to assess the initiation of crevice corrosion in stainless steel containers for radioactive waste. AEAT-ERRA-0300, (2002b).

36. G. Blanco, A. Bautista, and H. Takenouti. EIS study of passivation of austenitic and duplex stainless steels reinforcements in simulated pore solutions. Cement Concrete Composites 28, (2006).

37. R. B. Rebak and P. Crook, Influence of the environment on the general corrosion rate of alloy 22 (N06022), PVP2004-2793 (483), Transportation, storage, and disposal of radioactive materials, San Diego, CA, USA, (2004).

38. E. C. Hornus, Efecto de la Temperatura sobre la Corrosión en Rendija de Aleaciones de Níquel para Repositorios Nucleares. Tesis de Maestría, Instituto Sabato, Universidad Nacional de General San Martín, Argentina, (2012).

39. Haynes International, Alloys brochure 3174b, (2019).

40. Haynes International, Alloys brochure H3000N, (2020).

41. N. Priyantha, P. Jayaweera, D. D. Macdonald and A. Sun, An electrochemical impedance study of Alloy 22 in NaCl brine at elevated temperature. I. Corrosion behavior, Journal of Electroanalytical Chemistry 572, (2004).

42. D. D. Macdonald, A. Sun, N. Priyantha and P. Jayaweera, An electrochemical impedance study of Alloy 22 in NaCl brine at elevated temperature. II. Reaction mechanism analysis, Journal of Electroanalytical Chemistry 572, (2004).

43. L. G. McMillion, A. Sun, D. D. Macdonald and D. A. Jones, General corrosion of Alloy 22: experimental determination of model parameters from electrochemical impedance spectroscopy data, Metallurgical and Materials Transactions A. (36A), (2005).

44. D. D. Macdonald and A. Sun, An electrochemical impedance spectroscopy study of the passive state on Alloy 22, Electrochimica Acta 51 (2006), 1767-1779.

45. J. R. Hayes, J. J. Gray, A. W. Szmodis and C. A. Orme, Influence of Chromium and Molybdenum on the Corrosion of Nickel-Based Alloys, Corrosion 62 (6), (2006).

46. G. O. Ilevbare, Effect of Sulfate on the Passive and Crevice Corrosion Properties of Alloy 22 in 4 M Sodium Chloride, Corrosion 62 (4), (2006).

47. S. Boudin, J. Vignes, G. Lorang, M. Da Cunha Belo, G. Blondiaux, S. M. Mikhailov, J. P. Jacobs and H. H. Brongersma, Analytical and electrochemical study of passive films formed on nickel-chromium alloys: influence of the chromium bulk concentration, Surface and Interface Analysis (22), (1994).

48. P. Marcus and V. Maurice, Passivity of metals and alloys in Materials science and technology. A comprehensive treatment. Corrosion and environmental degradation, Vol. I, Ed. M. Schuntze, Wiley, VCH, (2000).

49. K. J. Vetter, Electrochemical Kinetics. Theoretical Aspects, Academic Press, (1967).

50. R. P. Frankenthal and J. Kruger, Passivity of metals, The Electrochemical Society, Princeton NJ, (1978).

51. N. Sato, An overview on the passivity of metals, Corrosion Science 31, (1990).

52. K. E. Heusler, Growth and dissolution of passivating films, Corrosion Science 31, (1990).

53. P. Marcus and V. Maurice, Passivation of metals and semiconductors, and properties of thin oxide layers. A selection of papers from the 9th International Symposium, Paris, France, (2005), Elsevier, (2006).

54. M. Pourbaix, Atlas of electrochemical equilibria in aqueous solutions, NACE Intl., (1974).

55. W. Cahn, P. Haasen and E.J. Kramer, Materials Science and Treatment, Corrosion and Environmental Degradation Vol.I, WILEY, (2000).

56. B. MacDougall and M. J. Graham, “Growth and stability of passive films in Corrosion mechanisms in theory and practice”, Second edition, edited by Philippe Marcus, Marcel Dekker (2000).

57. OLI Systems Inc. Corrosion Analyzer Software, version 6.4, Morris Plains, New Jersey (2001).

58. Passive dissolution of container materials – modeling and experiments, Report CNWRA 2003-01, Contract NRC-02-02-012 (2002).

59. L. Oblonsky and M. Ryan, “In situ x-ray absorption near-edge structure study of the active and transpassive dissolution of passive films on Ni and Ni-Cr alloys in 0,1 M H_2SO_4”, Journal of Electrochemical Society 148 (10) (2001).

60. T. Jabs, P. Borthen and H. Strehblow, X-ray photoelectron spectroscopic examinations of electrochemically formed passive layers on Ni-Cr alloys, Journal of the Electrochemical Society 144 (4) (1997).

61. W. P. Yang, D. Costa, and P. Marcus, Resistance to Pitting and Chemical Composition of Passive Films of a Fe-17%Cr Alloy in Chloride-Containing Acid Solution, Journal of the Electrochemical Society 141 (10) (1994).

62. I. Olefjord, B. Brox and U. Jevelstam, Journal Electrochemical Society 132 (1985).

63. Passive dissolution of container materials – modeling and experiments, Report CNWRA 2003-01, Contract NRC-02-02-012 (2002).

64. F. P. Fehlner and M. J. Graham, Thin oxide film formation on metals in Corrosion mechanisms in theory and practice, Second edition, edited by Philippe Marcus, Marcel Dekker (2000).

65. P. Marcus, Surface science approach to corrosion phenomena, Electrochimica Acta 43 (1-2) (1998).

66. Uhlig’s Corrosion Handbook, Second Edition, Edited by R. Winston Revie, John Wiley & Sons, Inc. (2000).

67. L. L. Shreir, L. A. Jarman and G. T. Burstein Corrosion, Vol. 1, Metal/Environment Reactions, Third edition (2000).

68. R. B. Rebak, Metallurgical effects on the corrosion behavior of nickel alloys, ASM Metals Handbook (13A), Corrosion: Fundamental, Testing, and Protection, ASM International, Metals Park, OH (2003).

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

70. C. R. Clayton and I. Olefjord, Passivity of austenistic stainless steels in Corrosion mechanisms in theory and practice, Second edition, edited by Philippe Marcus, Marcel Dekker (2000).

71. G. Lorang, N. Jallerat, K. Vu Quang and J. -P. Langeron, AES Depth profiling of passive overlayers formed on nickel alloys, Surface and Interface Analysis 16 (1990).

72. B. G. Pound and C. H. Becker, Composition of surface films on nickel base superalloys, Journal of the Electrochemical Society 138 (3) (1991).

73. P. Jacobs and H. H. Brongersma, Analytical and electrochemical study of passive films formed on nickel-chromium alloys: influence of the chromium bulk concentration, Surface and Interface Analysis 22 (1994).

74. T. Jabs, P. Borthen and H. -H. Strehblow, X-ray photoelectron spectroscopic examinations of electrochemically formed passive layers on Ni-Cr alloys, Journal of the Electrochemical Society 144 (4) (1997).

75. S. Rajeswari, K. S. K. Danadurai, T. M. Sridhar and S. V. Narasimhan, Surface characterization and pitting behavior of high-Cr-Ni-Mo alloys in simulated white water environment, Corrosion 57 (5) (2001).

76. A. C. Lloyd, J. J. Noël, N. S. MacIntyre and D. W. Shoesmith, Cr, Mo and W alloying additions in Ni and their effect on passivity, Electrochimica Acta 49 (2004).

77. R. B. Rebak. in Materials science and technology. A comprehensive treatment. Corrosion and environmental degradation, Vol.II, Ed. M. Schuntze, Wiley, VCH (2000).

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

79. G. Okamoto, Passive film of 18-8 stainless steel structure and its function, Corrosion Science 13 (1973).

80. V. Maurice, W. P. Yang, and P. Marcus, XPS and STM Study of Passive Films Formed on Fe-22Cr (110) Single-Crystal Surfaces, Journal of the Electrochemical Society 143 (4) (1996).

81. V. Maurice, W. P. Yang, and P. Marcus, X-Ray Photoelectron Spectroscopy and Scanning Tunneling Microscopy Study of Passive Films Formed on (100) Fe-18Cr-13Ni Single-Crystal Surfaces, Journal of the Electrochemical Society 145 (3) (1998).

82. M. P. Ryan, R. C. Newman, and G. E. Thompson, Atomically Resolved STM of Oxide Film Structures on Fe-Cr Alloys during Passivation in Sulfuric Acid Solution, Journal of the Electrochemical Society 141 (12) (1994).

83. W. P. Yang, D. Costa, and P. Marcus, Resistance to Pitting and Chemical Composition of Passive Films of a Fe-17%Cr Alloy in Chloride-Containing Acid Solution, Journal of the Electrochemical Society 141 (10) (1994).

84. P. Marcus, On some fundamental factors in the effect of alloying elements on passivation of alloys, Corrosion Science 36 (12) (1994).

85. T. M. Devine Jr. Issues Relevant to the Uniform Corrosion Resistance of Alloy22 in Waste package materials performance peer review, A compilation of special topic reports, compiled and edited by F. M. G. Wong and J. H. Prayer, Topic 9 (2002).

86. N. Jallerat and K. Vu Quang, Passivation of Ni-Cr-Mo alloys in chloride solution, a new kinetic model, Corrosion Science 31 (1990).

87. M.G. Faichuk, S. Ramamurthy y W.M. Lau. Electrochemical behaviour of Alloy 600 tubing in thiosulphate solution. Corrosion Science 53 (2011).

88. D.-J. Kim, H.-C. Kwon, H. P. Kim, “Effects of the solution temperature and the pH on the electrochemical properties of the surface oxide films formed on Alloy 600”, Corrosion Science 50 (2008).

89. J. -M. Le Canut, S. Maximovitch and F. Dalard, “Electrochemical characterisation of nickel-based alloys in sulphate solutions at 320 °C”, Journal of Nuclear Materials 334 (2004).

90. M. F. Montemor, M.G.S. Ferreira, N.E. Hakiki and M. Da Cunha Belo, “Chemical composition and electronic structure of the oxide films formed on 316L stainless steel and nickel based alloys in high temperature aqueous environments”, Corrosion Science 42 (2000).

91. F. Huang, J.Q. Wang, E.H. Han and W. Ke. Short-time Oxidation of Alloy 690 in High-temperature and High-pressure Steam and Water. J. Mater. Sci. Technol. 28 (6) (2012).

92. S. Fujimoto. W.-S. Kim and M. Sato. Characterization of oxide films formed on Alloy 600 and Alloy 690 in simulated PWR primary water by using hard X-ray photoelectron spectroscopy. J Solid State Electrochem Springer. Published online (2015). DOI 10.1007/s10008-015-2817-8.

93. T. Sakai, K. Aoki, T. Shigemitsu, and Y. Kishi. Effect of Lead Water Chemistry on Oxide Thin Film of Alloy 600. Corrosion 48 (9) (1992).

94. P. J. Bedrossian, Potential-Dependence of the Aqueous Oxidation of Alloy 22 in Simulated Concentrated Well Water, US DOE, LLNL, UCRL-ID-142349 (2000). http://www.llnl.gov/tid/Library.html.

95. Y-J. Kim, P. L. Andresen, P. J. Martiniano, J. Chera, M. Larsen and G. M. Gordon, Passivity of Nuclear Waste Canister Candidate Materials in Mixed-Salt Environments, NACE Corrosion (2002).

96. A. C. Lloyd, D. W. Shoesmith, N. S. MacIntyre and J. J. Noël, Effects of temperature and potential on the passive corrosion properties of alloy C-22 and C276, Journal of the Electrochemical Society 150 (4) (2003).

97. R. G. Kelly, J. R. Scully, D. W. Shoesmith and R. G. Buchheit. Electorchemical Techniques in Corrosion Science and Engineering. Marcel Dekker, Inc., New York, (2003).

98. D. A. Jones, Principles and Prevention of Corrosion, 2nd ed., (Upper Saddle River, NJ: Prentice Hall) (1996).

99. P. Schmuki, From Bacon to barriers: a review on the passivity of metals and alloys, Journal of Solid State Electrochemistry 6 (2002).

100. G.S. Frankel, Pitting Corrosion of Metals: A Review of the Critical Factors. Journal of Electrochemical Society 145 (6) (1998).

101. B.E. Wilde and E. Williams, The use of current/voltage curves for the study of localized corrosion and passivity breakdown of stainless steels in chloride media, Electrochimica Acta 16 (1971).

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

103. G. S. Frankel. Localized Corrosion Phenomenology and Controlling parameters. Waste Package Materials Performance Peer Review A Compilation of Special Topic Reports Compiled and Edited by Frank M.G. Wong and Joe H. Payer Topic 6 (2002).

104. J. Van Muylder, M.Pourbaix y P. Van Laer, caractéristiques électrochimiques de piqûres de corrosion du cuivre en présence d'eaux et de solutions aqueuses chlorurées, Rapports Technique 127, CEBELCOR, Brussels (1965).

105. J. R. Galvele, Tafel's law in pitting corrosion and crevice corrosion susceptibility, Corrosion Science 47 (2005).

106. J. R. Galvele, Transport processes and the mechanism of pitting of metals, Journal of The Electrochemical Society 123 (4) (1976).

107. G. S. Frankel, L. Stockert, F. Hunkeler and H. Boehni, Metastable Pitting of Stainless Steel. Corrosion 43 (7) (1987).

108. S. T. Pride, J. R. Scully and J. L. Hudson, Metastable Pitting of Aluminum and Criteria for the Transition to Stable Pit Growth J. Electro. Soc. 141 (11) (1994).

109. B. A Kehler, and J.R. Scully, Role of metastable pitting in crevices on crevice corrosion stabilization in alloys 625 and 22, Corrosion 61 (7) (2005).

110. N. J. Laycock, J. Stewart, and R. C. Newman, Corros. Sci. 39 (10-11) (1997).

111. P. C. Pistorius and G. T. Burstein, Aspects of the effects of electrolyte composition on the occurrence of metastable pitting on stainless steel. Corrosion Science 36 (3) (1994).

112. M.A. Rodríguez, R.M. Carranza, and R.B. Rebak, Effect of Potential on Crevice Corrosion Kinetics of Alloy 22, Corrosion 66 (1) (2010).

113. D. Choi, G. S. Was, Pit growth in alloy 600/690 steam generator tubes in simulated concentrated environments (Cu^{2+}, Cl^{-}, and SO_4^{2-}), Corrosion 46 (1990).

114. W. Bogaerts, A. Van Haute, M. Braberts, P. Vanslembrouck, Corrosion Research Symposium, Extended Abstract (Houston, TX: NACE) (1982).

115. Z. Szklarska-Smialowska. Pitting and Crevice Corrosion. NACE International Houston (2005).

116. P. Kritzer, N. Boukis, E. Dinjus, Corrosion of Alloy 625 in Aqueous Solutions Containing Chloride and Oxygen. Corrosion 54 (10) (1998).

117. F.P. Ijsseling, Survey of literature on crevice corrosion (1979-1998) Mechanisms, test methods and result, practical experience, protective measures and monitoring, IOM communications (2000).

118. J. Postlethwaite, R. J. Scoular, M. H. Dobbin, Localized Corrosion of Molybdenum-Bearing Nickel Alloys in Chloride Solutions Corrosion 44 (4) (1988).

119. N. S. Zadorozne, C.M. Giordano, M.A. Rodríguez, R.M. Carranza, R.B. Rebak. Crevice corrosion kinetics of nickel alloys bearing chromium and molybdenum. Electrochimica Acta 76 (2012).

120. E. C. Hornus, C. M. Giordano, M. A. Rodríguez, R. M. Carranza and R. B. Rebak. Effect of Temperature on the Crevice Corrosion of Nickel Alloys Containing

Chromium and Molybdenum. Journal of The Electrochemical Society 162 (3) (2015).

121. W. D. France Jr. and N. D. Greene Jr. Passivation of crevices during anodic protection, Corrosion 24 (8) (1968).

122. J. L. Crolet et J. M. Defranoux, Calcul du temps d'incubation de la corrosion caverneuse des aciers inoxydables, Corrosion Science 13 (1973).

123. J. W. Oldfield, W. H. Sutton, Brit. Corros. J. 13 (1978).

124. M. Watson and J. Postlethwaite, Numerical simulation of crevice corrosion: the effect of the crevice gap profile, Corrosion Science 32 (11) (1991).

125. N. Sridhar and D. S. Dunn, Effect of Applied Potential on Changes in Solution Chemistry Inside Crevices on Type 304L Stainless Steel and Alloy 825, Corrosion 50 (11) (1994).

126. S. E. Lott, R.C. Alkire, The variation of solution composition during the initiation of crevice corrosion on stainless steel, Corrosion Science 28 (5) (1988).

127. B. K. Nash, R. G. Kelly, Characterization of the crevice solution chemistry of 304 stainless steel, Corros. Sci. 35 (1993).

128. H. W. Pickering and R. P. Frankenthal, On the Mechanism of Localized Corrosion of Iron and Stainless Steel. I. Electrochemical Studies, Journal of the Electrochemical Society 119 (10) (1972).

129. B. Baroux, Further insights on the pitting corrosion of stainless steels in Corrosion mechanisms in theory and practice, Second edition, edited by Philippe Marcus, Marcel Dekker (2000).

130. L. Stockert and H. Bönhi, Susceptibility to crevice corrosion and metastable pitting of stainless steels, Materials Science Forum 44-45 (1989).

131. T. Shinohara, N. Masuko, T. Tsujikawa, Moire method to measure penetration depth profiles on unevenly corroded metal surface, Corrosion Science 35 (1-4) (1993).

132. P.C-S. Chen, T Hinohara, T. Tsujikawa, Corrosion Engineering Science and Technology. 45 (1996).

133. B.A. Kehler, G.O Ilevbare, J.R Scully, Crevice corrosion stabilization and repassivation behavior of alloy 22 and alloy 625, Corrosion 57 (2001).

134. G. T. Burstein and P. C. Pistorius, Surface Roughness and the Metastable Pitting of Stainless Steel in Chloride Solutions, Corrosion 51 (Nº5) (1995).

135. F. P. Ijsseling, Electrochemical methods in crevice corrosion testing, British Corrosion Journal 15 (2) (1980).

136. P. Combrade, Crevice corrosion of metallic materials in Corrosion mechanisms in theory and practice, Second edition, edited by Philippe Marcus, Marcel Dekker (2000).

137. R. B. Rebak and P. Crook, Improved Pitting and Crevice Corrosion Resistance of Nickel and Cobalt Based Alloys, ECPV 98-17, The Electrochemical Society, Pennington York, NJ (1999).

138. J. W. Oldfield, Crevice corrosion resistance of commercial and high-purity experimental stainless steels in marine environments, Corrosion 46 (7) (1990).

139. J. S. Lee, R. I. Ray and B. J. Little, UNS N06625: A current review of the literature, Materials Perfomance 45 (2006).

140. G. S. Frankel, Pitting Corrosion of Metals. A review of the critical factors, Journal of The Electrochemical Society, Vol. 145, Nº 6 (1998).

141. K. K. Starr, E. D. Verink, Jr. and M. Pourbaix, The significance of the protection potential for Fe-Cr alloys at room temperature, Corrosion Vol. 32, Nº2 (1976).

142. I. L. Rosenfeld, I. S. Danilov, and R. N. Oranskaya, Breakdown of the Passive State and Repassivation of Stainless Steels, Journal of the Electrochemical Society, Vol. 125, Nº11 (1978).

143. N. Sridhar and G. A. Cragnolino, Applicability of repassivation potential for long-term prediction of localized corrosion of alloy 825 and type 316L stainless steel, Corrosion Vol. 49, Nº11 (1993).

144. D. S. Dunn, N. Sridhar and G. A. Cragnolino, Long-term prediction of localized corrosion of alloy 825 in high-level nuclear waste repository environments, Corrosion Vol. 52, Nº2 (1996).

145. D. S. Dunn, G. A. Cragnolino and N. Sridhar, An electrochemical approach to predicting long-term localized corrosion of corrosion-resistant high-level nuclear waste container materials, Corrosion Vol. 56, Nº1 (2000).

146. N. G. Thompson and B. C. Syrett, Relationship between conventional pitting and protection potentials annd a new, unique pitting potential, Corrosion Vol. 48, Nº8, (1992).

147. M. Akashi, G. Nakayama and T. Fukuda, Initiation criteria for crevice corrosion of titanium alloys used for HLW disposal overpack, Paper Nº 158, Corrosion/98, NACE Intl., Houston, TX, (1998).

148. K. J. Evans, A. Yilmaz, S. D. Day, L. L. Wong, J. C. Estill, R. B. Rebak, Journal of Metals, (2005).

149. D. S. Dunn, Y. M. Pan, L. Yang and G. A. Cragnolino, Localized susceptibility of alloy 22 in chloride solutions: part 1 – mill-annealed condition, Corrosion Vol. 61, Nº 11, (2005).

150. C.M. Giordano, M. Rincón Ortíz, M.A. Rodríguez, R.M. Carranza, R.B. Rebak, Crevice corrosion testing methods for measuring repassivation potential of alloy 22, Corrosion Engineering, Science and Technology. 46 (2011).

151. A.K. Mishra, G.S. Frankel, Crevice Corrosion Repassivation of Alloy 22 in Aggressive Environments, Corrosion. 64 (2008).

152. C. J. Semino, P. Pedeferi, G. T. Burstein, T. P. Hoar. The localized corrosion of resistant alloys in chloride solutions, Corros. Sci. 19 (1979).

153. S. Valen and P. O. Gartland. Crevice corrosion repassivation temperatures of highly alloyed stainless steels. Corrosion, Vol. 51 No. 10, (1995).

154. T. S. Lee, A Method for Quantifying the Initiation and Propagation Stages of Crevice Corrosion, ASTM Selected Technical Papers. Electrochemical Corrosion Testing (1981).

155. R. M. Kain, Crevice Corrosion Resistance of Austenitic Stainless Steel in Ambient and Elevated Temperature Seawater, NACE, (1979).

156. T. S., Lee, & R. M. Kain, Factors Influencing the Crevice Corrosion Behaviour of Stainless Steels in Seawater National Association of Corrosion Engineers, 83 (1983).

157. R. M. Kain, Recent Developments in Test Methods for Investigating Crevice Corrosion, ASTM Selected Technical Papers. Electrochemical Corrosion Testing (1985).

158. D. E. Williams, J. Stewart and P. H. Balkwill, The nucleation, growth and stability of micropits in stainless steel Corr. Sci., 36, (1994).

159. H.P. Leckie and H.H. Uhlig, Environmental Factors Affecting the Critical Potential for Pitting in 18-8 Stainless Steel J. Electrochem. Soc., 113, (1966)

160. J. Horvath and H.H. Uhlig, Critical Potentials for Pitting Corrosion of Ni, Cr-Ni, Cr-Fe, and Related Stainless Steels J. Electrochem. Soc., 115 (1968).

161. R. J. Brigham, E. W. Tozer, Effect of alloying additions on the pitting resistance of 18% of Cr austenitic stainless steel, Corrosion 30 (1974).

162. N.J Laycock, and R.C. Newman, Temperature dependence of pitting potentials for austenitic stainless steels above their critical pitting temperature, Corros. Sci. 40 (1998).

163. R. J. Brigham, Pitting of Molybdenum-Bearing Austenitic Stainless Steel, Corrosion, 28, (1972).

164. J. Flyg and R. F .A. Jargelius-Pettersson, "Electrochemical evaluation of crevice corrosion in stainless steels. Materials Science Forum (Switzerland), vol. 289-292, 2 pt (1998).

165. J. Kolts and N. Sridhar, Temperature Effects in Localized Corrosion, in Corrosion of Nickel-Base Alloys, ASM (1985).

166. V. M. Salinas-Bravo, R. C. Newman, An alternative method to determine critical pitting temperature of stainless steels in ferric chloride solution, Corros. Sci. 36 (1994).

167. R. Qvarfort, Critical pitting temperature measurements of stainless steels with an improved electrochemical method, Corrosion Science, 29, (1989).

168. G. T. Burstein, J. J. Moloney, Cyclic thermammetry, Electrochem. Commun. 6 (2004).

169. ASTM G48-11 e1 Standard Test Methods for Pitting and Crevice Corrosion Resistance of Stainless Steels and Related Alloys by Use of Ferric Chloride Solution. (2020) https://www.astm.org/g0048-11r20e01.html

170. ASTM G150-18. Standard Test Method for Electrochemical Critical Pitting Temperature Testing of Stainless Steels and Related Alloys. (2024). https://www.astm.org/g0150-18.html

171. R. J. Brigham, Temperature as a Crevice Corrosion Criterion, Corrosion, 30, (1974).

172. E. A. Abd El Meguid and A. A. Abd El Latif, Corrosion Science, 49, (2007).

173. Y. Ashida, L. G. McMillion and M. L. Taylor, The effect of temperature oscillation on the passive corrosion properties of Alloy 22, Electrochemistry Communications 9, (2007).

174. E. C. Hornus, M. A. Rodríguez, Ricardo M. Carranza,C. Mabel Giordano, Raúl B. Rebak. Procedia Materials Science 8 (2015).

175. E. C. Hornus, M. A. Rodríguez, Ricardo M. Carranza, Raúl B. Rebak. Crevice Corrosion Repassivation of Ni-Cr-Mo Alloys by Cooling Article in CORROSION 75(6) (2019). DOI:10.5006/3100

176. F.J. Martin, P.M. Natishan, K.E. Lucas, E.A. Hogan, A.M. Grolleau, and E.D. Thomas. Crevice Corrosion of Alloy 625 in Natural Seawater. CORROSION—Vol. 59, No. 6. (2003).

177. H. P. Leckie, H. H. Uhlig, Environmental factors affecting the critical potential for pitting in 18-8 stainless steel, Journal of The Electrochemical Society 113, (1966).

178. I. L. Rozenfeld, J. S. Danilov, Electrochemical aspects of pitting corrosion, Corrosion Science 7, (1967).

179. R. Bailey, J.E Castle, XPS study of adsorption of ethoxilanes on iron, Journal Materials Science12, pp. 2049-2055, 1977.

180. G. O. Ilevbare, K. J. King, S. R. Gordon, H. A. Elayat, G. E. Gdowski and T. S. E. Gdowski, Effect of Nitrate on the Repassivation Potential of Alloy 22 in Chloride-Containing Environments, Journal of The Electrochemical Society, Vol. 152, Nº12, (2005).

181. Y. Zuo, H.Wang, J. Zhao, J. Xiong, The effects of some anions on metastable pitting of 316L stainless steel. Corrosion Science, 44 (2002).

182. G. O. Llevbare and G. T Burstein, The inhibition of pitting corrosion of stainless steels by chromate and molybdate ions, Corrosion Science Vol. 45, (2003).

183. M.A. Rodríguez, Inhibition of localized corrosion in chromium containing stainless alloys, Corros. Rev. 30 (2012).

184. R.B Rebak, N.E Koon, J.P.Crook. In: M. Seo, B. Mac Dougall, H. Takahashi, R.G Kelly, editors. Passivity and localized Corrosion, Vol. PV 99-27, Pennington, NJ: The Electrochemical Society, (1999).

185. R. M. Carranza, M. A. Rodríguez and R. B. Rebak, Effect of fluoride ions on crevice corrosion and passive behavior of alloy 22 in hot chloride solutions. Corrosion, Vol. 63, No. 5, (2007).

186. S. Wang, and R.C Newman, Crevice corrosion of type 316L stainless steel in alkaline chloride solution. Corrosion 60, Nº 5, (2004).

187. H. Yashiro, A .Oyama, K .Tanno, Effects of temperature and potential on the inhibitive action of oxacid salts for pitting in high-temperature chloride solutions. Corrosion Vol.53, (1997).

188. C. S. Brossia and R. G. Kelly, Influence of Alloy Sulfur Content and Bulk Electrolyte Composition on Crevice Corrosion Initiation of Austenitic Stainless Steel, Corrosion Vol. 54, Nº2, (1998).

189. G.A. Cragnolino, N. Sridhar, Localized corrosion of a candidate container material for highlevel nuclear waste disposal, Corrosion 47 (6) (1991).

190. M. Ürgen, A.F. Çakir, The effect of molybdate ions on the temperature depent pitting potential of austenitic stainless steels in neutral chloride solutions, Corros. Sci 32, (1991).

191. P.C. Pistorius, G.T. Burstein, Growth of corrosion pits on stainless steel in chloride solution containing dilute sulphate, Corrosion Science 33 (12) (1992).

192. J. Gluszek, G.B Freeman, J. Baron, and J.Kubicki, Effect of composition modification of passive films formed in ferric stainless steel on resistance to pitting, Corrosion 41, (1985).

193. D. S. Dunn, Y. M. Pan, K. T. Chiang, G. A. Cragnolino and X. He, The localized corrosion resistance and mechanical properties of alloy 22 waste package outer containers, Journal of Metals, (2005).

194. R. M. Carranza, M. A. Rodríguez, C. M. Giordano y R. B. Rebak, Effect of Weak Acid Additions on the General and Localized Corrosion Susceptibility of Alloy 22 in Chloride Solutions. MRS Fall Meeting, Symposium: Scientific Basis for Nuclear Waste Management XXXI, Materials Research Society, Sheffield, UK, (2007).

195. M. A. Rodríguez, Inhibición de la corrosión localizada en aleaciones inoxidables que contienen cromo. Corros. Rev. 30 (2012).

196. B. J. Little, A perspective on the use of anion ratios to predict corrosion in Yucca Mountain, Corrosion Vol. 59, Nº8, (2003).

197. R. B. Rebak, Mechanisms of inhibition of crevice corrosion in alloy 22, MRS Fall Meeting, Symposium: Scientific Basis for Nuclear Waste Management XXX, Materials Research Society, Boston, MA, USA, (2006).

198. R. B. Rebak, Factors affecting the crevice corrosion susceptibility of Alloy 22, Paper Nº05610, Corrosion/05, NACE Intl., Houston, TX, (2005).

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

200. A. Yilmaz, P. Pasupathi and R. B. Rebak, Stifling of crevice corrosion in alloy 22 during constant potential tests, Paper PVP2005-71174, ASME Pressure Vessels and Piping Conference, Denver, CO, (2005).

201. J. C. Estill, G. A. Hust, K. J. Evans, M. L. Stuart and R. B. Rebak, Long-term corrosion behavior of alloy 22 in 5M CaCl2 at 120°C, Proceedings of PVP2006, ASME Pressure Vessels and Piping Division Conference, PVP2006-ICPVT11-93422, Vancouver, British Columbia, Canada, J (2006).

202. M. A. Rodríguez, M. L. Stuart and R. B. Rebak, Long term corrosion behavior of Alloy 22 in hot $CaCl_2$ + $Ca(NO_3)_2$ brines, Proceedings of PVP2007 2007 ASME Pressure Vessels and Piping Division Conference, San Antonio, Texas, PVP200726162, (2007).

203. M. Rincón Ortíz, M.A. Rodríguez, R.M. Carranza, R.B. Rebak. Oxyanion s as inhibitors of chloride-induced crevice corrosion of Alloy 22 Corrosion Science 68 (2013).

204. A. Anderko, N. Sridhar, M.A. Jakab and G. Tormoen. A general model for the repassivation potential as a function of multiple aqueous species. 2. Effect of oxyanions on localized corrosion of Fe–Ni–Cr–Mo–W–N alloys. Corrosion Science 50 (2008).

205. K.A. Gruss, G.A. Cragnolino, D.S. Dunn, N. Shridhar, Repassivation Potential for Localized Corrosion of Alloys 625 and C-22 in Simulated Repository Environments. U.S. Nuclear Regulatory Commission (Washington, D.C.) and Center for Nuclear Waste Regulatory Analyses, Southwest Research Institute (San Antonio,TX), (1998)

206. A. J. Asphahani, Materials Performance 19 (1980).

207. H.W Pickering, On the Role of Corrosion Product in Local Cell Processes, Corr. Sc., 35, (1986).

208. R.F.A. Jargelius – Patterson, Electrochemical Investigation of the Influence of Nitrogen on the Pitting Corrosion of Austenitic Stainless Steels, Corr. Sc., 41 (1999).

209. A Muwila, The Effect of Manganese, Nitrogen and Molybdenum on the Corrosion Resistance of a Low Nickel (<2% wt) Austenitic Stainless Steel, M.Sc Thesis, University of the Witwatersrand, Johannesburg (2006).

210. X. Shan and J. H. Payer, Characterization of the Corrosion Products of Crevice Corroded Alloy 22 Journal of Electrochemical Society, 156, (2009).

211. P. Jakupi, F. Wang, J.J. Noël, D.W. Shoesmith, Corrosion product analysis on crevice corroded Alloy-22 specimens, Corrosion Science. 53 (2011).

212. P. Crook and D. Klarstrom, ASM Handbook, Vol. 13B, Materials Park, OH: ASM International (2005).

213. M. Miyagusuku, R.M. Carranza and R.B. Rebak, NACE, Houston, TX, (2011).

214. R.S. Lillard, M. P. Jurinski and J. R. Scully, Crevice Corrosion of Alloy 625in Chlorinated ASTM Artificial Ocean Water Corrosion, 50, (1994).

215. F. Wong and R. Buchheit, The effect of alloy compositions on the metastable pitting behavior of Ni-Cr-Mo alloys in hot dilute chloride solution. ECS Transactions, 16, (2009).

216. A. Mishra, X. Zhang, D. Shoesmith, The Role of Copper on the Crevice Corrosion Behavior of Nickel-Chromium-Molybdenum Alloys in Aggressive Solutions Corrosion 72 (2016).

217. K. Hashimoto, K. Asami, A. Kawashima, H. Habazaki and E. Akiyama, The role of corrosion-resistant alloying elements in passivity, Corrosion Science Vol. 49, (2007).

218. M. Kaneko, H.S. Isaacs. Effects of molybdenum on the pitting of ferritic- and austenitic-stainless steels in bromide and chloride solutions. Corrosion Science 44 (2002).

219. R.F.A. Jargelius-Petterson and B.G. Pound, examination of the role of molybdenum in passivation of stainless steels using AC impedance Spectroscopy, Journal of the Electrochemical Society Vol. 145, Nº5, (1998).

220. U.L. Heubner, E. Altpeter, M. B. Rockel and E. Wallis, Electrochemical behavior and its relation to composition and sensitization of NiCrMo alloys in ASTM G-28 solution, Corrosion Vol. 45, Nº3, (1989).

221. K. Sugimoto and Y. Sawada, The role of alloyed molybdenum in austenitic stainless steels in the inhibition of pitting in neutral halide solutions, Corrosion Vol. 32, Nº9, (1976).

222. P. Jakupi, J.J. Noel and D.W. Shoesmith, The evolution of crevice corrosion damage on the Ni–Cr–Mo–W alloy-22 determined by confocal laser scanning microscopy. Corrosion Science, 54, (2012).

223. A.K. Mishra and D.W. Shoesmith. Effect of Alloying Elements on Crevice Corrosion Inhibition of Nickel-Chromium-Molybdenum- Tungsten Alloys Under Aggressive Conditions: An Electrochemical Study. CORROSION—Vol. 70, No.7. (2014).

224. N. Ebrahimi, M. C. Biesinger, D. W. Shoesmith and J. J. Noël, The influence of chromium and molybdenum on the repassivation of nickel-chromiummolybdenum alloys in saline solutions. Surf. Interface Anal. John Wiley & Sons, Ltd, Special issue article (2017).

225. J. D. Henderson, X. Li, D. W. Shoesmith, J. J. Noël, K. Ogle. Molybdenum surface enrichment and release during transpassive dissolution of Ni-based alloys. Corrosion Science 148, (2019).

226. J. D. Henderson, X. Li, F. P. Filice, D. Zagidulin, M. C. Biesinger, B. Kobe, D. W. Shoesmith, K. Ogle, and J. J. Noël. Investigating the Role of Mo and Cr during the Activation and Passivation of Ni-Based Alloys in Acidic Chloride Solution. Journal of The Electrochemical Society, 168, (2021).

227. R. B. Rebak, Corrosion of Non-Ferrous Alloys. I. Nickel-, Cobalt-, Copper-, Zirconium-and Titanium-Based Alloys. in Materials Science and Technology: A Comprehensive Treatment 1–2, Wiley-VCH Verlag GmbH, (2008).

228. A. Devasenapathi, & V. S. Raja, Effect of Externally Added Molybdate on Repassivation and Stress Corrosion Cracking of Type 304 Stainless Steel in Hydrochloric Acid. Corrosion 52, (1996).

229. R. C. Newman, The dissolution and passivation kinetics of stainless alloys containing molybdenum—II. Dissolution kinetics in artificial pits. Corros. Sci. 25, (1985).

230. EPRI Report 1011774, Pressurized Water Reactor Steam Generator Lay-up : Corrosion Evaluation. (2005).

CAPÍTULO 2

OBJETIVOS

2. OBJETIVOS

2.1 General:

- Estudiar la corrosión en rendijas de aleaciones de níquel de uso nuclear y comercial en presencia de cloruros y especies potencialmente inhibidoras de la corrosión.

2.2 Específicos:

- Evaluar la eficiencia de los inhibidores de la corrosión nitrato, sulfato y molibdato en aleaciones de níquel, en soluciones de cloruro a distintas temperaturas.
- Establecer si existe una sinergia entre aleantes e inhibidores de la corrosión localizada en aleaciones de níquel.
- Establecer si el molibdato como inhibidor desempeña el mismo papel que el molibdeno como aleante en las aleaciones de níquel.
- Obtener información sobre los mecanismos por los cuales actúan los inhibidores de la corrosión en rendijas de aleaciones de níquel, especialmente el molibdato.

CAPÍTULO 3

MÉTODO EXPERIMENTAL

3. MÉTODO EXPERIMENTAL 107

3.1 Probetas 107

3.1.1 Probetas prismáticas 108

3.1.2 Probetas PCA 108

3.2 Ensayos Electroquímicos 110

3.2.1 Soluciones 111

3.3 Técnicas utilizadas 111

3.3.1 Ensayos PD-GS-PD 111

3.3.2 Voltametría Cíclica sobre Pt 112

3.3.2.1 Análisis por difracción de rayos X (DRX) 113

3.3.3 Determinación del pH de despasivación (pHd) 114

3.3.4 Ensayos de potencial a circuito abierto 116

3.3.5 Análisis superficial 117

3.3.5.1 Análisis EDS 117

3.3.5.2 Perfilometría óptica 118

3.4 Referencias 119

3. MÉTODO EXPERIMENTAL

3.1 Probetas

Se utilizaron probetas de aleaciones de Ni-Cr-Fe y Ni-Cr-Mo. Las probetas se prepararon a partir de material de placa con tratamiento de recocido en fábrica (MA: Mill Annealed) y se ensayaron en la condición en la que se recibieron. Las composiciones químicas nominales de las aleaciones en porcentaje en peso se muestran en la Tabla 1 y Tabla 2

Tabla 1. Composición (% en peso) de las aleaciones Ni-Cr-Fe.

Aleación UNS	Ni	Cr	Fe	C	Ti	Mn	S	Si	Cu	Al
600 N06600	74,39	15,93	8,76	0,08	-	0,30	0,002	0,24	0,30	-
800H N08810	31,23	19,79	46,70	0,08	0,55	0,74	<0,001	0,24	0,13	0,54
690 N06690	59,98	29,15	10,0	0,030	-	0,11	0,001	0,22	0,02	-

Tabla 2. Composición (% en peso) de las aleaciones Ni-Cr-Mo.

Aleación UNS	Ni	Cr	Mo	W	Fe	Nb+Ta	Co	Si	Mn	C	V	Al
625 N06625	62	21	9	-	5	3,7	1	0,5	0,5	0,1	-	0,4
G-35 N06035	55	33	8	-	2	-	-	0,6	0,5	0,05	-	0,4
C-22 N06022	56	22	13	3	3	-	2,5	0,08	0,5	0,01	0,35	-
C-22HS N07022	61	21	17	1	2	-	1	0,08	0,8	0,01	-	0,5
HYBRID-BC1 N10362	62	15	22	-	2	-	-	0,08	0,25	0,01	-	0,5

Las probetas se terminaron superficialmente con papel abrasivo de grano 600, se desengrasaron con acetona y se lavaron con agua destilada. La preparación de la superficie se realizó 1 hora antes de cada ensayo.

3.1.1 Probetas prismáticas

Las probetas prismáticas son paralelepípedos de dimensiones 10 mm x 10 mm x 12mm cuyo contacto eléctrico se realiza a través de una varilla metálica enroscada a la probeta, aislada del porta probetas mediante una junta de teflón y suficientemente ajustado para evitar el ingreso de la solución, como muestra la Figura 1.

Figura 1. Probeta prismática

3.1.2 Probetas PCA

Las probetas de tipo PCA (Prism Crevice Assembly) poseen dimensiones aproximadas 19 mm x 19 mm x 9 mm. Las PCA se fabricaron según los estándares G- 48 y G-192 de la Sociedad Estadounidense para Ensayos y Materiales (ASTM: American Society for Testing and Materials) [1,2]. Se utilizaron dos formadores artificiales de rendijas cerámicos, de 12 dientes cada uno, envueltos con una cinta de politetrafluoroetileno (PTFE) de 70 µm de espesor (Figura 2). Se aplicó un torque de 5 N-m mediante un sistema de tuerca y tornillo de titanio, aislado eléctricamente de la probeta. Las áreas superficiales aproximadas expuestas a la solución fueron de 14 cm^2.

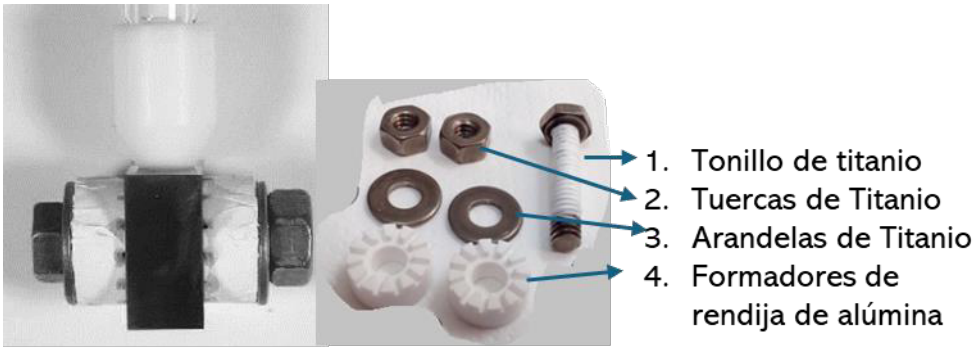


Figura 2. Probeta Prismática PCA.

El montaje de las probetas PCA en el portaprobetas se muestra en la Figura 4. La junta PTFE evita el ingreso de la solución a la unión o el contacto eléctrico entre la varilla metálica y la probeta, para lo cual se le da suficiente presión a la tuerca en la parte superior. Esto evita la corrosión por par galvánico en la unión varilla de acero y probeta al no estar en contacto con la solución. De la misma forma se procede con la probeta prismática.

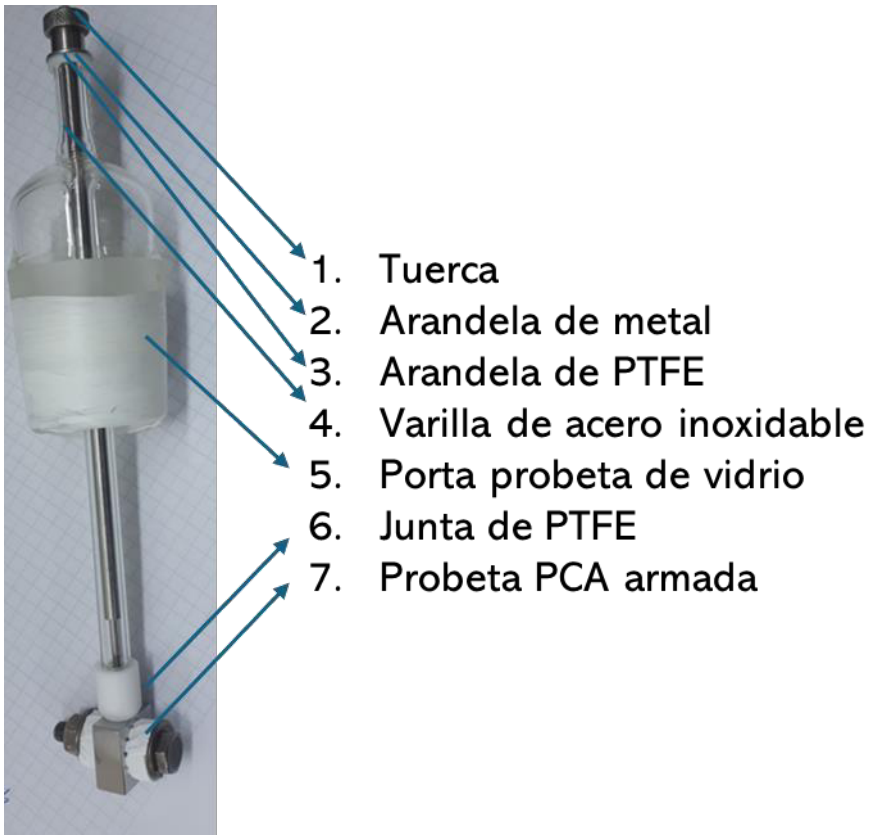
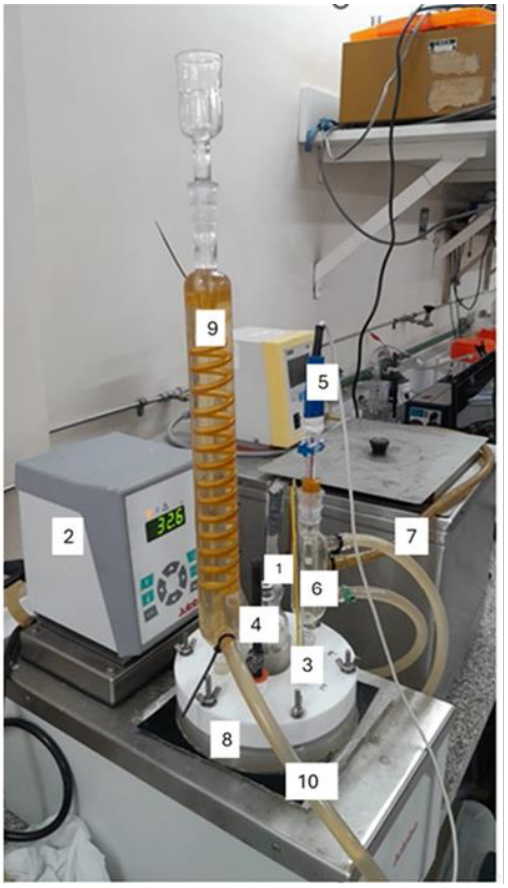


Figura 3. Montaje de probeta en el portaprobetas para los ensayos electroquímicos.

3.2 Ensayos Electroquímicos

Se realizaron ensayos electroquímicos usando un potenciostato TEQ_04, una celda electroquímica de tres electrodos de 1 L, un baño termostático Julabo® MV4 para controlar la temperatura y se realizó un burbujeo con nitrógeno (N_2) para desplazar el oxígeno disuelto en la solución 1 hora antes y durante la realización del ensayo.

Se utilizó un condensador enfriado por agua para evitar la evaporación de la solución. La celda electroquímica se colocó dentro de un baño de un circulador de calentamiento (baño termostático), como muestra la Figura 4. Las temperaturas de ensayo fueron 30, 60 y 90 °C. El electrodo de referencia fue un electrodo de calomel saturado (ECS), que tiene un potencial de 0,242 V más positivo que el electrodo estándar de hidrógeno (ENH) a temperatura ambiente. El electrodo de referencia se conectó a la solución a través de un capilar de Luggin enfriado con agua. El contraelectrodo utilizado fue un cilindro de grafito (área total mayor a 50 cm^2). Todos los potenciales en este trabajo están reportados en la escala ECS.



1. Portaprobetas
2. Termostato
3. Termómetro
4. Contraelectrodo
5. Electrodo de referencia
6. Capilar de Luggin
7. Entrada de Nitrógeno
8. Celda electroquímica
9. Condensador
10. Entrada de agua

Figura 4. Celda para los ensayos electroquímicos.

3.2.1 Soluciones

Se estudió la corrosión en rendijas en soluciones de NaCl (0,01, 0,1 y 1,0 mol/L) con la adición de inhibidores. Las soluciones se prepararon con agua ultra pura y con reactivos de alta pureza.

Los inhibidores utilizados fueron:

• Nitrato de sodio ($NaNO_3$) en concentraciones entre 0,002 y 0,5 mol/L.

• Sulfato de sodio (Na_2SO_4) en concentraciones entre 0,005 y 0,2 mol/L.

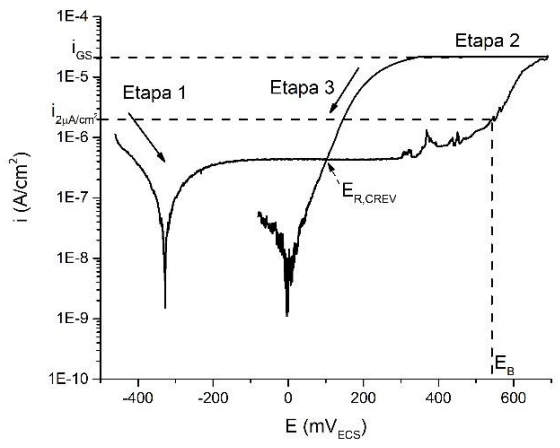
• Molibdato de sodio ($Na_2MoO_4 \cdot 2H_2O$) en concentraciones entre 0,005 y 0,2 mol/L.

3.3 Técnicas utilizadas

Para estudiar el ataque localizado de corrosión en rendijas (CR) se utilizaron diversas técnicas electroquímicas, de análisis químico superficial y cristalográfico.

3.3.1 Ensayos PD-GS-PD

Se estudió la CR, determinando la eficiencia de cada inhibidor, a través de la resistencia al ataque localizado de cada aleación, a cada temperatura. Como indicador de la resistencia al ataque localizado se determinó el potencial de repasivación de la corrosión en rendijas ($E_{R,CREV}$). Para determinar $E_{R,CREV}$ se utilizó el método propuesto por Mishra-Frankel que consta de tres etapas (PD-GS-PD) [3], como muestra la Figura 5. Este método es una modificación del método THE propuesto por Tsujikawa y Hisamatsu. En el método PD-GS-PD, la etapa potenciostática del método THE, es reemplazada por una etapa galvanostática, para lograr la nucleación de la corrosión localizada en la rendija con mayor efectividad, según norma ASTM G -192 [2].



•Etapa 1 (PD): Barrido de potencial en sentido anódico con una velocidad de barrido de 0,167 mV/s, hasta alcanzar una densidad de corriente de 20 o 2 μ/cm^2 (i_{GS}). •Etapa 2 (GS): Aplicación de una densidad de corriente constante (i_{GS}) durante 2 h. para nuclear la corrosión en la rendija. •Etapa 3 (PD): Barrido de potencial en sentido catódico con una velocidad de barrido de 0,167 mV/s, hasta alcanzar la corriente de pasividad de la etapa 1 .

Figura 5. Curva de polarización siguiendo el método PD-GS-PD.

El potencial de ruptura de la pasividad (E_B), al cual se observa el incremento de la corriente en el barrido anódico, se ha definió en esta tesis como el potencial en el que la densidad de corriente alcanza un valor de 2 μA/cm^2.

Se realizaron de dos a tres ensayos (repeticiones) para cada concentración de inhibidor, por cada temperatura, por cada aleación. Antes de iniciar los ensayos del método PD-GS-PD se midió el potencial de corrosión durante 10 minutos; luego se realizó un pre tratamiento catódico, para remover óxidos de la superficie, aplicando una corriente de 50 µA durante cinco minutos.

3.3.2 Voltametría Cíclica sobre Pt

Para obtener información sobre el mecanismo por el cual actúa el molibdato como inhibidor se realizaron voltametrías cíclicas sobre platino (Pt) a 30, 60 y 90 ºC. La velocidad de barrido se estableció en 100 mV/s.

Se utilizó un alambre de Pt con 99,9% de pureza y un área aproximada de 5 cm^2.

Antes de cada ensayo, se realizó una limpieza anódica para desprender todo tipo de óxido de tal forma que el Pt estuviera libre de impurezas. Esta limpieza anódica consistió en la aplicación de un potencial de 2,3 V entre el Pt y el contraelectrodo de grafito, y 30 mA de corriente, con una fuente de voltaje regulada DC Kenwood modelo PW18-2 en una solución 0,1 M de HCl, durante 2 minutos.

Se realizaron voltametrías cíclicas anódicas en soluciones que simulan la solución en una rendija activa para lo cual se utilizó HCl en distintas concentraciones. Se añadió

Na_2MoO_4 $2H_2O$ a cuatro concentraciones distintas para evaluar su efecto sobre el pH y sobre los potenciales de reducción del molibdato.

La concentración de HCl que simula el pH en la rendija (pH_{crev}) de las aleaciones estudiadas con y sin molibdeno como aleante se obtuvo de trabajos previos en el grupo y se muestran en la (Tabla 3) [4,5].

Tabla 3. Concentración de HCl que simula el pH_{crev} en aleaciones de Ni [4,5]

Aleaciones	**HCl (M)**
600	0,1
690, 800	0,2
625, G-35, C-22 C-22HS, HYBRID-BC1	1,0

Se midió el pH para cada solución con un pHmetro digital Thermo Scientific™ Orion™ 3-Star Menchtop.

Del voltamperograma se determinaron los potenciales de reducción del molibdato a cada temperatura y en cada solución.

3.3.2.1 Análisis por difracción de rayos X (DRX)

Para identificar los óxidos de molibdeno depositados sobre el Pt, se realizaron voltametrías cíclicas sobre una lámina delgada de Pt de área aproximada de 9,0 cm^2, en las mismas concentraciones de las soluciones ensayadas sobre el alambre de Pt a 30, 60 y 90ºC..

Por DRX, a incidencia rasante, se realizaron medidas de las intensidades difractadas en ambas caras de la muestra y en las dos zonas con y sin óxido utilizando un equipo de rayos X modelo EMPYREAN para radiación de Cu (λK_α= 1,5406 Å) con monocromador y operando el tubo con 40 kV y 40 mA. En el sistema de focalización de los haces incidente y difractado se utilizaron: ranuras de dispersión de 1/2º, programable de 0,2 mm, máscara de 5 mm y ranuras Soller. Se determinó un rango de barrido en el ángulo 2θ de 20º a 110º con paso de 0,02º y tiempo 1 s. En modo de incidencia Bragg Brentano el rango de barrido en el ángulo 2θ fue de 5º a 90º sin monocromador.

3.3.3 Determinación del pH de despasivación (pHd)

Se realizaron ensayos electroquímicos para determinar el pH de despasivación de las aleaciones, a 60 y 90 ºC, en soluciones deaireadas de HCl y HCl + NaCl (0,1 y 1,0 M). para relacionarlos con la relación de concentraciones críticas (R_{CRIT}) para cada aleación a estas temperaturas.

En estos ensayos se utilizaron las probetas prismáticas y un potenciostato Gamry Instruments Reference 600 Potenciostat/Galvanostat/ZRA el cual tiene módulo de impedancia incorporado

El método consistió en las siguientes etapas secuenciales:

- Medición del potencial de corrosión (E_{OC}) por 30 minutos
- Medición de la Resistencia de Polarización (R_p) por Espectroscopía de Impedancia Electroquímica (EIS).
- Agregado de HCl concentrado (12 M) en pequeñas cantidades para disminuir el pH de la solución.

Estos pasos se repitieron hasta ver una disminución abrupta del potencial de corrosión y del valor de R_p. En este punto se logra romper la capa pasiva de la aleación, es decir, se despasiva [6].

La determinación de R_p por EIS consistió en la aplicación de una onda de potencial sinusoidal de 10 mV de amplitud, al potencial de corrosión, con un barrido de frecuencias desde 10 kHz hasta una frecuencia 1 mHz, tomando 5 frecuencias equiespaciadas por cada década logarítmica. El valor de R_p está asociado a la resistencia de baja frecuencia. Para el ajuste y determinación de R_p. se utilizaron circuitos eléctricos equivalentes con hasta tres constantes de tiempo. Se utilizaron elementos de fase constante (CPE) en reemplazo de capacidades puras para obtener un menor error en el ajuste [7].

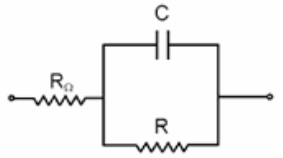
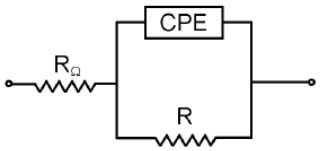
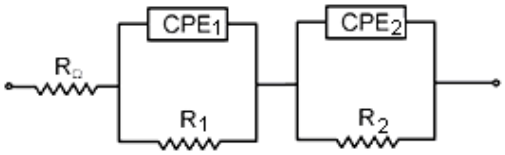
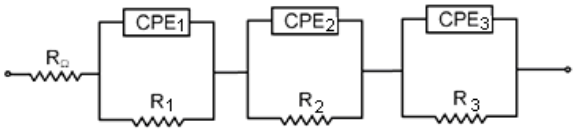
En los estudios de corrosión que utilizan la técnica EIS, los espectros de impedancia obtenidos son analizados mediante circuitos eléctricos compuestos por elementos tales como resistencias (R), capacitancias (C), inductancias (L), etc. [7]. Estos circuitos, denominados “circuitos eléctricos equivalentes”, se combinan de tal forma que reproducen los espectros de impedancia obtenidos. Diferentes circuitos equivalentes pueden representar el comportamiento de una interface metal/solución dependiendo de la complejidad del diagrama. No obstante, si se realiza un estudio del mecanismo de corrosión existe una condición esencial para la selección de un circuito equivalente: tanto los componentes del circuito como el circuito eléctrico en sí mismo, deben tener una explicación física. No obstante. en el presente caso sólo se busca obtener la variación de R_P en función del pH de la solución, con lo cual no es necesario que el circuito equivalente represente físicamente al sistema en estudio.

El circuito equivalente más sencillo que describe la impedancia de la interface metal-solución es el circuito $R_\Omega\Sigma(R//C)$. El mismo se representa en la Tabla 4. junto

con su correspondiente función de transferencia. En muchas ocasiones, el circuito $R_\Omega\Sigma(R//C)$ no permite un buen ajuste a los datos experimentales de EIS. El reemplazo de la capacidad pura (C) por otro elemento de circuito, denominado elemento de fase constante (CPE: Constant Phase Element), supera este inconveniente (Tabla 4). El CPE tiene en cuenta la variación de la capacidad con la frecuencia. Esta distribución de valores de capacidad en frecuencia se ha atribuido a heterogeneidades superficiales tales como rugosidad, variación de la constante dieléctrica, porosidad, etc. La función de transferencia del CPE se presenta en la ecuación (1). La constante t se denomina factor pre-exponencial, n es el exponente, j es la unidad imaginaria ($j = \sqrt{-1}$) y w (frecuencia angular). El valor *n* = 1 corresponde al comportamiento de una capacidad pura. En ese caso se cumple *t* = *C*. [7]

$$Z_{CPE} = \frac{1}{\tau(jw)^n} \tag{1}$$

Tabla 4. Circuitos equivalentes y su respectiva función de transferencia utilizados en la técnica EIS.

CIRCUITO EQUIVALENTE	FUNCIÓN DE TRANSFERENCIA
	$Z_C = R_\Omega + \frac{R}{1 + jwCR}$
	$Z_{CPE} = R_\Omega + \frac{R}{1 + (jw)^n \tau R}$
	$Z_{CPE} = R_\Omega + \frac{R_1}{1 + (jw)^{n_1}\tau_1 R_1} + \frac{R_2}{1 + (jw)^{n_2}\tau_2 R_2}$
	$Z_{CPE} = R_\Omega + \frac{R_1}{1 + (jw)^{n_1}\tau_1 R_1} + \frac{R_2}{1 + (jw)^{n_2}\tau_2 R_2} + \frac{R_3}{1 + (jw)^{n_3}\tau_3 R_3}$

Los datos obtenidos en los ensayos de espectroscopía de impedancia electroquímica. son reportados por los equipos comerciales en una de las dos formas:

a) Gráfico de la componente imaginaria de la impedancia cambiándole el signo (-Z") en función de la componente real de la impedancia (Z'), que es conocido como diagrama de Nyquist.

b) Módulo de la impedancia $|Z|$ y ángulo de fase de la impedancia (Θ) en función de la frecuencia, el cual es conocido como diagrama de Bode.

El uso de uno u otro diagrama depende de las características del espectro en particular. En el desarrollo de esta tesis sólo se mostrarán los diagramas de Nyquist ya que, por las características del sistema bajo estudio, este tipo de diagrama permite una mejor visualización de R_p.

En estos ensayos, para las aleaciones de Ni-Cr-Fe se utilizó un recipiente de 2 L y soluciones de NaCl y agregado de pequeñas cantidades de HCl. En los ensayos con las aleaciones de Ni-Cr-Mo se utilizaron soluciones de HCl en un recipiente de 1 L. Para todas las soluciones, el pH se determinó de la actividad del protón, considerando que ésta es igual a su concentración para soluciones diluidas, mediante la ecuación (2):

$$pH = -log[H^+] \quad (2)$$

3.3.4 Ensayos de potencial a circuito abierto

Para establecer si los valores de R_{CRIT} determinados a partir de los ensayos PD-GS-PD en condiciones deaireadas tienen relación con lo observado experimentalmente en las mismas condiciones, en presencia de oxígeno, se realizaron ensayos de inmersión al potencial a circuito abierto (E_{OC}), en soluciones aireadas de NaCl 0,1 M + inhibidor a 30. 60 y 90 ºC (Figura 6).

Estos ensayos se hicieron en las aleaciones 690, 625, C-22 y HYBRID-BC1. Los inhibidores utilizados fueron nitrato y molibdato.

El registro del potencial se hizo con un voltímetro CM modelo DT-9931, varias veces al día, durante 7 días.

1. Termostato
2. Portaprobetas
3. Electrodo de referencia
4. Condensador
5. Entrada de agua
6. Celda electroquímica
7. Capilar de Luggin

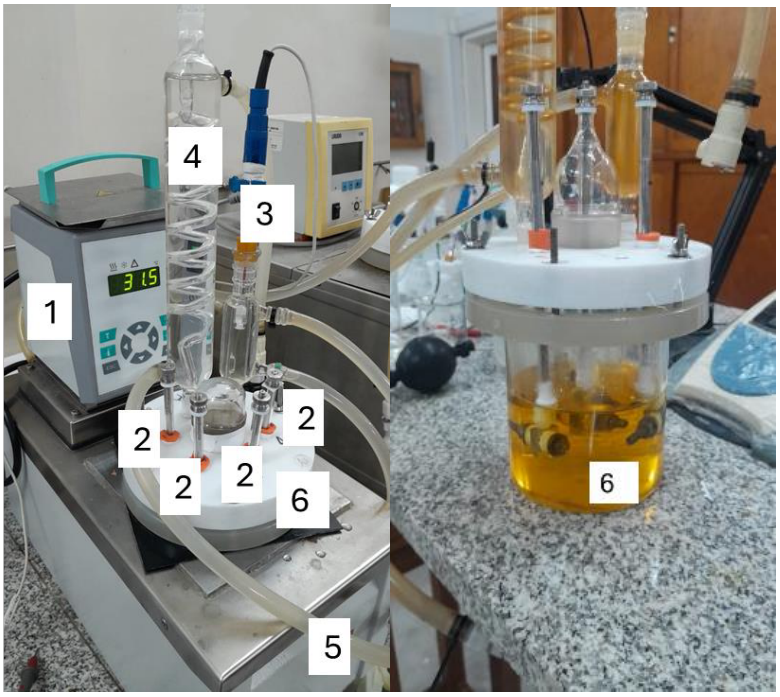


Figura 6. Ensayos de medición de potencial a circuito abierto.

3.3.5 Análisis superficial

Para apreciar el efecto de la concentración de los inhibidores sobre la CR y determinar si hubo inhibición completa, todas las probetas fueron fotografiadas en el microscopio óptico Olympus modelo BX60M a aumentos de 50x y 100x. Además, se tomó una imagen de la probeta completa después de cada ensayo PD-GS-PD (aumento 1x).

3.3.5.1 Análisis EDS

Algunas de las aleaciones de Ni-Cr-Mo fueron observadas por microscopía electrónica de barrido. Se utilizó un microscopio electrónico de barrido (SEM) de emisión de campo Hitachi S-4500 equipado con un sistema de espectroscopia de rayos X de dispersión de energía (EDS) EDAX™ para examinar las características de la superficie y analizar la composición del área corroída dentro y fuera de la rendija.

3.3.5.2 Perfilometría óptica

Con el propósito de relacionar la profundidad del ataque localizado con la concentración del inhibidor y la temperatura, las probetas de los ensayos de potencial a circuito abierto fueron analizadas por perfilometría óptica. Para esto se utilizó un perfilómetro óptico Veeco Wyco NT1100, con un objetivo de 10x. El perfilómetro utilizado tiene las siguientes características:

- Medición por desplazamiento de fase y escaneo vertical por interferometría de luz.
- Objetivos: 10X y 50X.
- Stages manual: traslación XY de ± 50,8 mm.
- Rango de medición vertical: 0,1 nm a 1 mm.
- Resolución vertical: < 1Å Ra.
- Repetitividad: 0,01 nm RMS.
- Velocidad de escaneo vertical: 7,2 µm/sec.
- Muestreo espacial lateral: desde 0,08 hasta 13,1 µm dependiendo del objetivo.
- Campo visual: 8,24 mm to 0,05 mm dependiendo del objetivo.
- Reflectividad: 1% a 100%

3.4 Referencias

1. Annual Book of ASTM Standards. Vol. 03.02. Corrosion of Metals; Wear and Erosion. ASTM International. West Conshohocken. PA. USA, (2005).

2. ASTM-G192. ASTM G192-08 Standard Test Method for Determining the Crevice Repassivation Potential of Corrosion-Resistant Alloys Using a Potentiodynamic-Galvanostatic-Potentiostatic Technique, (2020).

3. A.K. Mishra and G.S. Frankel. Crevice Corrosion Repassivation of Alloy 22. CORROSION—Vol. 64. No. 11, (2008).

4. H. G. Maristany. Corrosión en aleaciones de níquel para generadores de vapor de reactores nucleares de potencia. Tesis de Maestría. Instituto Sabato. Universidad Nacional de General San Martín. Argentina, (2016).

5. E. C. Hornus. Efecto de la temperatura sobre la corrosión localizada de aleaciones de interés nuclear. Tesis de Doctorado. Instituto Sabato. Universidad Nacional de General San Martín. Argentina, (2018).

6. M.A. Rodriguez, R. Carranza y R.B. Rebak Passivation and Depassivation of Alloy 22 in Acidic Chloride Solutions. Journal of The Electrochemical Society. **157** (1), (2010).
7. Impedance Spectroscopy: Theory. Experiment. and Applications. Edited by E Barsoukov and J. Ross Macdonald. John Wiley & Sons Inc. 2nd ed.,(2005).

CAPÍTULO 4

RESULTADOS

4. RESULTADOS 121
4.1. Potencial de repasivación en soluciones de NaCl 0,1 M 121
4.2 Efecto de los inhibidores sobre la corrosión en rendijas (CR) 124
4.2.1 Efecto del sulfato 124
4.2.1.1 Aleación 600 125
4.2.1.2 Aleación 800 128
4.2.1.3 Aleación 690 131
4.2.1.4 Aleación 625 134
4.2.1.5 Aleación G-35 138
4.2.1.6 Aleación C-22 142
4.2.1.7 Aleación C-22HS 146
4.2.1.8 Aleación HYBRID-BC1 149
4.2.2. Efecto del nitrato 152
4.2.2.1 Aleación 600 152
4.2.2.2 Aleación 800 155
4.2.2.3 Aleación 690 158
4.2.2.4 Aleación 625 161
4.2.2.5 Aleación G-35 164
4.2.2.6 Aleación C-22 168
4.2.2.7 Aleación C-22HS 171
4.2.2.8 Aleación HYBRID-BC1 175
4.2.3 Efecto del molibdato 178
4.2.3.1 Aleación 600 178
4.2.3.2 Aleación 800 183
4.2.3.3 Aleación 690 189
4.2.3.4 Aleación 625 194
4.2.3.5 Aleación G-35 197
4.2.3.6 Aleación C-22 201
4.2.3.7 Aleación C-22HS 205
4.2.3.8 Aleación HYBRID-BC1 208
4.2.4. Eficiencia de los inhibidores basados en el R_{CRIT}. 211
4.3 Observaciones SEM y análisis por EDS de probetas seleccionadas 212
4.4 Ensayos a potencial de circuito abierto (E_{OC}) 217
4.4.1 Ensayos en NaCl 0,05 M+ $FeCl_3$ 0,017 M 218
4.4.2 Ensayos en Na_2MoO_4 + NaCl 0,1 M 221
4.4.3 Ensayos con Na_2MoO_4 en NaCl 0,05 M + $FeCl_3$ 0,017 M 232
4.4.4 Ensayos con $NaNO_3$ en NaCl 0,05 M + $FeCl_3$ 0,017 M 237
4.4.5. Mediciones por perfilometría óptica. 242
4.5 Ensayos sobre electrodo inerte de Pt. 260
4.6 Análisis por difracción de rayos X 266
4.7 Medición del pH de despasivación 270
4.8 Referencias 281

4. RESULTADOS

En este capítulo se muestran los resultados de los ensayos electroquímicos según el método PD-GS-PD y las observaciones al microscopio óptico, de las aleaciones Ni-Cr-Fe y Ni-Cr-Mo en soluciones con solo NaCl y en NaCl con la adición de alguno de los tres inhibidores estudiados en diferentes concentraciones, a varias temperaturas. Todos los ensayos se realizaron por duplicado ó triplicado. Para evitar repeticiones, sólo se muestran resultados representativos del fenómeno estudiado. También se muestran los resultados de la medición del potencial de circuito abierto en el tiempo, al igual que el estudio del comportamiento electroquímico del Na_2MoO_4 sobre un electrodo inerte de platino y las mediciones del pH de despasivación de las aleaciones.

4.1. Potencial de repasivación en soluciones de NaCl 0,1 M

Se realizaron ensayos electroquímicos por el método PD-GS-PD en las aleaciones seleccionadas, en soluciones de NaCl 0,1 M, a 30, 60 y 90 ºC, para determinar los valores de los potenciales de repasivación de la corrosión en rendijas, $E_{R,CREV}$. Estos ensayos se realizaron sin el agregado de ningún inhibidor.

El potencial de ruptura de la pasividad (E_B), al cual se observa el incremento de la corriente en el barrido anódico, se ha definió en esta tesis como el potencial en el que la densidad de corriente alcanza un valor de 2 $\mu A/cm^2$.

La Figura 1 y la Figura 2 muestran algunas de las curvas de polarización de los ensayos PD-GS-PD sobre las aleaciones, con y sin molibdeno en su composición, a cada temperatura ensayada. Las aleaciones 600, 800 y 690 se ensayaron a 30 y 60 °C, ya que son muy susceptibles a la corrosión en rendijas a 90°C. Por lo tanto, no se espera observar ningún efecto del agregado de inhibidores en los ensayos correspondientes. E_B aumentó en el siguiente orden de aleaciones 600 < 690 < 800 < 625 a 30 ºC, y 600 < 800 < 690 < 625 a 60 ºC. Esto indica que se necesitaron mayores potenciales o tiempos de polarización para el inicio de la corrosión en rendijas a medida que aumentó el contenido de Cr de la aleación, exceptuando a la aleación 690 a 30 ºC. La densidad de corriente de pasividad mostró valores en un rango de 0,5 a 1 $\mu A/cm^2$ y no varió mucho con el incremento de la temperatura. .

Las aleaciones 625, G- 35, C-22, C-22HS y HYBRID-BC1 se ensayaron a 60 y 90°C, ya que no sufren corrosión en rendijas a 30°C [1]. A 60 ºC, E_B aumentó en el siguiente orden 625 < G-35 < C-22HS < HYBRID–BC1< C-22. A 90 ºC E_B aumentó en el siguiente orden 625 < C-22< HYBRID–BC1< G-35 < C-22HS. La aleación HYBRID-BC1 presentó la mayor densidad de corriente de pasividad, lo cual se debe a su menor contenido de Cr [1],

Las aleaciones que no tienen Mo en su composición (Ni-Cr-Fe) mostraron menores valores de $E_{R,CREV}$ que las aleaciones Ni-Cr-Mo. Entre las aleaciones Ni-Cr-Mo, la HYBRID- BC1 mostró el mayor potencial de repasivación en NaCl 0,1 M, a 60 y 90 °C.

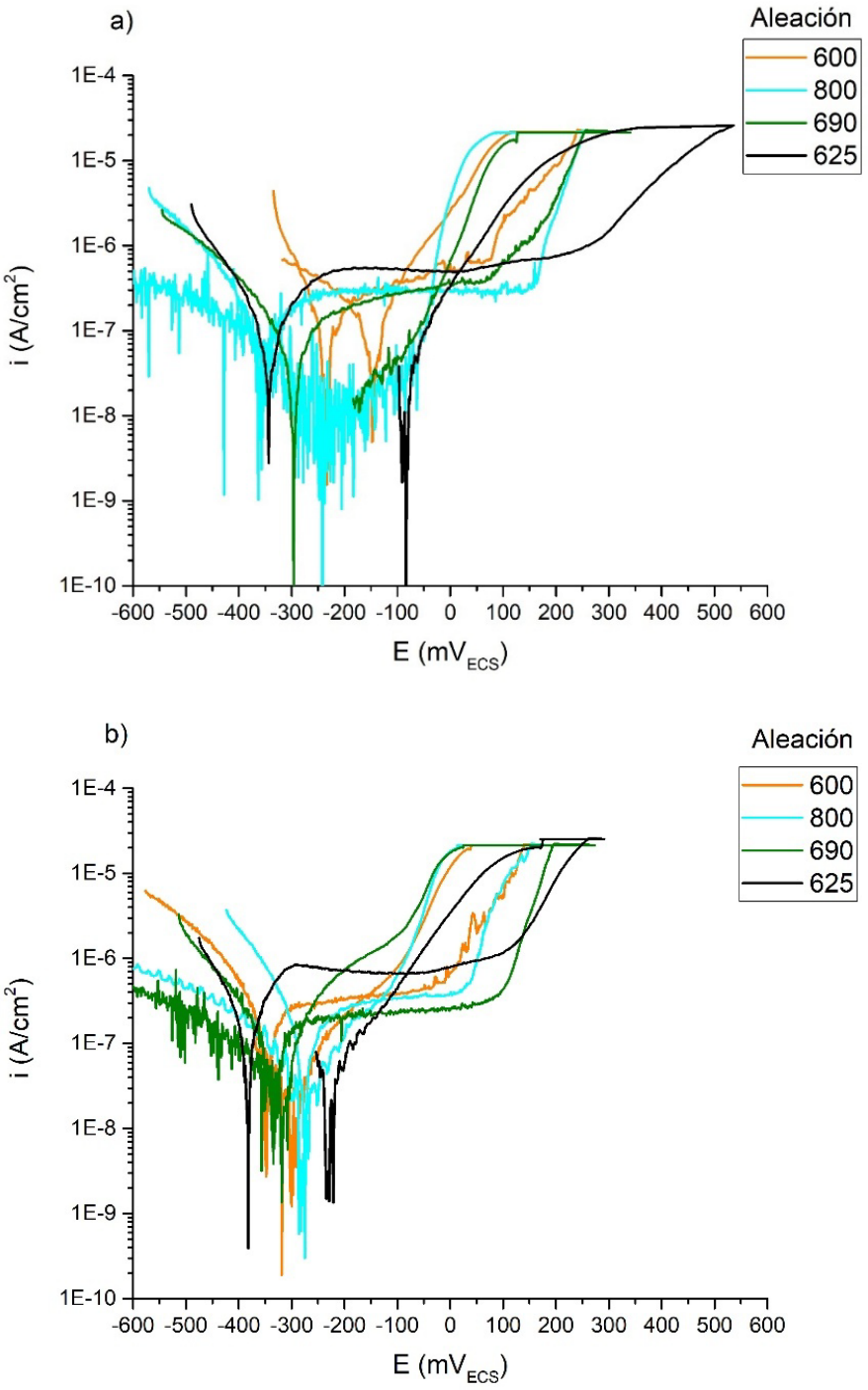


Figura 1. Ensayos PD-GS-PD sobre las aleaciones 600, 800, 690 y 625 en NaCl 0,1 M a a) 30 y b) 60 °C.

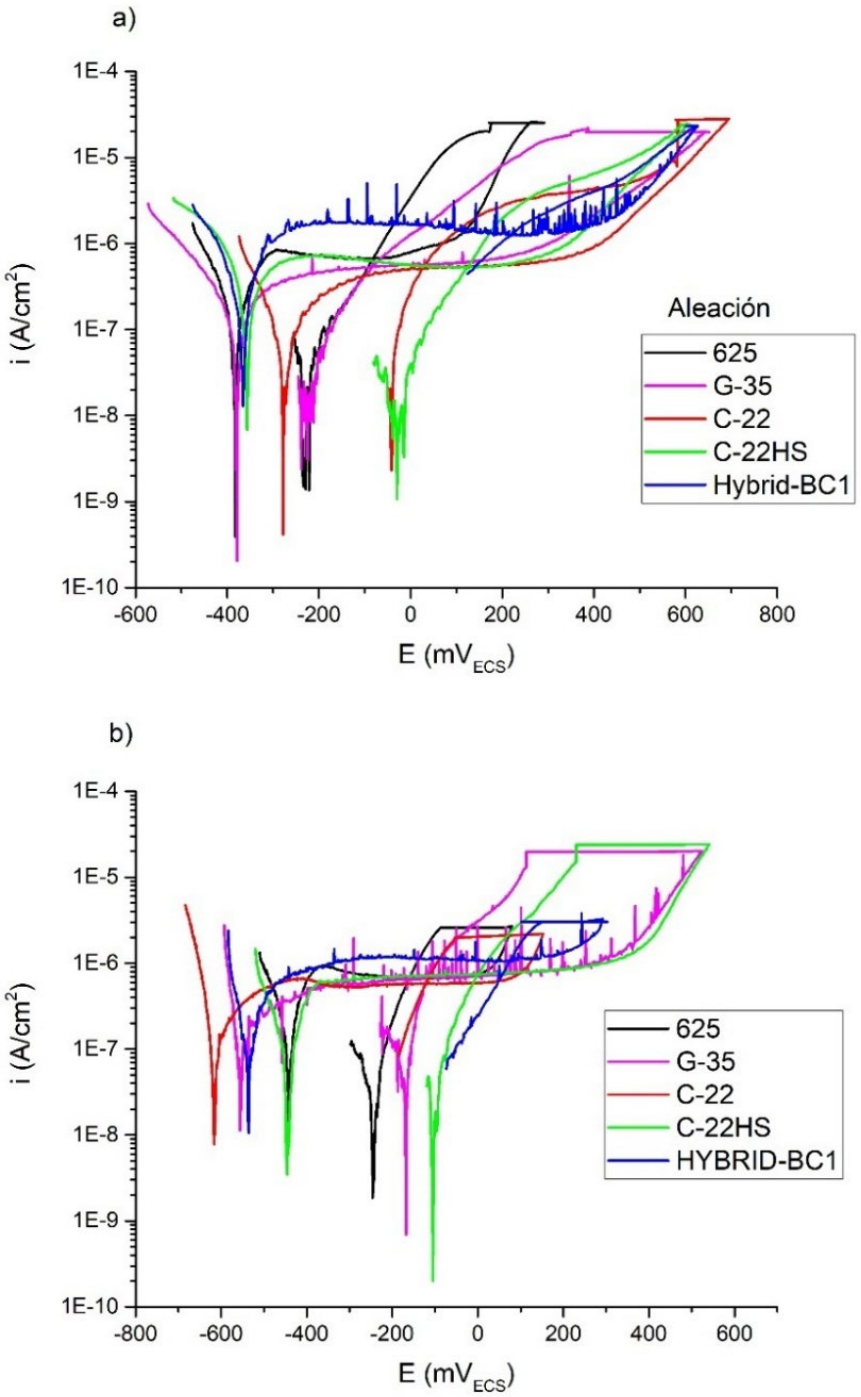


Figura 2. Ensayos PD-GS-PD sobre las aleaciones 625, G-35, C-22, C-22HS e HYBRID-BC1 en NaCl 0,1 M a a) 60 y b) 90 °C.

La Tabla 1 muestra un resumen de los valores promedios y sus respectivas desviaciones estándar de $E_{R,CREV}$ en cada temperatura ensayada. La aleación 690 presentó el menor potencial de repasivación a 30 y 60 °C en soluciones de NaCl 0,1 M, mientras que a 90 °C la aleación 625 presentó el menor potencial de repasivación en las soluciones de NaCl ensayadas. $E_{R,CREV}$ disminuyó con el incremento de la temperatura en todas las aleaciones de Ni en las condiciones ensayadas.

Los ensayos sin inhibidores mostraron que el potencial de repasivación disminuyó sistemáticamente con la temperatura, evidenciando la mayor susceptibilidad de las aleaciones a la corrosión en rendijas en condiciones más severas. Con base en $E_{R,CREV}$ entre las aleaciones Ni-Cr-Fe, la 800 fue la más resistente, mientras que entre las Ni-Cr-Mo destacó la HYBRID-BC1, confirmando que el contenido de Mo tienen un rol decisivo en la resistencia a la corrosión en rendijas (Tabla 1).

En el capítulo de Discusión se profundizará más en la interpretación de los resultados de $E_{R,CREV}$ de estas aleaciones en soluciones de NaCl 0,1 M.

Tabla 1. $E_{R,CREV}$ de las aleaciones en soluciones de NaCl 0,1 M a diferentes temperaturas.

T	**30 °C**	**60 °C**	**90 °C**
Aleación	**$E_{R,CREV}$ (V_{ECS})**	**$E_{R,CREV}$ (V_{ECS})**	**$E_{R,CREV}$ (V_{ECS})**
600	-0,065 ± 0,020	-0,192 ± 0,036	--
800	-0,016 ± 0,014	-0,119 ± 0,014	--
690	-0,145 ± 0,082	-0,303 ± 0,027	--
625	0,026 ± 0,014	-0,052 ± 0,027	-0,137 ± 0,028
G-35	--	-0,043 ± 0,037	-0,115 ± 0,001
C-22	--	0,028 ± 0,011	-0,126 ± 0,004
C-22HS	--	0,104 ± 0,025	-0,067 ± 0,041
HYBRID-BC1	--	0,180 ± 0,010	0,075 ± 0,019

4.2 Efecto de los inhibidores sobre la corrosión en rendijas (CR)

El efecto de los inhibidores sobre la CR se determinó a partir de su influencia sobre $E_{R,CREV}$. Este parámetro se determinó mediante el método PD-GS-PD descrito en la sección 3.3.1 en soluciones de NaCl 0,1 M con diferentes concentraciones de inhibidores. Se espera que para $E < E_{R,CREV}$ o $R > R_{CRIT}$ no ocurra CR. Como se mencionó en el capítulo de introducción, el gráfico $E_{R,CREV}$ vs R, permite visualizar el valor de R_{CRIT} en cada aleación, inhibidor y temperatura. Los criterios utilizados para determinar R_{CRIT} fueron los siguientes:

- $E_{R,CREV}$ mostró un aumento significativo y el ataque localizado fue significativamente menor en comparación con el correspondiente al valor de R inmediatamente inferior probado, o
- El menor valor de R al cual no se produjo corrosión en rendijas aunque $E_{R,CREV}$ no haya mostrado un aumento significativo.

4.2.1 Efecto del sulfato

Para determinar $E_{R,CREV}$ se aplicó el método PD-GS-PD en soluciones de NaCl 0,1 M con diferentes concentraciones de Na_2SO_4 en el rango de 0,01- 0,2 M, a 30, 60 y 90 °C.

4.2.1.1 Aleación 600

La Figura 3 muestra el efecto del aumento de las concentraciones del ion SO_4^{2-} sobre las curvas de polarización potenciodinámica de la aleación 600 en soluciones de NaCl 0,1 M, a 30 y 60 ºC. El aumento en la concentración de Na_2SO_4 no afectó de manera significativa al potencial de repasivación de esta aleación. Sin embargo, el E_B aumentó con la concentración de Na_2SO_4, indicando que se necesitaron mayores potenciales o tiempos de polarización para el inicio de la corrosión en rendijas. La densidad de corriente de pasividad mostró valores en un rango de 0,5 a 1 $\mu A/cm^2$ y no varió mucho con el aumento de la concentración de Na_2SO_4.

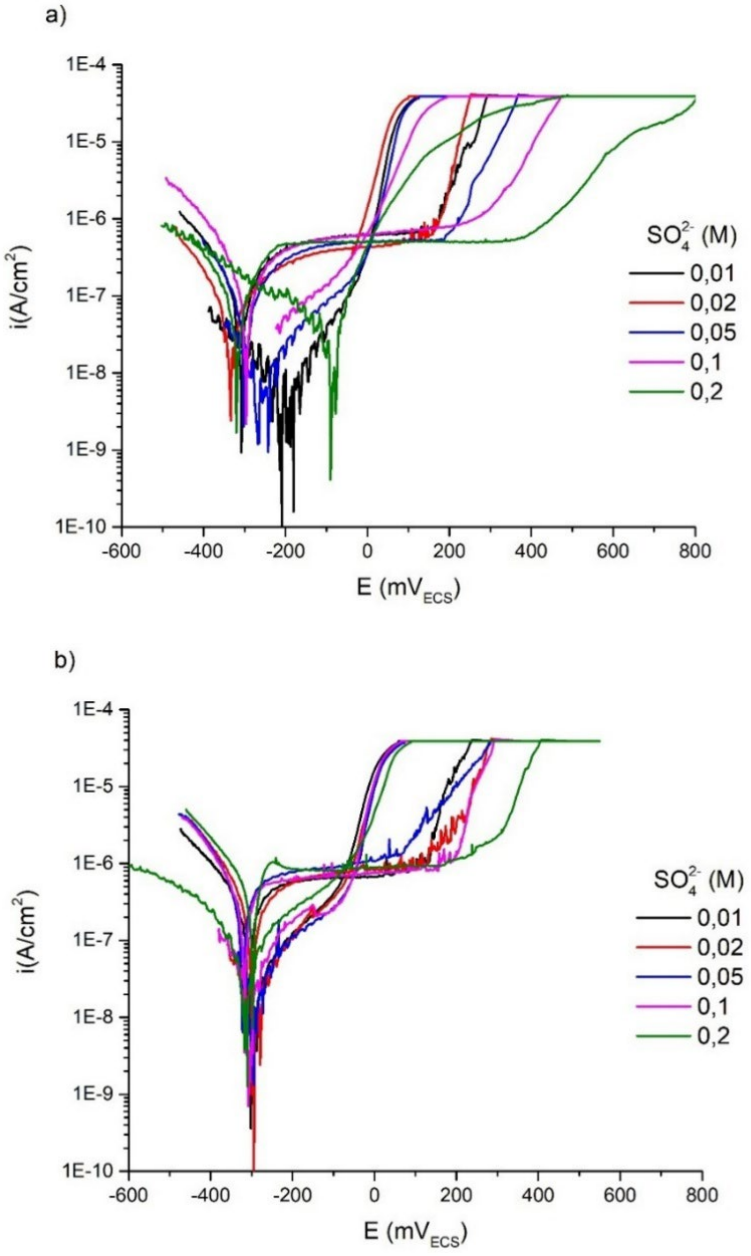


Figura 3. Ensayos PD-GS-PD sobre la aleación 600 en NaCl 0,1 M + Na_2SO_4 a a) 30 y b) 60 ºC

La Figura 4 muestra el potencial de repasivación de la aleación 600 y su respectiva desviación estándar en función de la relación de concentraciones R (Ecuación 2, Capítulo 3) en soluciones de NaCl 0,1 M + Na_2SO_4. El incremento de la temperatura produjo una disminución del potencial de repasivación. Para esta aleación no hay R_{CRIT} pues el $E_{R,CREV}$ no aumentó significativamente y se observó CR después de cada ensayo PD-GS-PD, incluso a la concentración máxima ensayada de Na_2SO_4 (0,2 M) (Figura 5 y Figura 6). La adición de Na_2SO_4 no afectó significativamente el potencial de repasivación de esta aleación a 30 y 60 °C.

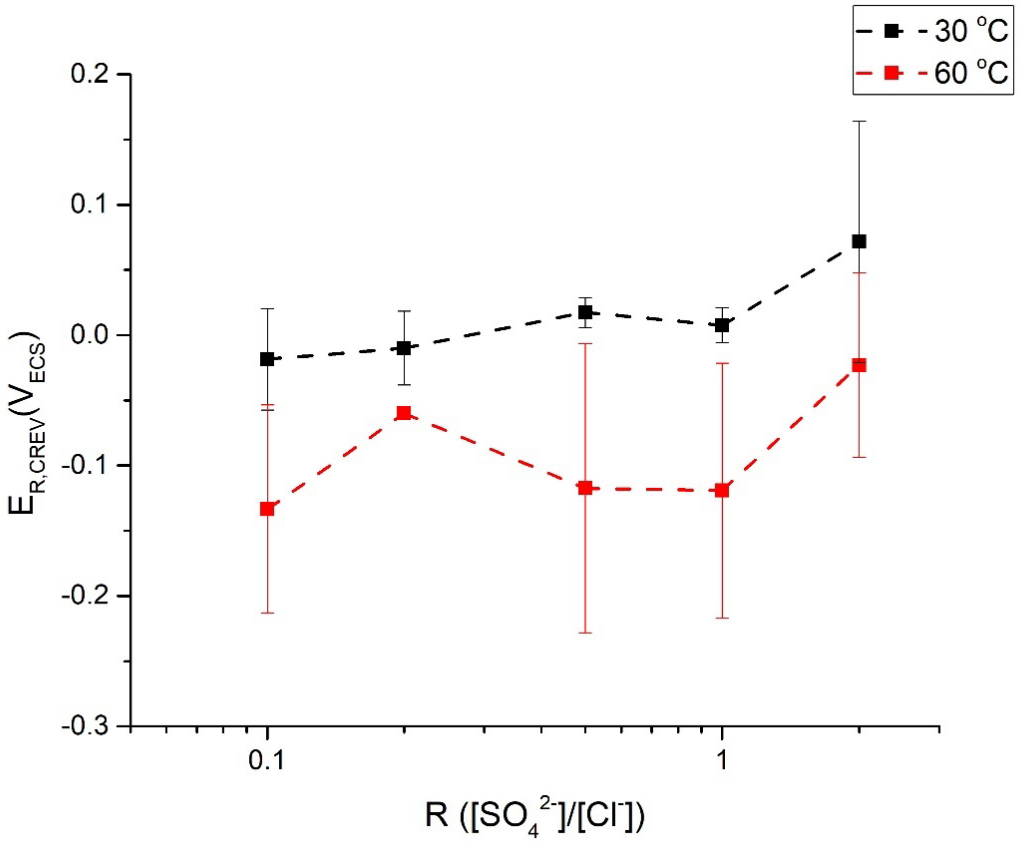


Figura 4. Potencial de repasivación ($E_{R,CREV}$) de la aleación 600 a 30 y 60 °C en soluciones de NaCl 0,1 M + Na_2SO_4, en función de la relación de concentraciones (R). Símbolo: Lleno = CR. Medio lleno = CR parcial. Vacío = no CR.

Las Figura 5 y Figura 6 muestran que el Na_2SO_4 no inhibió completamente la CR en la aleación 600. El ataque localizado ocurrió en zona adyacente a los bordes de los dientes del formador de rendijas y estas zonas de ataque no disminuyeron con el incremento de la concentración de Na_2SO_4 .

$R = \frac{[so_4^{2-}]}{[cl^-]}$	20mm	200 µm	100 µm
0,1			
0,5			
1			
2			

Figura 5. Imágenes al microscopio óptico de la aleación 600 luego de los ensayos PD-GS-PD en NaCl 0,1 M + Na_2SO_4 a 30 °C a distintos aumentos y distinta relación de concentraciones (R).

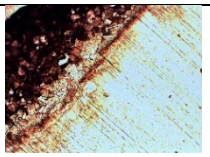
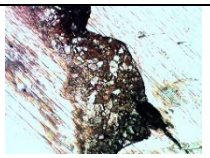
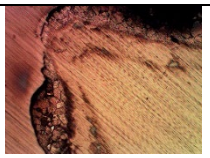
$R = \frac{[so_4^{2-}]}{[cl^-]}$	20mm	200 µm	100 µm
0,1			
0,5			
1			
2			

Figura 6 Imágenes al microscopio óptico de la aleación 600 luego de los ensayos PD-GS-PD en NaCl 0,1 M + Na_2SO_4 a 60 °C a distintos aumentos y distinta relación de concentraciones (R).

4.2.1.2 Aleación 800

Los resultados de las curvas de polarización de la aleación 800 en soluciones de NaCl 0,1 M + Na_2SO_4 en los ensayos PD-GS-PD (Figura 7) mostraron un ligero efecto sobre el potencial de repasivación en esta aleación, pero no se logró la inhibición total en estas soluciones a las dos temperaturas ensayadas. Para la concentración máxima de Na_2SO_4 (0,2M) se nota un alto potencial E_B antes del inicio de la etapa galvanostática. La densidad de corriente de pasividad mostró valores en un rango de 0,5 a 1 μA/cm^2 y disminuyó un poco para las concentraciones deNa_2SO_4 0,02 y 0,2 M a 30 °C.

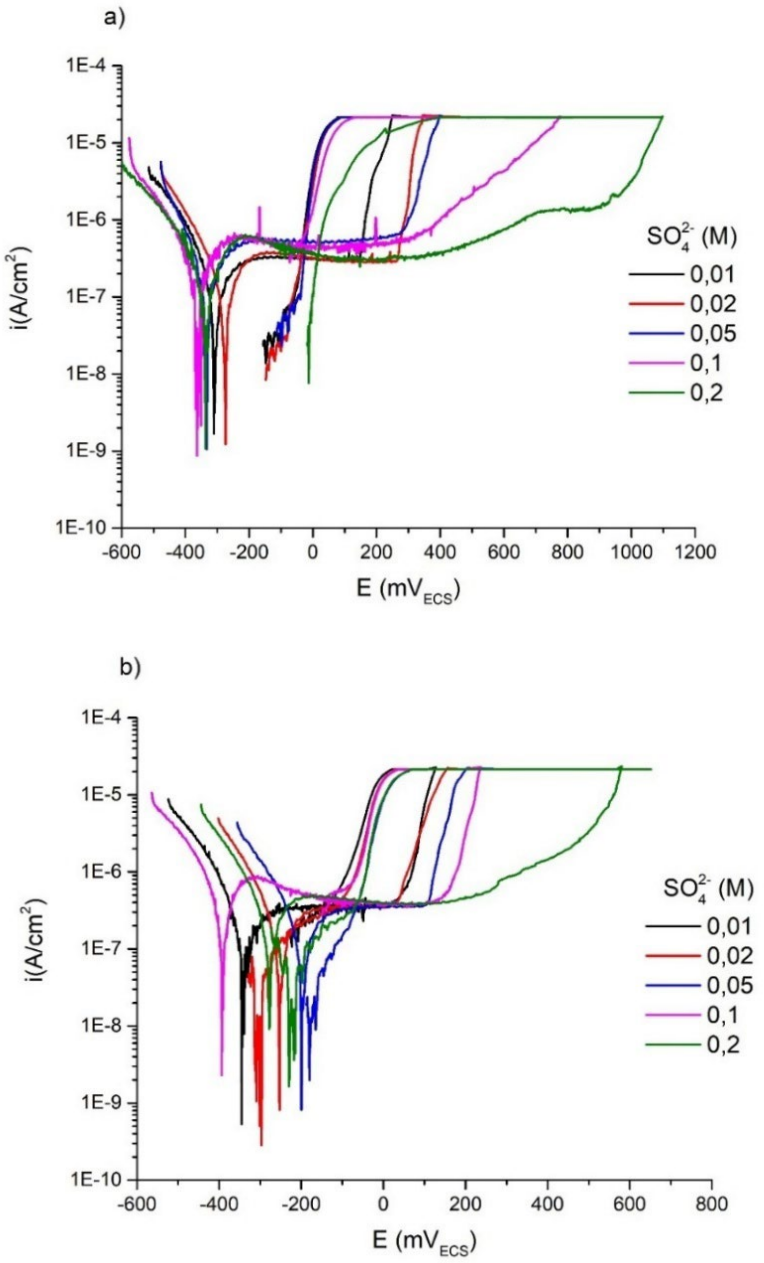


Figura 7 Ensayos PD-GS-PD sobre la aleación 800 en NaCl 0,1 M + Na_2SO_4 a a) 30 y b) 60 °C.

La Figura 8 muestra el potencial de repasivación, $E_{R,CREV}$, determinado para la aleación 800, en función de R en las soluciones de NaCl + Na_2SO_4 mostradas. Al igual que la aleación 600, la aleación 800 no presentó inhibición completa y por lo tanto no presentó R_{CRIT} para el Na_2SO_4 en NaCl 0,1 M, a 30 y 60 °C (Figura 8). El potencial $E_{R,CREV}$ disminuyó con el aumento de la temperatura.

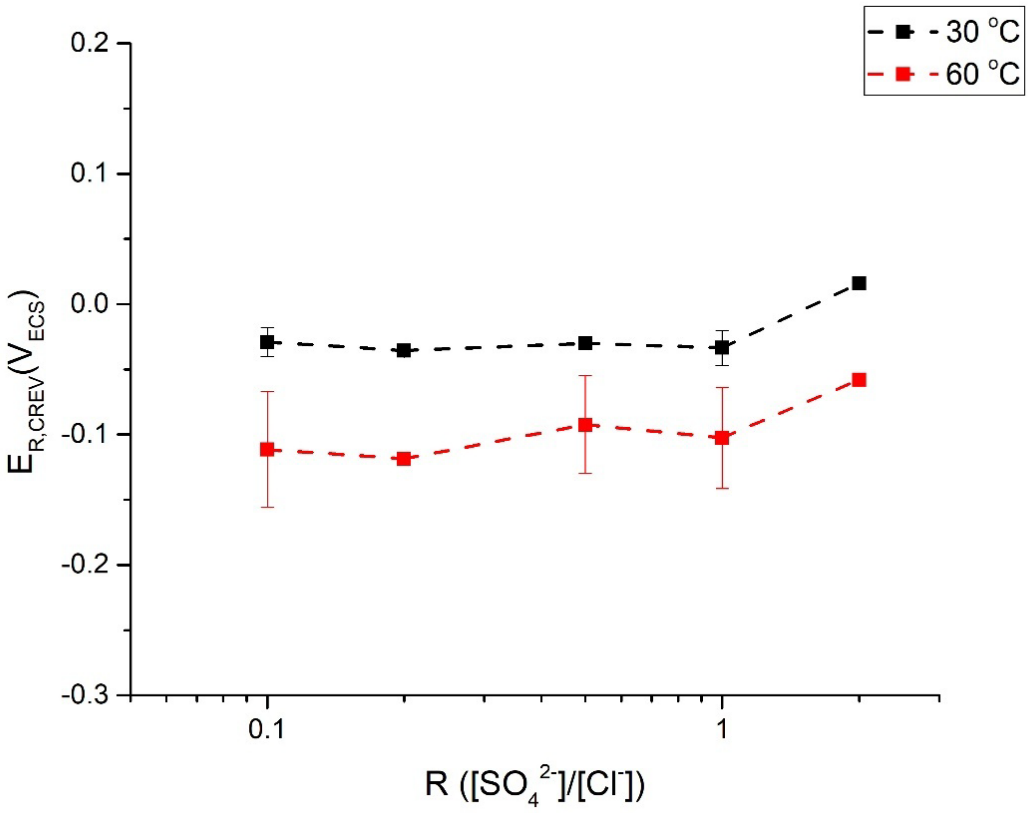


Figura 8. Potencial de repasivación ($E_{R,CREV}$) de la aleación 800 a 30 y 60 °C en soluciones de NaCl 0,1 M + Na_2SO_4 en función de la relación de concentraciones (R). Símbolo: Lleno= CR. Medio lleno= CR parcial. Vacío = no CR.

La Figura 9 y la Figura 10 muestran las observaciones mediante microscopía óptica de la aleación 800 luego de los ensayos PD-GS-PD en soluciones de NaCl 0,1 M + Na_2SO_4 a 30 y 60 °C. Como se aprecia en estas figuras la aleación 800 presentó CR aún a la concentración máxima de Na_2SO_4 (0,2 M). En estas figuras se observa que el ataque localizado ocurrió de manera discontinua a lo largo de las zonas adyacentes a los bordes de los dientes del formador de rendijas, y estas zonas de ataque solo disminuyeron para la máxima concentración de Na_2SO_4.

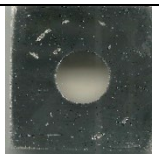
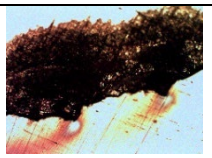
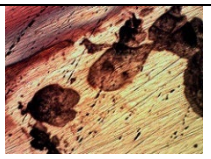
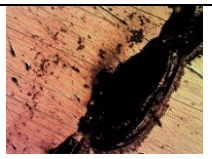
$R = \frac{[so_4^{2-}]}{[cl^-]}$	20mm	200 µm	100 µm
0,1			
0,5			
1			
2			

Figura 9 Imágenes al microscopio óptico de la aleación 800 luego de los ensayos PD-GS-PD, en NaCl 0,1 M + Na_2SO_4 a 30 °C a distintos aumentos y distinta relación de concentraciones (R).

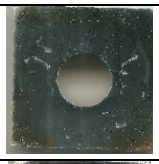
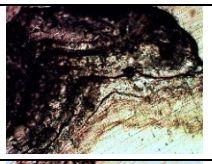
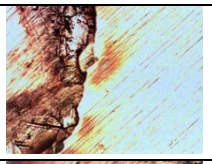
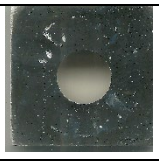
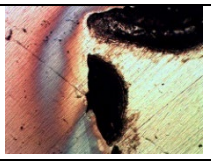
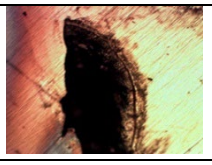
$R = \frac{[so_4^{2-}]}{[cl^-]}$	20mm	200 µm	100 µm
0,1			
0,5			
1			
2			

Figura 10 Imágenes al microscopio óptico de la aleación 800 luego de los ensayos PD-GS-PD, en NaCl 0,1 M + Na_2SO_4 a 60 °C a distintos aumentos y distinta relación de concentraciones (R).

4.2.1.3 Aleación 690

La Figura 11 muestra los resultados de los ensayos PD-GS-PD en soluciones de NaCl 0,1 M + Na_2SO_4 a 30 y 60 ºC de la aleación 690. En esta figura se aprecia que para concentraciones bajas de Na_2SO_4 casi no se afecta al valor de $E_{R,CREV}$, mientras que para altas concentraciones de Na_2SO_4 $E_{R,CREV}$ aumentó. Para mayores concentraciones de Na_2SO_4 se nota un aumento en el potencial E_B. La densidad de corriente de pasividad mostró valores en un rango de 0,5 a 1 $\mu A/cm^2$ y no varió con el aumento del Na_2SO_4 a 30 ºC. A 60 ºC hubo una disminución de la corriente de pasividad al incrementarse el Na_2SO_4.

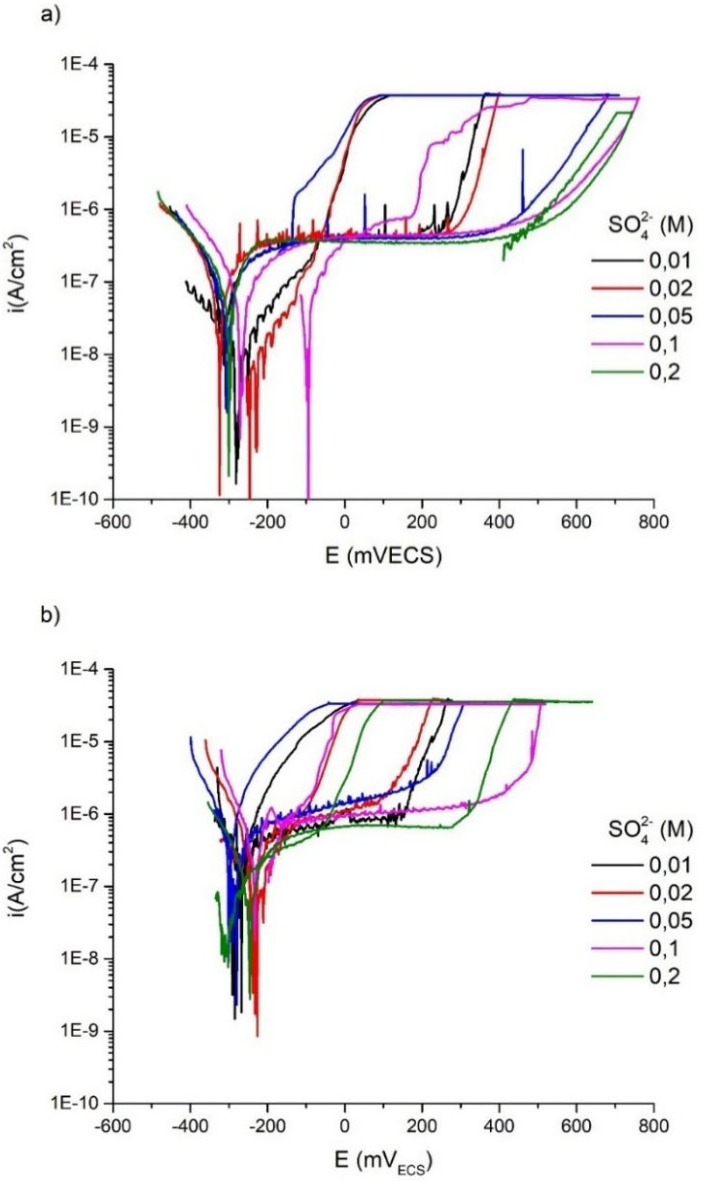


Figura 11 Ensayos PD-GS-PD sobre la aleación 690 en NaCl 0,1 M + Na_2SO_4 a a) 30 y b) 60 ºC.

En la Figura 12 se muestra los potenciales de repasivación en las distintas soluciones y temperaturas ensayadas. En esta figura se puede apreciar que para la aleación 690 existe un R_{CRIT} debido al efecto inhibidor del Na_2SO_4 a 30 ºC, mientras que a 60 ºC no presenta R_{CRIT} y el potencial de repasivación no se vio muy afectado por el aumento en la concentración de Na_2SO_4; indicando esto que a mayor temperatura el Na_2SO_4 perdió su eficiencia inhibidora para esta aleación. La aleación 690 presenta R_{CRIT} = 2 para el Na_2SO_4 a 30 ºC. $E_{R,CREV}$ disminuyó con el aumento de la temperatura.

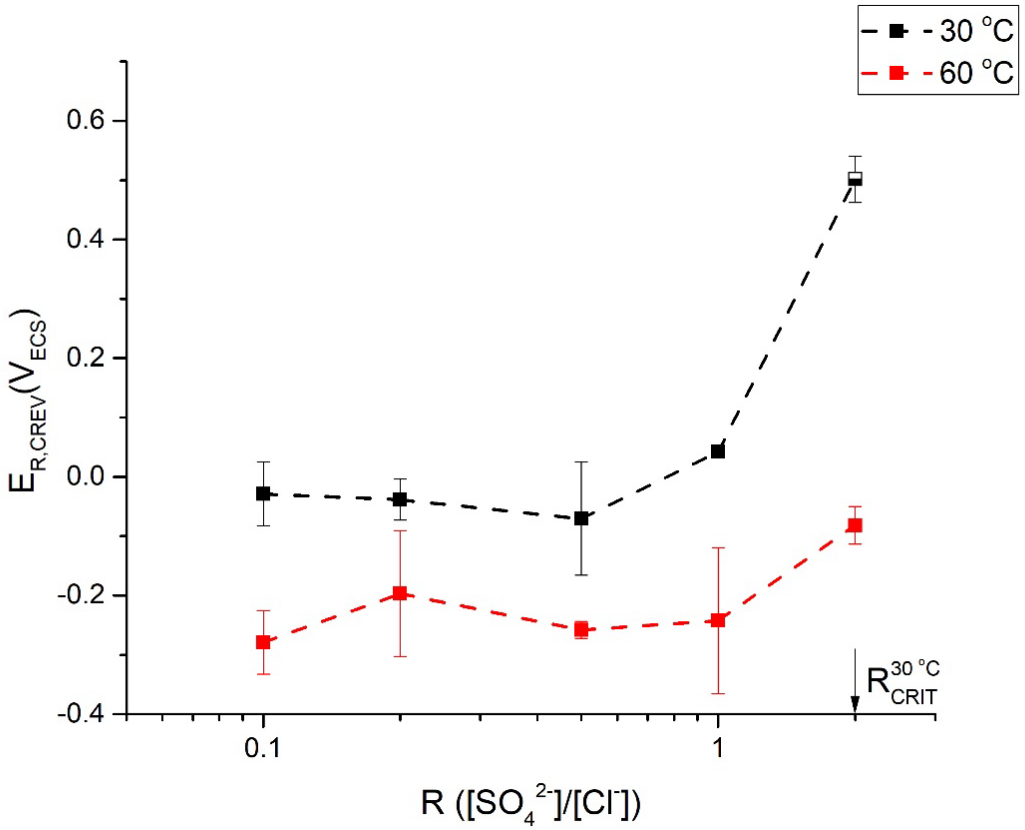


Figura 12. Potencial de repasivación ($E_{R,CREV}$) de la aleación 690 a 30 y 60 ºC en soluciones de NaCl 0,1 M + Na_2SO_4 en función de la relación de concentraciones (R). Símbolo: Lleno= CR. Medio lleno= CR parcial. Vacío = no CR.

Las Figura 13 y 14 muestran el aspecto de las probetas de la aleación 690 a 30 y 60 ºC, luego de los ensayos PD-GS-PD en soluciones de NaCl 0,1 M + Na_2SO_4. En estas figuras se pudo apreciar que el ataque localizado ocurrió de manera discontinua en las zonas adyacentes a los bordes de los formadores de rendijas y en algunos puntos el ataque ocurrió desde la superficie de contacto con la solución hacia el área ocluida. Entre los dientes del formador de rendijas se pueden apreciar algunos productos de corrosión. El ataque por CR disminuyó a medida que aumentó la concentración de Na_2SO_4 en NaCl 0,1 M a 30 ºC, mientras que a 60 ºC no se apreció la inhibición completa a concentración máxima de Na_2SO_4.

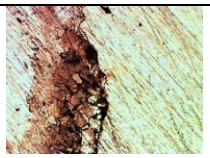
$R = \frac{[so_4^{2-}]}{[cl^-]}$	20mm	200 µm	100 µm
0,1			
0,5			
1			
2			

Figura 13. Imágenes al microscopio óptico de la aleación 690 luego de los ensayos PD-GS-PD, en NaCl 0,1 M + Na_2SO_4 a 30 ºC a distintos aumentos y distinta relación de concentraciones (R).

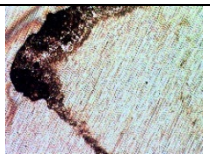
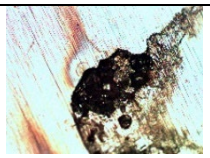
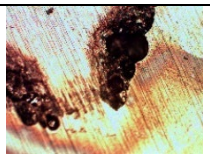
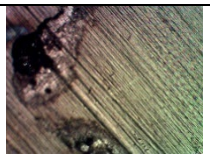
$R = \frac{[so_4^{2-}]}{[cl^-]}$	20mm	200 µm	100 µm
0,1			
0,5			
1			
2			

Figura 14. Imágenes al microscopio óptico de la aleación 690 luego de los ensayos PD-GS-PD, en NaCl 0,1 M + Na_2SO_4 a 60 ºC a distintos aumentos y distinta relación de concentraciones (R).

4.2.1.4 Aleación 625

La aleación 625 fue ensayada a 30, 60 y 90 °C, porque posee una resistencia a la corrosión en rendijas intermedia entre las aleaciones Ni-Cr-Fe y el resto de las aleaciones Ni-Cr-Mo, ya que su contenido de Mo es relativamente bajo (Tabla 1, Capítulo 3).

La Figura 15 muestra los resultados de los ensayos PD-GS-PD de la aleación 625 en soluciones de NaCl 0,1 M + Na_2SO_4 a varias concentraciones a 30, 60 y 90 °C. En esta figura se aprecia un pico anódico a bajo potencial en la transición de estado activo a pasivo, el cual puede ser asociado al cambio de oxidación del molibdeno, como lo han reportado otros autores [7]. Este pico fue más pronunciado a 60 ºC y su densidad de corriente aumentó a medida que aumentó la concentración del Na_2SO_4. Para altas concentraciones de Na_2SO_4 $E_{R,CREV}$ aumentó. De igual forma, para mayores concentraciones de Na_2SO_4 se notó un aumento en el potencial E_B. La densidad de corriente de pasividad mostró valores en un rango de 0,5 a 1 $\mu A/cm^2$ a 30 ºC, y de 1 a 1,5 $\mu A/cm^2$ a 60 y 90 ºC. Esta densidad de corriente no varió mucho con el aumento del Na_2SO_4.

La Figura 16 muestra los $E_{R,CREV}$ de la aleación 625 y su desviación estándar en función de R, en soluciones de NaCl 0,1 M + Na_2SO_4 a 30, 60 y 90 ºC. La aleación 625 mostró R_{CRIT} = 0,5 a 30 ºC y R_{CRIT} = 2 a 60 ºC para el Na_2SO_4, y a 90 ºC no presentó R_{CRIT}, a las concentraciones ensayadas. Es decir, el Na_2SO_4 no logró inhibir completamente la corrosión en rendijas en la aleación 625 en NaCl 0,1 M a 90 ºC. $E_{R,CREV}$ disminuyó con el aumento de la temperatura.

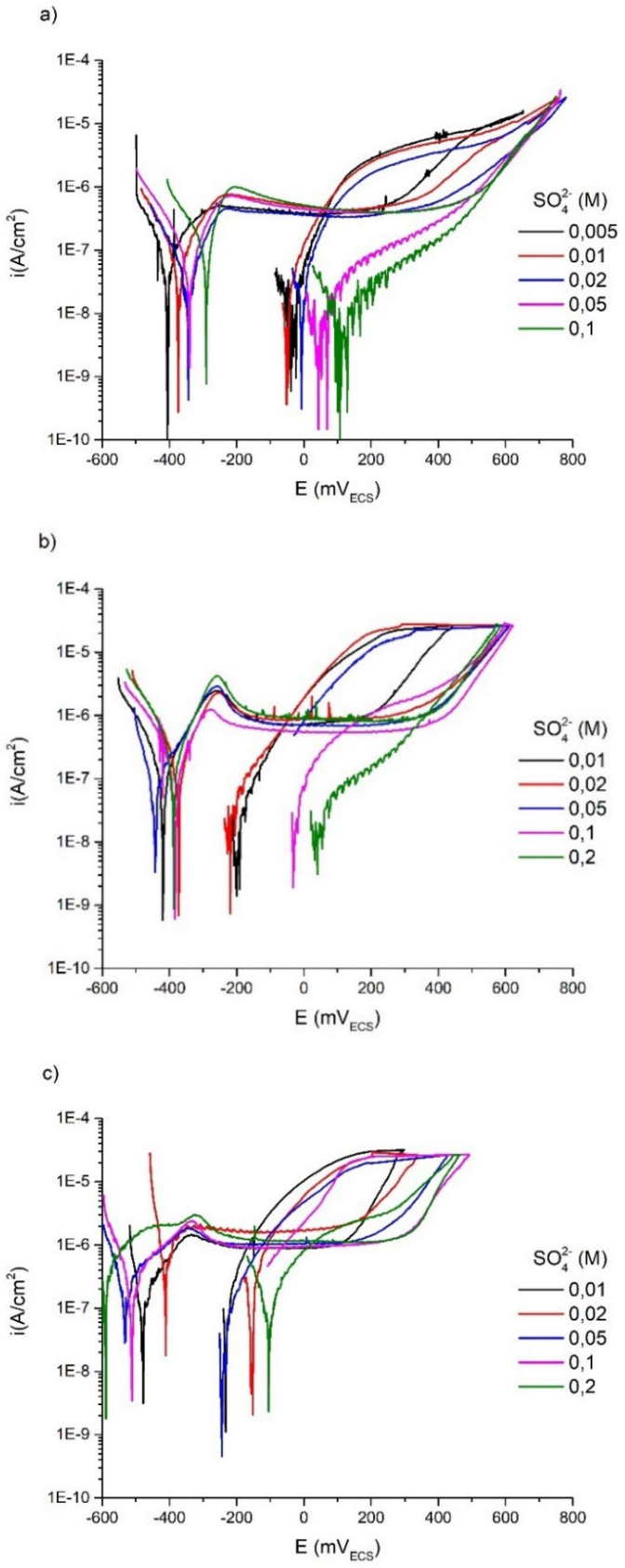


Figura 15. Ensayos PD-GS-PD sobre la aleación 625 en NaCl 0,1 M + Na_2SO_4 a a) 30 ºC. b) 60 ºC y c) 90 ºC

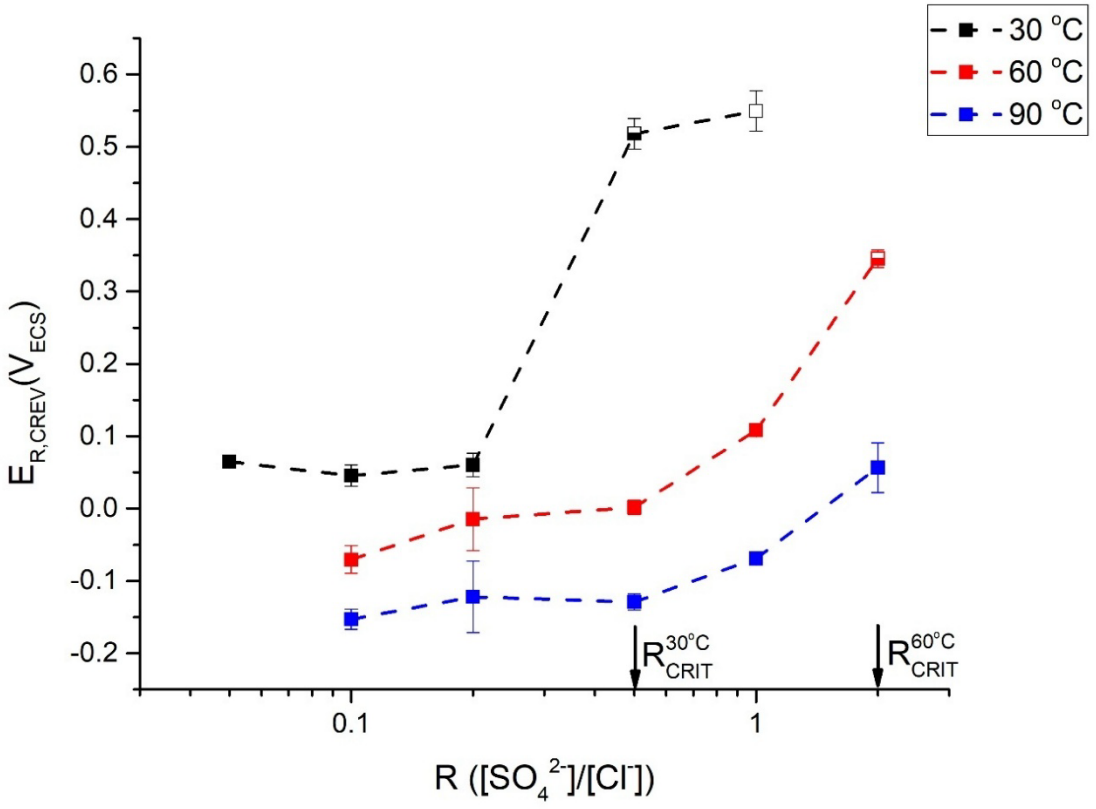


Figura 16. Potencial de repasivación ($E_{R,CREV}$) de la aleación 625 a 30, 60 y 90 °C en soluciones de NaCl 0,1 M + Na_2SO_4 en función de la relación de concentraciones (R). Símbolo: Lleno= CR. Medio lleno= CR parcial. Vacío = no CR.

La Figura 17, Figura 18 y la Figura 19 muestran el aspecto de la aleación 625 luego de los ensayos PD-GS-PD en soluciones de NaCl 0,1 M + Na_2SO_4 a 30, 60 y 90 °C. El Na_2SO_4 actuó eficientemente a 30 y 60 °C, y perdió su poder inhibidor de la corrosión en rendijas a 90 °C. Se observa que el ataque localizado ocurrió a lo largo de las zonas adyacentes a los bordes de los dientes del formador de rendijas. El ataque por CR disminuyó a medida que aumentó la concentración de Na_2SO_4 a 30 y 60 °C, mientras que a 90 °C no se apreció la inhibición completa a concentración máxima de Na_2SO_4.

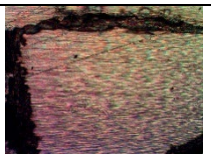
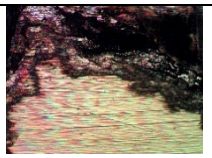
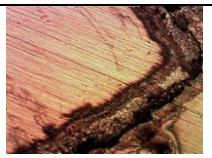
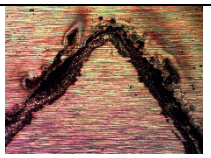
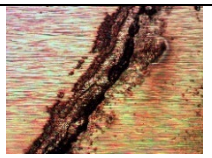
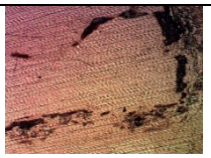
$R = \frac{[so_4^{2-}]}{[cl^-]}$	20mm	200 µm	100 µm
0,05			
0,1			
0,2			
0,5			

Figura 17. Imágenes al microscopio óptico de la aleación 625 luego de los ensayos PD-GS-PD, en NaCl 0,1 M + Na_2SO_4 a 30 ºC a distintos aumentos y distinta relación de concentraciones (R).

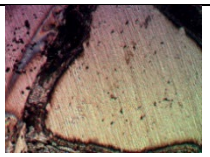
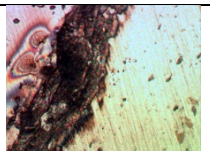
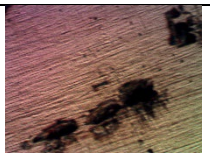
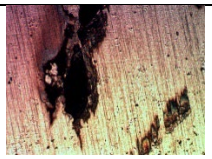
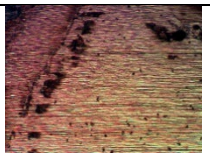
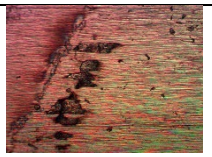
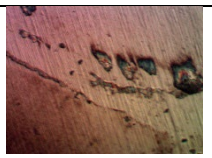
$R = \frac{[so_4^{2-}]}{[cl^-]}$	20mm	200 µm	100 µm
0,1			
0,5			
1			
2			

Figura 18 . Imágenes al microscopio óptico de la aleación 625 luego de los ensayos PD-GS-PD, en NaCl 0,1 M + Na_2SO_4 a 60 ºC a distintos aumentos y distinta relación de concentraciones (R).

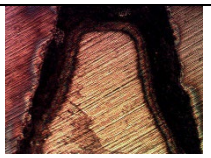
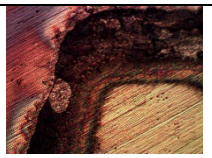
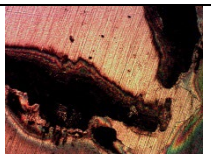
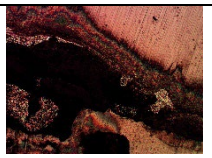
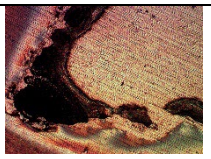
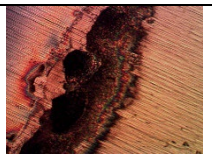
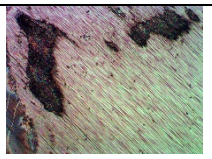
$R = \frac{[so_4^{2-}]}{[cl^-]}$	20mm	200 µm	100 µm
0,1			
0,5			
1			
2			

Figura 19. Imágenes al microscopio óptico de la aleación 625 luego de los ensayos PD-GS-PD, en NaCl 0,1 M + Na_2SO_4 a 90 ºC a distintos aumentos y distinta relación de concentraciones (R).

4.2.1.5 Aleación G-35

Las aleaciones G-35, C-22, C-22HS y HYBRID-BC1 no se ensayaron a 30°C porque no se observa corrosión en rendijas en esas condiciones [1].

La Figura 20 muestra las curvas de polarización del método PD-GS-PD de la aleación G-35 en soluciones de NaCl 0,1 M + Na_2SO_4 a 60 y 90 ºC. El incremento de la concentración de Na_2SO_4 aumentó $E_{R,CREV}$ a 60 y 90 ºC. Para mayores concentraciones de Na_2SO_4 se notó un aumento en el potencial E_B. La densidad de corriente de pasividad mostró valores en un rango de 0,5 a 1 µA/cm^2 y aumentó para Na_2SO_4 0,05 M a ambas temperaturas.

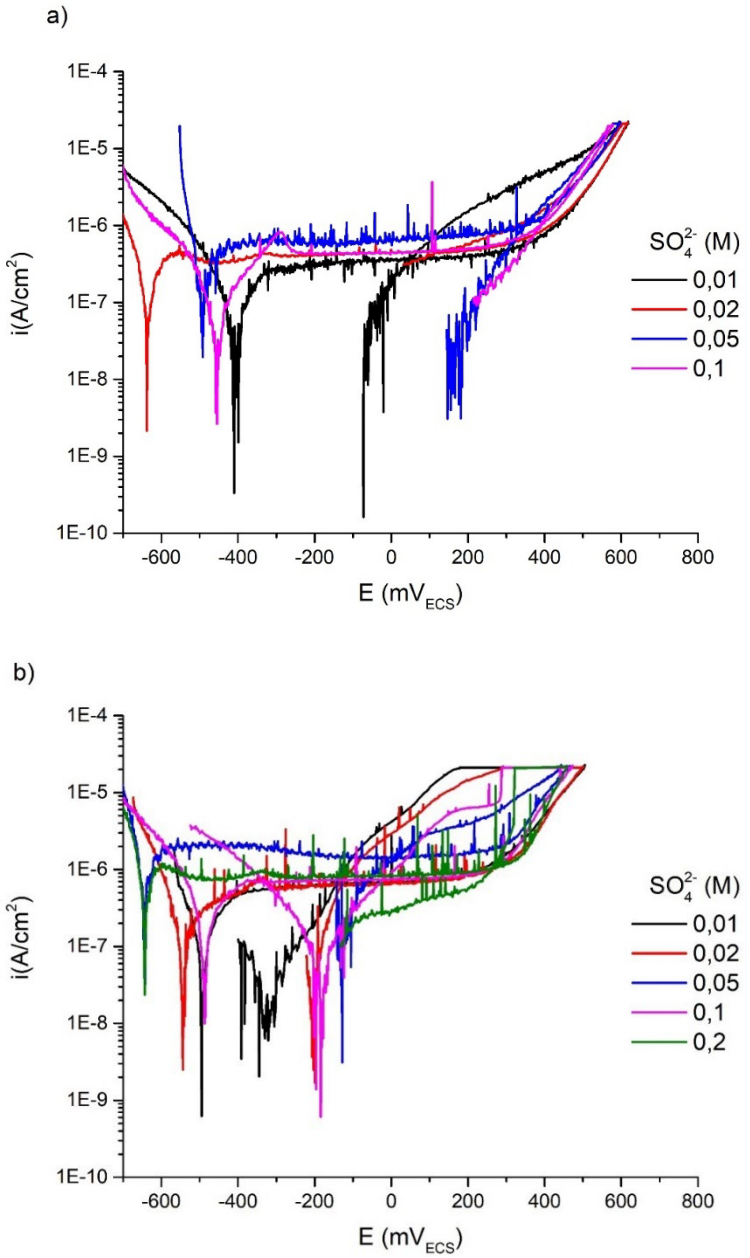


Figura 20. Ensayos PD-GS-PD sobre la aleación G-35 en NaCl 0,1 M + Na_2SO_4 a a) 60 ºC y b) 90 ºC .

La Figura 21 muestra $E_{R,CREV}$ de la aleación G-35 y su desviación estándar en función de R en NaCl 0,1 M + Na_2SO_4 a 60 y 90 ºC. R_{CRIT} = 0,5 a 60 ºC y R_{CRIT} = 2 a 90 ºC para esta aleación. $E_{R,CREV}$ disminuyó con el aumento de la temperatura.

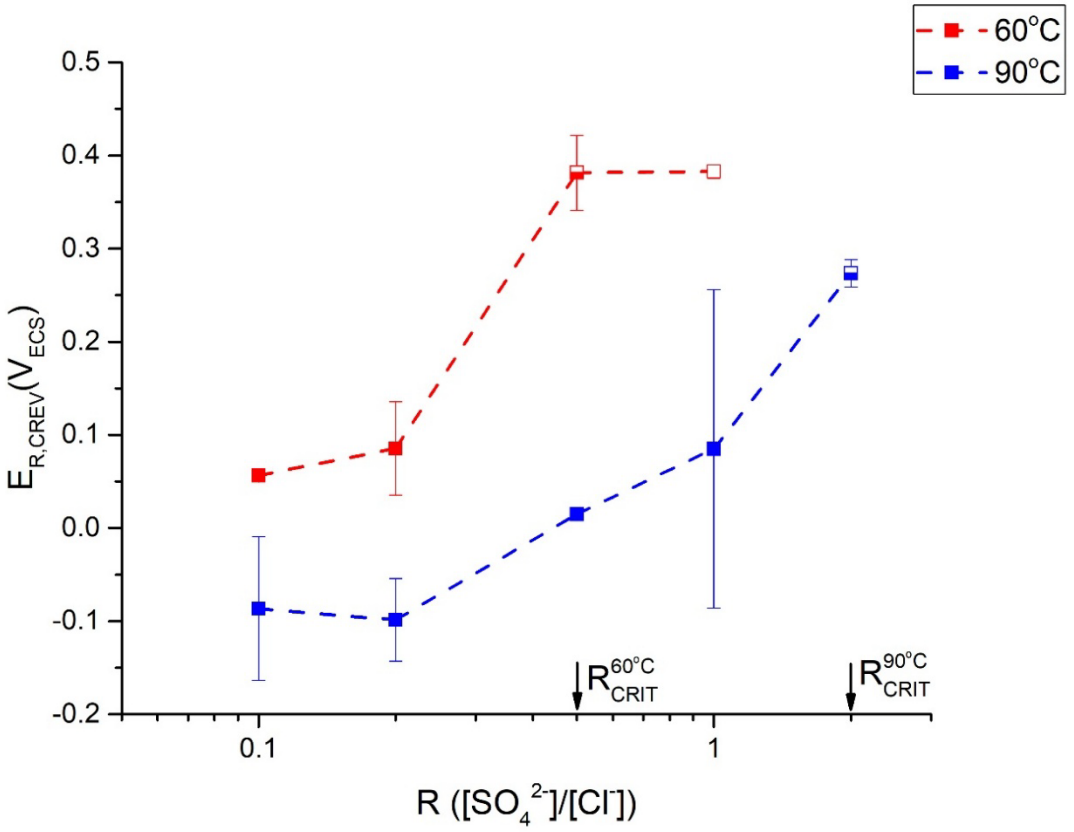


Figura 21. Potencial de repasivación ($E_{R,CREV}$) de la aleación G-35 a 60 y 90 °C en soluciones de NaCl 0,1 M + Na_2SO_4 en función de la relación de concentraciones (R). Símbolo: Lleno= CR. Medio lleno= CR parcial. Vacío = no CR

La Figura 22 y Figura 23 muestran el aspecto de las probetas de la aleación G- 35 después de los ensayos PD-GS-PD. El ataque localizado ocurrió de forma discontinua a lo largo de las zonas adyacentes a los bordes de los dientes del formador de rendijas. El ataque por CR disminuyó a medida que aumentó la concentración de Na_2SO_4 a 60 y 90 °C.

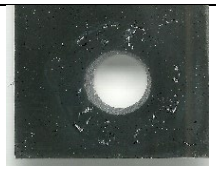
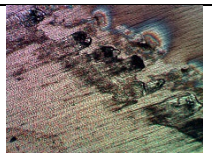
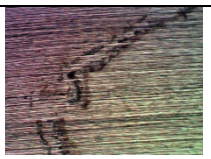
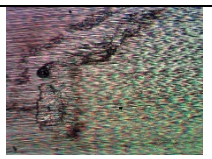
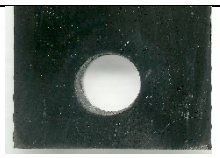
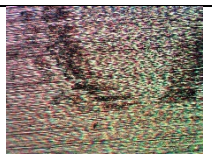
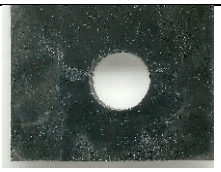
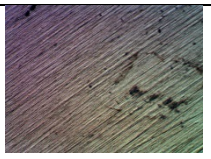
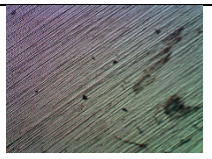
$R = \frac{[so_4^{2-}]}{[cl^-]}$	20mm	200 µm	100 µm
0,1			
0,2			
0,5			
1			

Figura 22. Imágenes al microscopio óptico de la aleación G-35 luego de los ensayos PD-GS-PD, en NaCl 0,1 M + Na_2SO_4 a 60 °C a distintos aumentos y distinta relación de concentraciones (R).

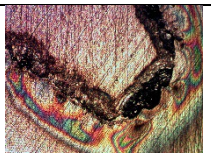
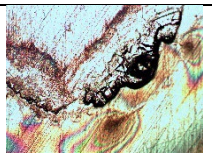
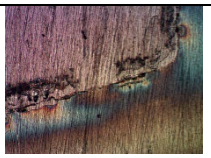
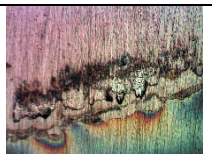
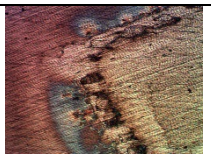
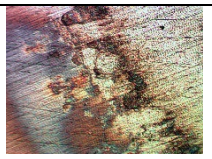
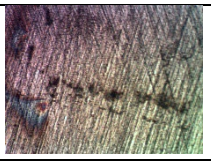
$R = \frac{[so_4^{2-}]}{[cl^-]}$	20mm	200 µm	100 µm
0,1			
0,5			
1			
2			

Figura 23. Imágenes al microscopio óptico de la aleación G-35 luego de los ensayos PD-GS-PD, en NaCl 0,1 M + Na_2SO_4 a 90 °C a distintos aumentos y distinta relación de concentraciones (R).

4.2.1.6 Aleación C-22

La Figura 24 muestra las curvas de polarización potenciodinámica de la aleación C-22 en los ensayos PD-GS-PD en solución de NaCl 0,1 M + Na_2SO_4 y NaCl 1 M + Na_2SO_4 a 60 °C. El potencial de repasivación aumentó con el incremento de la concentración de Na_2SO_4 en NaCl 0,1 M y 1 M. Para mayores concentraciones de Na_2SO_4 se nota un aumento en el potencial E_B. La densidad de corriente de pasividad mostró valores en un rango de 0,5 a 1 $\mu A/cm^2$ y no varió mucho con el aumento del Na_2SO_4 en las soluciones de NaCl 0,1 M a 60 °C. A 90 °C y NaCl 1 M sí hubo un pequeño incremento en la densidad de corriente de pasividad al aumentar la concentración de Na_2SO_4.

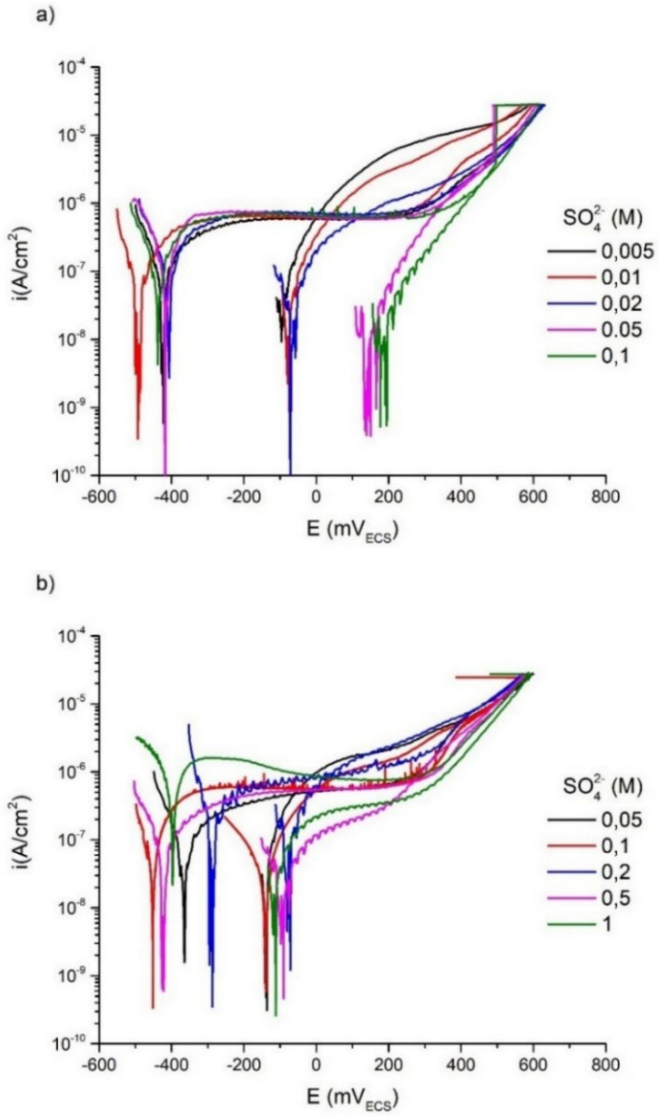


Figura 24. Ensayos PD-GS-PD sobre la aleación C-22 a 60 °C en a) NaCl 0,1 M + Na_2SO_4 y b) NaCl 1M + Na_2SO_4.

La Figura 25 y Figura 26 muestran $E_{R,CREV}$ de la aleación C-22 en función de R, a 60 y 90 ºC, en NaCl 0,1 M + Na_2SO_4 y NaCl 1 M + Na_2SO_4, respectivamente. Los valores de $E_{R,CREV}$ a 90 ºC fueron tomados de un trabajo previo [2]. La aleación C-22 presentó R_{CRIT} = 0,5 a 60ºC y 1 a 90 ºC en soluciones de NaCl 0,1 M + Na_2SO_4, indicando que a mayor temperatura el Na_2SO_4 disminuye su eficiencia inhibidora (Figura *25*). En las soluciones de NaCl 1 M + Na_2SO_4 los valores de R_{CRIT} fueron 0,5 a 60 ºC y 2 a 90 ºC. La comparación de R_{CRIT} en soluciones de NaCl 0,1 M y 1 M, a la misma temperatura indica que a 60 ºC el sulfato fue igualmente eficiente para ambas concentraciones de NaCl, mientras que a 90 ºC disminuyó la eficiencia del sulfato al incrementarse la concentración de NaCl. $E_{R,CREV}$ disminuyó con el aumento de la temperatura .

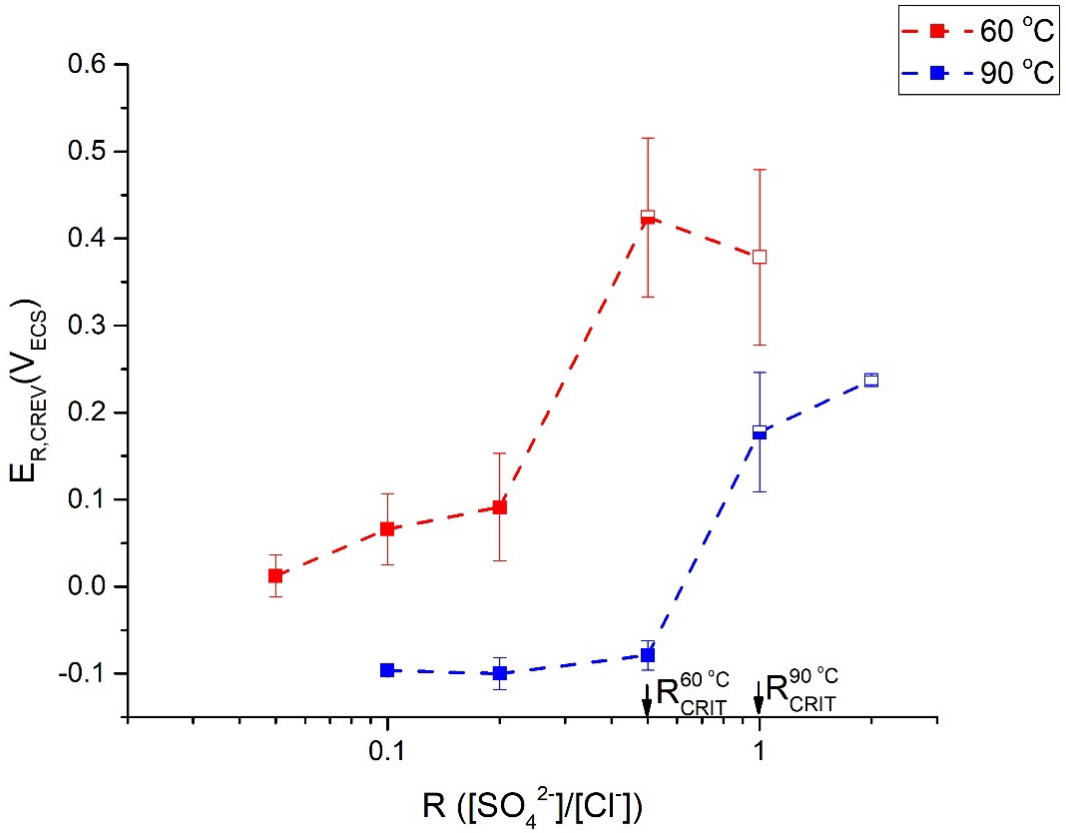


Figura 25. Potencial de repasivación ($E_{R,CREV}$) de la aleación C-22 a 60 y 90 ºC [2] en soluciones de NaCl 0,1 M + Na_2SO_4 en función de la relación de concentraciones (R). Símbolo: Lleno= CR. Medio lleno= CR parcial. Vacío = no CR.

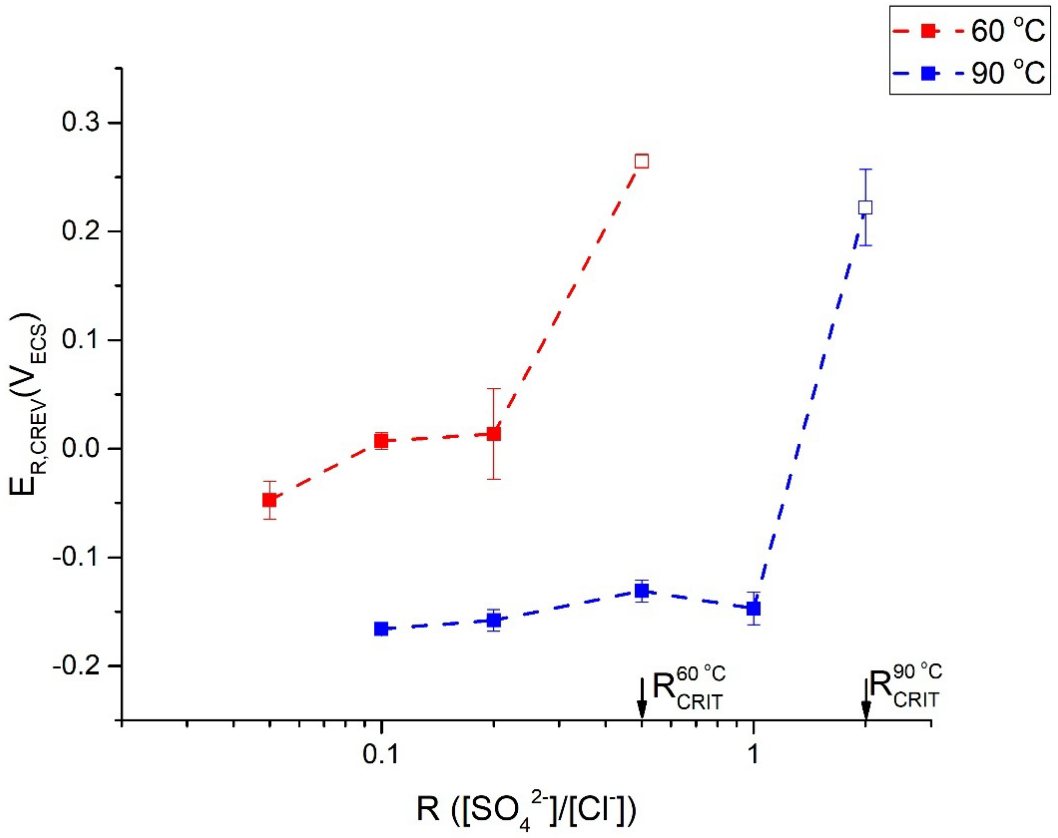


Figura 26. Potencial de repasivación ($E_{R,CREV}$) de la aleación C-22 a 60 y 90 °C [2] en soluciones de NaCl 1M + Na_2SO_4 en función de la relación de concentraciones (R). Símbolo: Lleno= CR. Medio lleno= CR parcial. Vacío = no CR.

Las Figura 27 y Figura 28 muestran las observaciones al microscopio óptico de la aleación C-22 luego de los ensayos PD-GS-PD en soluciones de NaCl 0,1 M + Na_2SO_4 y NaCl 1 M + Na_2SO_4, a distintas concentraciones, a 60°C. En estas figuras se aprecia que el ataque localizado de CR disminuyó a medida que la concentración de Na_2SO_4 aumentó, logrando la inhibición completa al mayor R ensayado, tanto en soluciones de NaCl 0,1 M como en soluciones de NaCl 1 M a 60 °C. El ataque localizado ocurrió a lo largo de las zonas adyacentes a los bordes de los dientes del formador de rendijas y disminuyó a medida que aumentó la concentración de Na_2SO_4 en NaCl 0,1 y 1 M a 60 °C.

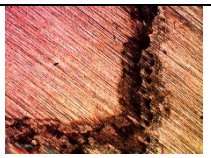
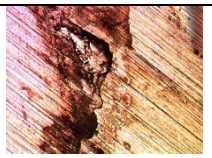
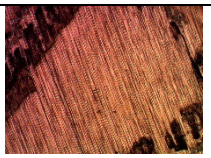
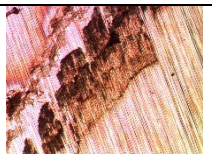
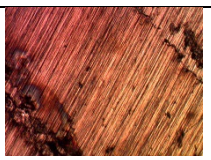
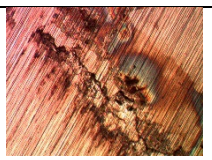
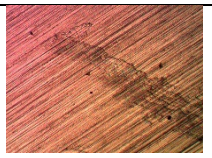
$R = \frac{[so_4^{2-}]}{[cl^-]}$	20mm	200 µm	100 µm
0,05			
0,1			
0,2			
0,5			

Figura 27. Imágenes al microscopio óptico de la aleación C-22 luego de los ensayos PD-GS-PD, en NaCl 0,1 M + Na_2SO_4 a 60 °C a distintos aumentos y distinta relación de concentraciones (R).

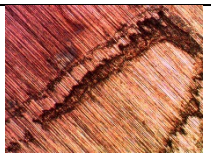
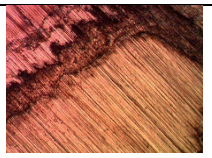
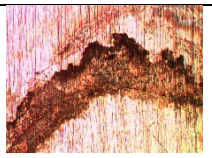
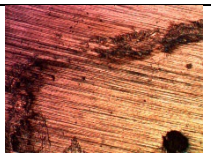
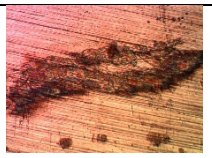
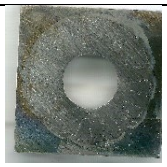
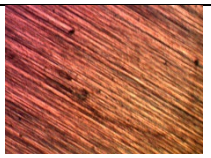
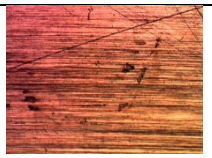
$R = \frac{[so_4^{2-}]}{[cl^-]}$	20mm	200 µm	100 µm
0,05			
0,1			
0,2			
0,5			

Figura 28. Imágenes al microscopio óptico de la aleación C-22 luego de los ensayos PD-GS-PD, en NaCl 1M + Na_2SO_4 a 60 °C a distintos aumentos y distinta relación de concentraciones (R).

4.2.1.7 Aleación C-22HS

La Figura 29 muestra las curvas PD-GS-PD de la aleación C-22HS en solución de NaCl 0,1 M + Na_2SO_4 a 60 y 90 ºC. Para bajas concentraciones de Na_2SO_4 el potencial de repasivación se mantuvo constante, mientras que para altas concentraciones el potencial de repasivación aumentó a ambas temperaturas ensayadas. Para mayores concentraciones de Na_2SO_4 se notó un aumento en el potencial E_B. La densidad de corriente de pasividad mostró valores en un rango de 0,8 a 1 $\mu A/cm^2$ y no varió mucho con el aumento del Na_2SO_4.

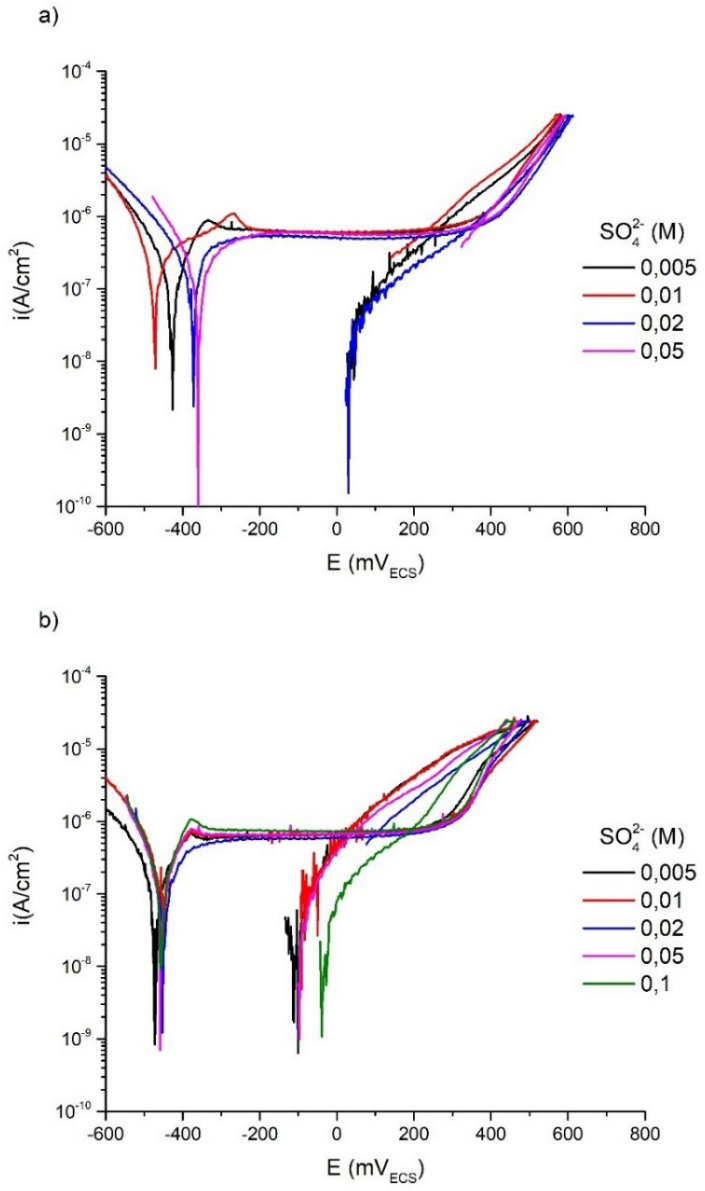


Figura 29. Ensayos PD-GS-PD sobre la aleación C-22HS en NaCl 0,1 M + Na_2SO_4 a a) 60 ºC y b) 90 ºC .

La Figura 30 muestra $E_{R,CREV}$ de la aleación C-22HS en soluciones de NaCl 0,1 M + Na_2SO_4, a 60 y 90 ºC. R_{CRIT} = 0,5 y 1, a 60 y 90 ºC, respectivamente. $E_{R,CREV}$ disminuyó con el aumento de la temperatura.

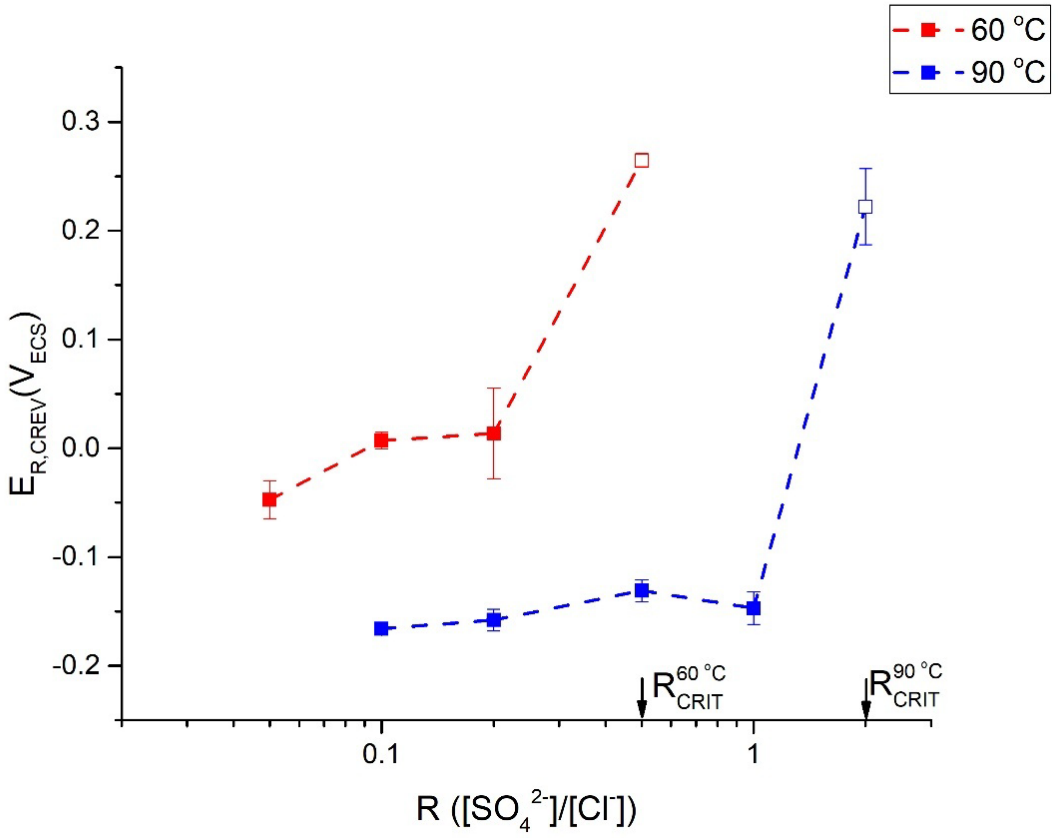


Figura 30. Potencial de repasivación ($E_{R,CREV}$) de la aleación C-22HS a 60 y 90 ºC en soluciones de NaCl 0,1 M + Na_2SO_4 en función de la relación de concentraciones (R). Símbolo: Lleno= CR. Medio lleno= CR parcial. Vacío = no CR.

La Figura 31 y la Figura 32 muestran el aspecto de las probetas de aleación C- 22HS después de los ensayos PD-GS-PD, en soluciones de NaCl 0,1 M + Na_2SO_4, a 60 y 90 ºC, a distinta relación de concentraciones R y distintos aumentos. El Na_2SO_4 logró inhibir la CR en esta aleación a la concentración máxima ensayada. El ataque localizado ocurrió a lo largo de las zonas adyacentes a los bordes de los dientes del formador de rendijas. El ataque por CR disminuyó a medida que aumentó la concentración de Na_2SO_4 a 60 y 90 ºC.

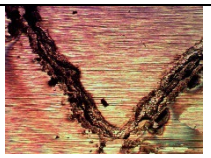
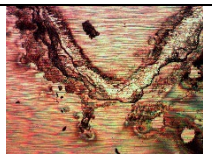
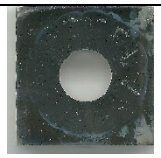
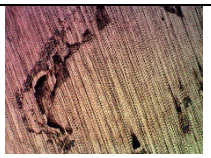
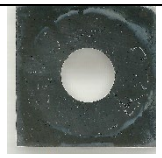
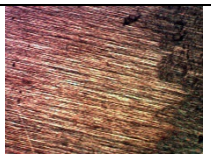
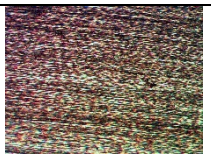
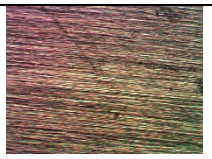
$R = \frac{[so_4^{2-}]}{[cl^-]}$	20mm	200 µm	100 µm
0,05			
0,1			
0,2			
0,5			

Figura 31. Imágenes al microscopio óptico de la aleación C-22HS luego de los ensayos PD-GS-PD, en NaCl 0,1 M + Na_2SO_4 a 60 °C a distintos aumentos y distinta relación de concentraciones R.

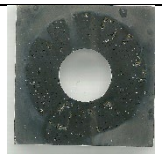
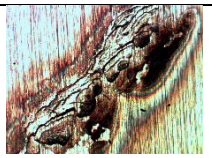
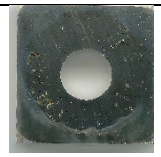
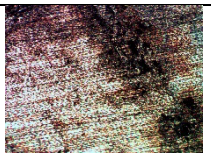
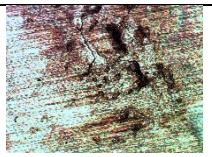
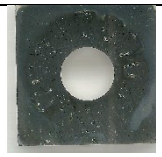
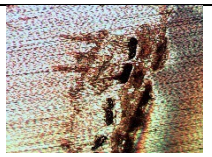
$R = \frac{[so_4^{2-}]}{[cl^-]}$	20mm	200 µm	100 µm
0,1			
0,2			
0,5			
1			

Figura 32. Imágenes al microscopio óptico de la aleación C-22HS luego de los ensayos PD-GS-PD, en NaCl 0,1 M + Na_2SO_4 a 90 °C a distintos aumentos y distintas relación de concentraciones (R).

4.2.1.8 Aleación HYBRID-BC1

Las curvas PD-GS-PD de la aleación HYBRID-BC1 en NaCl 0,1 M + Na_2SO_4, a 60 y 90 ºC, se muestran en la Figura 33. Sólo la máxima concentración de Na_2SO_4 produjo un aumento de $E_{R,CREV}$, a ambas temperaturas. Para mayores concentraciones de Na_2SO_4 se nota un aumento en el potencial E_B. La densidad de corriente de pasividad mostró valores en un rango de 1 a 1,5 $\mu A/cm^2$ y no varió mucho con el aumento del Na_2SO_4 a 60 y 90 ºC.

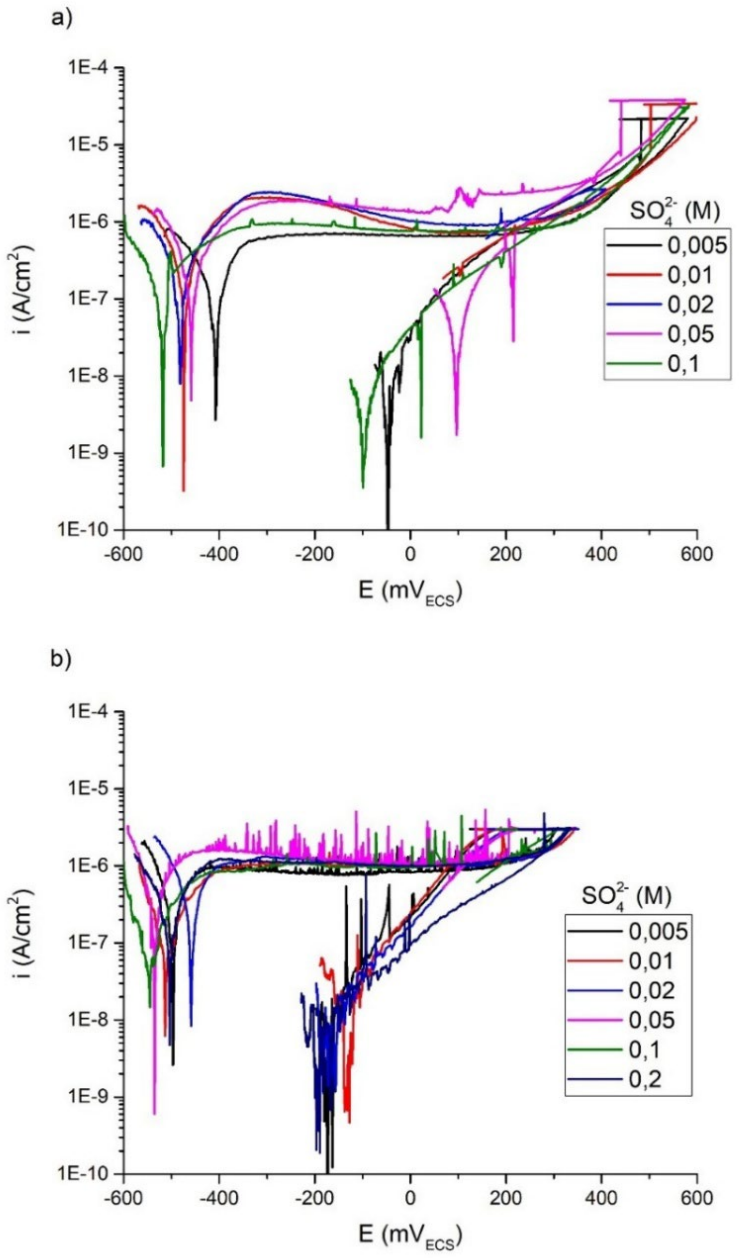


Figura 33. Ensayos PD-GS-PD sobre la aleación HYBRID-BC1 en NaCl 0,1 M + Na_2SO_4 a a) 60 ºC y b) 90 ºC .

En la Figura 34 se muestran los potenciales de repasivación de la aleación HYBRID-BC1 en solución de NaCl 0,1 M + Na_2SO_4 a 60 y 90 ºC. R_{CRIT} tiene valores de 1 y 2, a 60 y 90 ºC, respectivamente. $E_{R,CREV}$ disminuyó con el aumento de la temperatura en esta aleación.

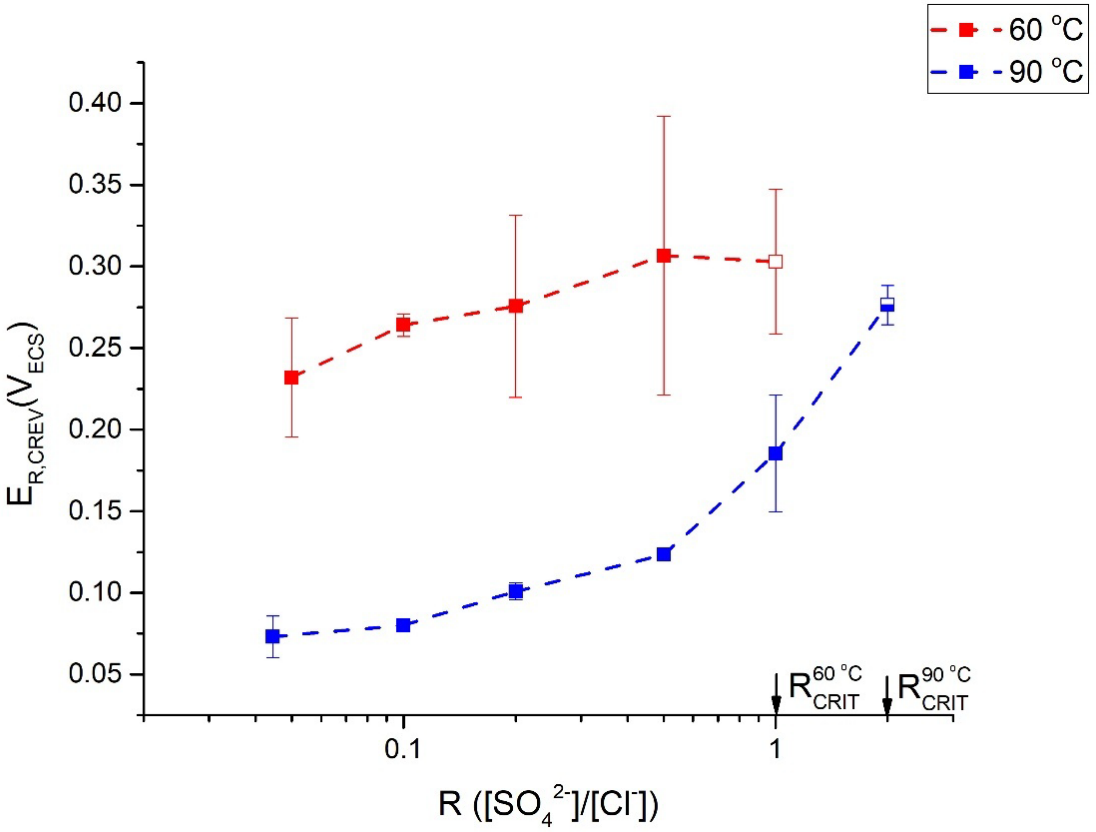


Figura 34. Potencial de repasivación ($E_{R,CREV}$) de la aleación HYBRID-BC1 a 60 y 90 ºC en soluciones de NaCl 0,1 M + Na_2SO_4 en función de la relación de concentraciones (R). Símbolo: Lleno= CR. Medio lleno= CR parcial. Vacío = no CR.

Las Figura 35 y Figura 36 muestran el aspecto de las probetas después de los ensayos PD-GS-PD de la aleación HYBRID-BC1 en solución de NaCl 0,1 M + Na_2SO_4, a 60 y 90 ºC. El incremento de la concentración de Na_2SO_4 disminuyó notablemente el ataque por CR. El ataque localizado ocurrió a lo largo de las zonas adyacentes a los bordes de los dientes del formador de rendijas.

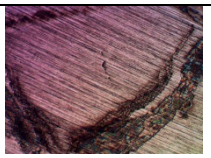
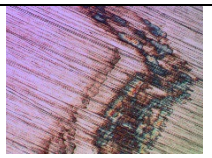
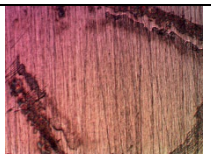
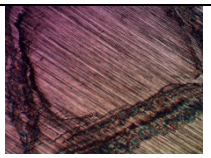
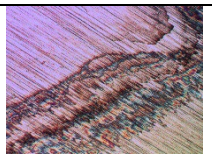
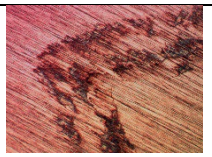
$R = \frac{[so_4^{2-}]}{[cl^-]}$	20mm	200 µm	100 µm
0,05			
0,1			
0,2			
0,5			

Figura 35. Imágenes al microscopio óptico de la aleación HYBRID-BC1 luego de los ensayos PD-GS-PD, en NaCl 0,1 M + Na_2SO_4 a 60 ºC a distintos aumentos y distinta relación de concentraciones (R).

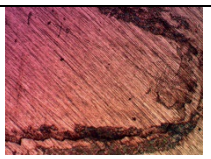
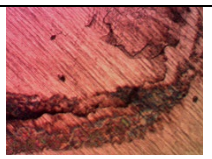
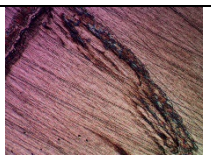
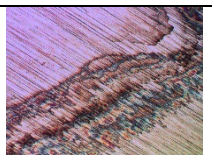
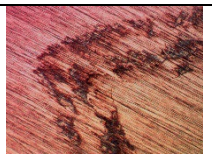
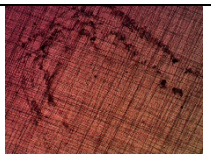
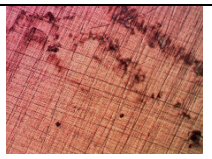
$R = \frac{[so_4^{2-}]}{[cl^-]}$	20mm	200 µm	100 µm
0,1			
0,2			
0,5			
1			

Figura 36. Imágenes al microscopio óptico de la aleación HYBRID-BC1 luego de los ensayos PD-GS-PD, en NaCl 0,1 M + Na_2SO_4 a 90 ºC a distintos aumentos y distinta relación de concentraciones (R).

4.2.2. Efecto del nitrato

El nitrato fue ensayado como $NaNO_3$ en soluciones de NaCl 0,1 M y 1 M a concentraciones desde 0,002 M hasta 0,5 M y temperaturas de 30, 60 y 90 ºC.

4.2.2.1 Aleación 600

La Figura 37 muestra algunas de las curvas del método PD-GS-PD de la aleación 600 en NaCl 0,1 M + $NaNO_3$ a distintas concentraciones, a 30 y 60 ºC. Se observa que el aumento en la concentración de $NaNO_3$ no afectó de manera significativa al potencial de repasivación de esta aleación en las soluciones y temperaturas mostradas. Se aprecia que el potencial E_B, aumentó con el aumento de la concentración de $NaNO_3$. La densidad de corriente de pasividad mostró valores en un rango de 0,5 a 1 $\mu A/cm^2$ y no varió mucho con el aumento del $NaNO_3$ en las soluciones de NaCl y temperaturas ensayadas.

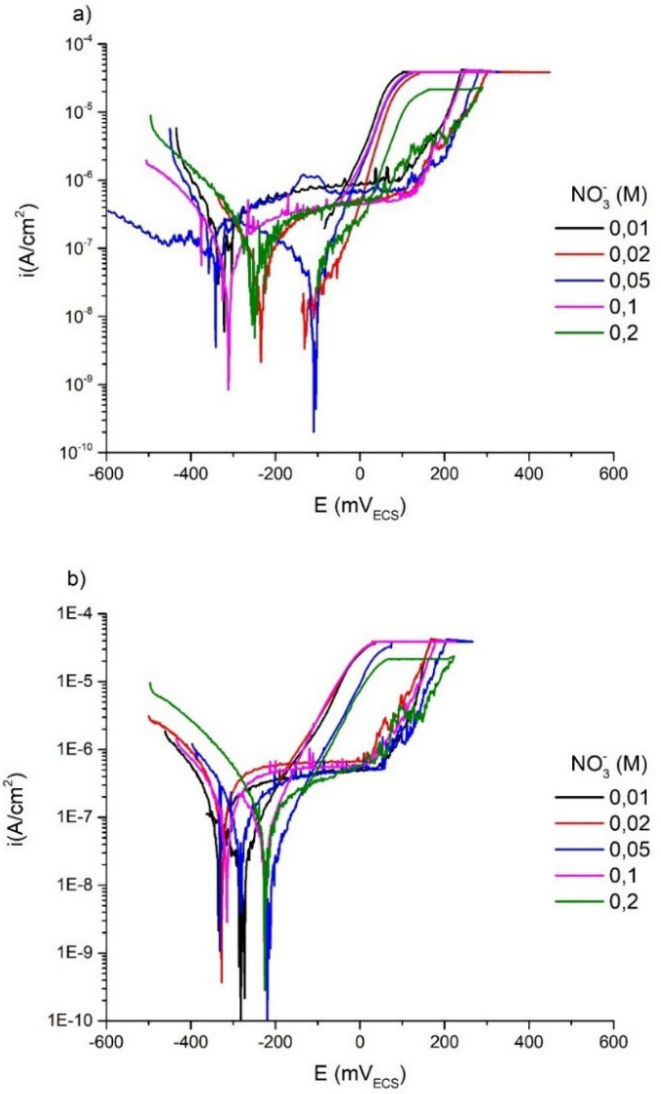


Figura 37. Ensayos PD-GS-PD sobre la aleación 600 en NaCl 0,1 M + $NaNO_3$ a a) 30 ºC y b) 60 ºC.

La Figura 38 muestra el potencial de repasivación en función de R, a 30 y 60 ºC, de la aleación 600 en soluciones de NaCl 0,1 M + $NaNO_3$. No se observó inhibición completa de la corrosión en rendijas para el $NaNO_3$ a las temperaturas y concentraciones ensayadas en esta aleación, y por lo tanto, no presenta R_{CRIT} para este inhibidor. $E_{R,CREV}$ disminuyó con la temperatura en las condiciones de ensayos mostrada.

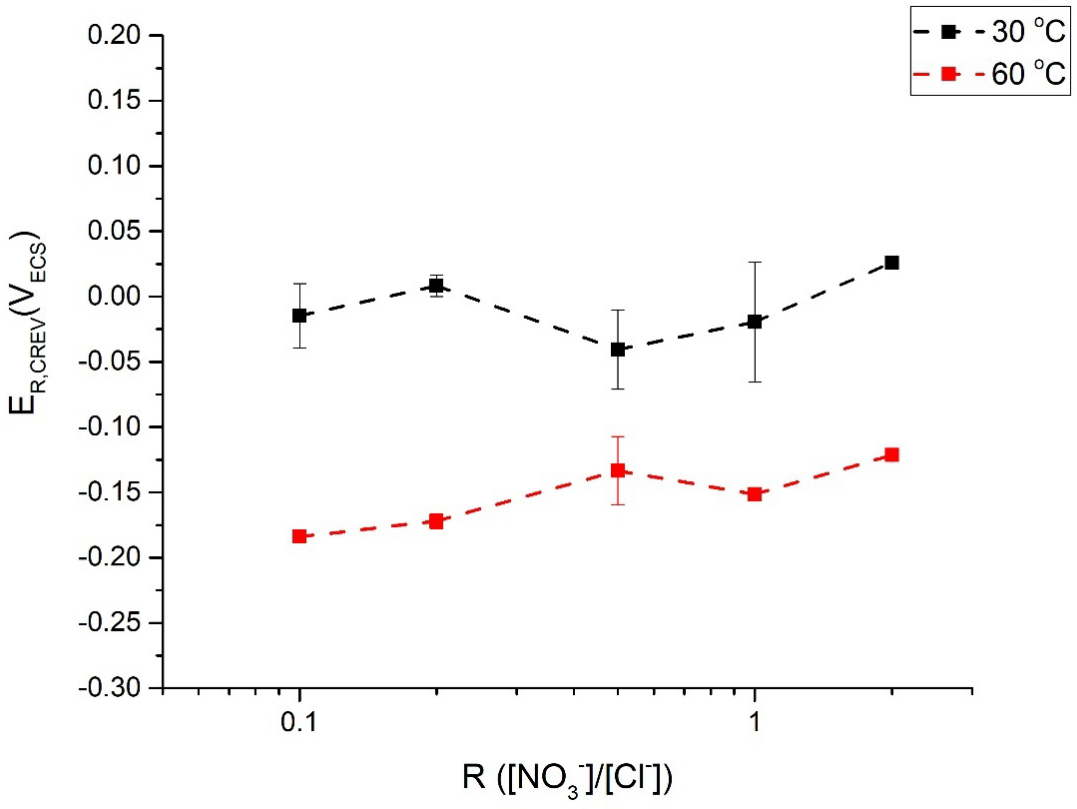


Figura 38. Potencial de repasivación ($E_{R,CREV}$) de la aleación 600 a 30 y 60 ºC en soluciones de NaCl 0,1 M + $NaNO_3$ en función de la relación de concentraciones (R). Símbolo: Lleno= CR. Medio lleno= CR parcial. Vacío = no CR.

La Figura 39 y Figura 40 muestran el aspecto de las probetas después de los ensayos PD-GS-PD. Como se puede apreciar en estas figuras no se logró inhibición completa a la concentración de $NaNO_3$ máxima ensayada a 30 y 60 ºC, pero se aprecia que el tipo de ataque pasó a ser más superficial a medida que aumentó la concentración de $NaNO_3$. El ataque localizado ocurrió en algunas zonas no ocluidas que están en contacto con la solución en los bordes de los dientes del formador de rendijas.

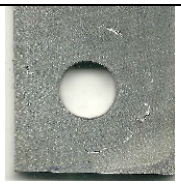
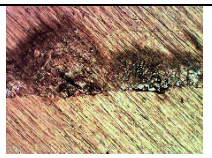
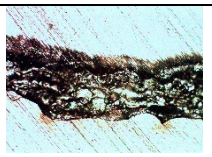
$R = \frac{[NO_3^-]}{[Cl^-]}$	20mm	200 µm	100 µm
0,2			
0,5			
1			
2			

Figura 39. Imágenes al microscopio óptico de la aleación 600 luego de los ensayos PD-GS-PD, en NaCl 0,1 M + $NaNO_3$ a 30 ºC a distintos aumentos y distinta relación de concentraciones (R).

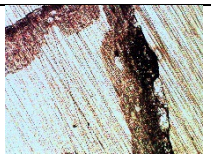
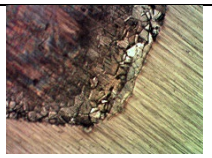
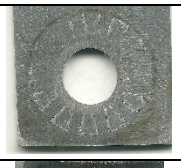
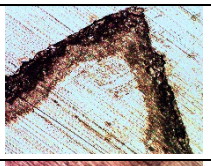
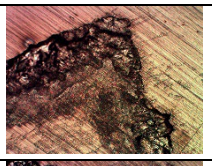
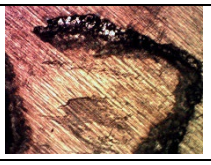
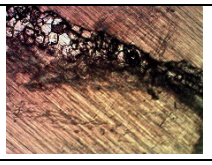
$R = \frac{[NO_3^-]}{[Cl^-]}$	20mm	200 µm	100 µm
0,2			
0,5			
1			
2			

Figura 40 . Imágenes al microscopio óptico de la aleación 600 luego de los ensayos PD-GS-PD, en NaCl 0,1 M + $NaNO_3$ a 60 ºC a distintos aumentos y distinta relación de concentraciones (R).

4.2.2.2 Aleación 800

La Figura 41 muestra las curvas de polarización del método PD-GS-PD de la aleación 800 en soluciones de NaCl 0,1 M + $NaNO_3$ a 30 y 60 °C. Para altas concentración de $NaNO_3$ (0,5 M) se produjo un aumento del potencial de repasivación, tanto a 30 como a 60 °C. El potencial E_B aumentó con el aumento de la concentración de $NaNO_3$. La densidad de corriente de pasividad mostró valores en un rango de 0,5 a 1 $\mu A/cm^2$ y no varió mucho con el aumento del $NaNO_3$.

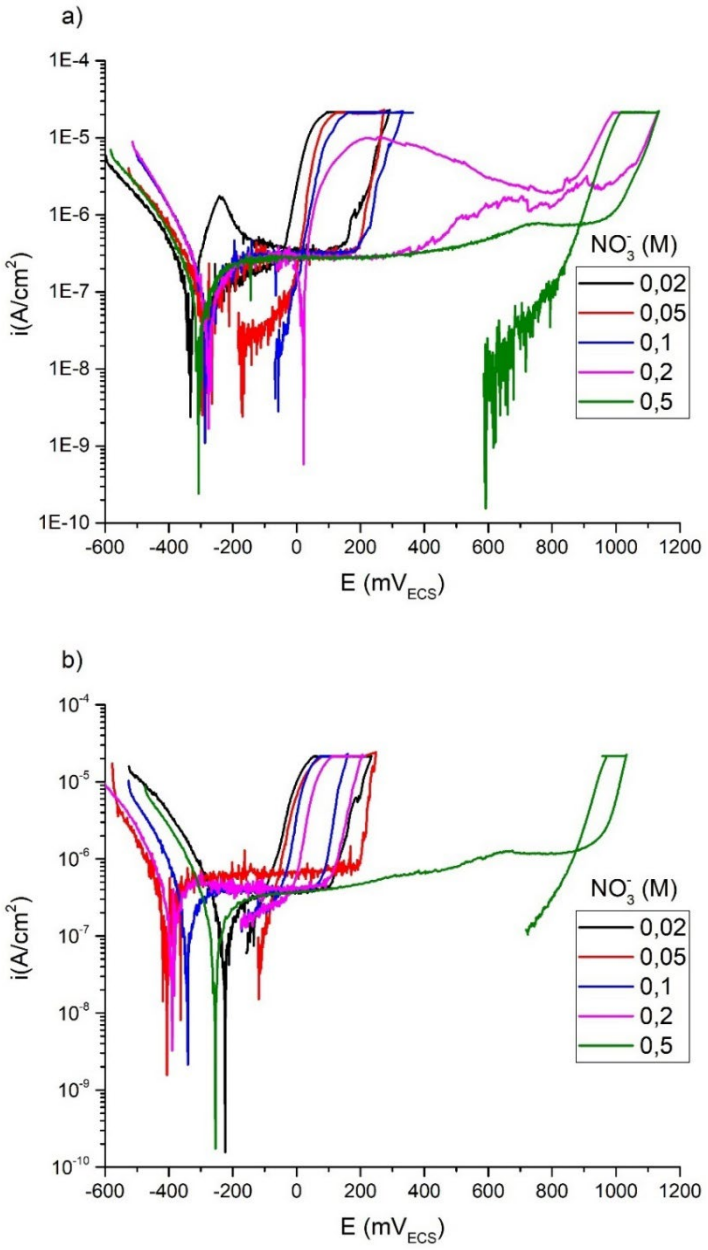


Figura 41. Ensayos PD-GS-PD sobre la aleación 800 en NaCl 0,1 M + $NaNO_3$ a a) 30 °C y b) 60 °C.

La Figura 42 muestra $E_{R,CREV}$ en función de R en la aleación 800 en NaCl 0,1 M + $NaNO_3$. Se determinó R_{CRIT} = 5, tanto a 30 ºC como a 60 ºC, indicando que el nitrato mantuvo la misma eficiencia para ambas temperaturas. Se observó un descenso del valor de $E_{R,CREV}$ debido al aumento de la temperatura.

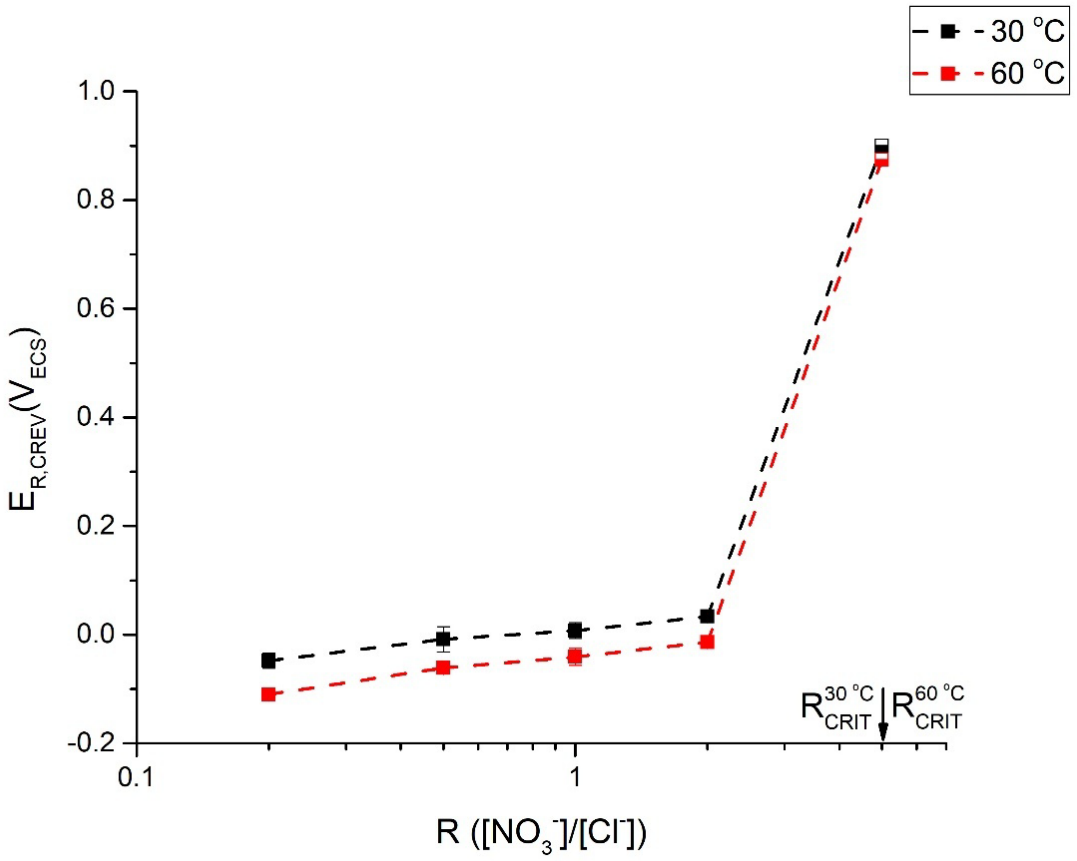


Figura 42. Potencial de repasivación ($E_{R,CREV}$) de la aleación 800 a 30 y 60 ºC en soluciones de NaCl 0,1 M + $NaNO_3$ en función de la relación de concentraciones (R). Símbolo: Lleno= CR. Medio lleno= CR parcial. Vacío = no CR.

La Figura 43 y la Figura 44 muestran el aspecto de las probetas de aleación 800 después de los ensayos- PD-GS-PD en soluciones de NaCl 0,1 M + $NaNO_3$, a 30 y 60 C. A medida que se incrementó la concentración de $NaNO_3$ se produjo un cambio en las características del ataque, logrando la inhibición casi completa. El ataque localizado ocurrió a lo largo de algunas de las zonas adyacentes a los bordes de los dientes del formador de rendijas.

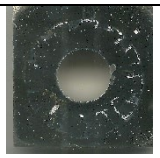
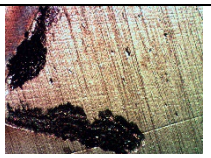
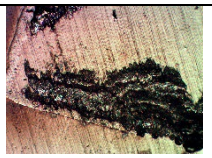
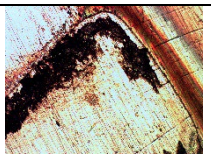
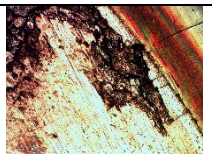
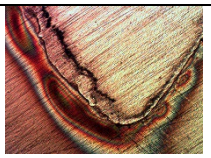
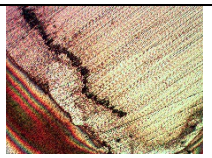
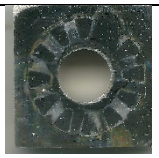
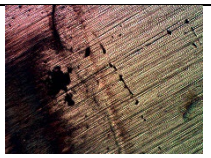
$R = \frac{[NO_3^-]}{[Cl^-]}$	20mm	200 µm	100 µm
0,5			
1			
2			
5			

Figura 43. Imágenes al microscopio óptico de la aleación 800 luego de los ensayos PD-GS-PD, en NaCl 0,1 M + $NaNO_3$ a 30 °C a distintos aumentos y distinta relación de concentraciones (R).

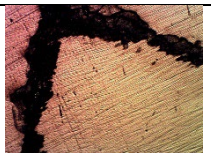
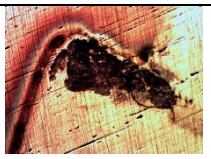
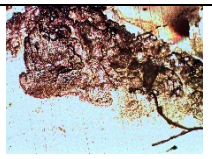
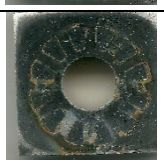
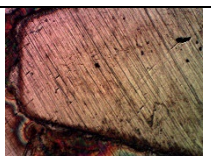
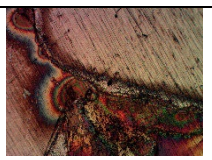
$R = \frac{[NO_3^-]}{[Cl^-]}$	20mm	200 µm	100 µm
0,5			
1			
2			
5			

Figura 44. Imágenes al microscopio óptico de la aleación 800 luego de los ensayos PD-GS-PD, en NaCl 0,1 M + $NaNO_3$ a 30 °C a distintos aumentos y distinta relación de concentraciones (R).

4.2.2.3 Aleación 690

La Figura 45 muestra las curvas de polarización potenciodinámica de la aleación 690, luego de los ensayos PD-GS-PD a 30 y 60 °C, en soluciones de NaCl 0,1 M + $NaNO_3$, a distintas concentraciones. $E_{R,CREV}$ aumentó con el incremento de la concentración de $NaNO_3$ y llegó hasta la inhibición completa a la concentración de $NaNO_3$ máxima ensayada (0,5M) tanto a 30 °C como a 60 °C. El potencial E_B aumentó con el incremento de la concentración de $NaNO_3$. La densidad de corriente de pasividad mostró valores en un rango de 0,5 a 1 $\mu A/cm^2$ y no varió mucho con el aumento del $NaNO_3$.

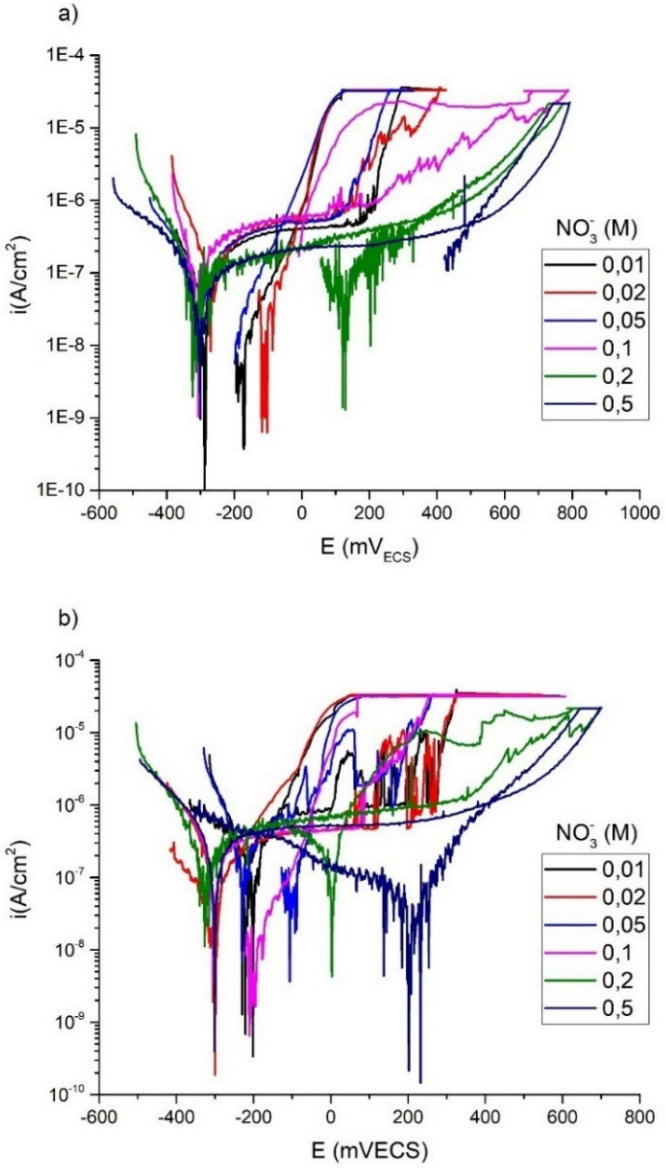


Figura 45. Ensayos PD-GS-PD sobre la aleación 690 en NaCl 0,1 M + $NaNO_3$ a a) 30 °C y b) 60 °C .

En la Figura 46 se muestra $E_{R,CREV}$ de la aleación 690 en soluciones de NaCl 0,1 M + $NaNO_3$ a 30 y 60 °C. R_{CRIT} = 2 y 5, a 30 y 60 °C, respectivamente. Esto que indica que el $NaNO_3$ perdió eficiencia como inhibidor cuando aumentó la temperatura $E_{R,CREV}$ disminuyó debido al aumento de la temperatura.

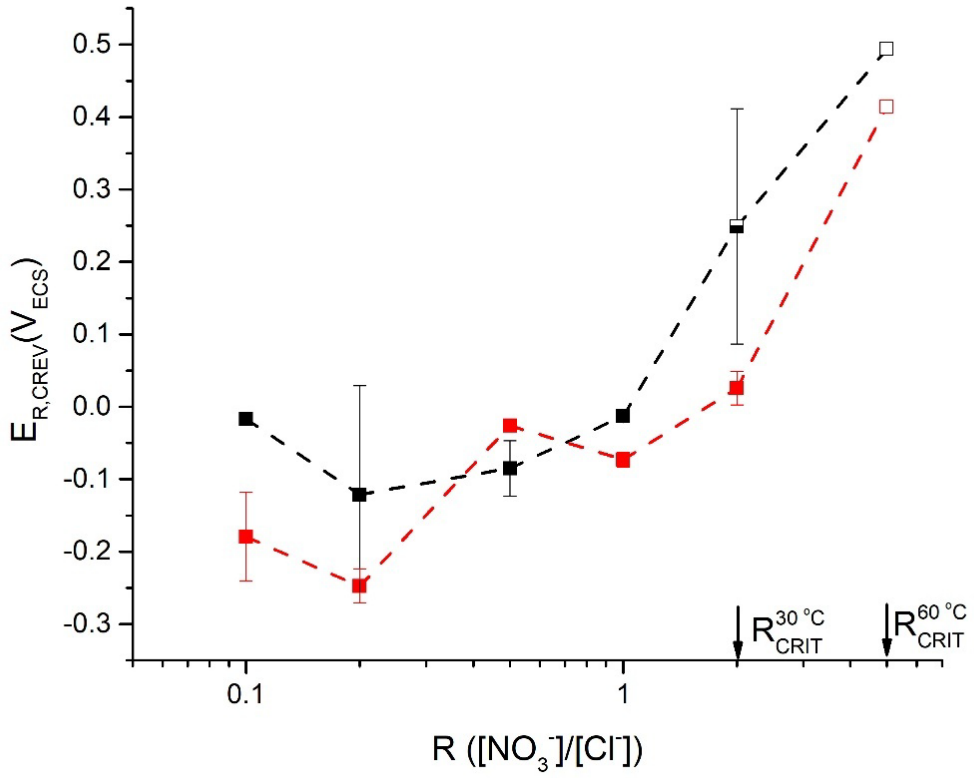


Figura 46. Potencial de repasivación ($E_{R,CREV}$) de la aleación 690 a 30 y 60 °C en soluciones de NaCl 0,1 M + $NaNO_3$ en función de la relación de concentraciones (R). Símbolo: Lleno= CR. Medio lleno= CR parcial. Vacío = no CR.

La Figura 47 y la Figura 48 muestran imágenes de las probetas de aleación 690 luego de los ensayos PD-GS-PD en soluciones de NaCl 0,1 M + $NaNO_3$. En esta aleación, el ataque por CR se hizo menos significativo cuando aumentó la concentración de $NaNO_3$ (Figura 47 y Figura 48) que logró inhibir por completo la CR a la máxima concentración de $NaNO_3$ (0,5M) a 30 y 60 °C. El ataque observado a esta concentración se debió a corrosión generalizada (CG). Esto se pudo corroborar con la imagen a alto aumento en estas figuras. El ataque localizado ocurrió a lo largo de las zonas adyacentes a los bordes de los dientes del formador de rendijas.

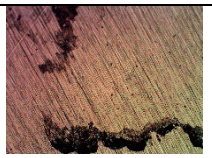
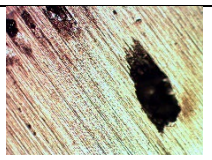
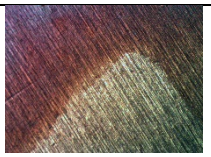
$R = \frac{[NO_3^-]}{[Cl^-]}$	20mm	200 µm	100 µm
0,2			
1			
2			
5			

Figura 47. Imágenes al microscopio óptico de la aleación 690 luego de los ensayos PD-GS-PD, en NaCl 0,1 M + $NaNO_3$ a 30 ºC a distintos aumentos y distinta relación de concentraciones (R).

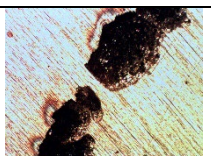
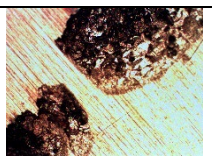
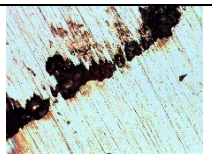
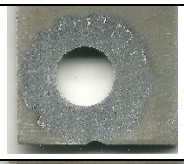
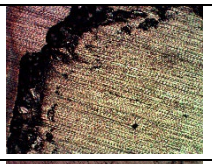
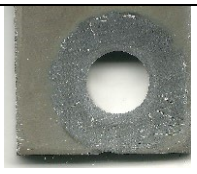
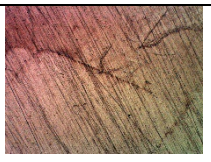
$R = \frac{[NO_3^-]}{[Cl^-]}$	20mm	200 µm	100 µm
0,2			
1			
2			
5			

Figura 48. Imágenes al microscopio óptico de la aleación 690 luego de los ensayos PD-GS-PD, en NaCl 0,1 M + $NaNO_3$ a 60 ºC a distintos aumentos y distinta relación de concentraciones (R).

4.2.2.4 Aleación 625

La Figura 49 muestra las curvas de polarización potenciodinámica de los ensayos PD-GS-PD de la aleación 625, a 30, 60 y 90 ºC, en soluciones de NaCl 0,1 M + $NaNO_3$.

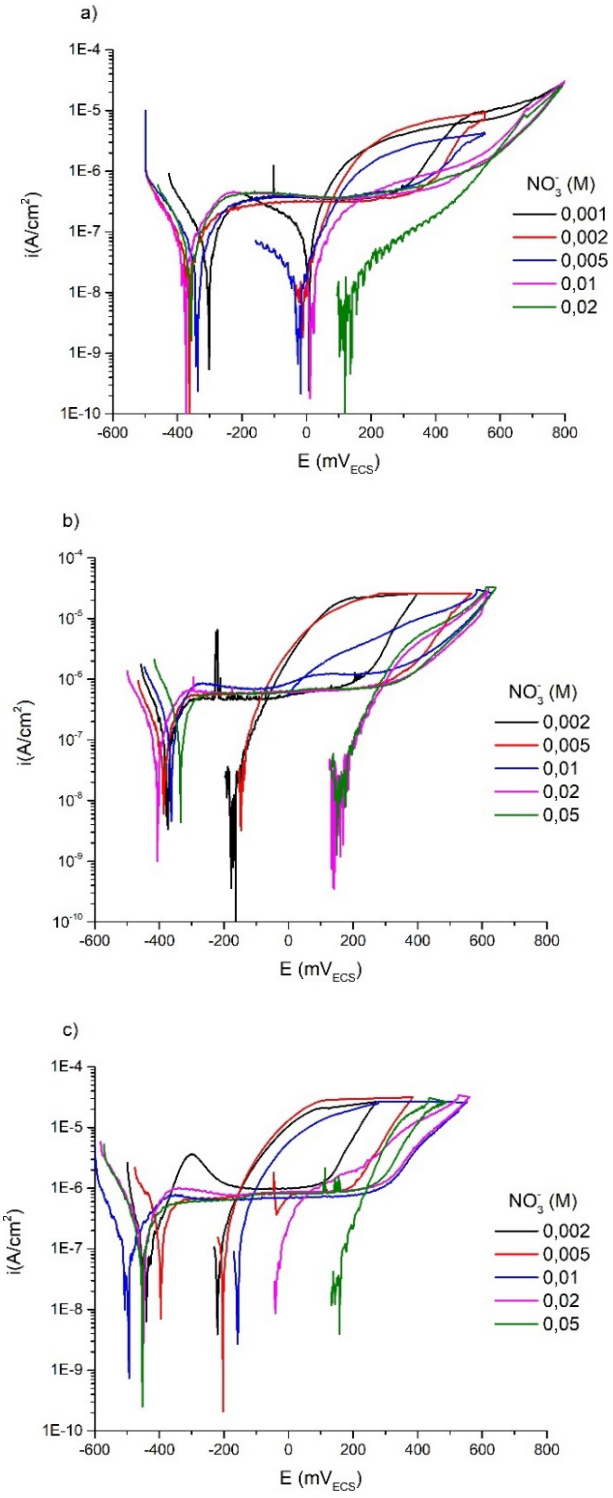


Figura 49. Ensayos PD-GS-PD sobre la aleación 625 en NaCl 0,1 M + $NaNO_3$ a a) 30 ºC, b) 60 ºC y c) 90 ºC .

El $NaNO_3$, aún en bajas concentraciones, produjo un aumento del potencial de repasivación. Por otro lado, para esta aleación apareció un pico anódico, a bajo potencial, a 90 °C y a bajas concentraciones de $NaNO_3$, que desapareció con el incremento en la concentración de $NaNO_3$. E_B, aumentó con el aumento de la concentración de $NaNO_3$(Figura 49). La densidad de corriente de pasividad mostró valores en un rango de 0,5 a 1 $\mu A/cm^2$ y no varió mucho con el aumento del $NaNO_3$.

La Figura 50 muestra el potencial de repasivación en función de R para la aleación 625 en soluciones de NaCl 0,1 M + $NaNO_3$, a 30, 60 y 90 °C. R_{CRIT} = 0,2 a las tres temperaturas ensayadas. Esto indica que el $NaNO_3$ mantuvo su eficiencia para la aleación 625, a distintas temperaturas. Por otro lado, el incremento de la temperatura produjo una disminución de los potenciales de repasivación.

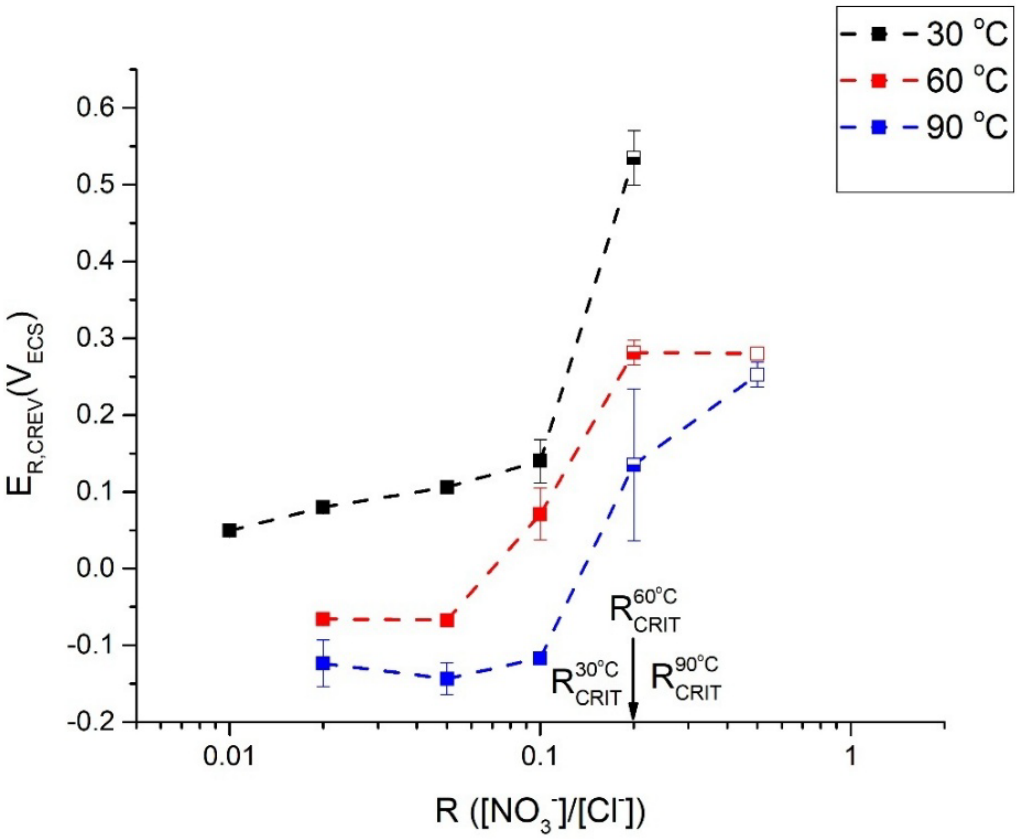


Figura 50. Potencial de repasivación ($E_{R,CREV}$) de la aleación 625 a 30, 60 y 90 °C en soluciones de NaCl 0,1 M + $NaNO_3$ en función de la relación de concentraciones (R). Símbolo: Lleno= CR. Medio lleno= CR parcial. Vacío = no CR.

La Figura 51, la Figura 52 y la Figura 53 muestran el aspecto de las probetas de la aleación 625 después de los ensayos PD-GS-PD a 30, 60 y 90 °C, respectivamente. El ataque por CR no ocurrió a la concentración máxima de $NaNO_3$ (0,5 M) a 60 y 90 °C, lo que es consistente con lo observado para $E_{R,CREV}$ y con la R_{CRIT} determinadas

para esta aleación, a las tres temperaturas ensayadas. El ataque localizado ocurrió en algunas zonas adyacentes a los bordes de los dientes del formador de rendijas.

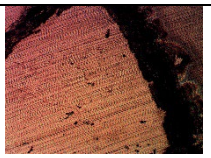
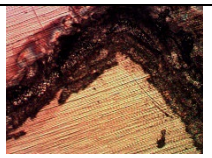
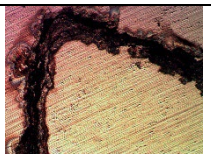
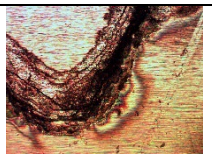
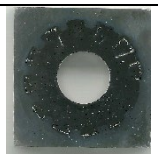
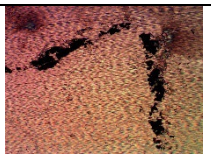
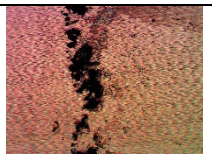
$R = \frac{[NO_3^-]}{[Cl^-]}$	20mm	200 µm	100 µm
0,02			
0,05			
0,1			
0,2			

Figura 51. Imágenes al microscopio óptico de la aleación 625 luego de los ensayos PD-GS-PD, en NaCl 0,1 M + $NaNO_3$ a 30 °C a distintos aumentos y distinta relación de concentraciones (R).

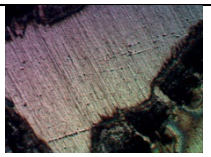
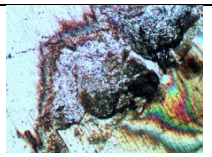
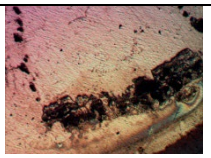
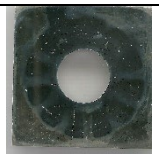
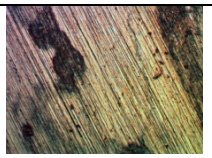
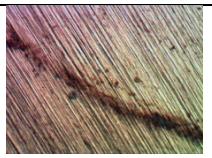
$R = \frac{[NO_3^-]}{[Cl^-]}$	20mm	200 µm	100 µm
0,05			
0,1			
0,2			
0,5			

Figura 52. Imágenes al microscopio óptico de la aleación 625 luego de los ensayos PD-GS-PD, en NaCl 0,1 M + $NaNO_3$ a 60 °C a distintos aumentos y distinta relación de concentraciones (R).

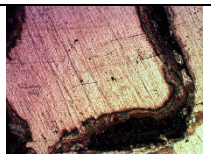
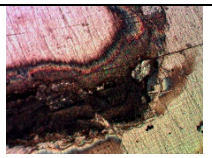
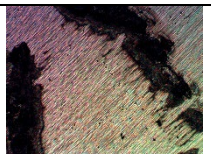
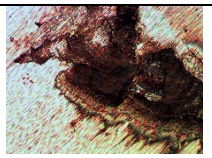
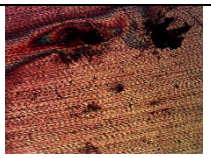
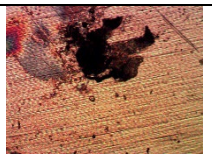
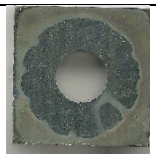
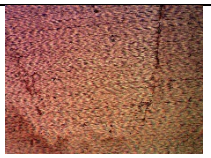
$R = \frac{[NO_3^-]}{[Cl^-]}$	20mm	200 µm	100 µm
0,05			
0,1			
0,2			
0,5			

Figura 53. Imágenes al microscopio óptico de la aleación 625 luego de los ensayos PD-GS-PD, en NaCl 0,1 M + $NaNO_3$ a 90 ºC a distintos aumentos y distinta relación de concentraciones (R).

4.2.2.5 Aleación G-35

La Figura 54 muestra las curvas de polarización del método PD-GS-PD para la aleación G-35 en soluciones de NaCl 0,1 M + $NaNO_3$, a 60 y 90 ºC. El potencial de repasivación aumentó conforme la concentración de $NaNO_3$ fue aumentando, a ambas temperaturas. E_B aumentó con el incremento de la concentración de $NaNO_3$. La densidad de corriente de pasividad mostró valores en un rango de 0,5 a 1 µA/cm^2 y no varió mucho con el aumento del $NaNO_3$.

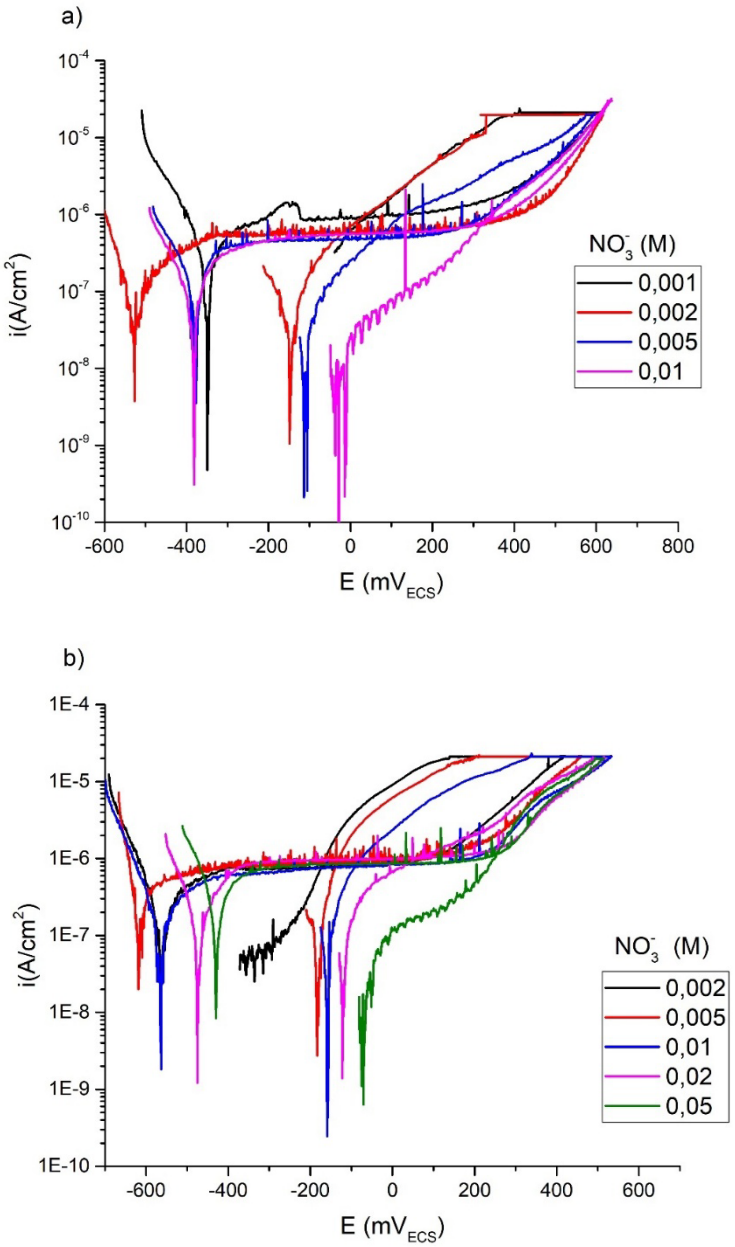


Figura 54. Ensayos PD-GS-PD sobre la aleación G-35 en NaCl 0,1 M + $NaNO_3$ a a) 60 ºC y b) 90 ºC.

La Figura 55 muestra el potencial de repasivación en función de R, a 60 y 90 ºC. Se obtuvo R_{CRIT} = 0,1 a 60 ºC y 0,2 a 90 ºC, para la aleación G-35 en NaCl 0,1 M + $NaNO_3$. El incremento de la temperatura produjo una disminución de los potenciales de repasivación.

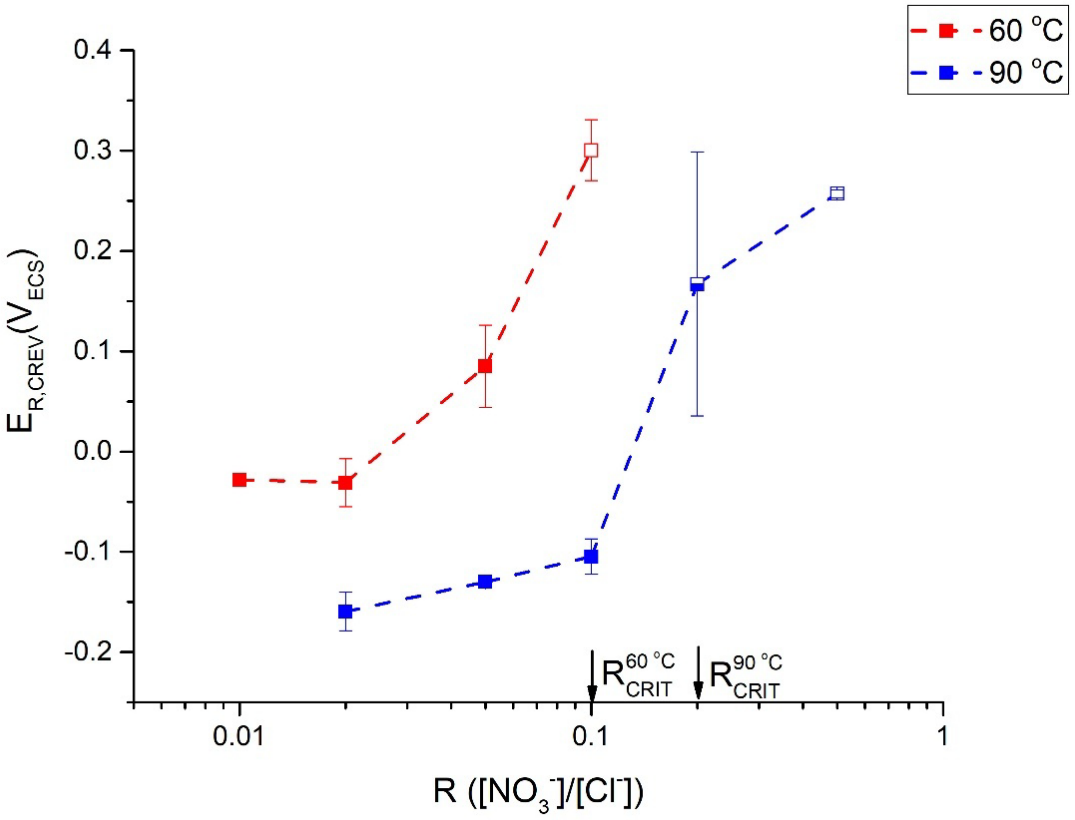


Figura 55. Potencial de repasivación ($E_{R,CREV}$) de la aleación G-35 a 60 y 90 ºC[2] en soluciones de NaCl 0,1 M + $NaNO_3$ en función de la relación de concentraciones (R). Símbolo: Lleno= CR. Medio lleno= CR parcial. Vacío = no CR.

La Figura 56 y Figura 57 muestran el aspecto de las probetas de la aleción G-35 después de los ensayos PD-GS-PD, a 60 y 90 ºC. Se observó la inhibición total de la corrosión en rendijas a partir de cierta concentración de $NaNO_3$ a ambas temperaturas ensayadas. El ataque localizado ocurrió a lo largo de las zonas adyacentes a los bordes de los dientes del formador de rendijas.

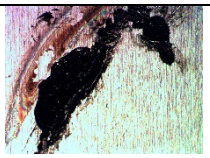
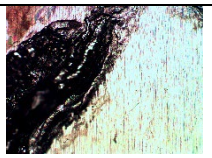
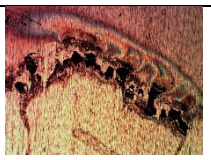
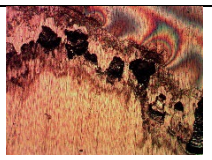
$R = \frac{[NO_3^-]}{[Cl^-]}$	20mm	200 µm	100 µm
0,01			
0,02			
0,05			
0,1			

Figura 56. Imágenes al microscopio óptico de la aleación G-35 luego de los ensayos PD-GS-PD, en NaCl 0,1 M + $NaNO_3$ a 60 ºC a distintos aumentos y distinta relación de concentraciones (R).

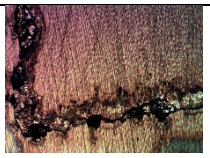
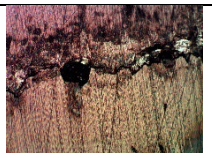
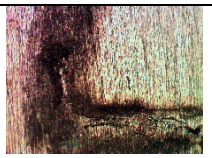
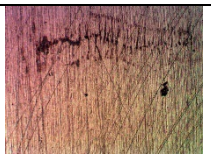
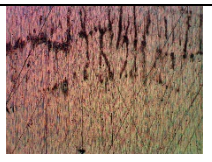
$R = \frac{[NO_3^-]}{[Cl^-]}$	20mm	200 µm	100 µm
0,05			
0,1			
0,2			
0,5			

Figura 57. Imágenes al microscopio óptico de la aleación G-35 luego de los ensayos PD-GS-PD, en NaCl 0,1 M + $NaNO_3$ a 90 ºC a distintos aumentos y distinta relación de concentraciones (R).

4.2.2.6 Aleación C-22

En la Figura 58 se presenta algunas de las curvas de polarización del método PD-GS-PD de la aleación C- 22 a 60 ºC en soluciones de NaCl 0,1 M + $NaNO_3$ y NaCl 1 M + $NaNO_3$. La adición de $NaNO_3$ aún en bajas concentraciones produjo un aumento del potencial de repasivación. El potencial E_B aumentó con el incremento de la concentración de $NaNO_3$. La densidad de corriente de pasividad mostró valores en un rango de 0,5 a 1 $\mu A/cm^2$ y no varió mucho con el aumento del $NaNO_3$.

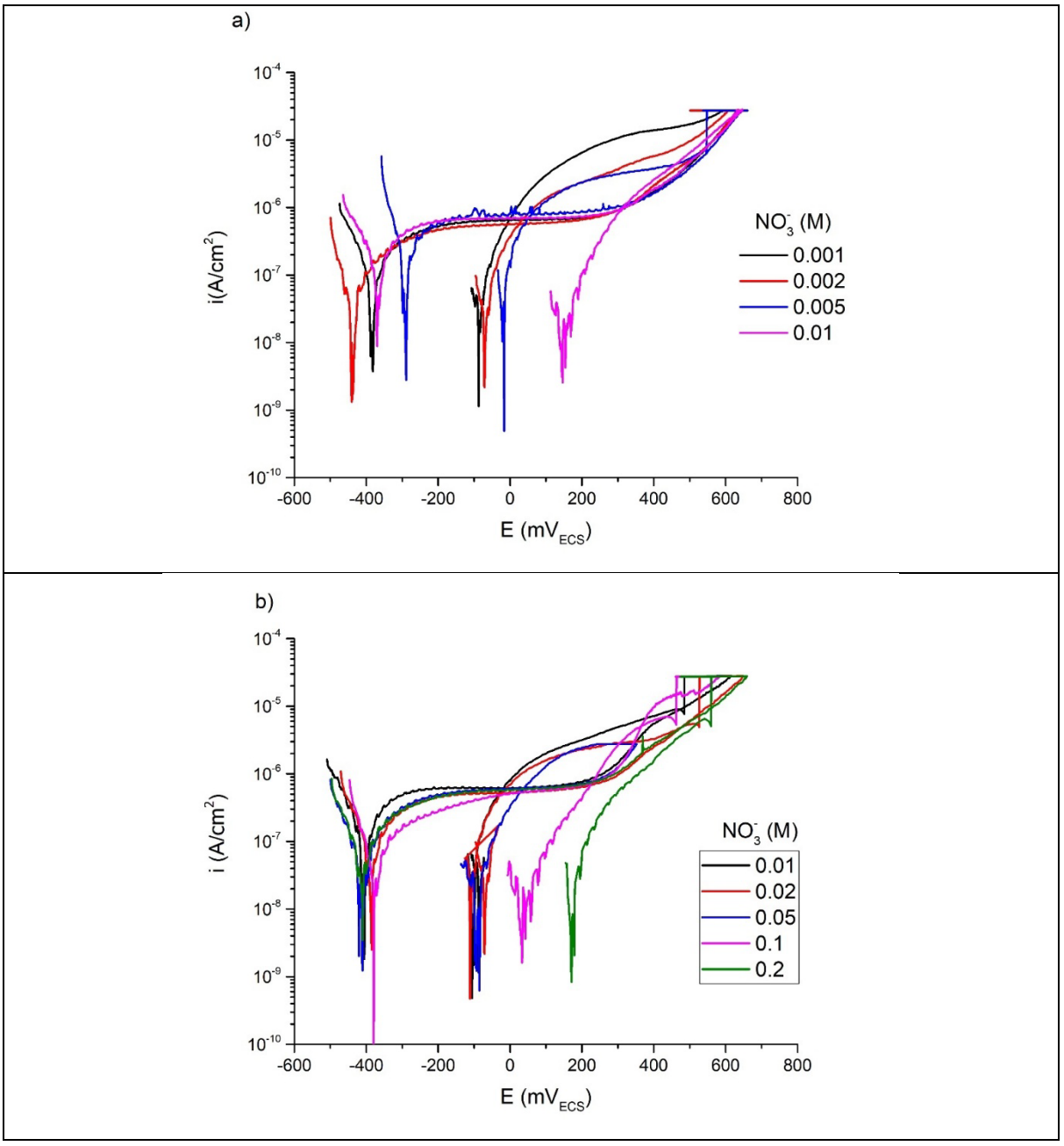


Figura 58. Ensayos PD-GS-PD sobre la aleación C-22 60 ºC en: a) NaCl 0,1 M + $NaNO_3$ y b) NaCl 1M + $NaNO_3$.

La Figura 59 muestra el $E_{R,CREV}$ de la aleación C-22 en soluciones de NaCl 0,1 M + $NaNO_3$, a 60 y 90 ºC. Los valores a 90 ºC fueron tomados de un trabajo previo en el grupo [2]. R_{CRIT} = 0,1 y 0,2 a 60 y 90 ºC, respectivamente. El incremento de la temperatura produjo una disminución de los potenciales de repasivación.

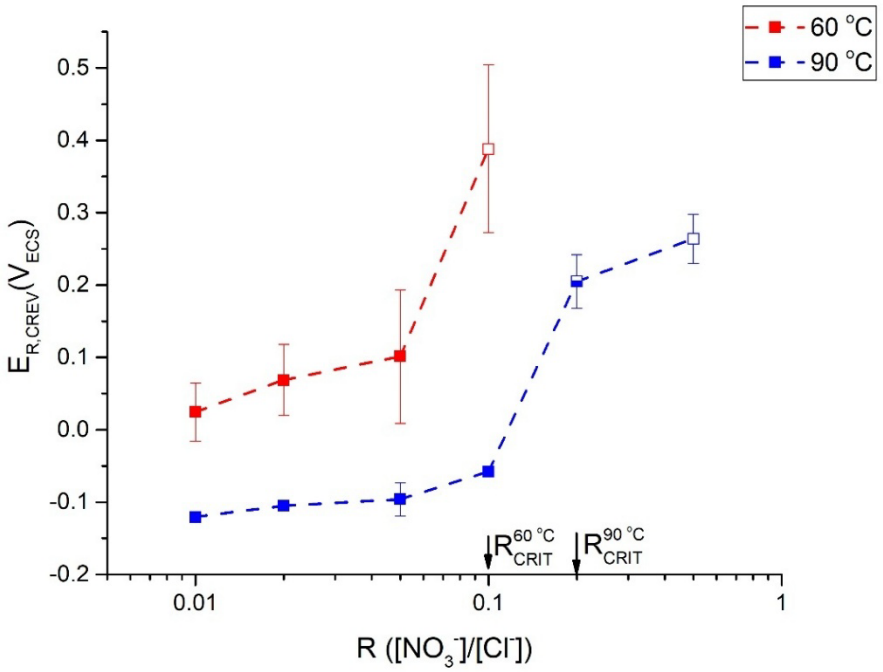


Figura 59. Potencial de repasivación ($E_{R,CREV}$) de la aleación C-22 a 60 y 90 ºC [2] en *soluciones de NaCl 0,1 M + $NaNO_3$ en función de la relación de concentraciones (R). Símbolo: Lleno= CR. Medio lleno= CR parcial. Vacío = no CR.*

La Figura 60 muestra el potencial de repasivación en función de R para la aleación C-22 en soluciones de NaCl 1 M + $NaNO_3$, a 60 y 90 ºC. Se halló R_{CRIT} = 0,1 y 0,2, a 60 y 90 ºC, respectivamente, lo cual coincide con los valores determinados para NaCl 0,1 M + $NaNO_3$ (Figura 59). Esto sugiere que en la aleación C-22, el $NaNO_3$ mantuvo su eficiencia inhibidora sin importar la concentración de NaCl a 60 y 90 ºC, pues presentó igual R_{CRIT} a igual temperatura y distintas concentraciones de NaCl. El incremento de la temperatura produjo una disminución de los potenciales de repasivación.

La Figura 61 y la Figura 62 muestran el aspecto de las probetas de la aleación C- 22 luego de los ensayos PD-GS-PD en soluciones de NaCl 0,1 M y 1 M + $NaNO_3$ a 60 ºC. A partir de cierta concentración de $NaNO_3$ (0,2 y 0,5 M), se logró la inhibición total de la CR, ya que el ataque observado a altas concentración de $NaNO_3$ se debió a CG. El ataque localizado ocurrió de forma continua a lo largo de las zonas adyacentes a los bordes de los dientes del formador de rendijas.

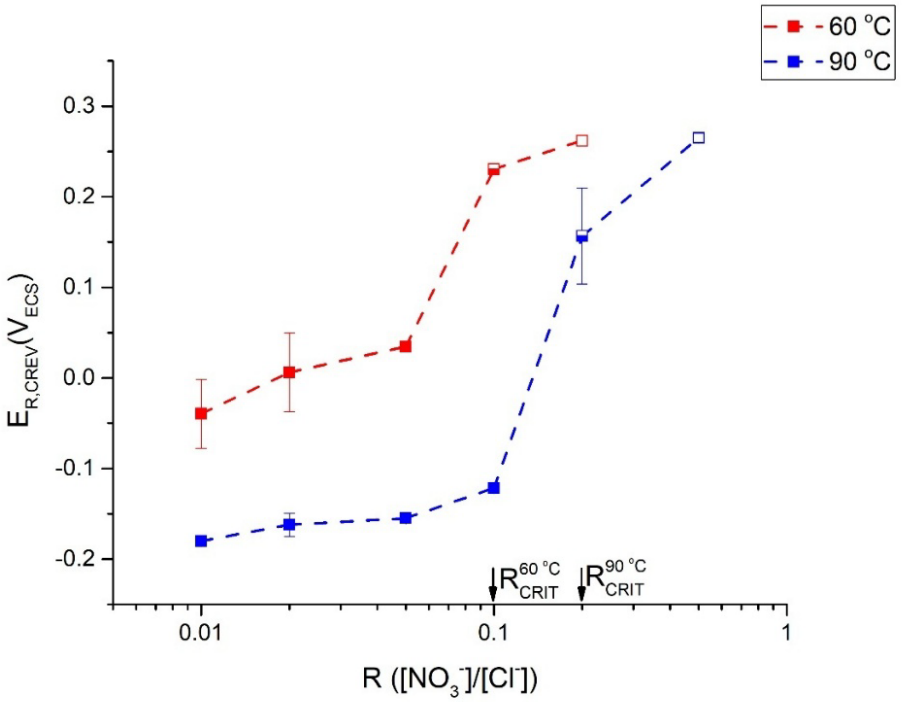


Figura 60. Potencial de repasivación ($E_{R,CREV}$) de la aleación C-22 a 60 y 90 °C [2] en soluciones de NaCl 1M + $NaNO_3$ en función de la relación de concentraciones (R). Símbolo: Lleno = CR. Medio lleno = CR parcial. Vacío = no CR.

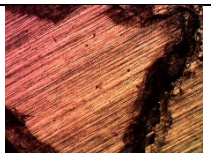
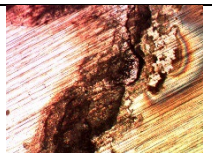
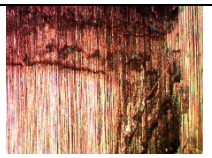
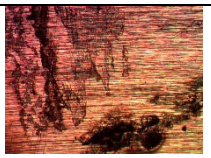
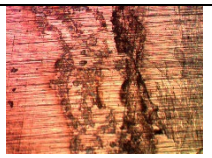
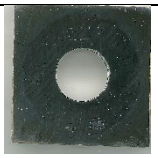
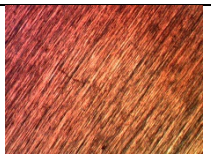
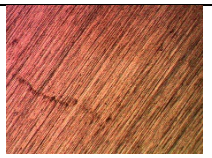
$R = \frac{[NO_3^-]}{[Cl^-]}$	20mm	200 µm	100 µm
0,01			
0,02			
0,05			
0,1			

Figura 61. Imágenes al microscopio óptico de la aleación C-22 luego de los ensayos PD-GS-PD, en NaCl 0,1 M + $NaNO_3$ a 60 °C a distintos aumentos y distinta relación de concentraciones (R).

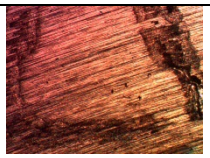
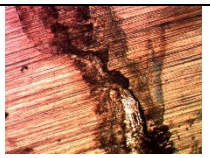
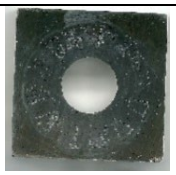
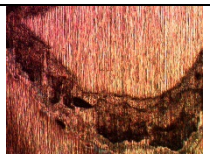
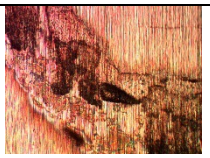
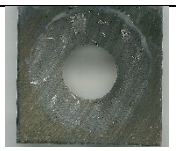
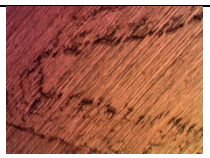
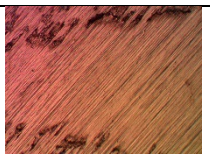
$R = \frac{[NO_3^-]}{[Cl^-]}$	20mm	200 µm	100 µm
0,02			
0,05			
0,1			
0,2			

Figura 62. Imágenes al microscopio óptico de la aleación C-22 luego de los ensayos PD-GS-PD, en NaCl 1M + $NaNO_3$ a 60 ºC a distintos aumentos y distinta relación de concentraciones (R).

4.2.2.7 Aleación C-22HS

La Figura 63 muestra algunas de las curvas de polarización potenciodinámica de la aleación C-22HS ensayada en soluciones de NaCl 0,1 M + $NaNO_3$, a 60 y 90 ºC. Al igual que en la aleación C-22, concentraciones de $NaNO_3$ relativamente bajas, produjeron un aumento de $E_{R,CREV}$. E_B aumentó con el incremento de la concentración de $NaNO_3$. La densidad de corriente de pasividad mostró valores en un rango de 0,5 a 1 µA/cm^2 y no varió mucho con el aumento del $NaNO_3$.

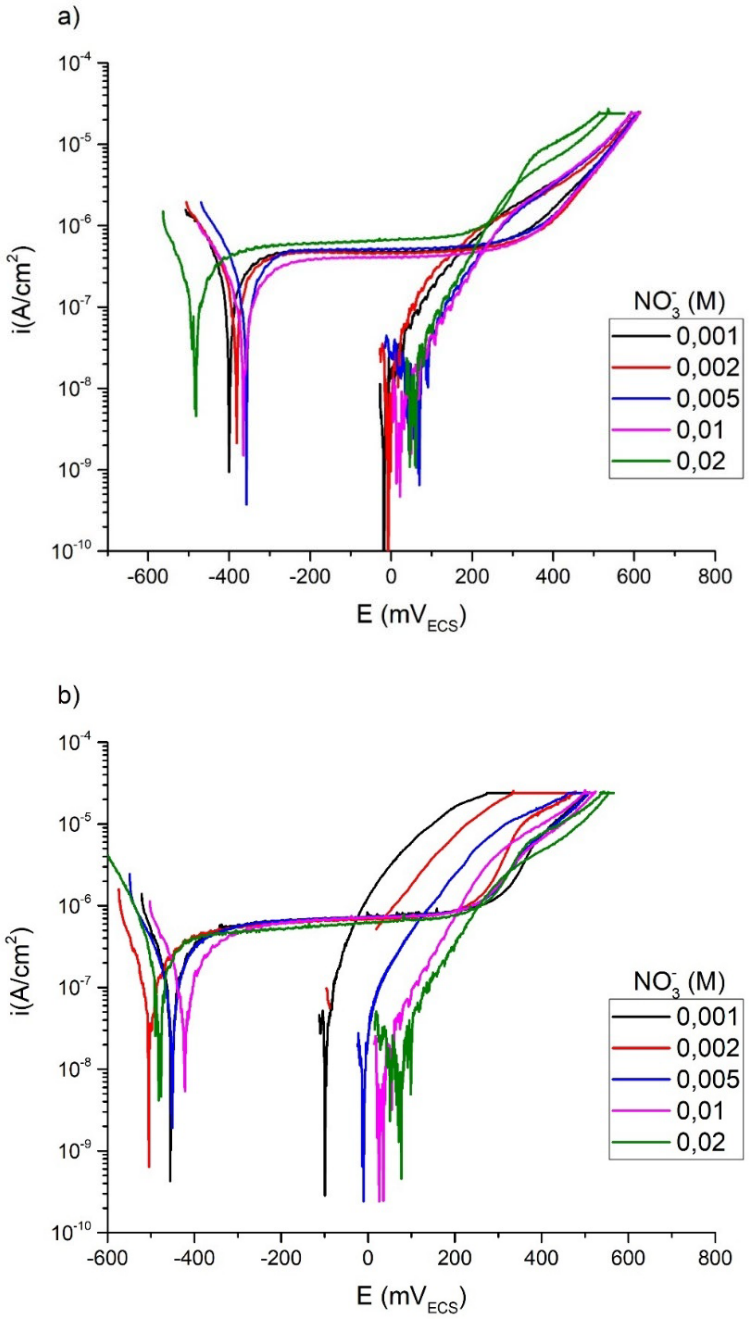


Figura 63. Ensayos PD-GS-PD sobre la aleación C-22HS en NaCl 0,1 M + $NaNO_3$ a a) 60 ºC y b) 90 ºC.

La Figura 64 muestra el potencial de repasivación en función de R para la aleación C-22HS en NaCl 0,1 M + $NaNO_3$, a 60 y 90 ºC. R_{CRIT} = 0,1 y 0,2, a 60 y 90 ºC, respectivamente. Estos valores son iguales a los medidos para la aleación C-22 indicando que el inhibidor $NaNO_3$ fue igualmente eficiente para ambas aleaciones, en las mismas condiciones ambientales (concentración de NaCl y temperatura). El incremento de la temperatura produjo una disminución de los potenciales de repasivación.

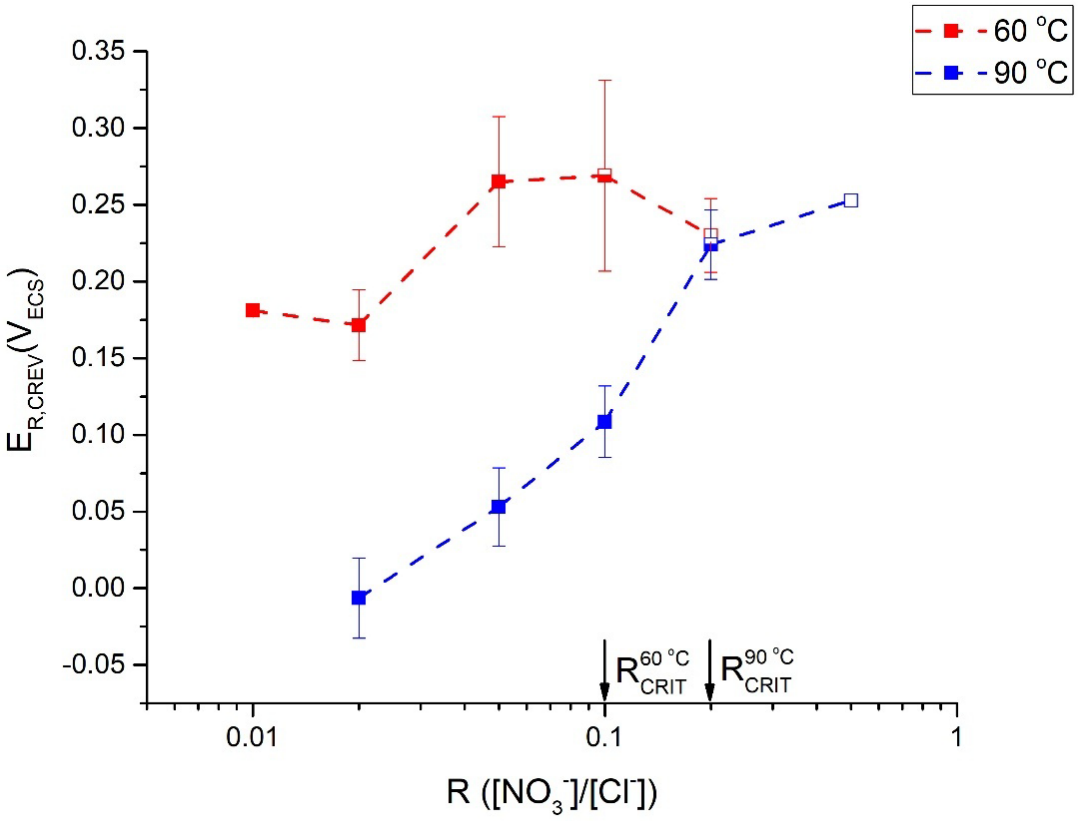


Figura 64. Potencial de repasivación ($E_{R,CREV}$) de la aleación C-22HS a 60 y 90 °C en soluciones de NaCl 0,1 M + $NaNO_3$ en función de la relación de concentraciones (R). Símbolo: Lleno= CR. Medio lleno= CR parcial. Vacío = no CR.

La Figura 65 y Figura 66 muestran el aspecto de las probetas de la aleación C- 22HS luego de los ensayos PD-GS-PD en soluciones de NaCl 0,1 M + $NaNO_3$, a 60 y 90 °C. El aumento en la concentración de $NaNO_3$ produjo una disminución en la extensión del ataque por CR hasta llegar a la inhibición completa en las condiciones experimentales mostradas. El ataque localizado ocurrió en algunas de las zonas adyacentes a los bordes de los dientes del formador de rendijas.

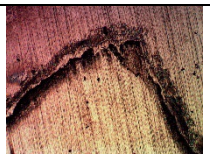
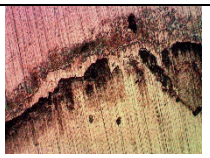
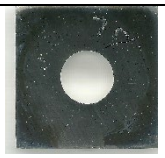
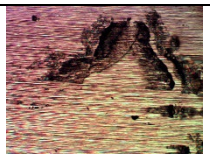
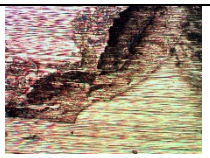
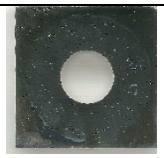
$R = \frac{[NO_3^-]}{[Cl^-]}$	20mm	200 µm	100 µm
0,02			
0,05			
0,1			
0.2			

Figura 65. Imágenes al microscopio óptico de la aleación C-22HS luego de los ensayos PD-GS-PD, en NaCl 0,1 M + $NaNO_3$ a 60 °C a distintos aumentos y distinta relación de concentraciones (R).

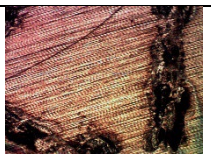
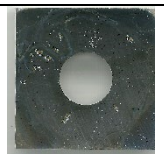
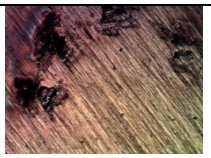
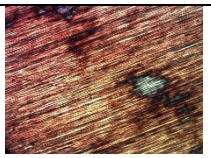
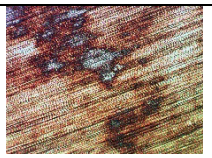
$R = \frac{[NO_3^-]}{[Cl^-]}$	20mm	200 µm	100 µm
0,05			
0,1			
0,2			
0,5			

Figura 66. Imágenes al microscopio óptico de la aleación C-22HS luego de los ensayos PD-GS-PD, en NaCl 0,1 M + $NaNO_3$ a 90 °C a distintos aumentos y distinta relación de concentraciones (R).

4.2.2.8 Aleación HYBRID-BC1

La Figura 67 muestra algunas de las curvas de polarización del método PD-GS-PD para la aleación HYBRID-BC1, a 60 y 90 ºC, en soluciones de NaCl 0,1 M + $NaNO_3$. El potencial de repasivación aumentó con el incremento de la concentración de $NaNO_3$. E_B aumentó con el incremento de la concentración de $NaNO_3$. La densidad de corriente de pasividad mostró valores en un rango de 0,5 a 1 $\mu A/cm^2$ y no varió mucho con el aumento del $NaNO_3$ para 90 ºC A 60ºC se observó un ligero aumento en la densidad de corriente de pasividad para NO_3 0,02 M.

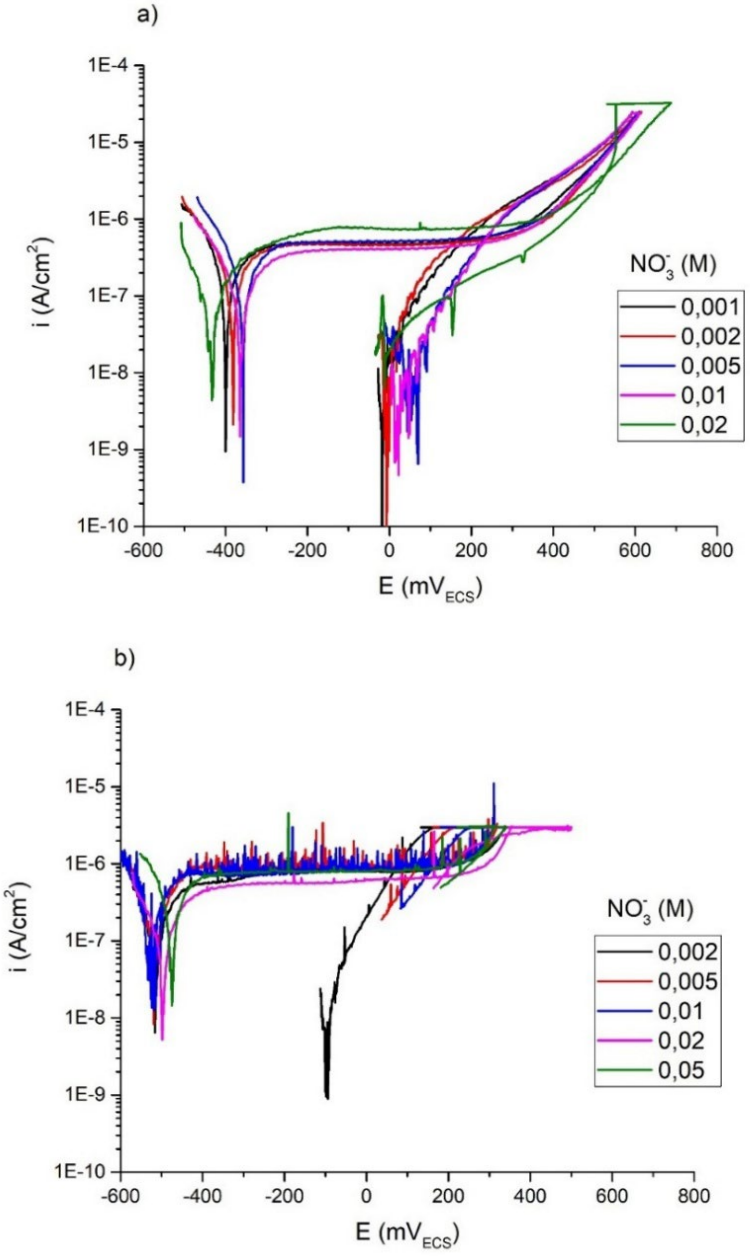


Figura 67. Ensayos PD-GS-PD sobre la aleación HYBRID-BC1 en NaCl 0,1 M + $NaNO_3$ a a) 60 ºC y b) 90 ºC.

En la Figura 68 se muestra $E_{R,CREV}$ en función de R, de la aleación HYBRID-BC1, a 60 y 90 ºC, en soluciones de NaCl 0,1 M + $NaNO_3$. Se aprecia que R_{CRIT} = 0,2 y 0,5, a 60 y 90 ºC, respectivamente. El incremento de la temperatura produjo una disminución de los potenciales de repasivación.

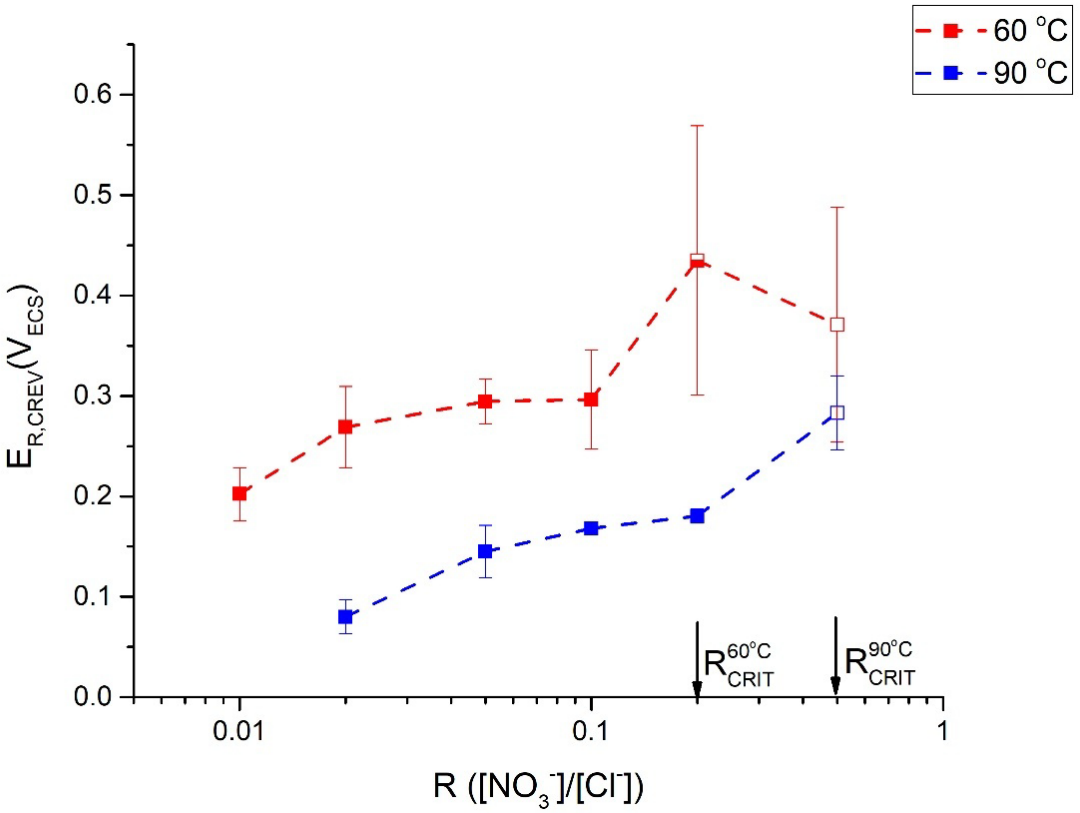


Figura 68. Potencial de repasivación ($E_{R,CREV}$) de la aleación HYBRID-BC1 a 60 y 90 ºC en soluciones de NaCl 0,1 M + $NaNO_3$ en función de la relación de concentraciones (R). Símbolo: Lleno = CR. Medio lleno = CR parcial. Vacío = no CR.

La Figura 69 y la Figura 70 muestran las imágenes de las probetas de la aleación HYBRID-BC1 después de los ensayos PD-GS-PD en las soluciones de NaCl 0,1 M + $NaNO_3$, a 60 y 90 ºC. Se aprecia la inhibición total a la concentración máxima de $NaNO_3$ (0,5 M). El ataque localizado ocurrió a lo largo de las zonas adyacentes a los bordes de los dientes del formador de rendijas.

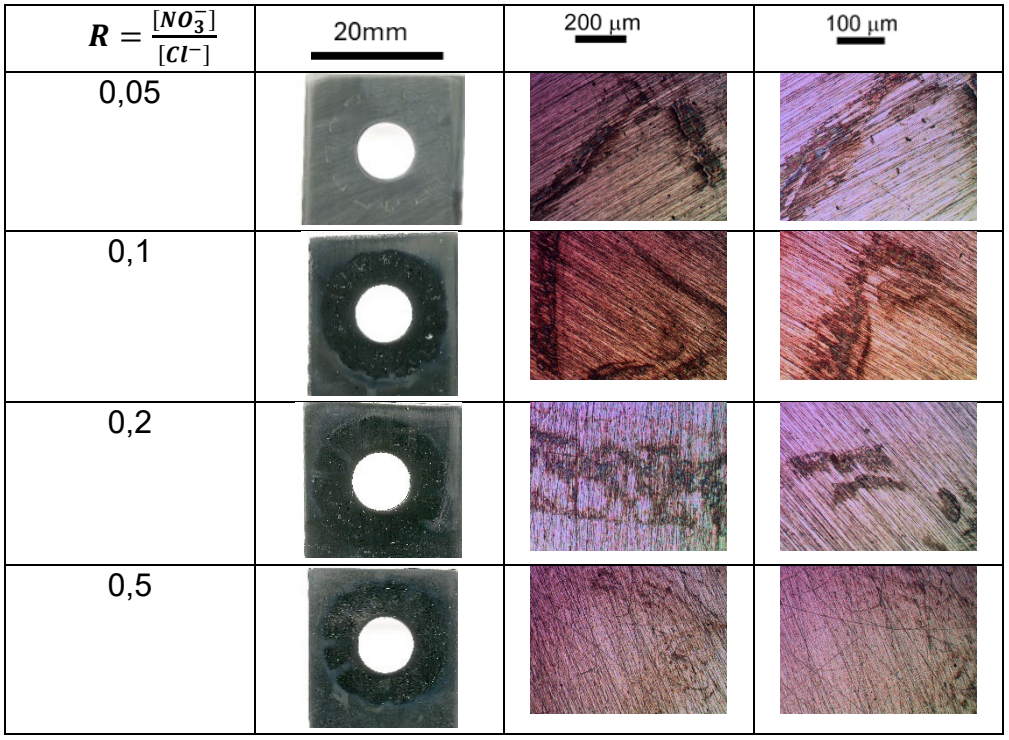


Figura 69. Imágenes al microscopio óptico de la aleación HYBRID-BC1 luego de los ensayos PD-GS-PD, en NaCl 0,1 M + $NaNO_3$ a 60 °C a distintos aumentos y distinta relación de concentraciones (R).

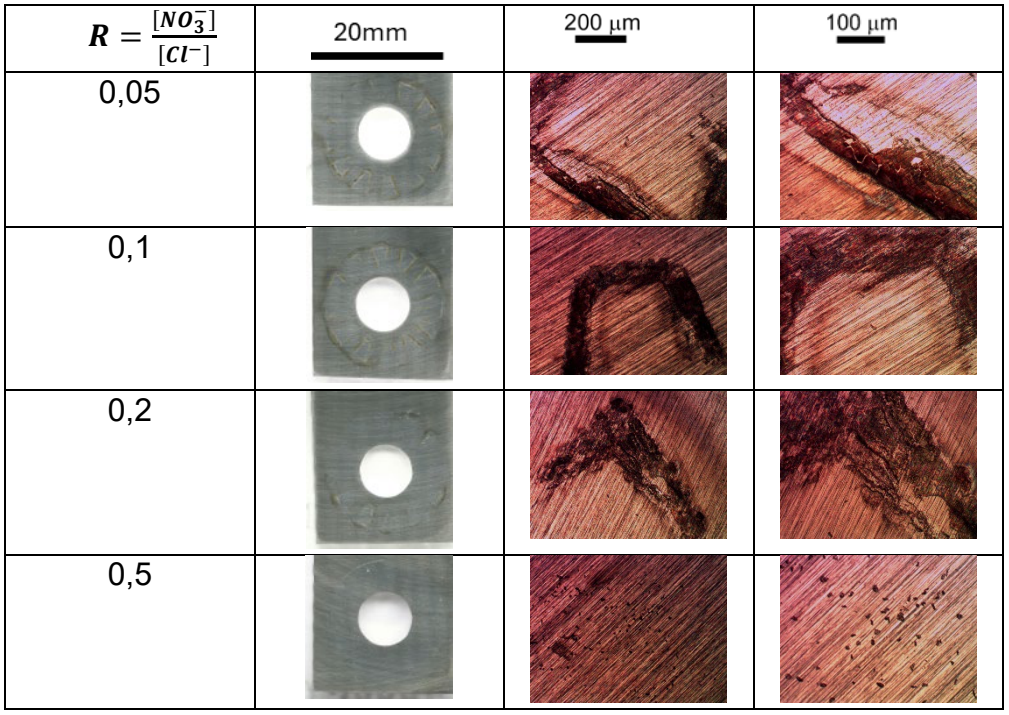


Figura 70. Imágenes al microscopio óptico de la aleación HYBRID-BC1 luego de los ensayos PD-GS-PD, en NaCl 0,1 M + $NaNO_3$ a 90 °C a distintos aumentos y distintas relación de concentraciones (R).

4.2.3 Efecto del molibdato

El molibdato fue ensayado como Na_2MoO_4 en soluciones de NaCl 1,0 M, 0,1 M y 0,01 M, a 30, 60 y 90 ºC.

4.2.3.1 Aleación 600

La Figura 71 muestra algunas de las curvas de polarización del método PD-GS-PD para la aleación 600 en soluciones de NaCl 0,1 M + Na_2MoO_4, a 30 y 60 ºC. Se observa que la concentración de Na_2MoO_4 no afectó significativamente al potencial de repasivación de la aleación, a 30 ºC y 60 ºC. E_B no siguió una tendencia con el aumento de la concentración de Na_2MoO_4. La densidad de corriente de pasividad mostró valores en un rango de 0,5 a 1 $\mu A/cm^2$ y no varió mucho con el aumento del Na_2MoO_4 en las soluciones de NaCl y temperaturas ensayadas.

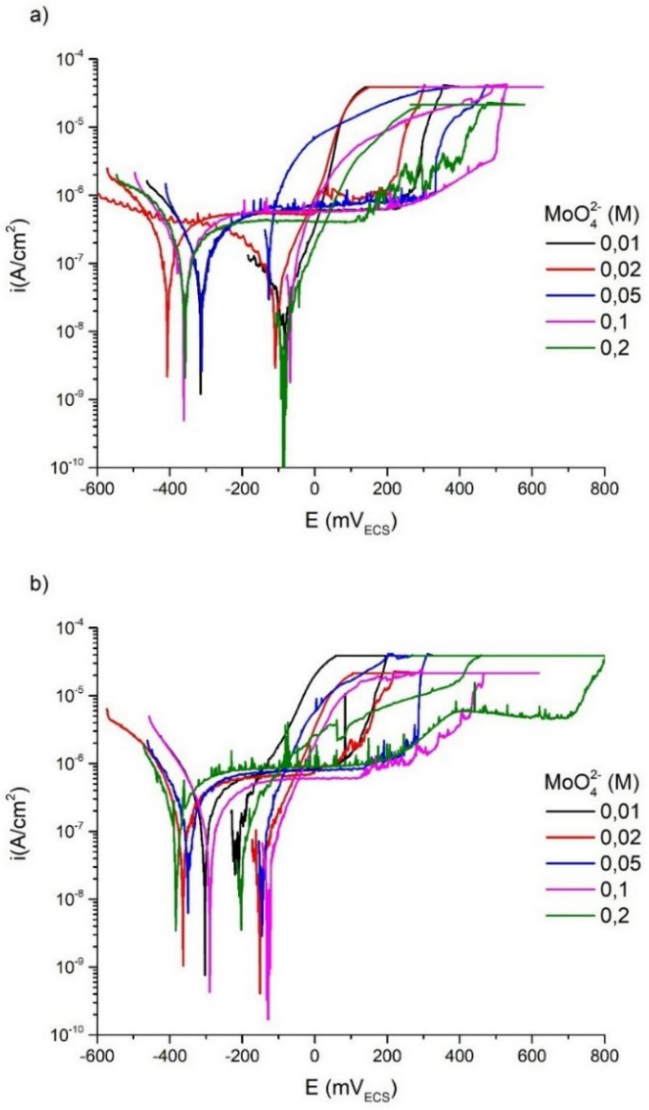


Figura 71. Ensayos PD-GS-PD sobre la aleación 600 en NaCl 0,1 M + Na_2MoO_4 a a) 30 ºC y b) 60 ºC .

Las curvas de polarización del método PD-GS-PD de la Figura 72 muestran que el valor de $E_{R,CREV}$ de la aleación 600 en solución de NaCl 0,01 M + Na_2MoO_4 aumentó

con el incremento de la concentración de Na_2MoO_4. Para esta concentración de NaCl (0,01 M) el potencial E_B aumentó con el incremento de la concentración de Na_2MoO_4. La densidad de corriente de pasividad mostró valores en un rango de 0,2 a 0,5 $\mu A/cm^2$ a 30 ºC y de 0,5 a 1 $\mu A/cm^2$ a 60 ºC y en ambos casos no se apreció variación sustancial de estos valores con el aumento del Na_2MoO_4.

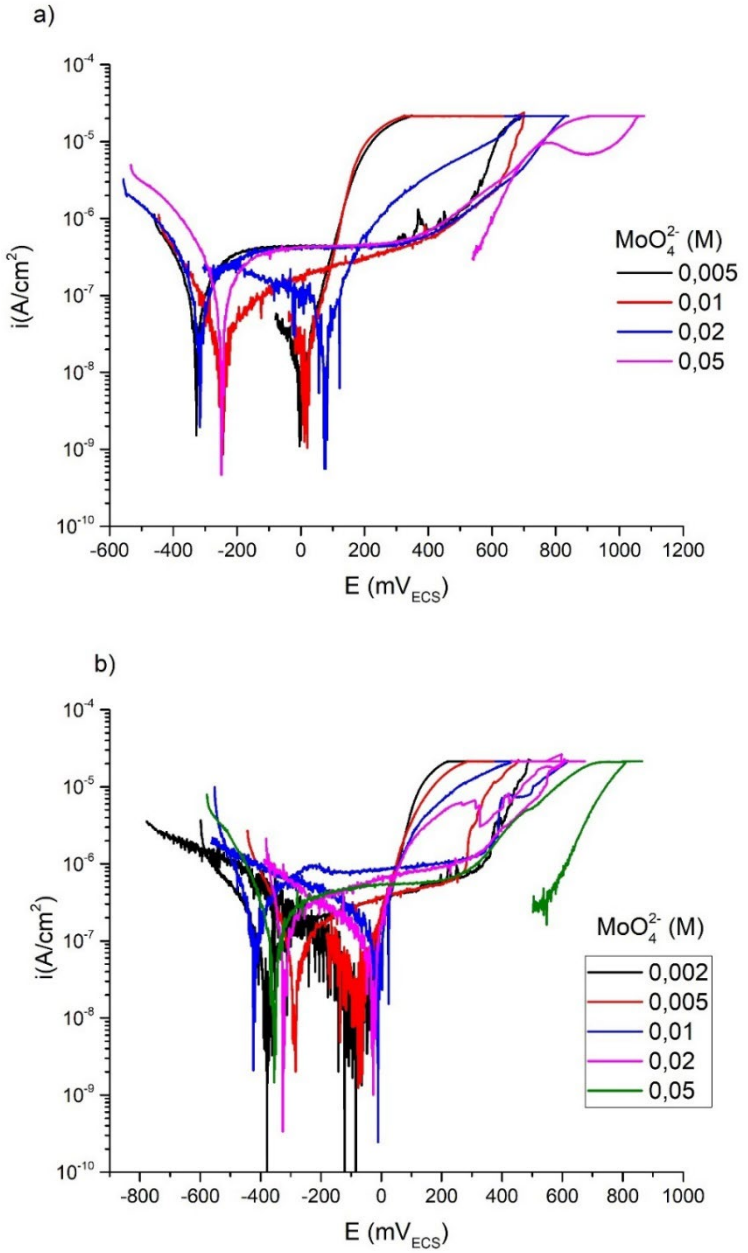


Figura 72. Ensayos PD-GS-PD sobre la aleación 600 en NaCl 0,01M + Na_2MoO_4 a a) 30 ºC y b) 60 ºC.

En la Figura 73 a), se aprecia que la aleación 600 no presentó R_{CRIT}, a 30 ni a 60 ºC, en soluciones de NaCl 0,1 M + Na_2MoO_4, mientras que en la misma figura parte b) se observa R_{CRIT} = 5, a 30 y 60 ºC, cuando esta aleación fue ensayada en soluciones de NaCl 0,01M + Na_2MoO_4. Esto indica que el Na_2MoO_4 es más eficiente al disminuir la concentración de cloruros de 0,1 a 0,01 M. En NaCl 0,01 M, el

molibdato es igualmente eficiente a 30 y 60 °C, logrando inhibir la CR por completo. En ambos casos se observó que $E_{R,CREV}$ disminuyó con el aumento de la temperatura.

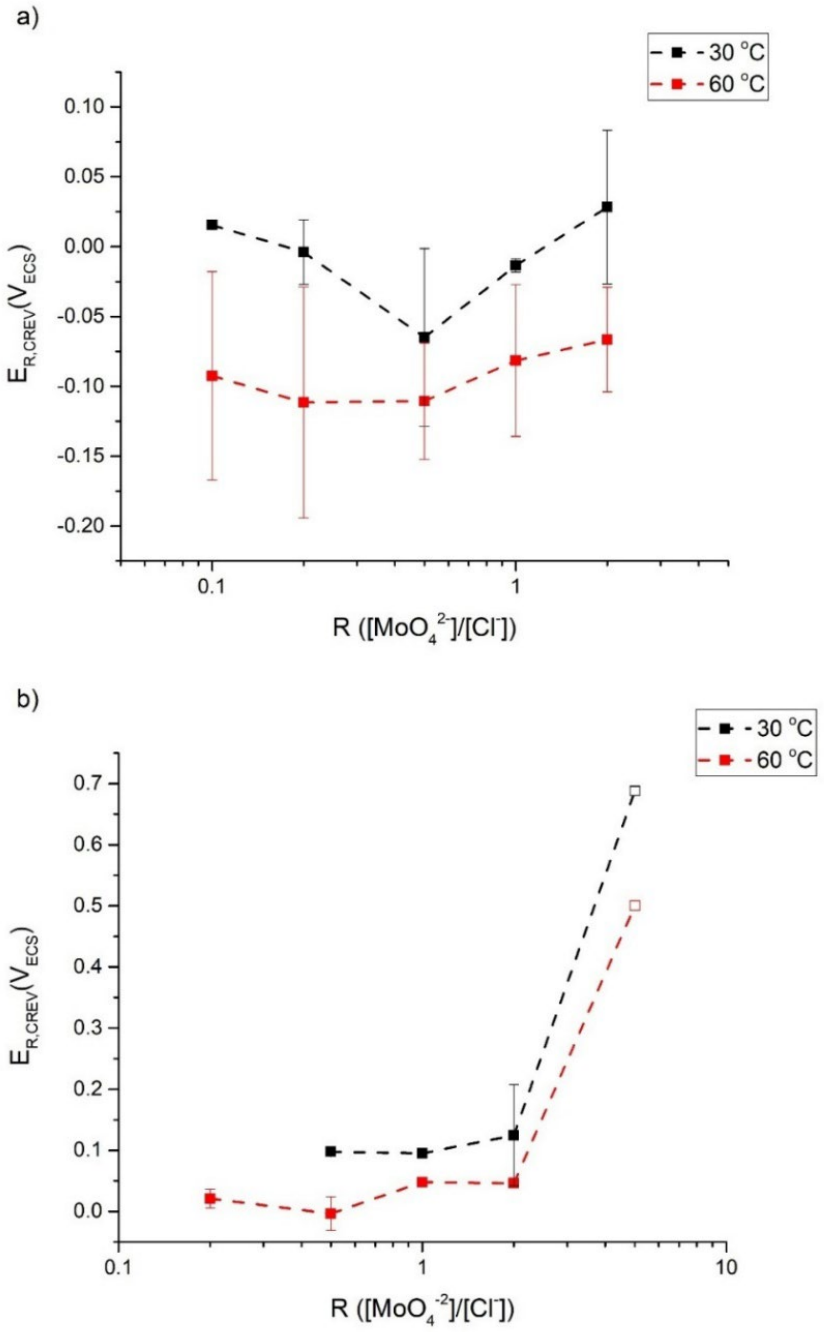


Figura 73. Potencial de repasivación ($E_{R,CREV}$) de la aleación 600 a 30 y 60 °C en soluciones de a) NaCl 0,1 M + Na_2MoO_4 y b) NaCl 0,01M + Na_2MoO_4, en función de la relación de concentraciones (R). Símbolo: Lleno= CR. Medio lleno= CR parcial. Vacío = no CR.

La Figura 74 y la Figura 75 muestran que la aleación 600 presentó CR aún para la máxima concentración de Na_2MoO_4 (0,2 M) en NaCl 0,1 M, a 30 y 60 °C, mientras que en la Figura 76 y la Figura 77 se observa que el ataque por CR se inhibió para la máxima concentración de Na_2MoO_4 (0,5 M) en NaCl 0,01M, tanto a 30 como a 60 °C. El ataque que se aprecia para la máxima concentración de Na_2MoO_4 fue por CG. En

ambas concentraciones de cloruro ensayadas el ataque localizado ocurrió en algunas de las zonas no ocluidas que están en contacto con la solución en los bordes de los dientes del formador de rendijas.

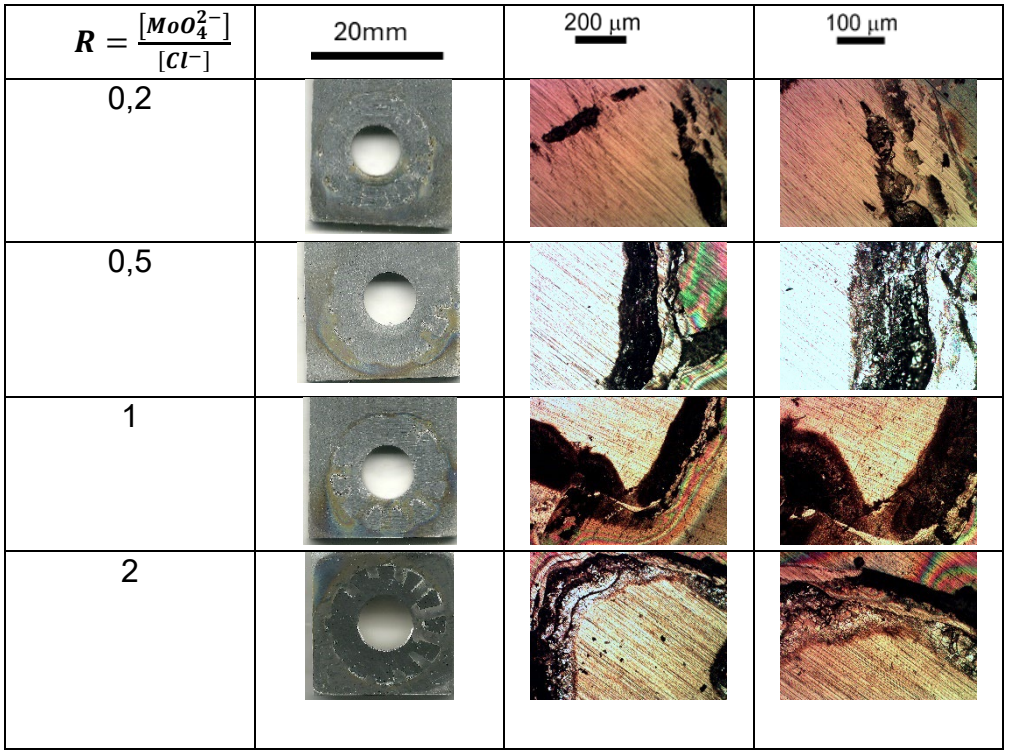


Figura 74. Imágenes al microscopio óptico de la aleación 600 luego de los ensayos PD-GS-PD, en NaCl 0,1 M + Na_2MoO_4 a 30 °C a distintos aumentos y distinta relación de concentraciones (R).

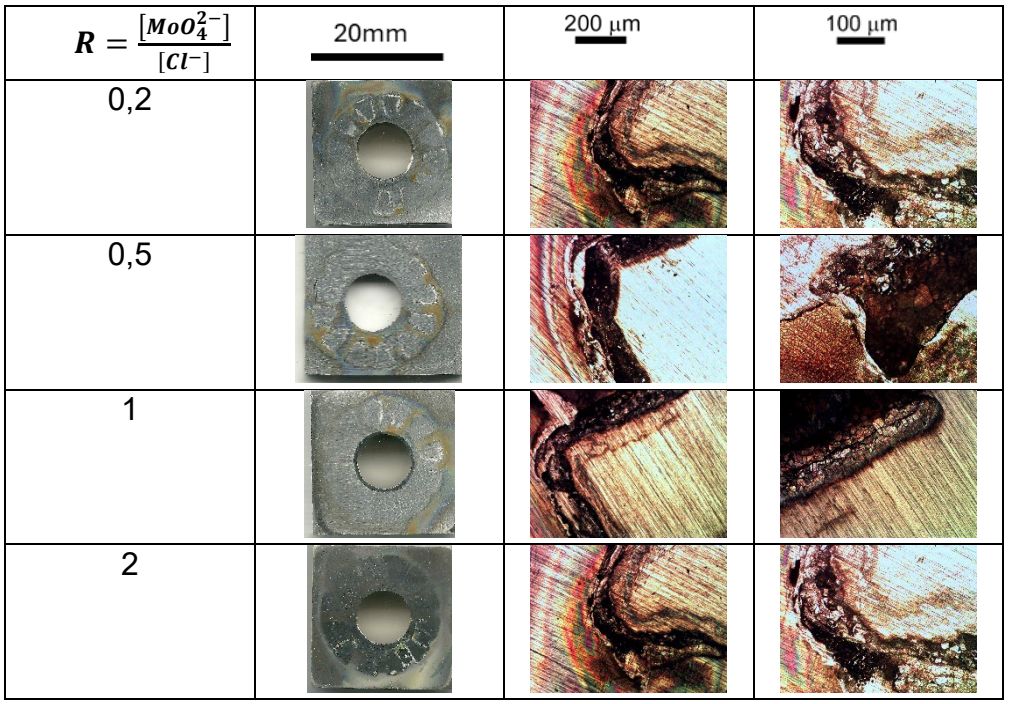


Figura 75. Imágenes al microscopio óptico de la aleación 600 luego de los ensayos PD-GS-PD, en NaCl 0,1 M + Na_2MoO_4 a 60 °C a distintos aumentos y distintas relación de concentraciones (R).

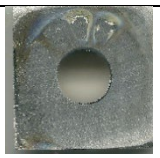
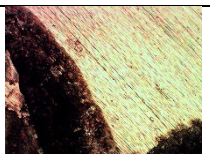
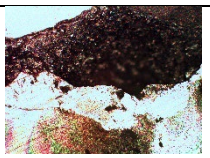
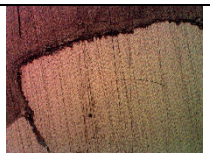
$R = \frac{[MoO_4^{2-}]}{[Cl^-]}$	20mm	200 µm	100 µm
0,5			
1			
2			
5			

Figura 76. Imágenes al microscopio óptico de la aleación 600 luego de los ensayos PD-GS-PD, en NaCl 0,01M + Na_2MoO_4 a 30 °C a distintos aumentos y distinta relación de concentraciones (R).

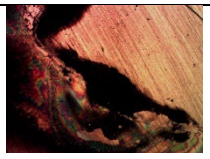
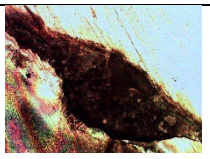
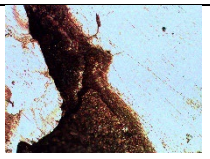
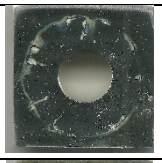
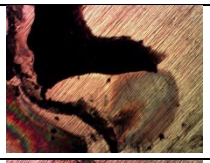
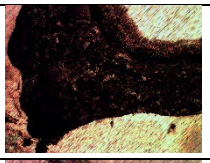
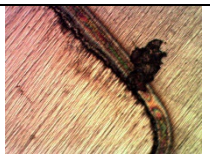
$R = \frac{[MoO_4^{2-}]}{[Cl^-]}$	20mm	200 µm	100 µm
0,5			
1			
2			
5			

Figura 77. Imágenes al microscopio óptico de la aleación 600 luego de los ensayos PD-GS-PD, en NaCl 0,01M + a 60 °C a distintos aumentos y distinta relación de concentraciones (R).

4.2.3.2 Aleación 800

La Figura 78 y la Figura 79 presentan algunas de las curvas de polarización de los ensayos PD-GS-PD de la aleación 800 en NaCl 0,1 M + Na_2MoO_4, y NaCl 0,01 M + Na_2MoO_4, respectivamente, a 30 y 60 ºC. E_B no siguió una tendencia con el aumento de la concentración de Na_2MoO_4, a 30 y 60 ºC. La densidad de corriente de pasividad mostró valores en un rango de 0,5 a 1 μA/cm^2 y no presentó variación con el aumento de la concentración de Na_2MoO_4.

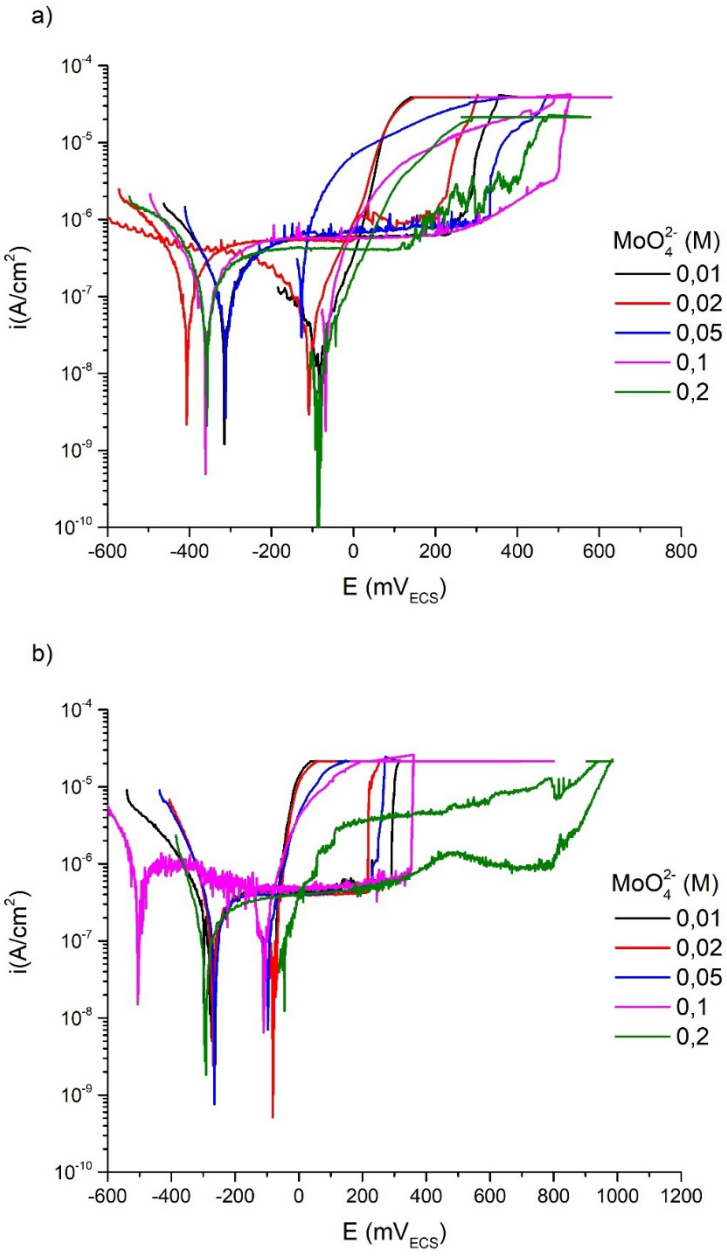


Figura 78. Ensayos PD-GS-PD sobre la aleación 800 en NaCl 0,1 M + Na_2MoO_4 a a) 30 ºC y b) 60 ºC.

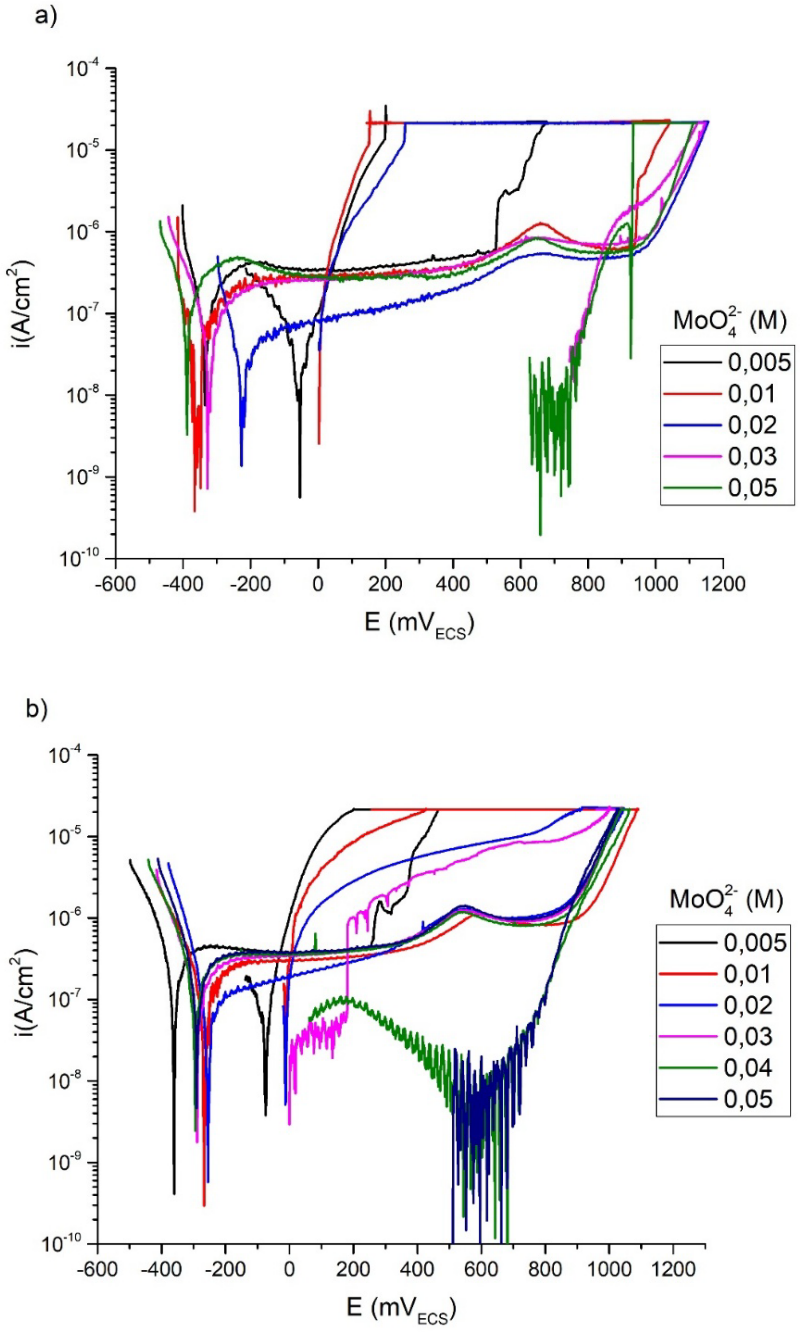


Figura 79. Ensayos PD-GS-PD sobre la aleación 800 en NaCl 0,01M + Na_2MoO_4 a a) 30 ºC y b) 60 ºC.

En la solución de NaCl 0,1 M, en el barrido de potencial anódico, se observó un pico de potencial en la zona de transpasividad, justo antes de la región de la pasividad secundaria, para la máxima concentración de Na_2MoO_4 ensayada a 60 ºC (Figura 78b). Este pico también se observó en las soluciones de NaCl 0,01 M en todas las concentraciones Na_2MoO_4 y temperaturas ensayadas (Figura 79 a y b). También ha sido reportado en aleaciones de Ni-Cr-Mo en presencia de otros inhibidores [3,4] y en las aleaciones 600 y 800 en presencia de $NaHCO_3$ en soluciones de NaCl 0,1 M a distintas temperaturas [5]. Al igual que en las investigaciones reseñadas, el potencial de este pico anódico disminuyó con el incremento de la temperatura y la densidad de corriente de este pico en la aleación 800, disminuyó con la disminución de la temperatura. La presencia de este pico en las curvas de polarización ha sido relacionada con la oxidación de alguno de los elementos mayoritarios presentes en la aleación, el Mo en el caso de las de Ni-Cr-Mo [3,4]. Sin embargo, como la aleación 800 no posee Mo en su composición, la presencia de este pico se le ha relacionado con el contenido de aleantes y se ha propuesto que el contenido de Ni de la aleación limita la aparición de este pico [5].

En la Figura 80 se muestra los valores de $E_{R,CREV}$ de la aleación 800 en soluciones de NaCl 0,1 y 0,01 M + Na_2MoO_4, a 30 y 60 ºC. En NaCl 0,1 M se observó inhibición total (Figura 80a) a 30 ºC con R_{CRIT} = 2. En NaCl 0,01 M, se observó R_{CRIT} = 3 a 30 ºC y 4 a 60 ºC (Figura 80b). En ambos casos se observó que $E_{R,CREV}$ disminuyó con el aumento de la temperatura.

En la Figura 81 y la Figura 82 se puede apreciar el ataque por CR en la aleación 800, a 30 y 60 ºC, en soluciones de NaCl 0,1 M + Na_2MoO_4. En la Figura 83 y la Figura 84 se puede observar que el aumento en la concentración de Na_2MoO_4 disminuyó apreciablemente el ataque en la aleación 800, a 30 y 60 ºC. En ambas concentraciones de cloruro ensayadas el ataque localizado ocurrió en algunas zonas adyacentes a los bordes de los dientes del formador de rendijas.

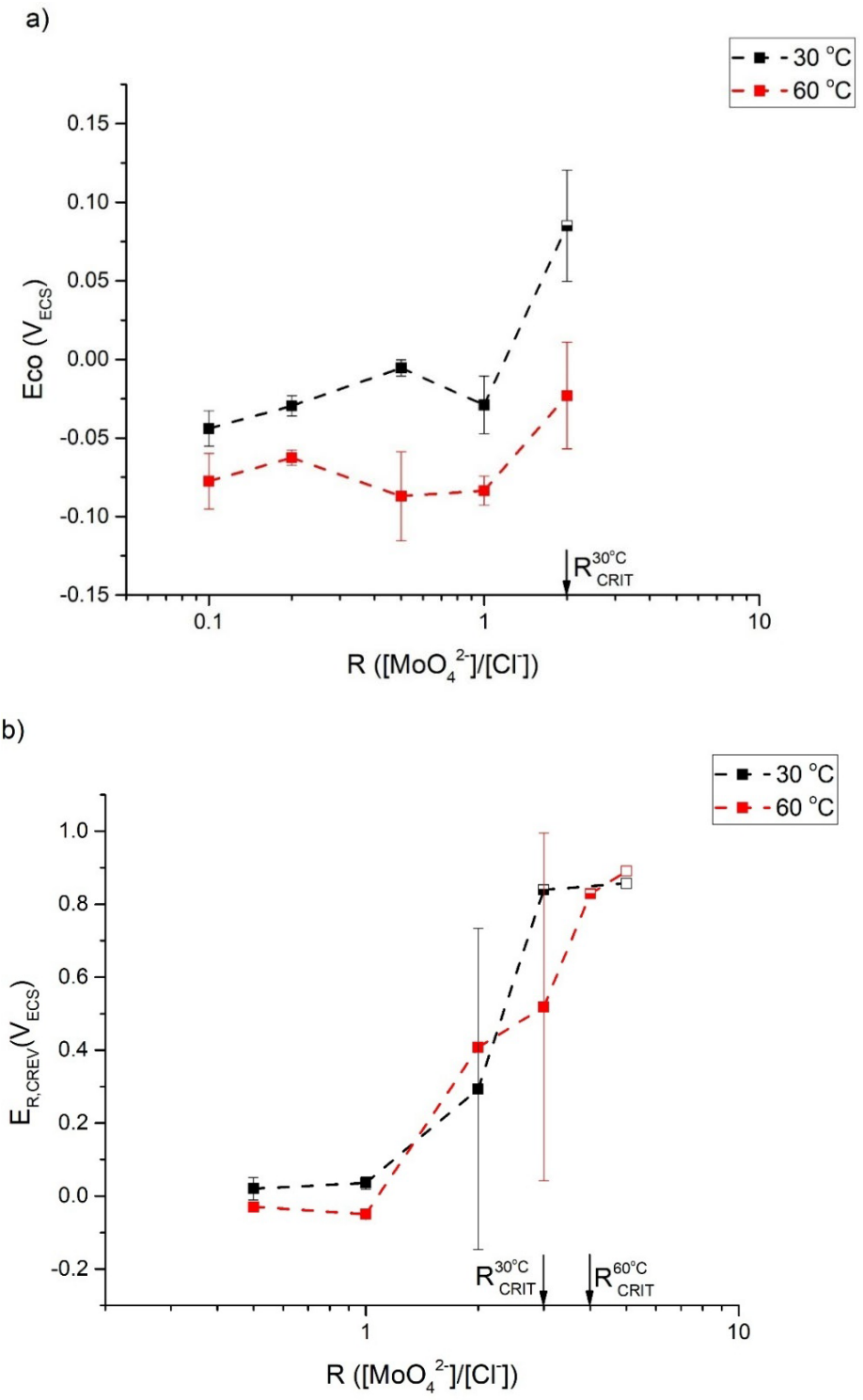


Figura 80. Potencial de repasivación ($E_{R,CREV}$) de la aleación 800 a 30 y 60 °C en soluciones de a) NaCl 0,1 M + Na_2MoO_4 y b) NaCl 0,01M + Na_2MoO_4, en función de la relación de concentraciones (R). Símbolo: Lleno= CR. Medio lleno= CR parcial. Vacío = no CR.

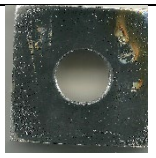
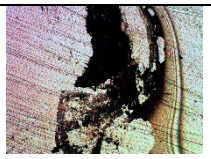
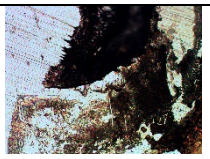
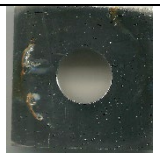
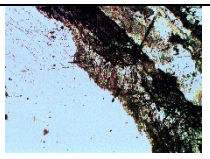
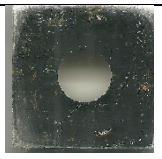
$R = \frac{[MoO_4^{2-}]}{[Cl^-]}$	20mm	200 µm	100 µm
0,2			
0,5			
1			
2			
		y	

Figura 81. Imágenes al microscopio óptico de la aleación 800 luego de los ensayos PD-GS-PD, en NaCl 0,1 M + Na_2MoO_4 a 30 °C a distintos aumentos y distinta relación de concentraciones (R).

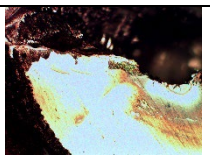
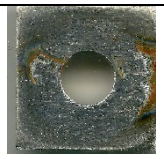
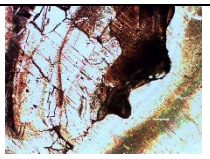
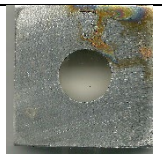
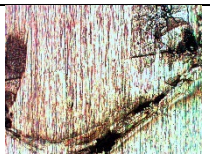
$R = \frac{[MoO_4^{2-}]}{[Cl^-]}$	20mm	200 µm	100 µm
0,2			
0,5			
1			
2			

Figura 82. Imágenes al microscopio óptico de la aleación 800 luego de los ensayos PD-GS-PD, en NaCl 0,1 M + Na_2MoO_4 a 60 °C a distintos aumentos y distinta relación de concentraciones (R).

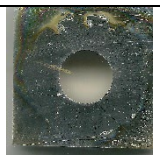
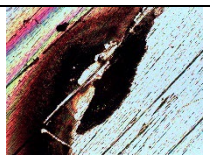
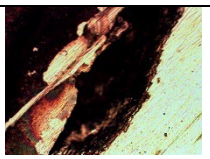
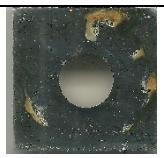
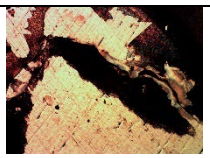
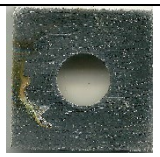
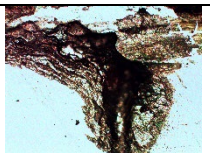
$R = \frac{[MoO_4^{2-}]}{[Cl^-]}$	20mm	200 µm	100 µm
0,5			
1			
2			
3			

Figura 83. Imágenes al microscopio óptico de la aleación 800 luego de los ensayos PD-GS-PD, en NaCl 0,01M + Na_2MoO_4 a 30 °C a distintos aumentos y distinta relación de concentraciones (R).

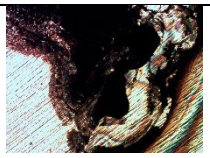
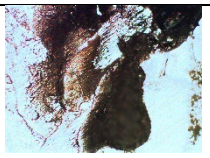
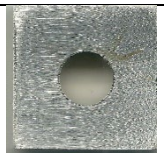
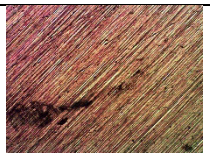
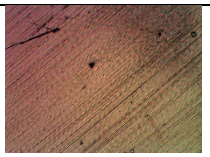
$R = \frac{[MoO_4^{2-}]}{[Cl^-]}$	20mm	200 µm	100 µm
2			
3			
4			
5			

Figura 84. Imágenes al microscopio óptico de la aleación 800 luego de los ensayos PD-GS-PD, en NaCl 0,01M + Na_2MoO_4 a 60 °C a distintos aumentos y distinta relación de concentraciones (R).

4.2.3.3 Aleación 690

La Figura 85 y la Figura 86 presentan las curvas de polarización del método PD-GS-PD de la aleación 690 en soluciones de NaCl 0,1 M + Na_2MoO_4 y NaCl 0,01 M + Na_2MoO_4, respectivamente, a 30 y 60 ºC. E_B se incrementó con el aumento de la concentración de Na_2MoO_4 solo a 30 ºC en NaCl 0,1M. La densidad de corriente de pasividad mostró valores en un rango de 0,5 a 1 $\mu A/cm^2$ y no varió significativamente con el aumento de la concentración de Na_2MoO_4.

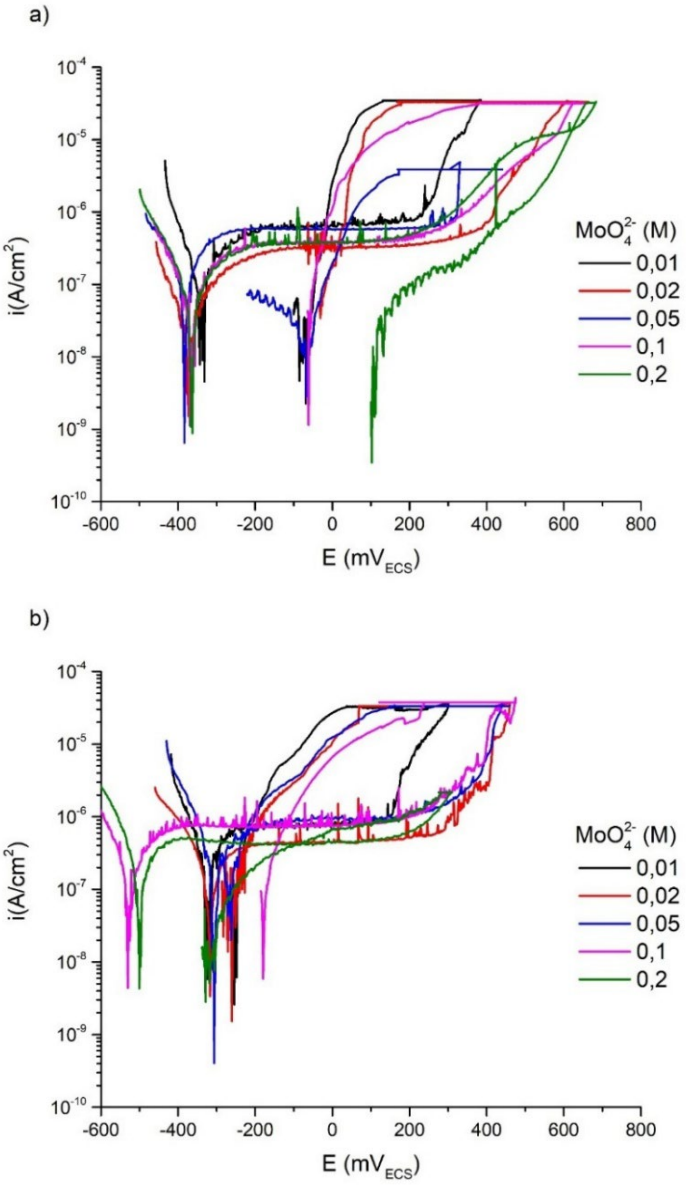


Figura 85. Ensayos PD-GS-PD sobre la aleación 690 en NaCl 0,1 M + Na_2MoO_4 a a) 30 ºC y b) 60 ºC.

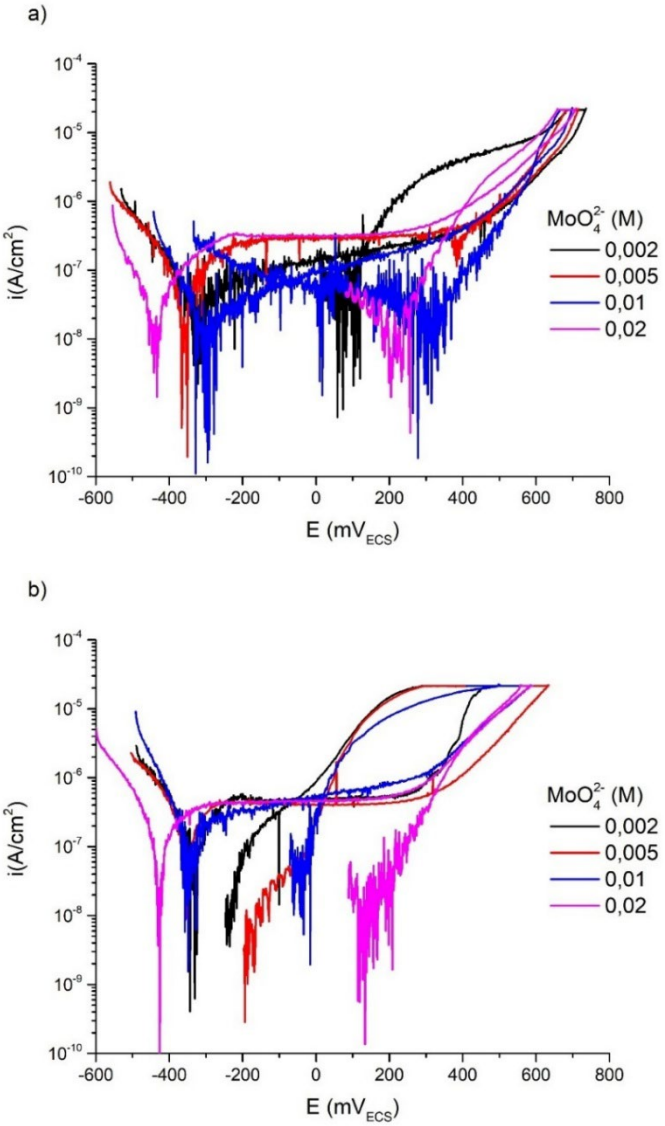


Figura 86. Ensayos PD-GS-PD sobre la aleación 690 en NaCl 0,01M + Na_2MoO_4 a a) 30 ºC y b) 60 ºC.

La Figura 87 muestra el potencial $E_{R,CREV}$ en función de R para la aleación 690 en NaCl 0,1 M + Na_2MoO_4 y NaCl 0,01M+ Na_2MoO_4, a 30 y 60 ºC. Se halló R_{CRIT} = 2 a 30 ºC en NaCl 0,1 M, mientras que a 60 ºC no se logró la inhibición completa por Na_2MoO_4 en NaCl 0,1 M. Por otro lado, se encontró que R_{CRIT} = 1 y 2 en NaCl 0,01 M, a 30 y 60 ºC, respectivamente. $E_{R,CREV}$ disminuyó con el aumento de la temperatura. Estos resultados indican que al incrementarse la concentración de NaCl y la temperatura el efecto inhibidor del Na_2MoO_4 disminuye.

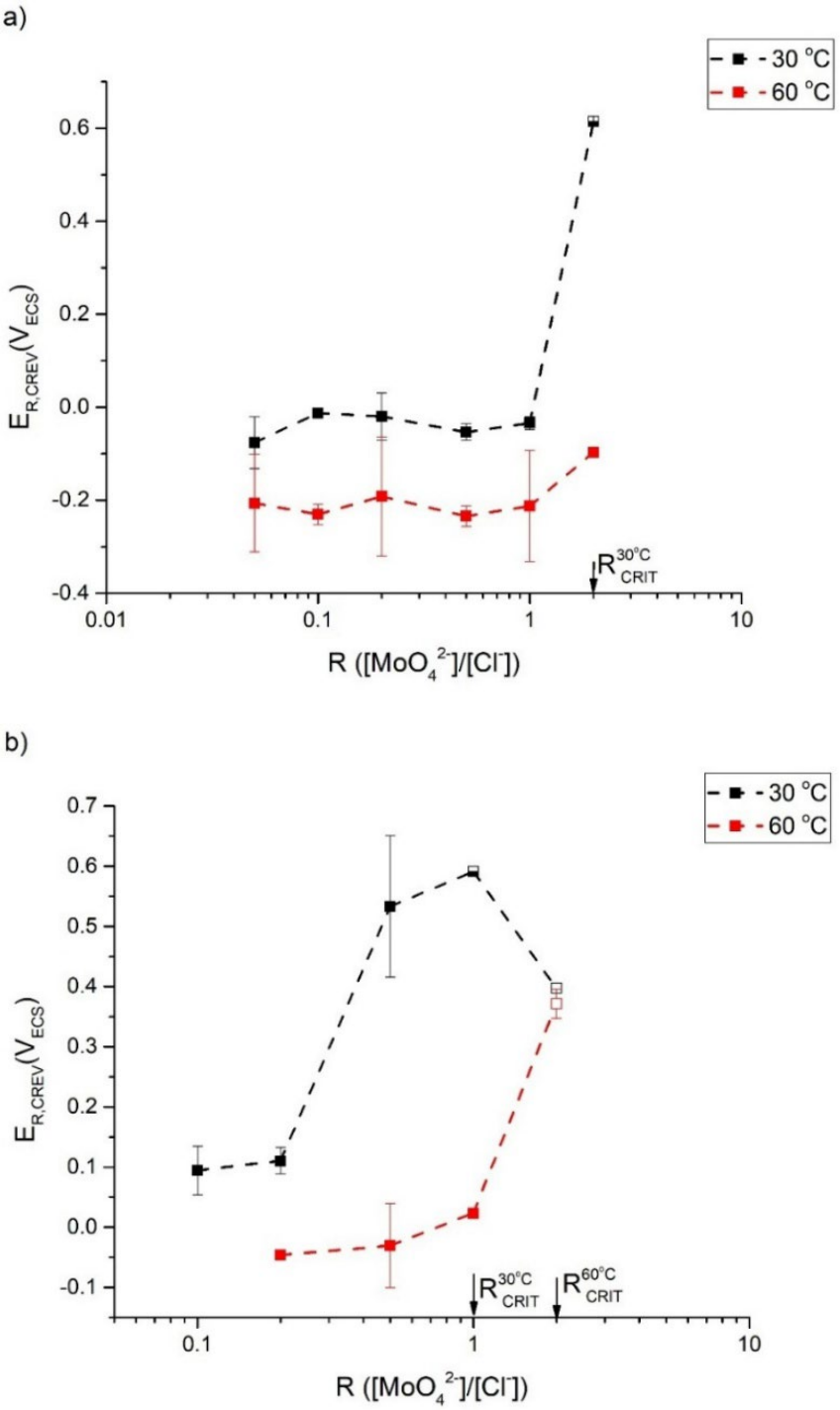


Figura 87. Potencial de repasivación ($E_{R,CREV}$) de la aleación 690 a 30 y 60 °C en soluciones de a) NaCl 0,1 M + Na_2MoO_4 y b) NaCl 0,01M + Na_2MoO_4, en función de la relación de concentraciones (R). Símbolo: Lleno= CR. Medio lleno= CR parcial. Vacío = no CR.

Desde la Figura 88 hasta la Figura 91 se presenta el aspecto de las probetas de la aleación 690 después de los ensayos PD-GS-PD en soluciones de NaCl 0,1 M y 0,01 M, con adiciones de Na_2MoO_4, a 30 y 60 °C. El ataque por CR fue desapareciendo cuando aumentó la concentración de Na_2MoO_4, principalmente en la solución con NaCl 0,01 M. En ambas concentraciones de cloruro ensayadas el

ataque localizado ocurrió en algunas zonas adyacentes a los bordes de los dientes del formador de rendijas.

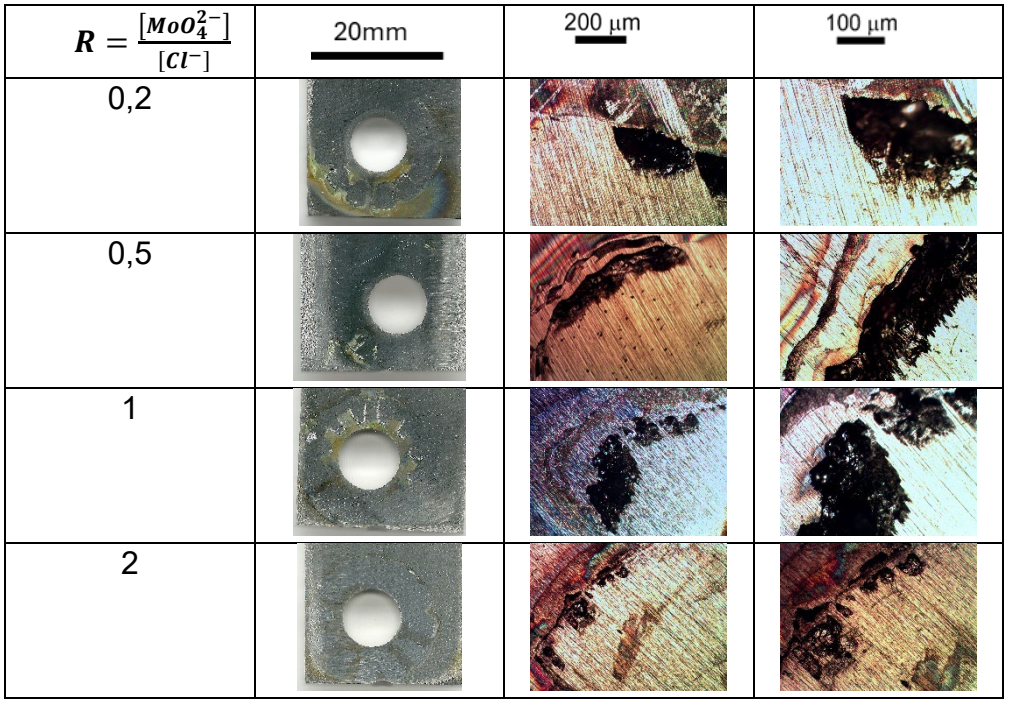


Figura 88. Imágenes al microscopio óptico de la aleación 690 luego de los ensayos PD-GS-PD, en NaCl 0,1 M + Na_2MoO_4 a 30 °C a distintos aumentos y distinta relación de concentraciones (R).

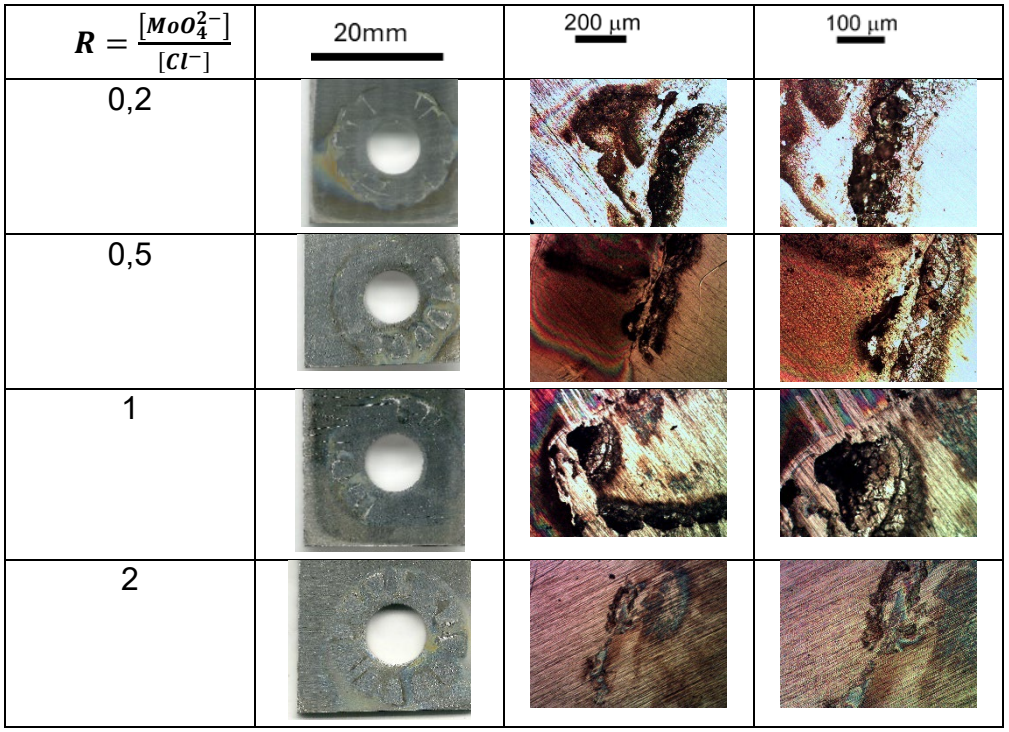


Figura 89. Imágenes al microscopio óptico de la aleación 690 luego de los ensayos PD-GS-PD, en NaCl 0,1 M + Na_2MoO_4 a 60 °C a distintos aumentos y distinta relación de concentraciones (R).

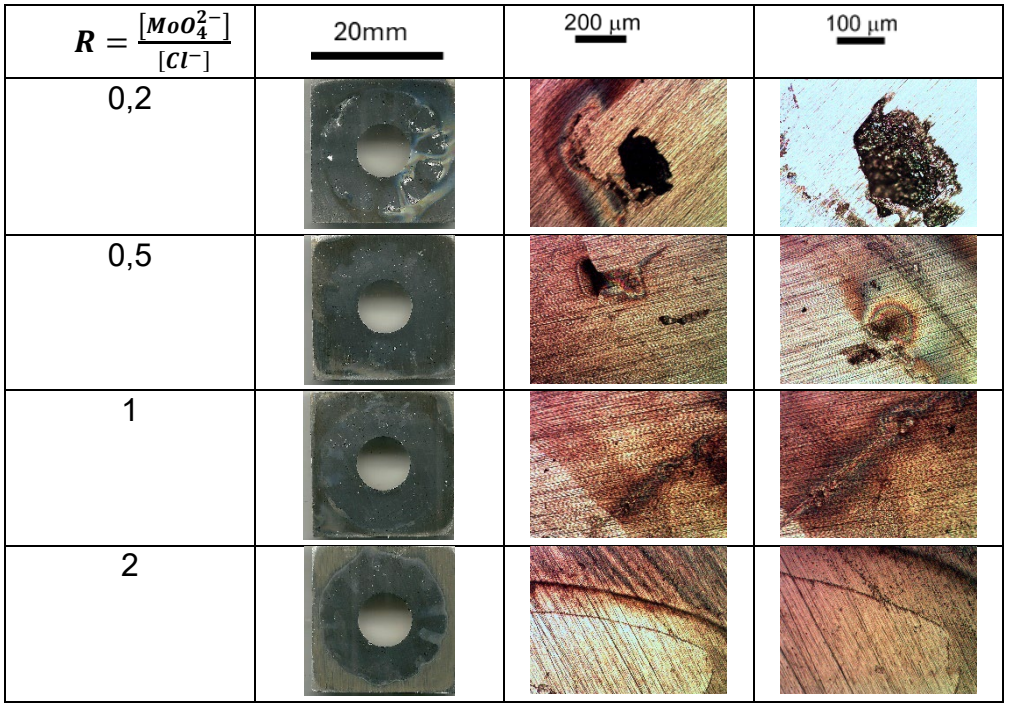


Figura 90. Imágenes al microscopio óptico de la aleación 690 luego de los ensayos PD-GS-PD, en NaCl 0,01M + Na_2MoO_4 a 30 °C a distintos aumentos y distinta relación de concentraciones (R).

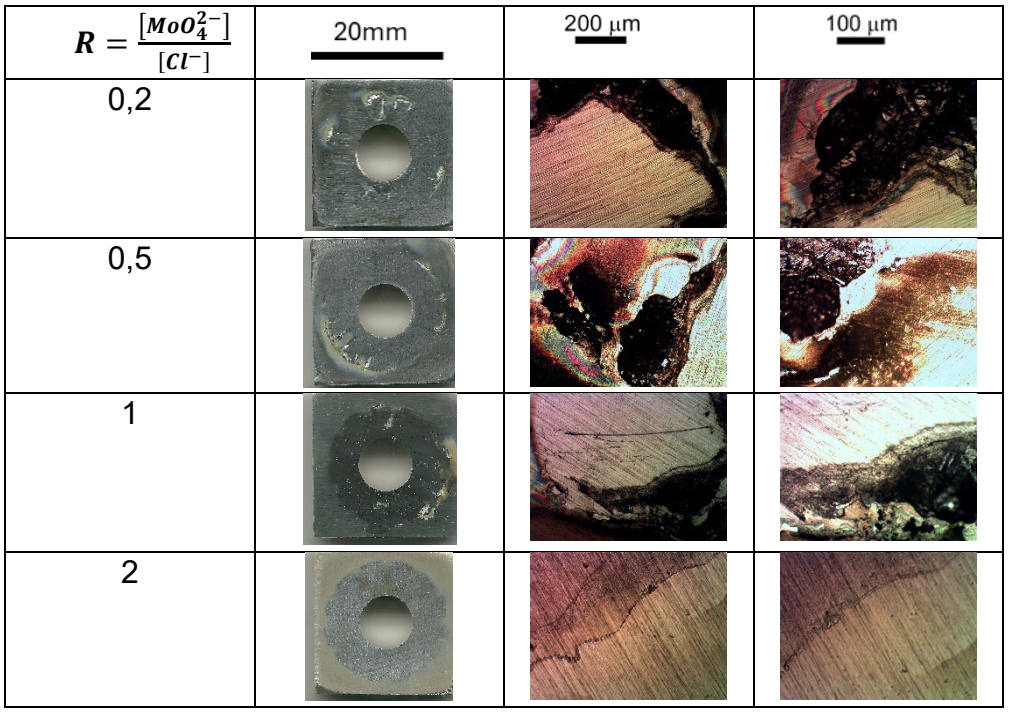


Figura 91. Imágenes al microscopio óptico de la aleación 690 luego de los ensayos PD-GS-PD, en NaCl 0,01M + Na_2MoO_4 a 60 °C a distintos aumentos y distinta relación de concentraciones (R).

4.2.3.4 Aleación 625

La Figura 92 muestra algunas de las curvas de polarización de los ensayos PD-GS-PD de la aleación 625 en soluciones de NaCl 0,1 M + Na_2MoO_4, a 30, 60 y 90 ºC.

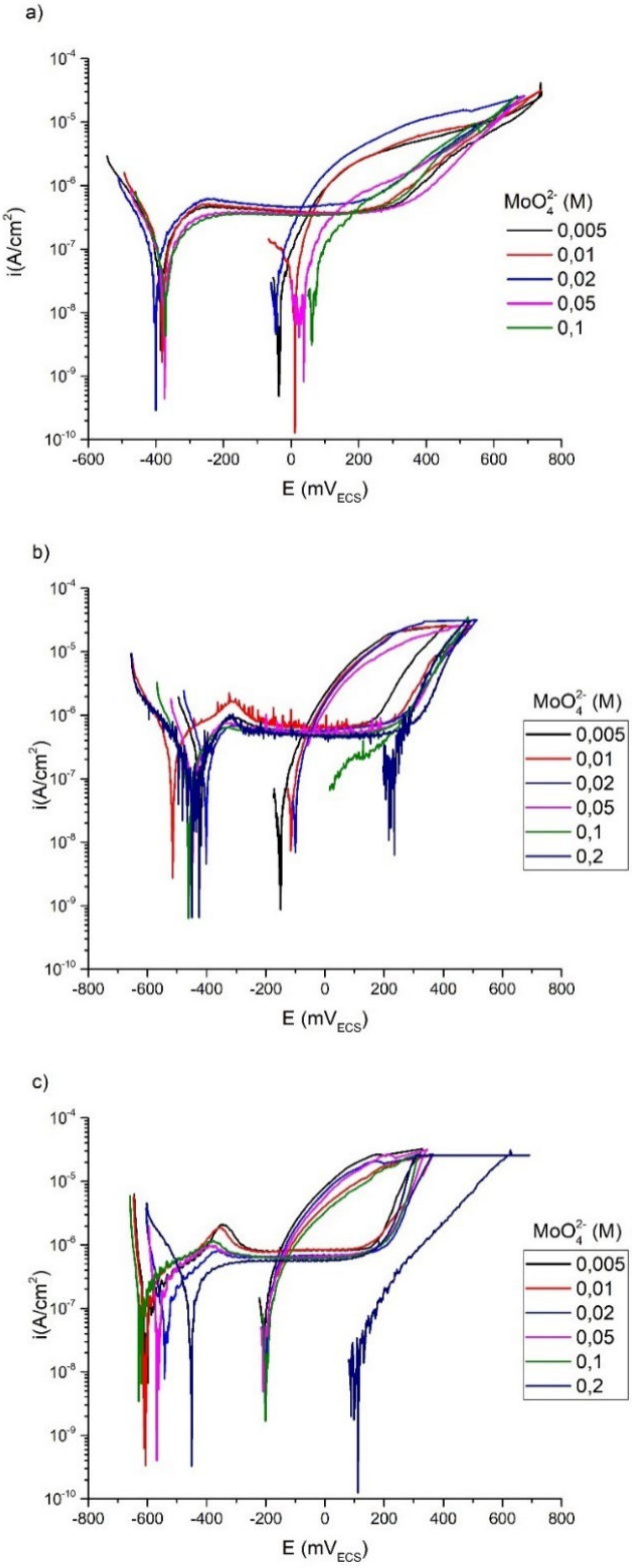


Figura 92. Ensayos PD-GS-PD sobre la aleación 625 en NaCl 0,1 M + Na_2MoO_4 a a) 30 ºC, b) 60 ºC y c) 90 ºC.

E_B aumentó con el incremento de la concentración de Na_2MoO_4 (Figura 92). La densidad de corriente de pasividad mostró valores en un rango de 0,5 a 1 $\mu A/cm^2$ y no varió mucho con el aumento de la concentración de Na_2MoO_4.

La Figura 93 muestra el potencial de repasivación en función de R para la aleación 625 en NaCl 0,1 M + Na_2MoO_4 a 30, 60 y 90 ºC. Se determinó R_{CRIT} = 1 a 30 y 60 ºC y R_{CRIT} = 2 a 90 ºC. $E_{R,CREV}$ disminuyó con el incremento de la temperatura.

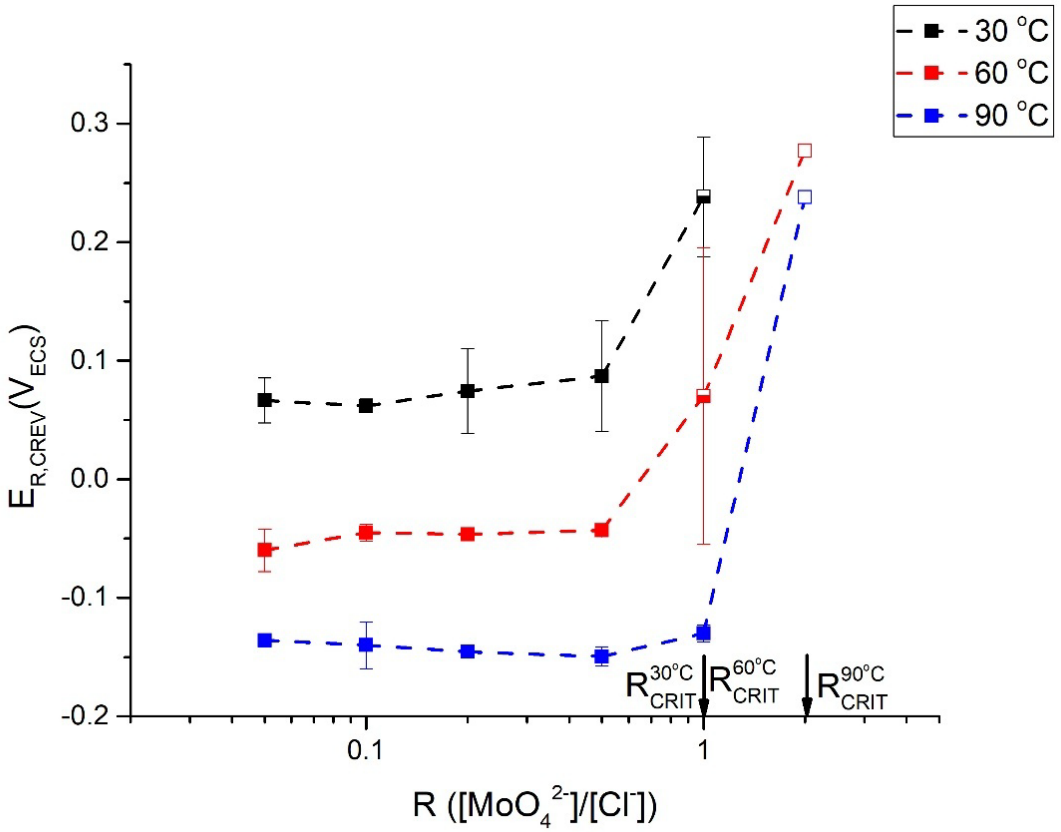


Figura 93. Potencial de repasivación ($E_{R,CREV}$) de la aleación 625 a 30, 60 y 90 ºC en soluciones de NaCl 0,1 M + Na_2MoO_4 en función de la relación de concentraciones (R). Símbolo: Lleno= CR. Medio lleno= CR parcial. Vacío = no CR.

La Figura 94, la Figura 95 y la Figura 96 muestran el aspecto de las probetas de la aleación 625 luego de ser ensayadas a 30, 60 y 90 ºC. Para las tres temperaturas ensayadas, el incremento de la concentración de Na_2MoO_4 produjo una disminución del ataque por CR en la aleación 625. En todas las condiciones de ensayo el ataque localizado ocurrió a lo largo de las zonas adyacentes a los bordes los dientes del formador de rendijas.

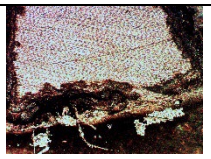
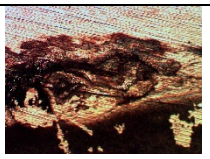
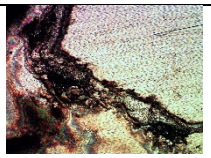
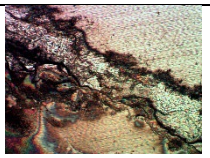
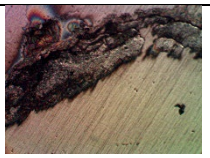
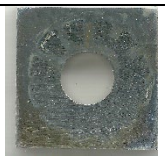
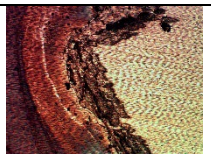
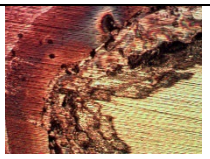
$R = \frac{[MoO_4^{2-}]}{[Cl^-]}$	20mm	200 µm	100 µm
0,1			
0,2			
0,5			
1			

Figura 94. Imágenes al microscopio óptico de la aleación 625 luego de los ensayos PD-GS-PD, en NaCl 0,1 M + Na_2MoO_4 a 30 °C a distintos aumentos y distinta relación de concentraciones (R).

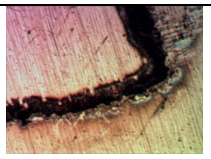
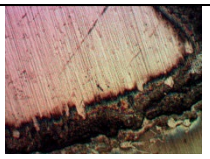
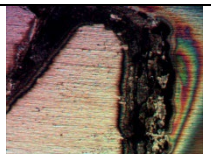
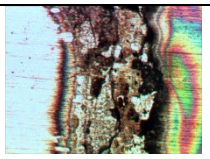
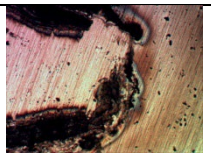
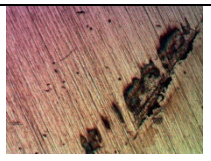
$R = \frac{[MoO_4^{2-}]}{[Cl^-]}$	20mm	200 µm	100 µm
0,1			
0,2			
0,5			
1			

Figura 95. Imágenes al microscopio óptico de la aleación 625 luego de los ensayos PD-GS-PD, en NaCl 0,1 M + Na_2MoO_4 a 60 °C a distintos aumentos y distinta relación de concentraciones (R).

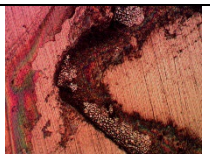
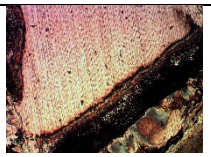
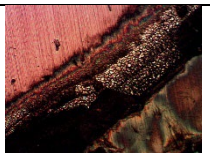
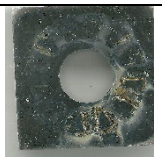
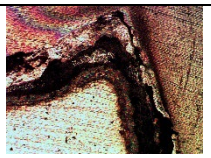
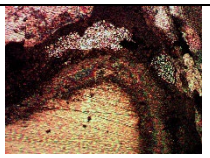
$R = \frac{[MoO_4^{2-}]}{[Cl^-]}$	20mm	200 µm	100 µm
0,2			
0,5			
1			
2			

Figura 96. Imágenes al microscopio óptico de la aleación 625 luego de los ensayos PD-GS-PD, en NaCl 0,1 M + Na_2MoO_4 a 90 °C a distintos aumentos y distinta relación de concentraciones (R).

4.2.3.5 Aleación G-35

La Figura 97 muestra algunas de las curvas de polarización de los ensayos PD-GS-PD correspondientes a la aleación G-35 en soluciones de NaCl 0,1 M + Na_2MoO_4, a 60 y 90 ºC. E_B aumentó con el incremento de la concentración de Na_2MoO_4. La densidad de corriente de pasividad mostró un valor muy cercano a 1 µA/cm^2 y no varió significativamente con el aumento del Na_2MoO_4.

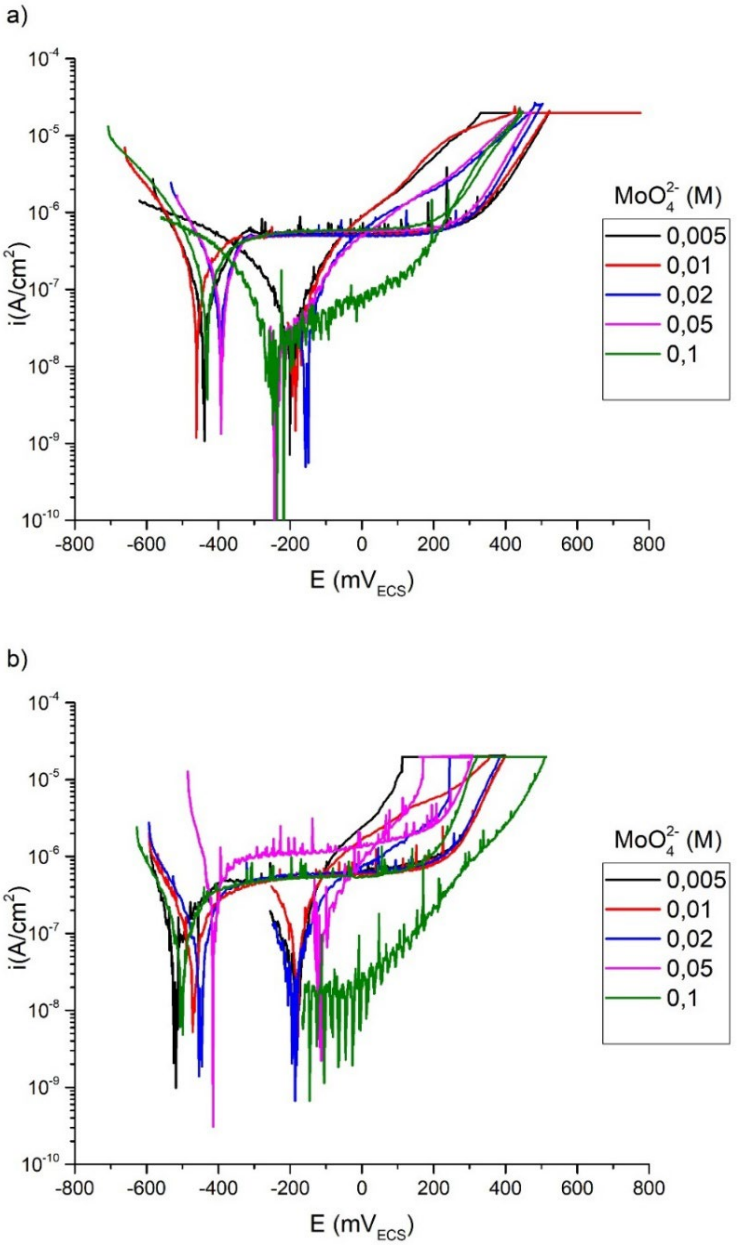


Figura 97. Ensayos PD-GS-PD sobre la aleación G-35 en NaCl 0,1 M + Na_2MoO_4 a a) 60 ºC y b) 90 ºC .

La Figura 98 muestra el potencial de repasivación de la aleación G-35 en función de R, a 60 y 90 ºC. Se determinó R_{CRIT} = 0,5 y 1, a 60 y 90 ºC, respectivamente. $E_{R,CREV}$ disminuyó con el incremento de la temperatura.

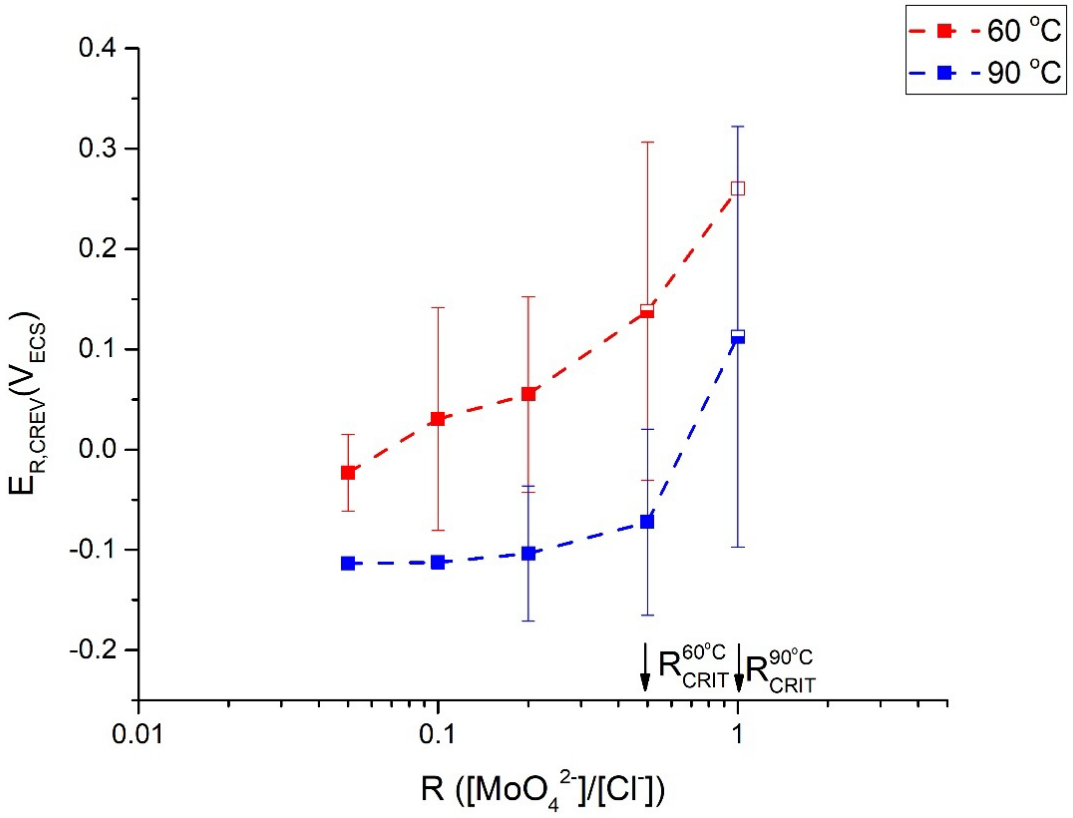


Figura 98. Potencial de repasivación ($E_{R,CREV}$) de la aleación G-35 a 60 y 90 °C en soluciones de NaCl 0,1 M + Na_2MoO_4, en función de la relación de concentraciones (R). Símbolo: Lleno= CR. Medio lleno= CR parcial. Vacío = no CR.

La Figura 99 y la Figura 100 muestran que el aumento en la concentración de Na_2MoO_4 produjo una disminución del ataque por CR en la aleación G-35 hasta inhibirlo completamente, a las dos temperaturas ensayadas. El ataque localizado ocurrió en algunas zonas adyacentes a los bordes de los dientes del formador de rendijas.

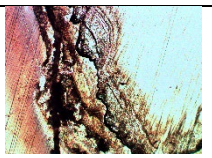
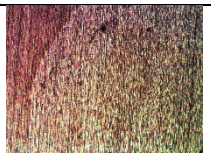
$R = \frac{[MoO_4^{2-}]}{[Cl^-]}$	20mm	200 µm	100 µm
0,1			
0,2			
0,5			
1			

Figura 99. Imágenes al microscopio óptico de la aleación G-35 luego de los ensayos PD-GS-PD, en NaCl 0,1 M + Na_2MoO_4 a 60 °C a distintos aumentos y distinta relación de concentraciones (R).

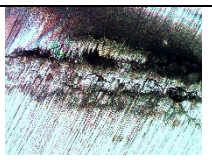
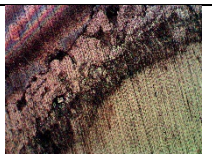
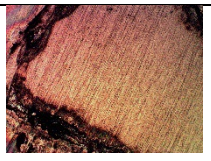
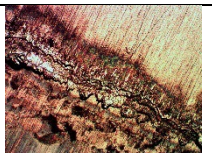
$R = \frac{[MoO_4^{2-}]}{[Cl^-]}$	20mm	200 µm	100 µm
0,1			
0,2			
0,5			
1			

Figura 100. Imágenes al microscopio óptico de la aleación G-35 luego de los ensayos PD-GS-PD, en NaCl 0,1 M + Na_2MoO_4 a 90 °C a distintos aumentos y distinta relación de concentraciones (R).

4.2.3.6 Aleación C-22

La Figura 101 muestra algunas de las curvas de polarización del método PD-GS-PD para la aleación C-22 en soluciones de NaCl 0,1 M y 1 M más distintas concentraciones de Na_2MoO_4, a 60ºC. E_B aumentó con el incremento de la concentración de Na_2MoO_4. La densidad de corriente de pasividad mostró valores entre 0,5 y 1 $\mu A/cm^2$ y no varió mucho con el aumento del Na_2MoO_4. Para la concentración máxima de Na_2MoO_4 (0,5 y 1 M) ensayada en soluciones NaCl 1 M, a 60 ºC, se limitó la etapa GS a una densidad de corriente de 2 $\mu A/cm^2$ (Figura 101b). Esto se debe a que se observó que para i_{GS} = 20 $\mu A/cm^2$, el potencial al comienzo de esta etapa aumentaba considerablemente (en el rango de potenciales de disolución transpasiva) y la curva PD de la tercera etapa cortaba a la curva PD de la primera etapa en dos puntos.

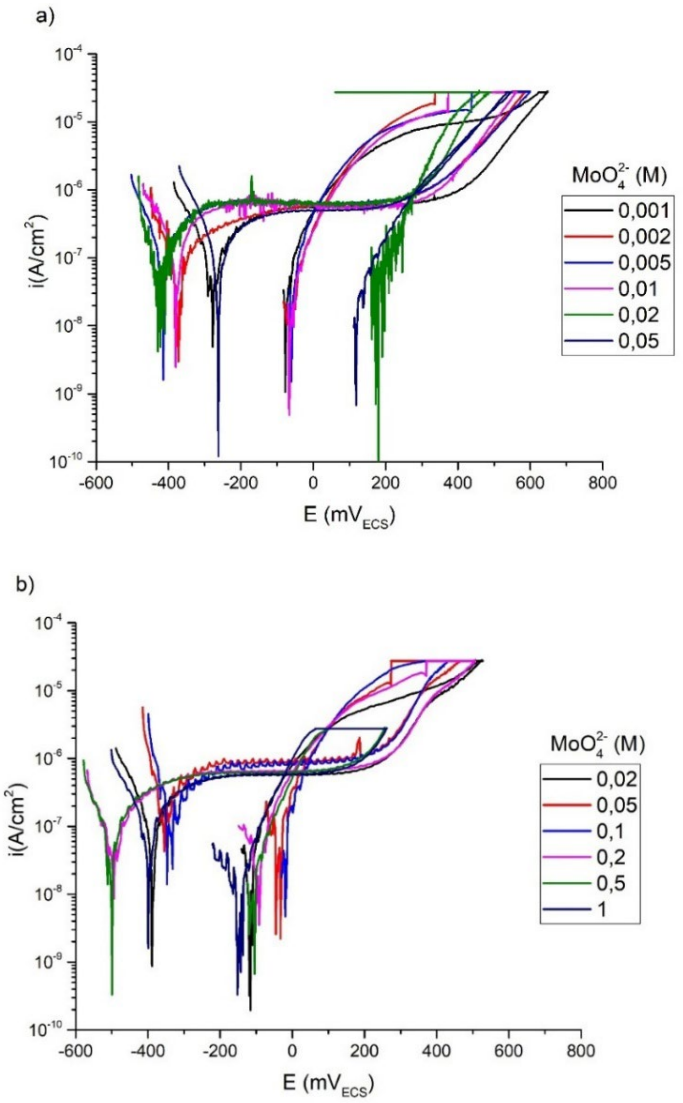


Figura 101. Ensayos PD-GS-PD sobre la aleación C-22 a 60 ºC en a) NaCl 0,1 M + Na_2MoO_4 y b) NaCl 1M + Na_2MoO_4.

La Figura 102 muestra el potencial de repasivación de la aleación C-22 en función de R en solución de NaCl 0,1 M + Na_2MoO_4, a 60 y 90 ºC. Los resultados a 90 ºC para esta aleación fueron tomados de un trabajo previo en el grupo [2]. Se determinó R_{CRIT} = 0,2 y 0,5 a 60 y 90 ºC, respectivamente (Figura 102a).

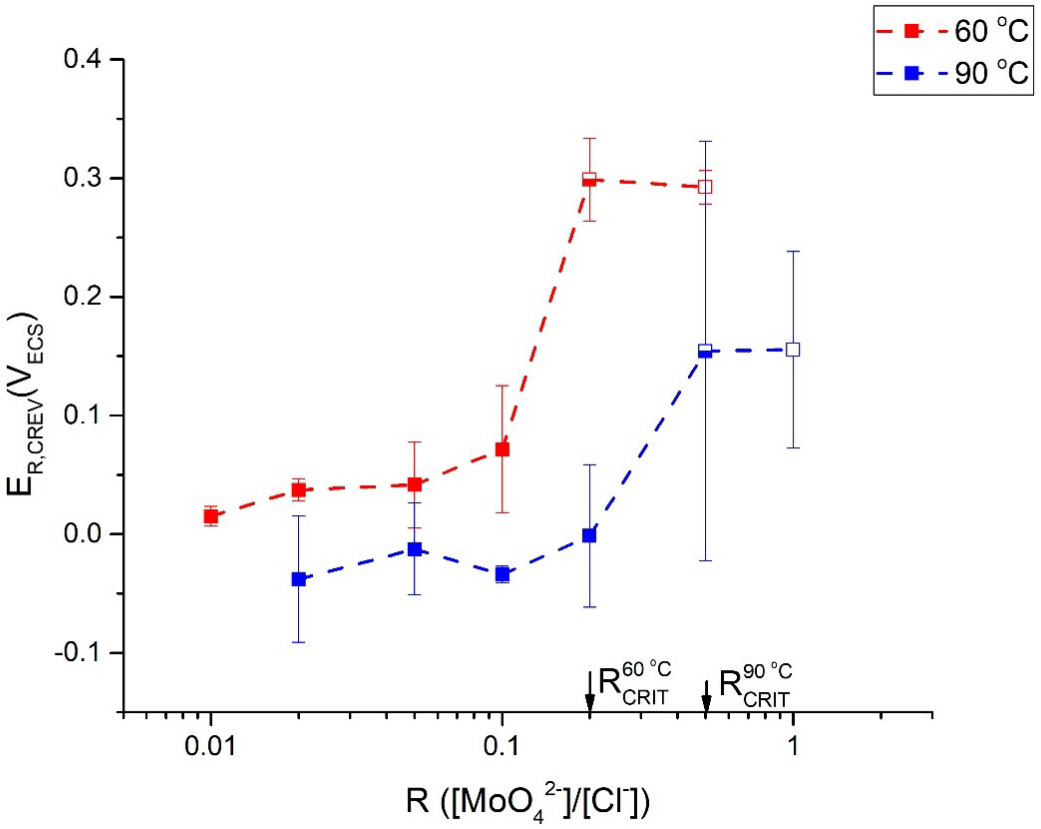


Figura 102. Potencial de repasivación ($E_{R,CREV}$) de la aleación C-22 a 60 y 90 ºC [2] en soluciones de NaCl 0,1 M + Na_2MoO_4, en función de la relación de concentraciones (R). Símbolo: Lleno = CR. Medio lleno = CR parcial. Vacío = no CR.

La Figura 103 muestra el potencial de repasivación de la aleación C-22 en función de R en solución de NaCl 1 M + Na_2MoO_4, a 60 y 90 ºC. Los resultados a 90 ºC para esta aleación fueron tomados de un trabajo previo en el grupo [2]. En soluciones de NaCl 1 M no se logró inhibir completamente el ataque por CR, ni a 60 ºC ni a 90 ºC, lo que indicó que no existe R_{CRIT} para esta aleación en estas condiciones experimentales. $E_{R,CREV}$ disminuyó con el aumento de la temperatura.

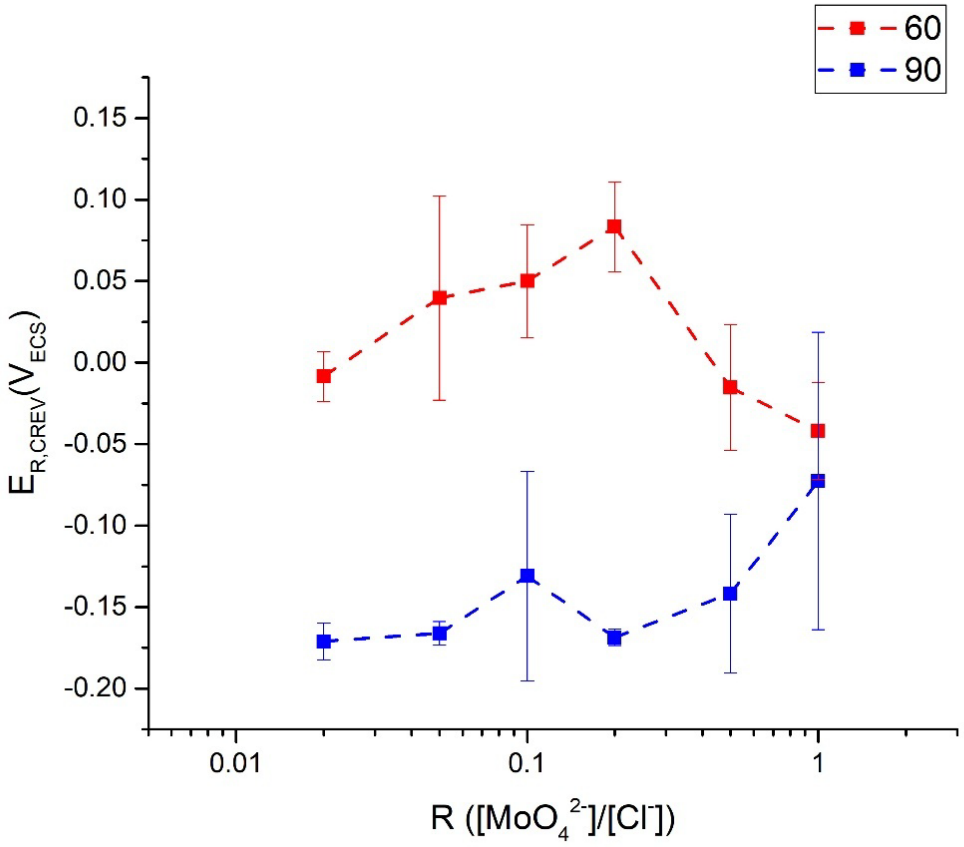


Figura 103. Potencial de repasivación ($E_{R,CREV}$) de la aleación C-22 a 60 y 90 ºC [2] en soluciones de NaCl 1M + Na_2MoO_4 en función de la relación de concentraciones (R). Símbolo: Lleno= CR. Medio lleno= CR parcial. Vacío = no CR.

Las imágenes de la Figura 104 corroboraron los valores de R_{CRIT} determinados, ya que muestran ausencia de ataque por CR para R ≥ R_{CRIT} en la solución de NaCl 0,1 M, a 60 ºC. En cambio las imágenes de la Figura 105 muestran que no se logró inhibir el ataque por CR en soluciones de NaCl 1 M, a 60 ºC. Estos resultados son consistentes con lo observado en los valores de R_{CRIT} para esta aleación. El ataque localizado ocurrió a lo largo de las zonas adyacentes a los bordes de los dientes del formador de rendijas.

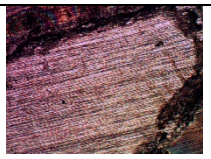
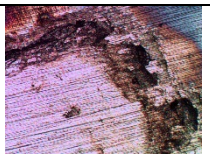
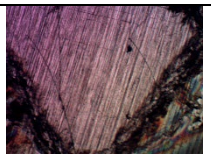
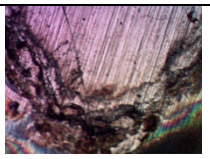
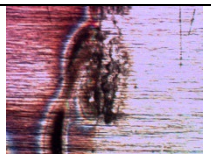
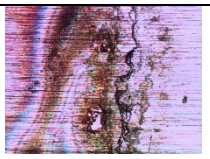
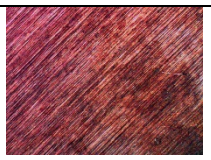
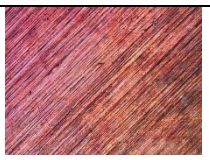
$R = \frac{[MoO_4^{2-}]}{[Cl^-]}$	20mm	200 µm	100 µm
0,05			
0,1			
0,2			
0,5			

Figura 104. Imágenes al microscopio óptico de la aleación C-22 luego de los ensayos PD-GS-PD, en NaCl 0,1 M + Na_2MoO_4 a 60 °C a distintos aumentos y distinta relación de concentraciones (R).

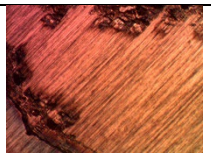
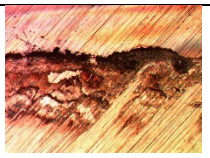
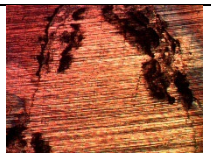
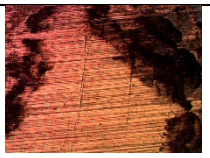
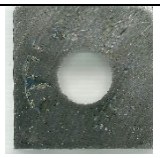
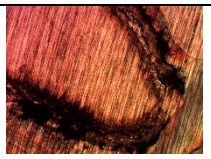
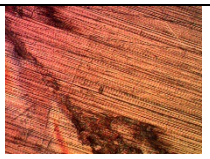
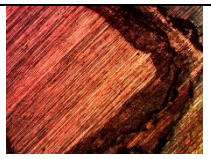
$R = \frac{[MoO_4^{2-}]}{[Cl^-]}$	20mm	200 µm	100 µm
0,1			
0,2			
0,5			
1			

Figura 105. Imágenes al microscopio óptico de la aleación C-22 luego de los ensayos PD-GS-PD, en NaCl 1M + Na_2MoO_4 a 60 °C a distintos aumentos y distinta relación de concentraciones (R).

4.2.3.7 Aleación C-22HS

La Figura 106 presenta los resultados de los ensayos PD-GS-PD de la aleación C- 22HS en NaCl 0,1 M + Na_2MoO_4, a 60 y 90 ºC. Al igual que para la aleación C-22, la densidad de corriente en la etapa GS se limitó a 2 $\mu A/cm^2$, en las tres soluciones más concentradas en Na_2MoO_4 (0,02, 0,05 y 0,1 M) a 90 ºC (Figura 106 b), por las mismas razones que para la aleación C-22. El potencial E_B aumentó con el aumento de la concentración de Na_2MoO_4. La densidad de corriente de pasividad mostró un valor muy próximo a 1 $\mu A/cm^2$ y no varió mucho con el aumento del Na_2MoO_4 en las soluciones de NaCl y temperaturas ensayadas.

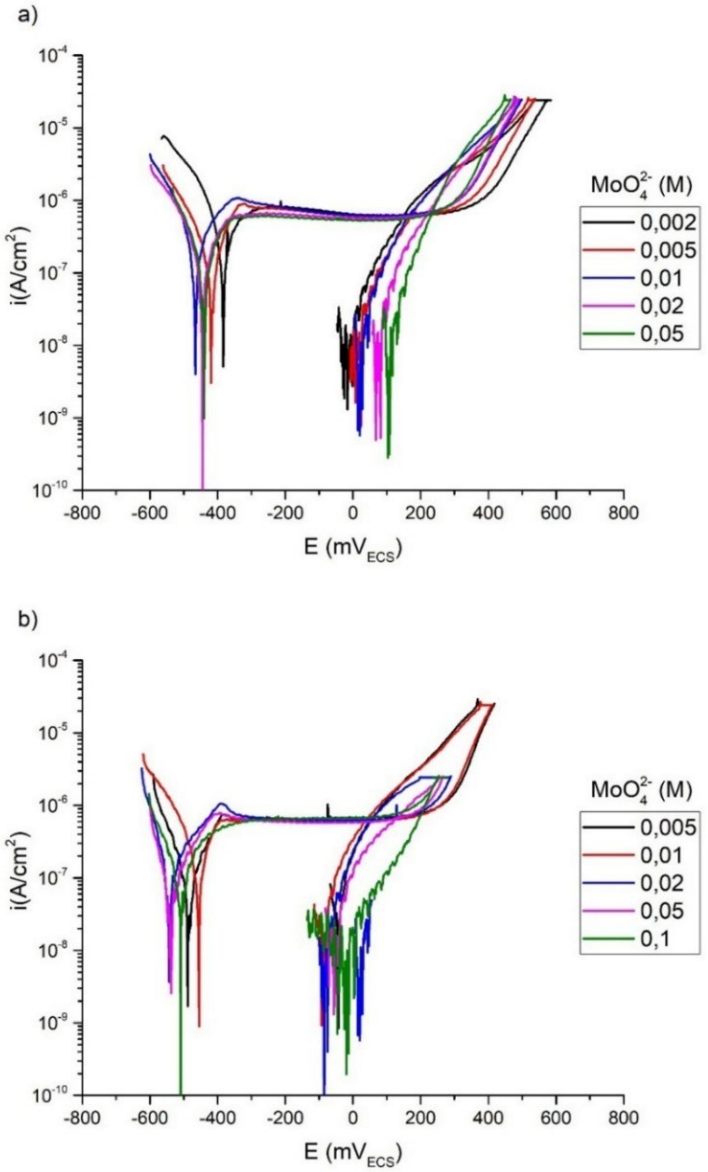


Figura 106. Ensayos PD-GS-PD sobre la aleación C-22HS en NaCl 0,1 M + Na_2MoO_4 a a) 60 ºC y b) 90 ºC.

La Figura 107 muestra el potencial de repasivación en función de R, a 60 y 90 ºC, en soluciones de NaCl 0,1 M + Na_2MoO_4. Se determinó R_{CRIT} = 0,2 y 0,5, a 60 y 90 ºC, respectivamente. $E_{R,CREV}$ disminuyó con el aumento de la temperatura.

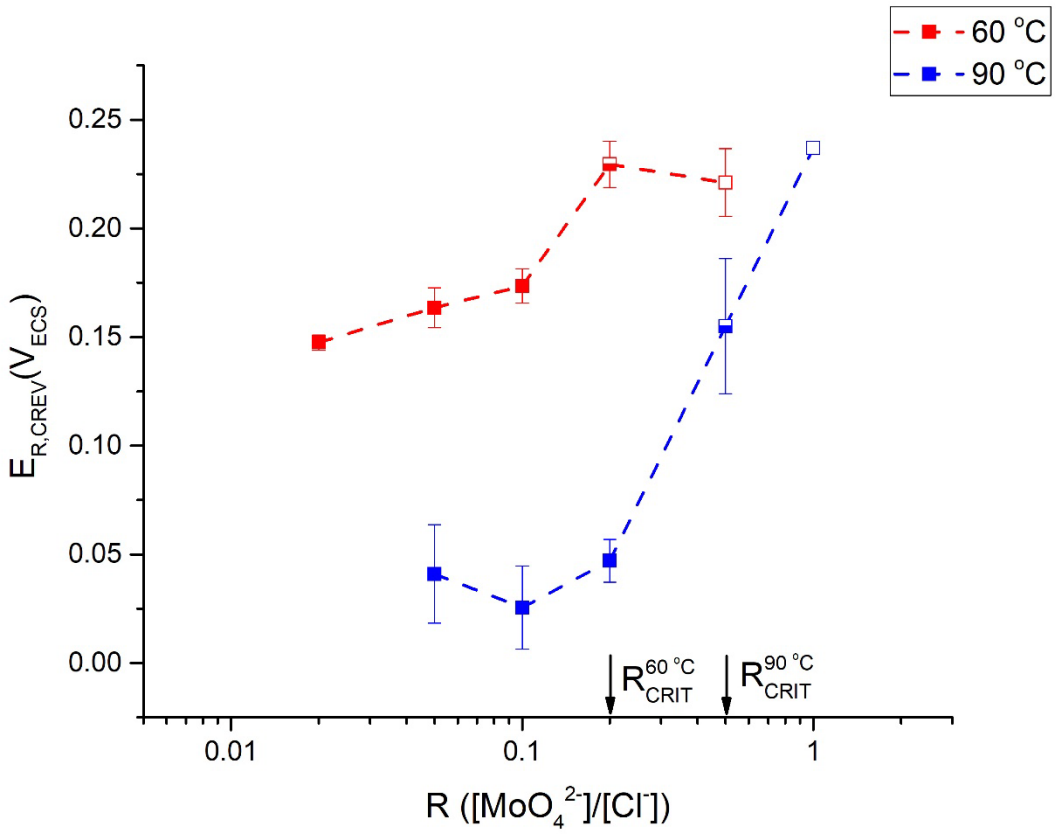


Figura 107. Potencial de repasivación ($E_{R,CREV}$) de la aleación C-22HS a 60 y 90 ºC en soluciones de NaCl 0,1 M + Na_2MoO_4, en función de la relación de concentraciones (R). Símbolo: Lleno= CR. Medio lleno= CR parcial. Vacío = no CR.

Las imágenes de la Figura 108 y la Figura 109 muestran que disminuyó el ataque por CR hasta inhibirse, cuando se incrementó la concentración de Na_2MoO_4, a 60 y 90 ºC. El ataque localizado ocurrió a lo largo de las zonas adyacentes a los bordes de los dientes del formador de rendijas.

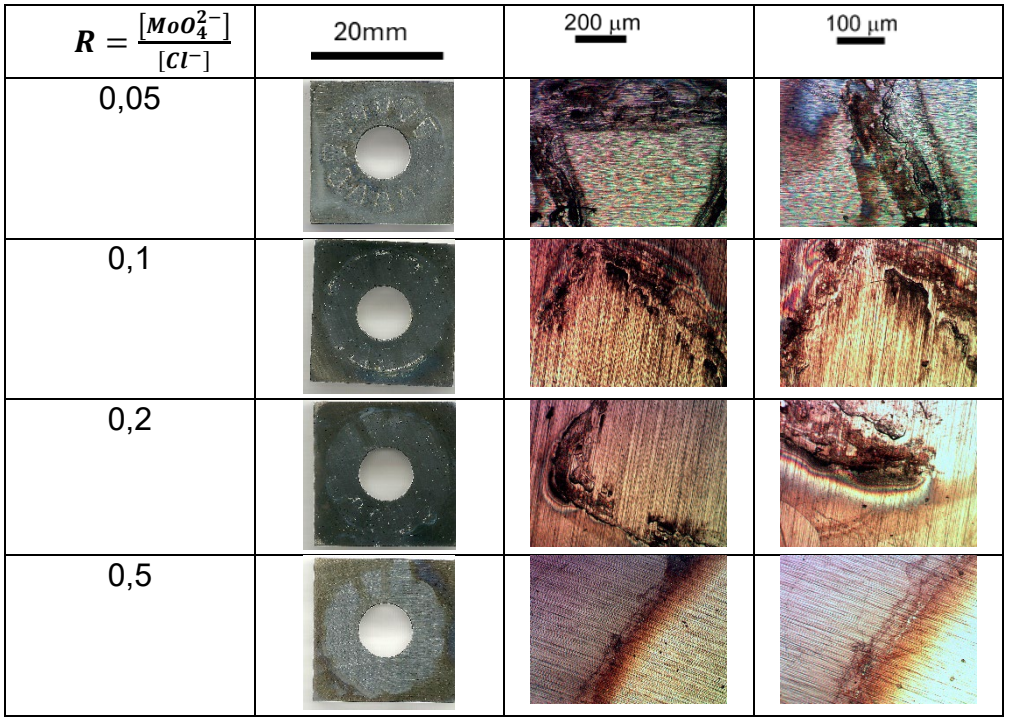


Figura 108. Imágenes al microscopio óptico de la aleación C-22HS luego de los ensayos PD-GS-PD, en NaCl 0,1 M + Na_2MoO_4 a 60 °C a distintos aumentos y distinta relación de concentraciones (R).

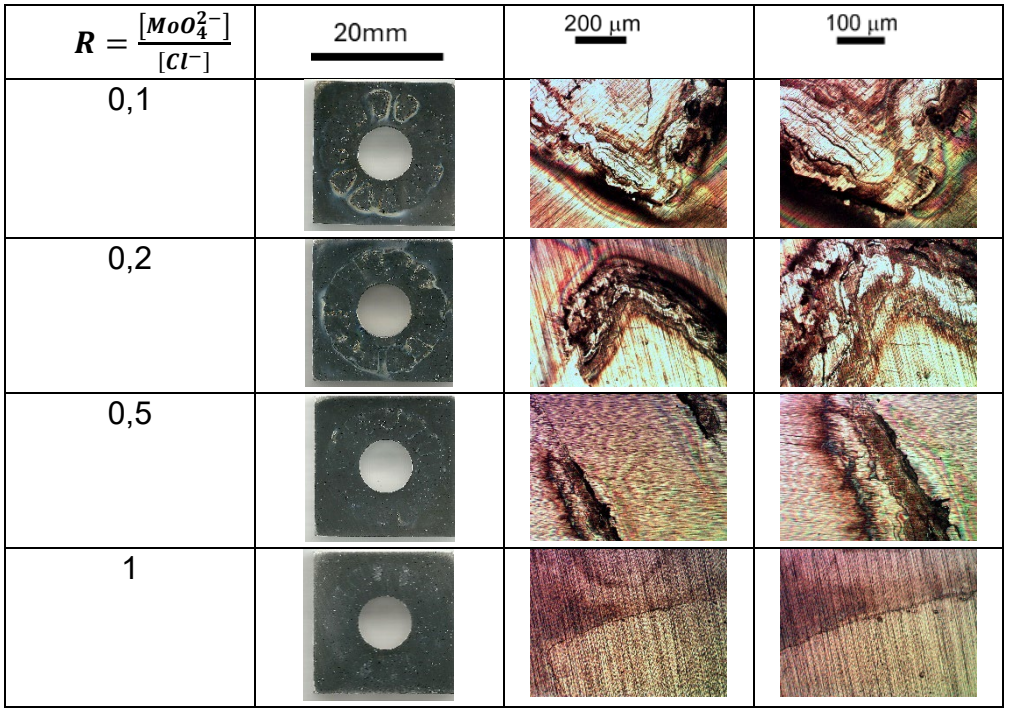


Figura 109. Imágenes al microscopio óptico de la aleación C-22HS luego de los ensayos PD-GS-PD, en NaCl 0,1 M + Na_2MoO_4 a 90 °C a distintos aumentos y distinta relación de concentraciones (R).

4.2.3.8 Aleación HYBRID-BC1

La Figura 110 muestra algunas de las curvas de polarización de los ensayos PD-GS-PD de la aleación HYBRID-BC1 en soluciones de NaCl 0,1 M + Na_2MoO_4, a 60 y 90 ºC. Al igual que para las aleaciones C-22 y C-22HS, se limitó la corriente en la etapa GS a una densidad de corriente de 2 µA/cm^2 en algunos ensayos, por las razones antes mencionadas para la aleación C-22. E_B aumentó con el incremento de la concentración de Na_2MoO_4. La densidad de corriente de pasividad mostró un valor entre 0,5 y 1 µA/cm^2 y no varió significativamente con el aumento del Na_2MoO_4.

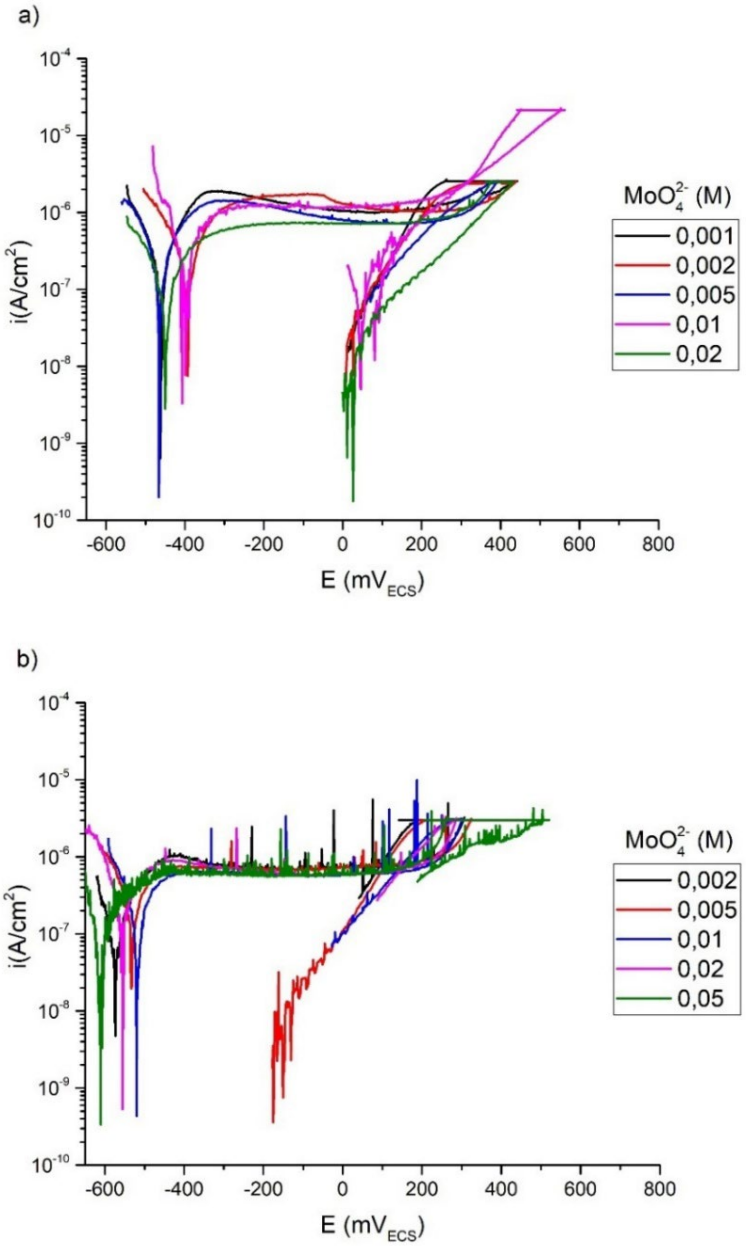


Figura 110. Ensayos PD-GS-PD sobre la aleación HYBRID-BC1 en NaCl 0,1 M + Na_2MoO_4 a a) 60 ºC y b) 90 ºC

En la Figura 111 se muestra el potencial de repasivación de la aleación HYBRID- BC1 en función de R. R_{CRIT} = 0,1 y 0,2, a 60 y 90 °C, respectivamente. $E_{R,CREV}$ disminuyó con el aumento de la temperatura.

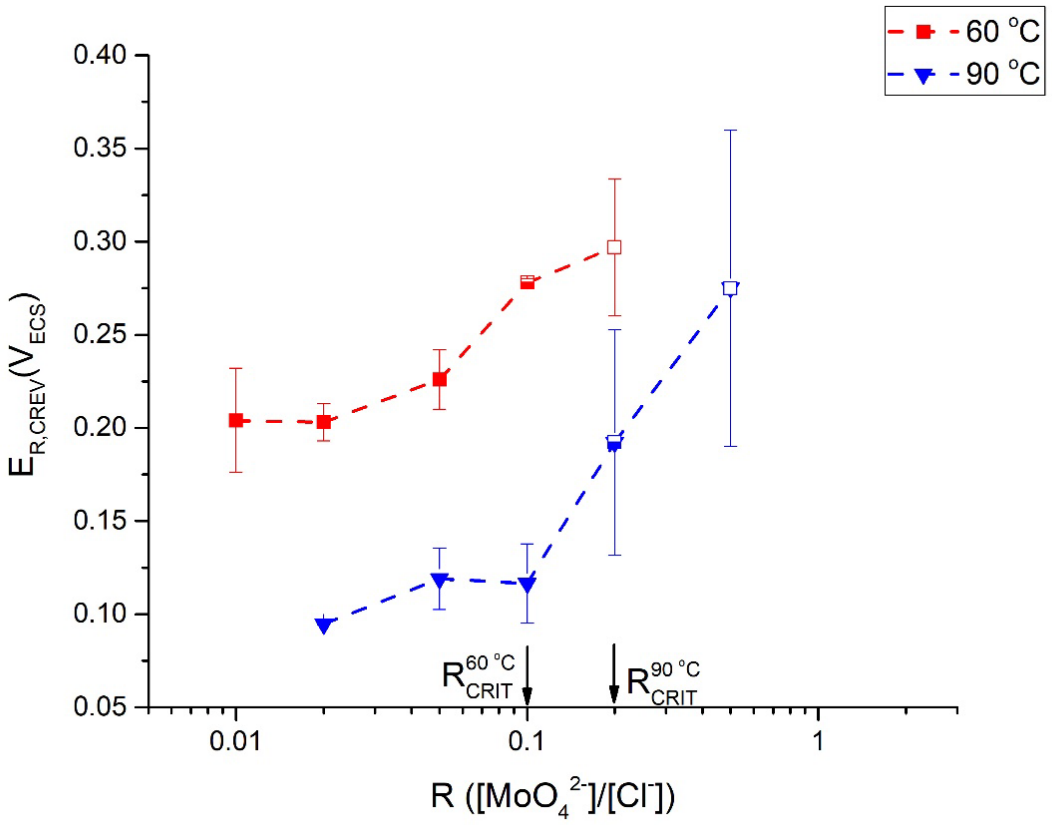


Figura 111. Potencial de repasivación ($E_{R,CREV}$) de la aleación HYBRID-BC1 a 60 y 90 °C en soluciones de NaCl 0,1 M + Na_2MoO_4, en función de la relación de concentraciones (R). Símbolo: Lleno= CR. Medio lleno= CR parcial. Vacío = no CR.

La Figura 112 y la Figura 113 muestran el aspecto de las probetas de la aleación HYBRID-BC1 luego de los ensayos PD-GS-PD en soluciones de NaCl 0,1 M + Na_2MoO_4, a 60 y 90 °C. Al aumentar la concentración de Na_2MoO_4 se inhibió la CR a 60 y 90 °C. El ataque localizado ocurrió a lo largo de alguna de las zonas adyacentes a los bordes de los dientes del formador de rendijas.

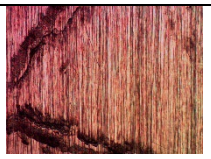
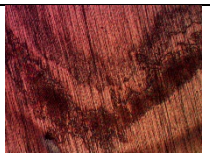
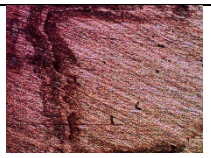
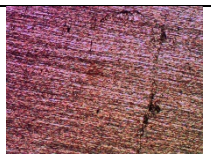
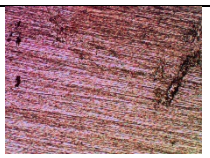
$R = \frac{[MoO_4^{2-}]}{[Cl^-]}$	20mm	200 µm	100 µm
0,02			
0,05			
0,1			
0,2			

Figura 112. Imágenes al microscopio óptico de la aleación HYBRID-BC1 luego de los ensayos PD-GS-PD, en NaCl 0,1 M + Na_2MoO_4 a 60 °C a distintos aumentos y distinta relación de concentraciones (R).

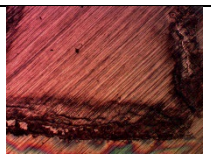
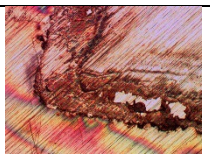
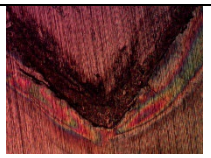
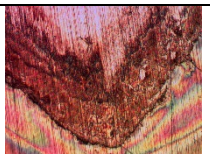
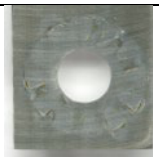
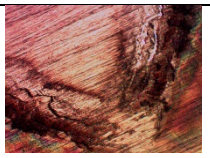
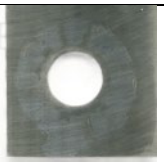
$R = \frac{[MoO_4^{2-}]}{[Cl^-]}$	20mm	200 µm	100 µm
0,05			
0,1			
0,2			
0,5			

Figura 113. Imágenes al microscopio óptico de la aleación HYBRID-BC1 luego de los ensayos PD-GS-PD, en NaCl 0,1 M + Na_2MoO_4 a 90 °C a distintos aumentos y distinta relación de concentraciones (R).

4.2.4. Eficiencia de los inhibidores basados en el R_{CRIT}.

La Tabla 2, Tabla 3 y Tabla 4 resume los valores de R_{CRIT} hallados para todas las aleaciones en las distintas condiciones experimentales ensayadas.

Tabla 2. Resumen de valores de R_{CRIT} de las aleaciones medidos en soluciones de NaCl 0,1 M + inhibidor a distintas temperaturas. El símbolo "-" indica que no presentó inhibición completa.

		Inhibidor		
Aleación	**T (ºC)**	**Na_2SO_4**	**$NaNO_3$**	**Na_2MoO_4**
600	30	-	-	-
	60	-	-	-
800	30	-	5	2
	60	-	5	-
690	30	3	2	2
	60	-	5	-
625	30	0,5	0,2	1
	60	2	0,2	1
	90	-	0,2	2
G-35	60	0,5	0,1	0,5
	90	2	0,2	1
C-22	60	0,5	0,1	0,2
	90	1	0,2	0,5
C-22HS	60	0,5	0,1	0,2
	90	1	0,2	0,5
HYBRID-BC1	60	1	0,2	0,1
	90	2	0,5	0,2

Basados en los valores de R_{CRIT}, el inhibidor más eficiente en las aleaciones Ni-Cr-Fe (sin Mo en su composición) fue el $NaNO_3$. El Na_2SO_4 y el Na_2MoO_4 no lograron inhibir el ataque por CR en estas aleaciones a las temperaturas ensayadas en las soluciones de NaCl 0,1 M (Tabla 2). En cuando a las aleaciones Ni-Cr-Mo, el $NaNO_3$ fue el inhibidor más eficiente seguido por el Na_2MoO_4 y el menos eficiente el Na_2SO_4, en las condiciones que muestra la Tabla 2, con excepción de la aleación HYBRID- BC1 en la que el inhibidor más eficiente fue el Na_2MoO_4.

Tabla 3. Resumen de valores de R_{CRIT} de la aleación C-22 medidos en soluciones de NaCl 1M + inhibidor a distintas temperaturas. El símbolo"-" indica que no presentó inhibición completa.

Inhibidor		**Na_2SO_4**	**$NaNO_3$**	**Na_2MoO_4**
T (ºC)	60	0,5	0,1	-
	90	2	0,2	-

Para el caso de la aleación C-22 también se estudiaron los inhibidores en una solución de NaCl 1 M. Se obtuvo que el inhibidor más eficiente fue el $NaNO_3$, seguido

del Na_2SO_4 y que el Na_2MoO_4 no logró la inhibición completa en soluciones de NaCl 1M a las temperaturas ensayadas (Tabla 3). Esto indica que al incrementarse la concentración de NaCl de 0,1 M a 1 M, el Na_2MoO_4 pierde su efecto inhibidor de la corrosión en rendijas en la aleación C-22.

Tabla 4. Resumen de valores de R_{CRIT} de las aleaciones medidos en soluciones de NaCl 0,01M + Na_2MoO_4 a distintas temperaturas.

Aleación	T (ºC)	R_{CRIT}
600	30	5
	60	5
800	30	3
	60	4
690	30	1
	60	2

La Tabla 4 muestra que a baja concentración de NaCl (0,01M), el Na_2MoO_4 logró inhibir completamente el ataque por CR en las aleaciones 600, 800 y 690 a las temperaturas ensayadas. Los valores de R_{CRIT} de las aleaciones se incrementaron en el siguiente orden: 690, 800 y 600.

En general, se halló que la eficiencia de los inhibidores disminuyó con el aumento de la temperatura, y en algunos pocos casos se mantuvo constante.

4.3 Observaciones SEM y análisis por EDS de probetas seleccionadas

Al finalizar los ensayos por el método PD-GS-PD, algunas probetas de las aleaciones G-35 y C-22HS fueron seleccionadas para su observación por microscopía electrónica de barrido (SEM) y análisis superficial por espectroscopia de rayos X de dispersión de energía (EDS).

La Figura 114 muestra las superficies atacadas de las aleaciones G-35 y C-22HS observadas en el SEM luego de los ensayos PD-GS-PD en soluciones de NaCl 0,1 M y NaCl 0,1 M + Na_2MoO_4 0,01 M (R = 0,1) a una temperatura de 60ºC. Para ambas aleaciones, tanto en NaCl como en NaCl + Na_2MoO_4, los óxidos en la boca de la rendija (punto A) tienen forma de placas. En el área de metal atacada dentro de la rendija (punto C) no se identifican óxidos. Este tipo de ataque es considerado como cristalino y ha sido clasificado como tipo I (*shiny crystalline*) [6] y es la verdadera CR. El área no atacada (punto B) muestra el mismo tipo de morfología en ambas aleaciones a la temperatura ensayada.

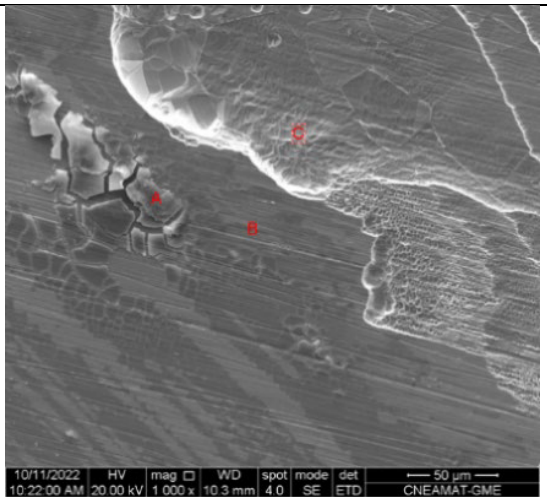
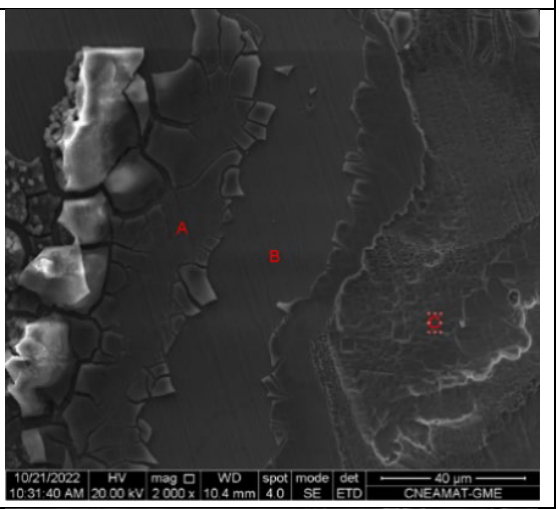
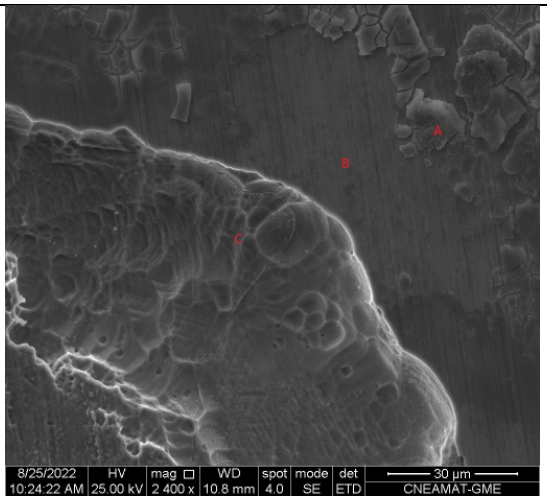
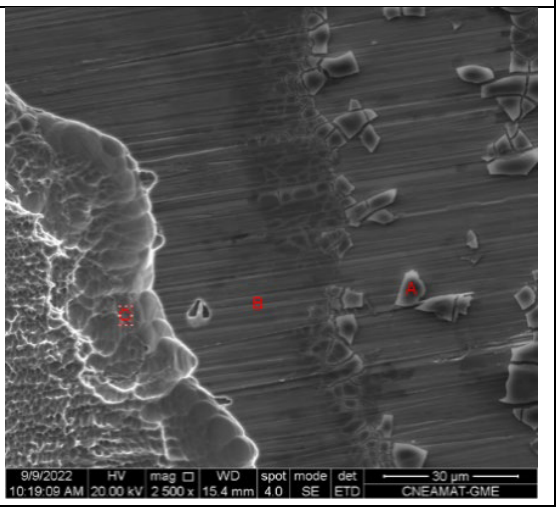
Aleación	NaCl 0,1 M	NaCl 0,1 M + Na_2MoO_4 0,01 M
G-35		
C- 22HS		

Figura 114. Imágenes SEM de las aleaciones G-35 y C-22HS, después del ensayo PD-GS-PD en NaCl 0,1 M y NaCl 0,1 M + Na_2MoO_4 0,01 M (R = 0,1) a 60 ºC.

La Figura 115 y la Figura 116 muestran el mapeo obtenido por EDS de los elementos cromo (Cr), molibdeno (Mo), níquel (Ni), hierro (Fe) y oxígeno (O) sobre la superficie atacada, debajo de los formadores de rendija, de las aleaciones G-35 y C- 22HS, respectivamente, en ensayos PD-GS-PD realizados en soluciones de NaCl 0,1 M y NaCl 0,1 M + Na_2MoO_4 0,01 M (R = 0,1), a 60ºC. Las zonas que muestran enriquecimiento en Mo, muestran también enriquecimiento en O y empobrecimiento en Cr y Ni. Esto indica que estas zonas son ricas en óxidos y/o hidróxidos de Mo (óxidos en la boca de la rendija punto A de la figuras). En la Figura 115 se observa que la aleación G-35 presentó el mismo tipo de ataque (tipo I o cristalino [6]) en la zona en contacto con la solución, en ambas soluciones (NaCl 0,1 M y NaCl 0,1 M + Na_2MoO_4 0,01 M), a 60 ºC. En esta figura no se aprecia diferencias en cuanto a cantidad de óxidos y/o hidróxidos de Mo en la aleación G-35. Las zonas de empobrecimiento en Ni y en Cr parecen ser mayores en la solución con Na_2MoO_4 que en la que tuvo solo NaCl.

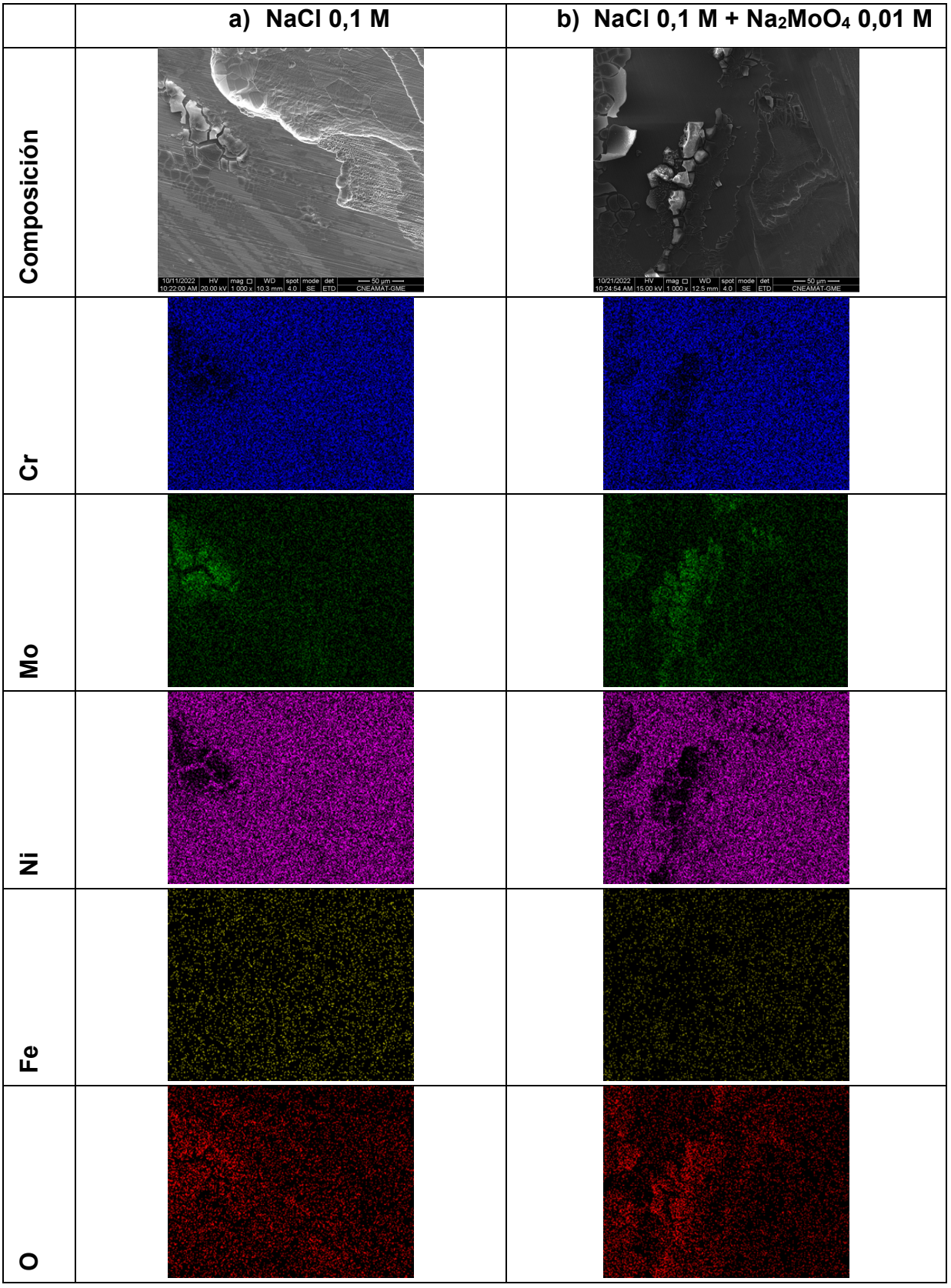


Figura 115. Imágenes SEM y composición del área dentro y fuera de la rendija para la aleación G-35 después del ensayo PD-GS-PD a 60ºC en a) NaCl 0,1 M y b) NaCl 0,1 M + Na_2MoO_4 0,01M (R = 0,1).

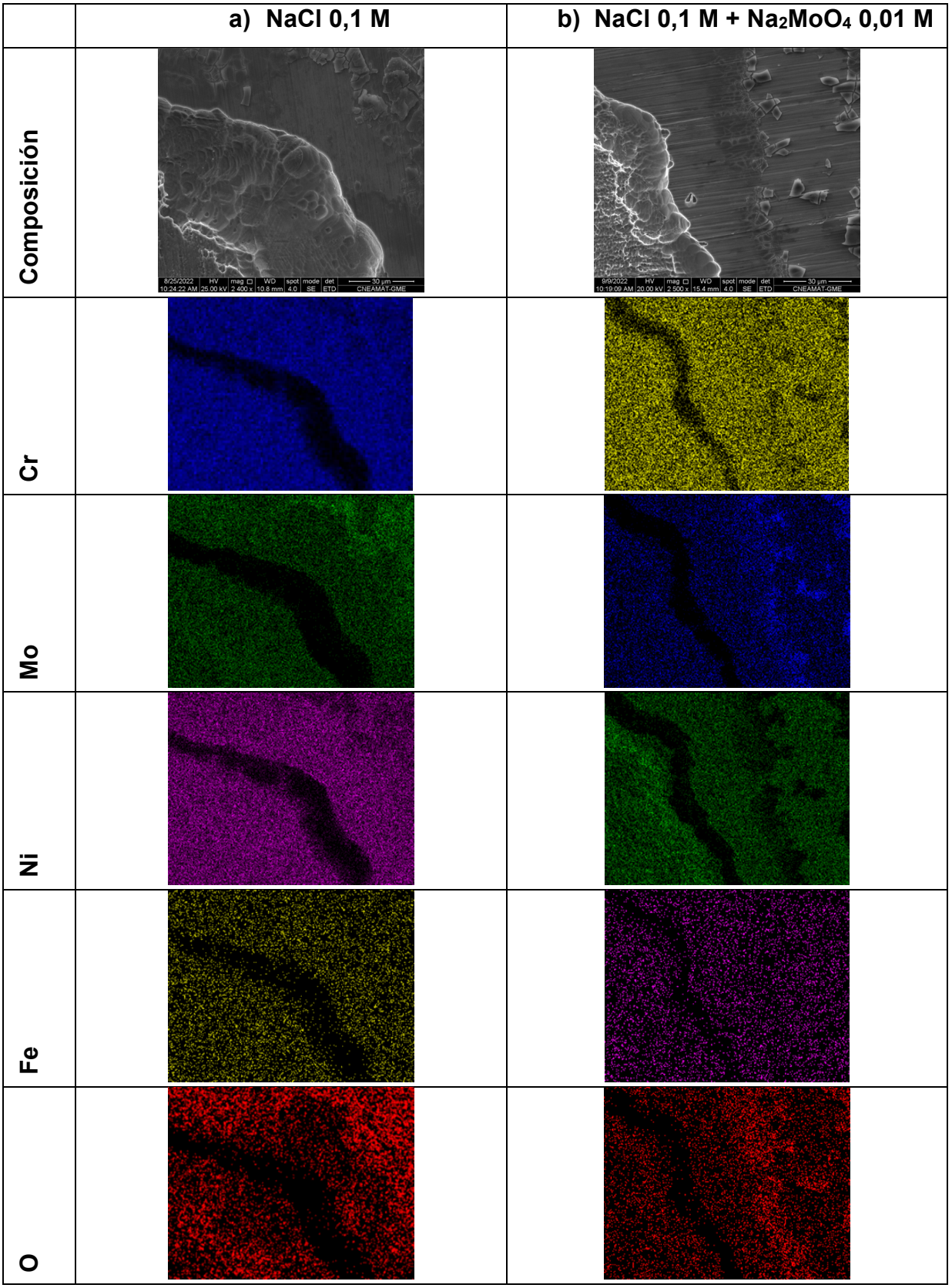


Figura 116. Imágenes SEM y composición del área dentro y fuera de la rendija para la aleación C-22HS después del ensayo PD-GS-PD a 60ºC en a) NaCl 0,1 M y b) NaCl 0,1 M + Na_2MoO_4 0,01M (R = 0,1).

En la Figura 116 se aprecia que la aleación C-22HS presentó el mismo tipo de ataque (cristalino [6]) en la zona en contacto con la solución, en ambas soluciones (NaCl 0,1 M y NaCl 0,1 M + Na_2MoO_4 0,01 M) a 60 ºC. Sin embargo, la profundidad de ataque fue menor en la solución con Na_2MoO_4 (Figura 116b). La cantidad de óxidos y/o hidróxidos de Mo que presentó la aleación C-22HS fue mayor en la solución de NaCl con Na_2MoO_4. Las zonas de empobrecimiento en Ni y en Cr parecen ser mayores en la solución de NaCl con Na_2MoO_4 que en la que tuvo solo NaCl.

La Figura 117 muestra los resultados del análisis de composición realizado mediante EDS en distintos puntos de la superficie analizada: en la boca de la rendija (punto A), en una zona no afectada (punto B) y en el interior de la rendija (punto C), correspondientes a las aleaciones G-35 y C-22HS en el área mostrada en las Figura 115 y Figura 116. Estos análisis se efectuaron tras la realización de ensayos PD-GS-PD en soluciones de NaCl y NaCl + Na_2MoO_4 (R = 0,1), ambas a una temperatura de 60 °C.

El análisis cualitativo de la composición química en la región interna y en la boca de la rendija para las muestras expuestas exclusivamente a NaCl reveló que los óxidos y/o hidróxidos formados en las proximidades de la rendija (punto A) eran predominantemente ricos en molibdeno, observándose una mayor concentración de este elemento en la aleación G-35 en comparación con la C-22HS.

En la zona no atacada (punto B), los elementos detectados por EDS mostraron una distribución consistente con la composición química nominal de las aleaciones, tal como se detalla en la Tabla 1 del Capítulo 3. En particular, se evidenció una mayor presencia de cromo (Cr) en la aleación G-35, lo cual es coherente con su mayor contenido de dicho elemento en comparación con la aleación C-22HS.

En cuanto a la composición dentro de la rendija (punto C) con ataque, en solución de NaCl (Figura 117), se detectó igual cantidad de Mo en ambas aleaciones. Dentro de la rendija, el Ni estuvo en mayor cantidad en la aleación C- 22HS que la G- 35. La aleación G-35 presentó mayor cantidad de Cr que la aleación C-22HS dentro de la rendija.

Los espectros de las muestras analizadas por EDS luego de ensayos en NaCl 0,1 M + Na_2MoO_4 0,01 M (R = 0,1) indican que los óxidos y/o hidróxidos de Mo en la boca de la rendija (punto A), están en mayor cantidad en la aleación C-22HS que la G-35, a diferencia de lo que se observa en NaCl 0,1 M. La superficie sin ataque (punto B) muestra similar composición en ambas soluciones, excepto que en la solución con inhibidor se observa una mayor presencia de Ni en la C-22HS que en la G-35.

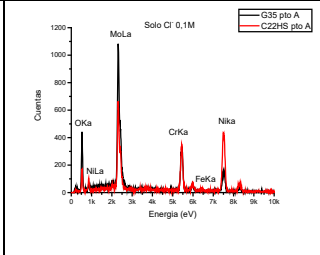
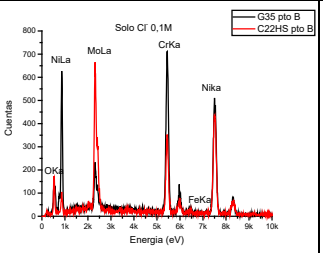
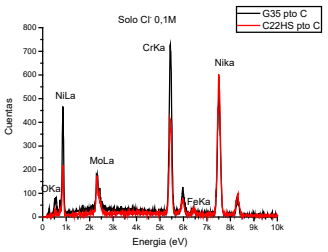
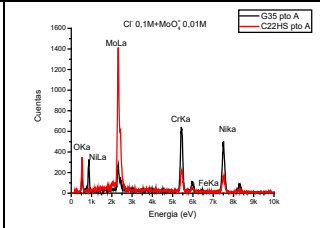
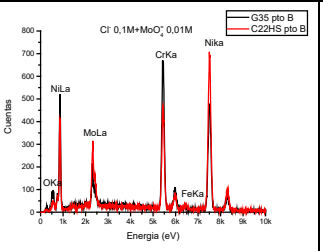
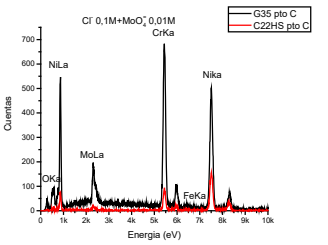
Solución	Punto A	Punto B	Punto C
NaCl 0,1 M			
NaCl 0,1 M + Na_2Mo_4 0,01 M			

Figura 117. Espectro EDS en distintos puntos del área atacada después de los ensayos PD-GS-PD de las aleaciones G-35 y C-22HS en NaCl 0,1 M y NaCl 0,1 M + Na_2MoO_4 0,01 M (R = 0,1) a 60ºC.

Los estudios SEM/EDS de G-35 y C-22HS revelaron un ataque de tipo cristalino (tipo I) característico de corrosión en rendijas, con óxidos en forma de placas en la boca de la rendija y ausencia de productos dentro de la zona atacada. Los mapas EDS mostraron enriquecimiento en Mo y O en las bocas, asociado a óxidos/hidróxidos de molibeno, y empobrecimiento en Ni y Cr en áreas expuestas. La adición de molibdato redujo la profundidad del ataque y favoreció la formación de depósitos ricos en Mo.

4.4 Ensayos a potencial de circuito abierto (E_{OC})

Con el objetivo de evaluar la aplicabilidad de los valores de R_{CRIT} determinados mediante ensayos PD-GS-PD —realizados en ausencia de oxígeno y sin restricciones catódicas— en condiciones ambientales similares pero en presencia de agentes oxidantes (O_2 y Fe^{3+}), se llevaron a cabo ensayos de medición de potencial a circuito abierto (E_{OC}). Estos se realizaron en soluciones aireadas de NaCl 0,1 M y de NaCl 0,05 M + $FeCl_3$ 0,017 M (con una concentración total de [Cl^-] = 0,1 M), con la adición de los inhibidores Na_2MoO_4 y $NaNO_3$ a tres temperaturas: 30, 60 y 90 °C.

Algunos de estos ensayos se realizaron por duplicado y, en todos los casos, se evaluaron dos concentraciones de inhibidores: una inferior y otra igual o superior al valor correspondiente de R_{CRIT}.

4.4.1 Ensayos en NaCl 0,05 M+ $FeCl_3$ 0,017 M

Este conjunto de ensayos se realizó en soluciones de NaCl naturalmente aireado con el eventual agregado de $FeCl_3$ sin presencia de ningún inhibidor. Se ensayaron las aleaciones 690, 625, C-22 y HYBRID-BC1 en soluciones de NaCl 0,1 M aireadas por más de 800 horas y al observar que no había cambios después de la estabilización del potencial de circuito abierto (E_{OC}), se agregó $FeCl_3$ a una concentración final de 0,017 M, para acelerar la aparición de la CR. De esta forma, se obtuvo una solución de NaCl 0,05 M+ $FeCl_3$ 0,017 M (manteniendo $[Cl^-]$ = 0,1). El agregado de $FeCl_3$ se realizó con el fin de proveer otra reacción catódica adicional ($Fe^{3+} + e^- \rightarrow Fe^{2+}$) a la reacción de reducción de O_2, ya presente. Se esperaba que si E_{OC} se estabilizaba en un valor mayor al $E_{R,CREV}$ de la aleación en la solución, el ataque localizado podría nuclearse en la rendija y luego se propagara, lo cual produciría una disminución subsecuente de E_{OC} [8]. En el análisis de estos resultados se asume que el inicio de la CR está asociado a una disminución de E_{OC}, de acuerdo a lo indicado en la literatura [8]. Según el modelo empírico utilizado [9], si $R < R_{CRIT}$ y $E > E_{R,CREV}$ la aleación se halla dentro de la zona de susceptibilidad a la corrosión en rendijas, Figura 15, sección 1.2.4 del capítulo 1. Con estos ensayos se buscó validar una metodología para establecer la ocurrencia de CR en ensayos de circuito abierto (sin control de potencial) para luego aplicarla a ensayos similares pero con la presencia de algún inhibidor.

La Figura 118 muestra el registro del potencial a circuito abierto de las aleaciones, a 60 ºC, en soluciones aireadas en NaCl 0,1 M y en NaCl 0,05 M + $FeCl_3$ 0,017 M. Para todas las aleaciones, E_{OC} se estabilizó en un valor cercano a su respectivo $E_{R,CREV}$ determinado en NaCl 0,1 M por ensayos PD-GS-PD, a 60ºC. Al agregar el $FeCl_3$ se observó un aumento abrupto de E_{OC} y su posterior descenso debido a la nucleación y propagación de la CR.

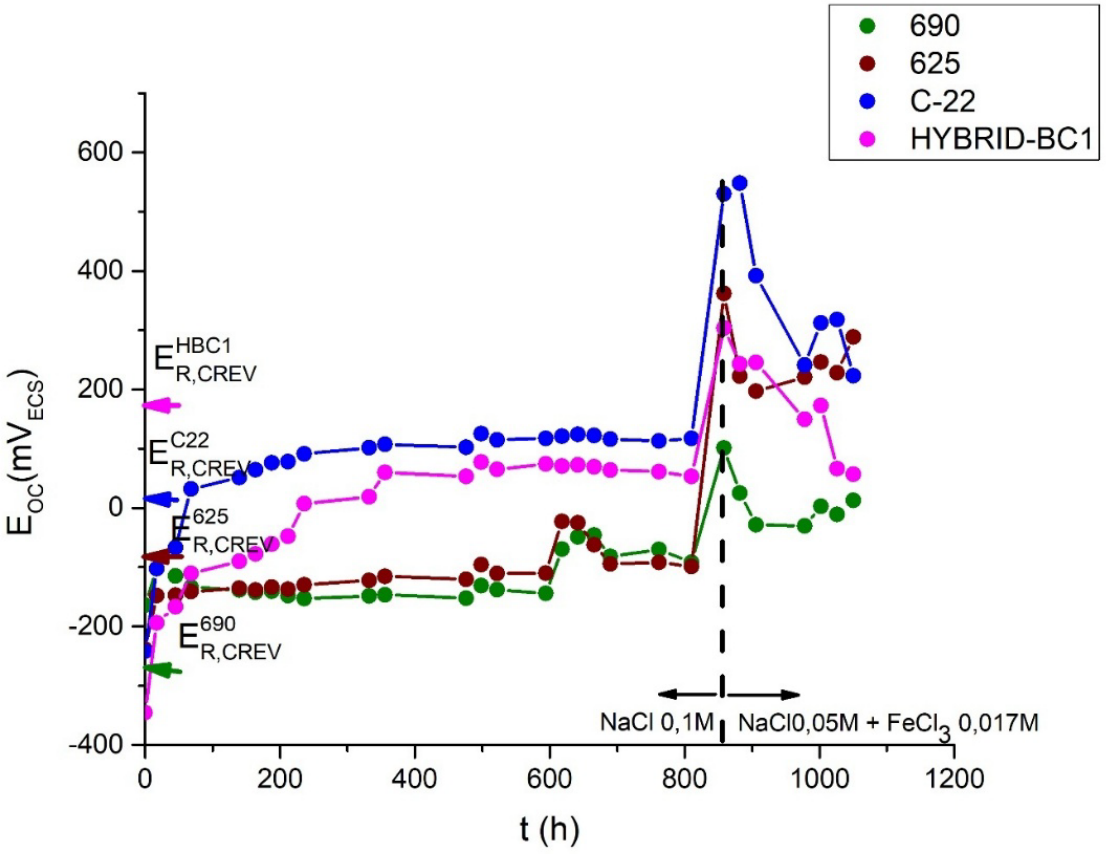


Figura 118. Potencial de circuito abierto (E_{OC}), en función del tiempo, de las aleaciones en soluciones aireadas de NaCl 0,1 M y agregado de $FeCl_3$ a 60 °C. Las flechas de color indican el potencial de repasivación de cada aleación en solución de NaCl 0,1 M a esta temperatura. La línea vertical punteada indica el momento en que se agregó el NaCl 0,05 M+ $FeCl_3$ 0,017 M.

Como se muestra en la Figura 118, los valores de E_{OC} de las aleaciones 690 y C- 22, se estabilizaron en un mayor valor a su correspondiente $E_{R,CREV}$ antes del agregado del $FeCl_3$. Por lo tanto, se esperaba que al nuclear el ataque localizado en la rendija, E_{OC} disminuyera. Como esto no se observó, se agregó el $FeCl_3$ para acelerar la aparición del ataque localizado. En las aleaciones 625 y HYBRID-BC1 el E_{OC} se estabilizó por debajo del correspondiente valor de $E_{R,CREV}$. Consecuentemente, no se esperaba que el ataque localizado nucleara, por lo que también se decidió agregar $FeCl_3$.

La Figura 119 muestra imágenes de una parte de la región atacada por CR en las probetas al finalizar los ensayos de potencial a circuito abierto después de 1050 h. Todas las aleaciones presentaron ataque por CR a 60 °C en las soluciones aireadas de NaCl 0,05 M + $FeCl_3$ 0,017 M. Las aleaciones 690 y 625 mostraron la mayor profundidad de ataque (indicada en la escala que está a la derecha de cada fotografía). Las menos atacadas fueron las aleaciones C-22 y HYBRID-BC1 en las condiciones ensayadas

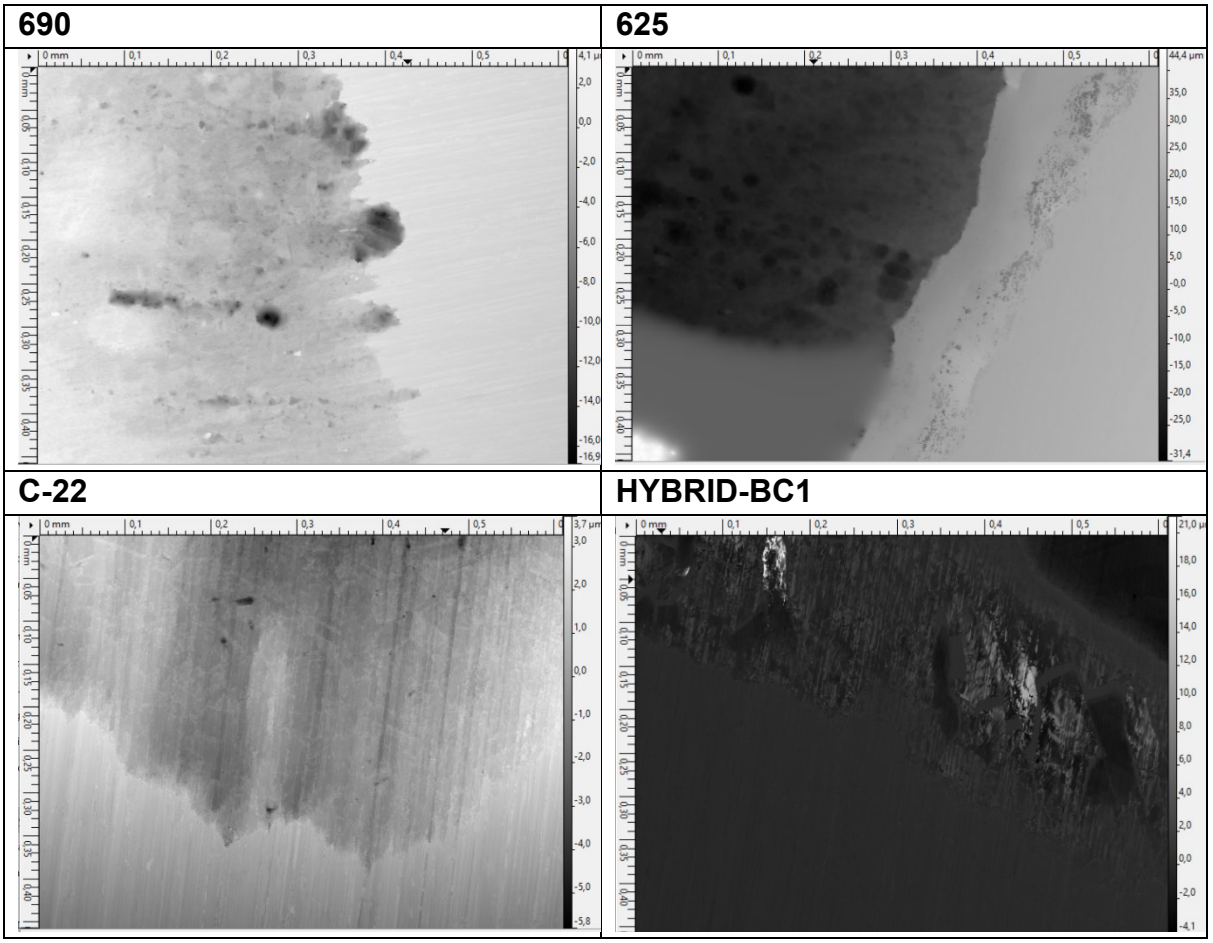


Figura 119. Imágenes de las aleaciones después de los ensayos a potencial a circuito abierto en soluciones aireadas de NaCl 0,05 M + $FeCl_3$ 0,017 M a 60 ºC.

Con el agregado de $FeCl_3$, todas las aleaciones pudieron estabilizar su E_{OC} en un potencial mayor a su correspondiente $E_{R,CREV}$, es decir, en la zona de susceptibilidad a la CR. El posterior descenso de E_{OC} en un corto tiempo, indicó que se aceleró la ocurrencia del ataque localizado (Figura 118). Al añadir un inhibidor se esperaba limitar la reacción anódica en la superficie de las aleaciones en contacto con la solución, con lo cual se podría determinar si los valores de R_{CRIT} medidos en NaCl desaireado son aplicables en condiciones oxidantes.

4.4.2 Ensayos en Na_2MoO_4 + NaCl 0,1 M

En la Figura 120 a la Figura 127 se muestra el seguimiento del E_{OC} de las aleaciones ensayadas. En los casos en que corresponde ($R < R_{CRIT}$) se muestra el potencial de repasivación ($E_{R,CREV}$) promedio y su correspondiente desviación estándar medidos en las mismas condiciones experimentales. En los casos en que no aparece representado $E_{R,CREV}$ es porque no se ensayó la aleación en esas condiciones o simplemente la aleación no presenta potencial de repasivación para las condiciones mostradas ($R > R_{CRIT}$). El aspecto de las probetas se muestra en cada gráfico, para corroborar la ocurrencia de la CR.

La Figura 120 muestra E_{OC} de la aleación 690 en NaCl 0,1 M + Na_2MoO_4 0,02 M aireado en función del tiempo, a 30, 60 y 90°C. El E_{OC} se estabilizó por encima de $E_{R,CREV}$ a 30 ºC y en el rango de $E_{R,CREV}$ a 60 ºC, pero solo se observó CR a 60 ºC. A 90 ºC, no se observó CR. Debe tenerse en cuenta que la solubilidad del O_2, que es el único oxidante presente, disminuye al incrementarse la temperatura por eso la misma solución a 90°C podría ser menos agresiva que a 60°C y por esta razón no ocurrió la CR. No se midió $E_{R,CREV}$ a 90 ºC para esta aleación en NaCl 0,1 M.

La Figura 121 muestra E_{OC} de la aleación 690 en NaCl 0,1 M + Na_2MoO_4 0,2 M aireado en función del tiempo, a 30, 60 y 90°C. Se incrementó un orden de magnitud la concentración de Na_2MoO_4 (de 0,02 a 0,2 M) con respecto a los ensayos de la Figura 120. A 30 ºC, E_{OC} se estabilizó en un valor por encima del potencial de repasivación medido en soluciones de NaCl 0,1 M sin inhibidor y sin embargo, ninguna de las dos muestras presentó CR. A 60 °C, E_{OC} se estabilizó en el rango de $E_{R,CREV}$ y se observó CR en una de las dos probetas ensayadas de aleación 690. A 90 ºC, no se observó CR y como a esta temperatura esta aleación no fue ensayada, no se tiene valor de $E_{R,CREV}$ con el cual comparar. Como ya se mencionó debe tenerse en cuenta la disminución de la solubilidad de O_2 a 90 ºC.

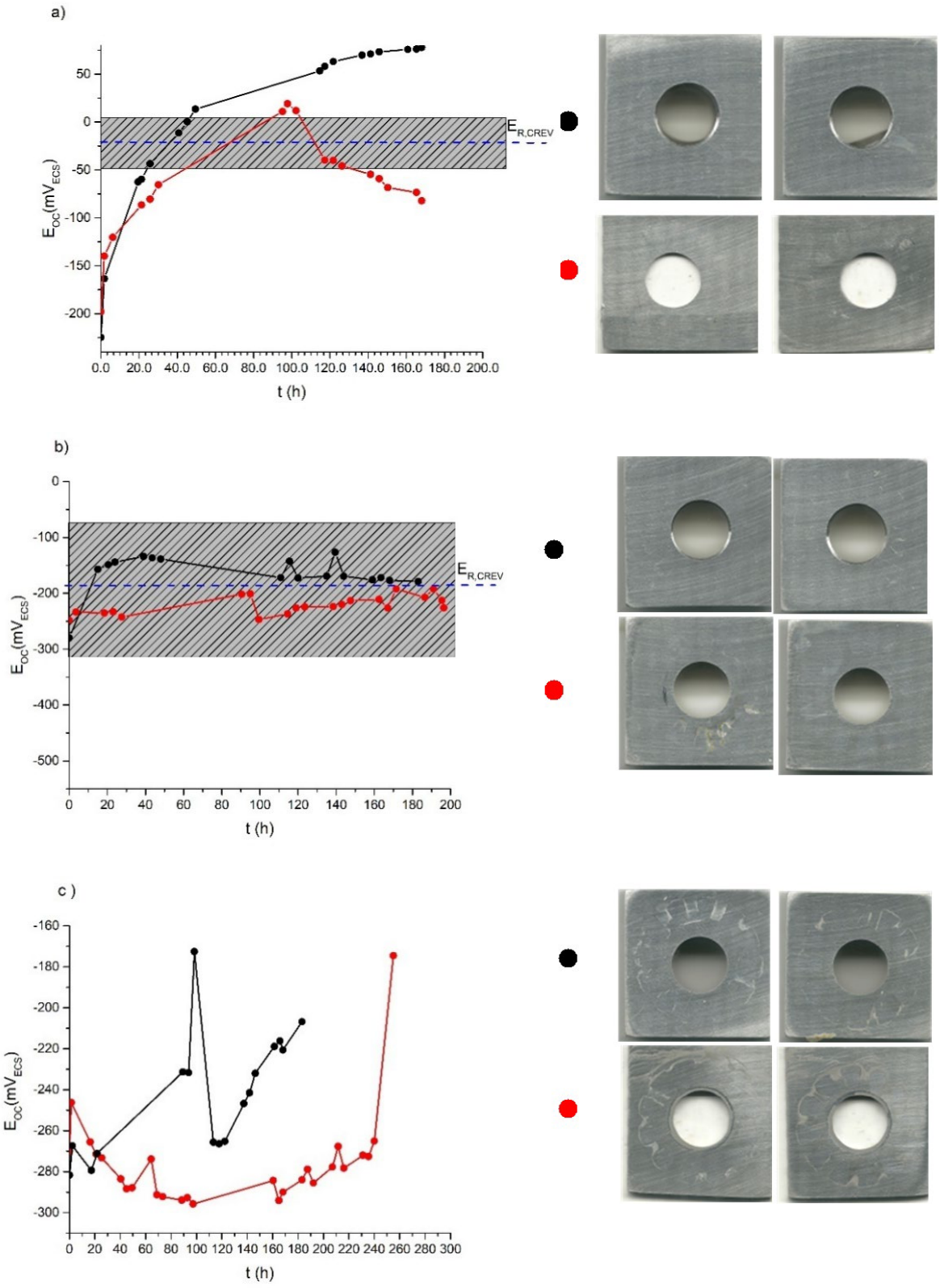


Figura 120. Potencial a circuito abierto (E_{OC}) en función del tiempo, de la aleación 690 en soluciones aireadas de NaCl 0,1 M + Na_2MoO_4 0,02M a a) 30ºC, b) 60ºC y c) 90ºC.

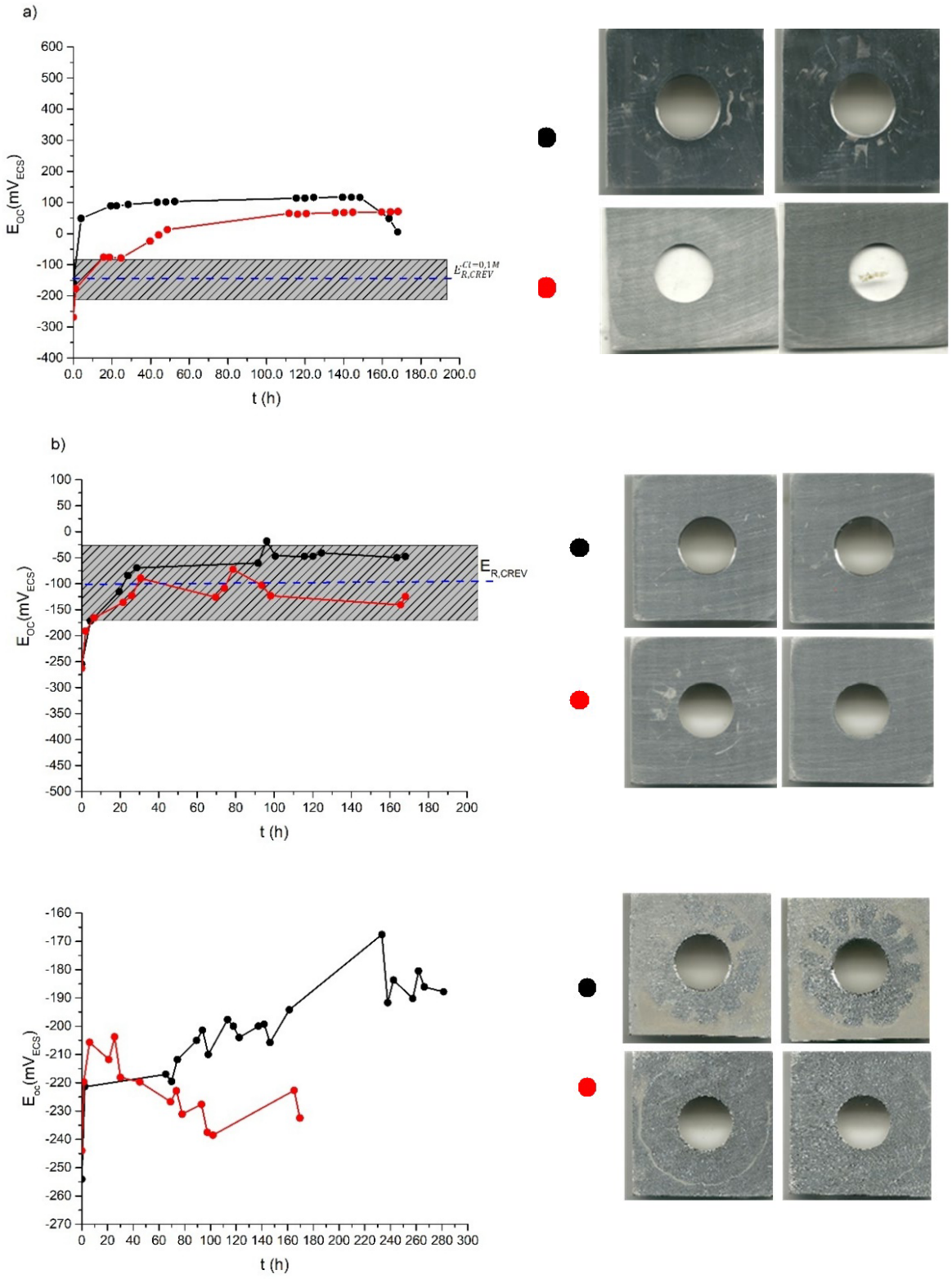


Figura 121. Potencial a circuito abierto (E_{OC}) en función del tiempo, de la aleación 690 en soluciones aireadas de NaCl 0,1 M + Na_2MoO_4 0,2M a a)30 °C, b)60 °C y c)90ºC.

La Figura 122 muestra E_{OC} de la aleación 625 en NaCl 0,1 M + Na_2MoO_4 0,02 M aireado en función del tiempo, a 30, 60 y 90°C. E_{OC} se estabilizó en el rango de $E_{R,CREV}$ a 30 ºC, pero no se observó CR. A 60 ºC, E_{OC} se estabilizó a un potencial encima de $E_{R,CREV}$ en un ensayo y por debajo de $E_{R,CREV}$ en el otro. Contrariamente a lo esperado, la probeta para la cual se observó $E_{OC} < E_{R,CREV}$ presentó CR. Es probable que en el lapso comprendido entre las 20 y 80 h durante la medición de E_{OC}, este se haya elevado hasta el rango de $E_{R,CREV}$ y luego bajado, lo cual no se pudo apreciar porque no se midió durante este tiempo (Figura 122b). A 90 ºC, E_{OC} se estabilizó debajo de $E_{R,CREV}$ y no se observó CR en ningún ensayo. La menor susceptibilidad a la CR de la aleación 625 a 90°C con respecto a 60°C (observada también para la aleación 690), en condiciones de circuito abierto, podría atribuirse a la disminución de la concentración de oxígeno con el incremento de la temperatura (la solubilidad del oxígeno disminuye al aumentar la temperatura).

La Figura 123 muestra E_{OC} de la aleación 625 en NaCl 0,1 M + Na_2MoO_4 0,2 M aireado en función del tiempo, a 30, 60 y 90°C. Nótese el incremento de un orden de magnitud en la concentración de Na_2MoO_4 con respecto a los ensayos de la Figura 122. La Figura 123 muestra que la aleación 625 no presentó CR en ninguna de las condiciones ensayadas en NaCl 0,1 M y Na_2MoO_4 0,2 M a 60 ºC. A 30 y 90 ºC, no se observó CR y en ambos casos una de las dos probetas estabilizó su E_{OC} por encima del correspondiente valor de potencial de repasivación medido en NaCl 0,1 M. Esto podría deberse al efecto inhibidor del molibdato, o a que el tiempo de nucleación de la CR sea mayor al tiempo de ensayo.

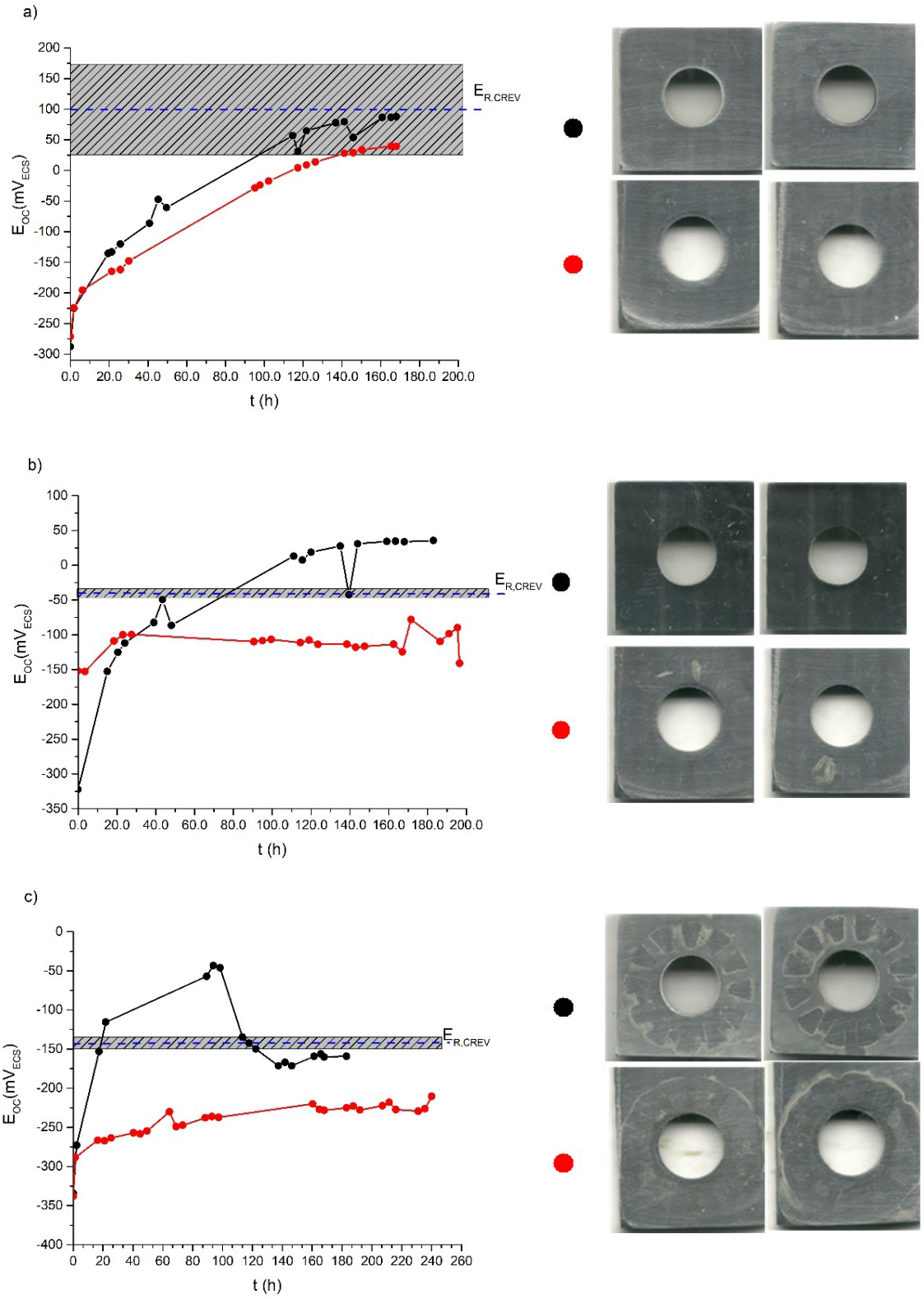


Figura 122. Potencial a circuito abierto (E_{OC}) en función del tiempo, de la aleación 625 en soluciones aireadas de NaCl 0,1 M + Na_2MoO_4 0,02M a a)30 °C, b)60 °C y c)90°C.

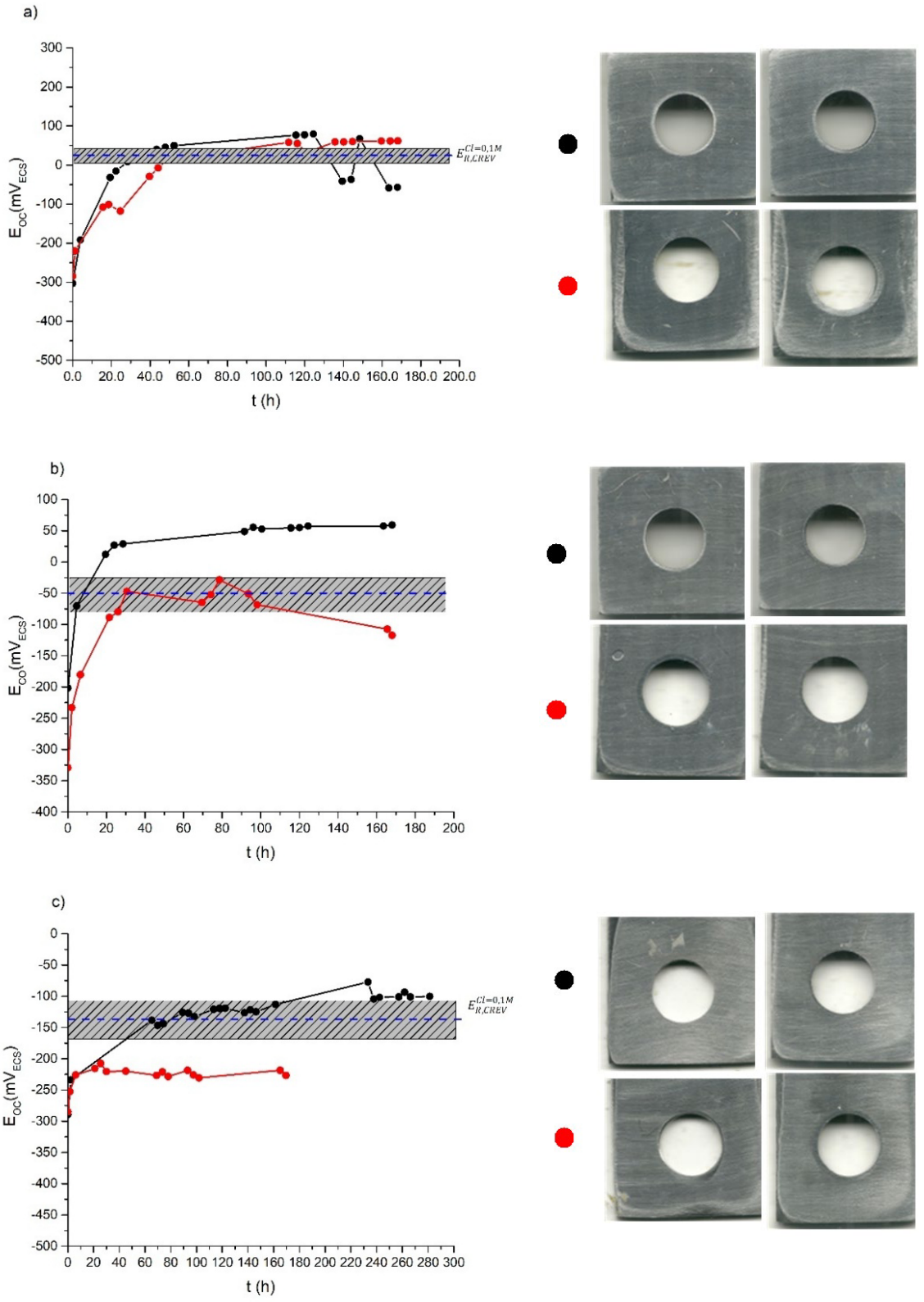


Figura 123. Potencial a circuito abierto (E_{OC}) en función del tiempo, de la aleación 625 en soluciones aireadas de NaCl 0,1 M + Na_2MoO_4 0,2M a a)30 °C, b)60 °C y c)90°C.

La Figura 124 muestra E_{OC} de la aleación C-22 en NaCl 0,1 M + Na_2MoO_4 0,02 M aireado en función del tiempo, a 30, 60 y 90°C. La Figura 124 muestra que el E_{OC} de la aleación C-22 en solución de NaCl 0,1 M + Na_2MoO_4 0,02 M se estabilizó en el rango de $E_{R,CREV}$ a 90 ºC pero ninguna de las dos muestras presentó CR. La disminución de E_{OC} que se aprecia en una de las muestras se debió al ingreso de solución en la unión de la probeta con el portaprobeta ((*) en la Figura 124c). Por lo tanto, ese ensayo debió ser descartado. El potencial de repasivación de la aleación C-22 no fue medido a 30 ºC, ni en NaCl 0,1 M ni en NaCl 0,1 M+ Na_2MoO_4 0,02 M, ya que esta aleación no es generalmente susceptible a la CR a esta temperatura. De acuerdo a lo esperado, las probetas no presentaron CR después de los ensayos (Figura 124 a). A 60 ºC, no se observó CR a pesar de que el E_{OC} se estabilizó a un potencial mayor a $E_{R,CREV}$. Esto se debió a que como el valor de R ensayado coincide con el R_{CRIT} para esta solución (Tabla 2), la aleación C-22 puede o no presentar CR, ya que estas condiciones experimentales corresponden a la línea vertical que separa la zona de corrosión de la zona inhibición completa (Figura 102).

La Figura 125 muestra E_{OC} de la aleación C-22 en NaCl 0,1 M + Na_2MoO_4 0,2 M aireado en función del tiempo, a 30, 60 y 90°C. Nótese el incremento de un orden de magnitud en la concentración de Na_2MoO_4 con respecto a los ensayos de La Figura 124. La Figura 124 y la Figura 125 muestran que la aleación C-22 no presentó CR en ninguna de las condiciones ensayadas soluciones de NaCl 0,1 M + Na_2MoO_4 (0,02M y 0,2 M). En la Figura 125, a 30 ºC, no se tiene referencia de $E_{R,CREV}$ ni en NaCl 0,1 M ni en NaCl 0,1 M + Na_2MoO_4 0,2 M. A 60 ºC, el E_{OC} se estabilizó en un valor mayor al $E_{R,CREV}$ de la aleación en la solución de NaCl 0,1 M, indicando que efectivamente como R > R_{CRIT}, la aleación no presentó CR. A 90 ºC, en uno de los ensayos, E_{OC} se estabilizó en un valor por encima y el otro por de debajo de $E_{R,CREV}$ en NaCl 0,1 M. Sin embargo, no se observó CR en ninguna de las probetas, lo que nos indica que el Na_2MoO_4 inhibe la CR en la aleación C-22 en las condiciones mostradas en esta figura.

La Figura 126 y la Figura 127 muestran E_{OC} de la aleación HYBRID-BC1 en NaCl 0,1 M + Na_2MoO_4 0,02 M y en NaCl 0,1 M + Na_2MoO_4 0,2 M, aireados en función del tiempo, a 30, 60 y 90°C. La aleación HYBRID-BC1 no presentó CR en ninguna de las condiciones ensayadas en soluciones de NaCl 0,1 M + Na_2MoO_4 (0,02 M y 0,2 M). A 30 ºC, esta aleación no fue ensayada para medir el potencial de repasivación en NaCl 0,1 M así que no hubo valor de $E_{R,CREV}$ con el cual comparar a esta temperatura. También se observa en estas figuras que el potencial de E_{OC} de la aleación HYBRID-BC1 se estabilizó por debajo del valor del potencial de repasivación medido en NaCl 0,1 M, a 60 y 90 ºC, y por esta razón no ocurrió CR en esta aleación, bajo las condiciones ensayadas.

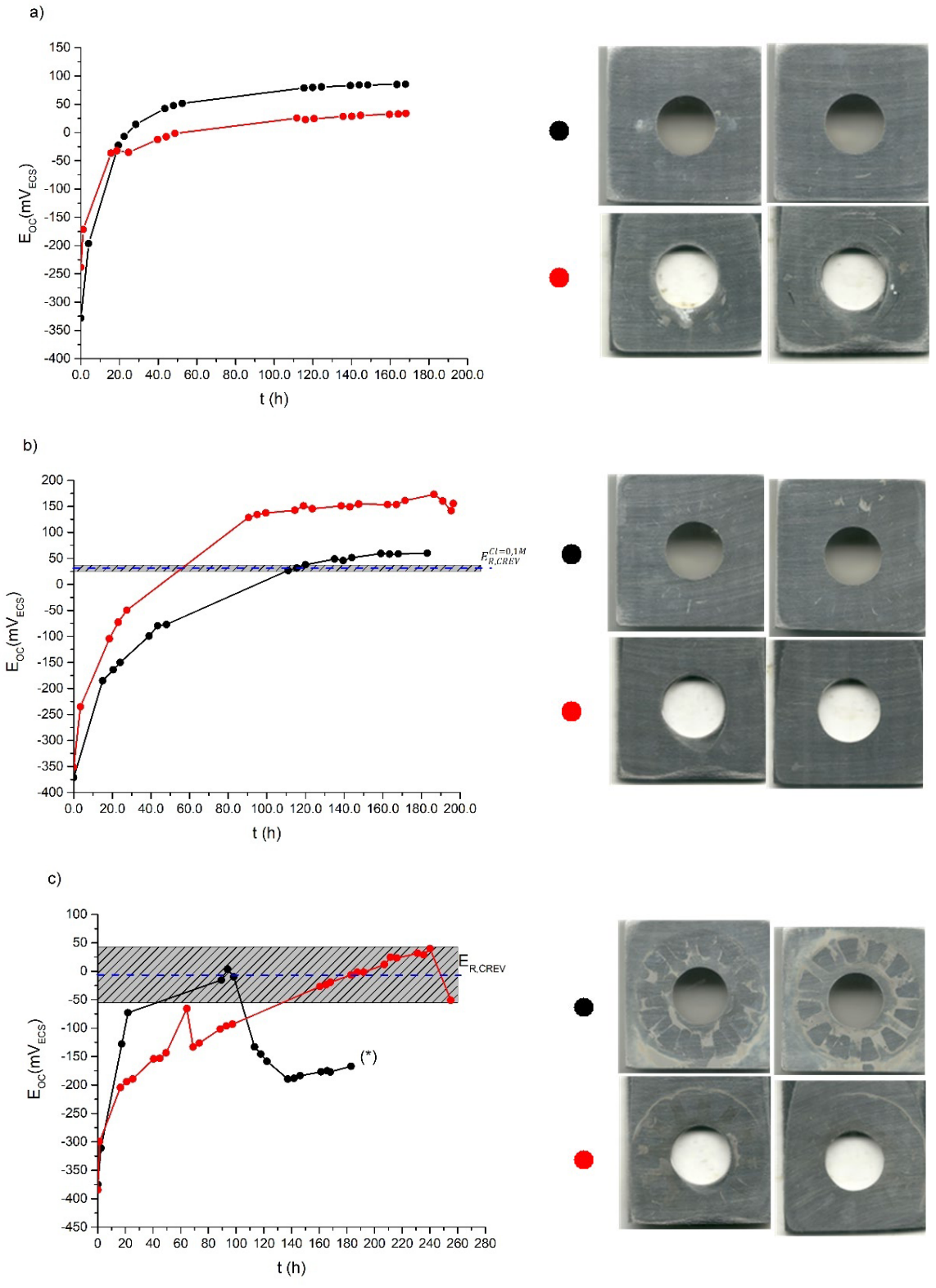


Figura 124. Potencial a circuito abierto (E_{OC}) en función del tiempo, de la aleación C- 22 en solución de NaCl 0,1 M + Na_2MoO_4 0,02M a a)30 °C, b)60 °C y c)90°C. (*) Ingreso de la solución en la unión de la probeta con el portaprobeta.

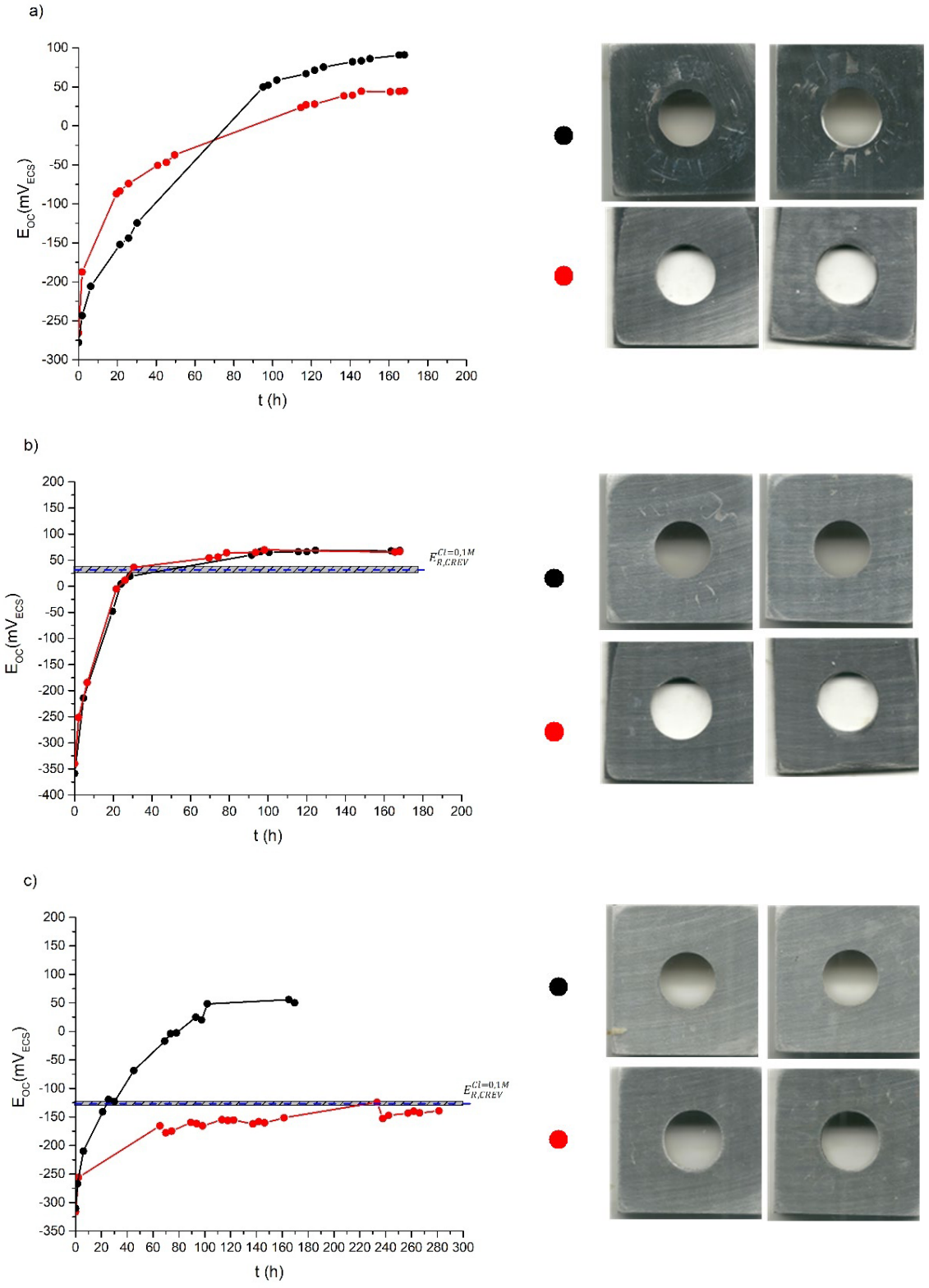


Figura 125. Potencial a circuito abierto (E_{OC}) en función del tiempo, de la aleación C-22 en solución de NaCl 0,1 M + Na_2MoO_4 0,2M a a)30 °C, b)60 °C y c)90°C.

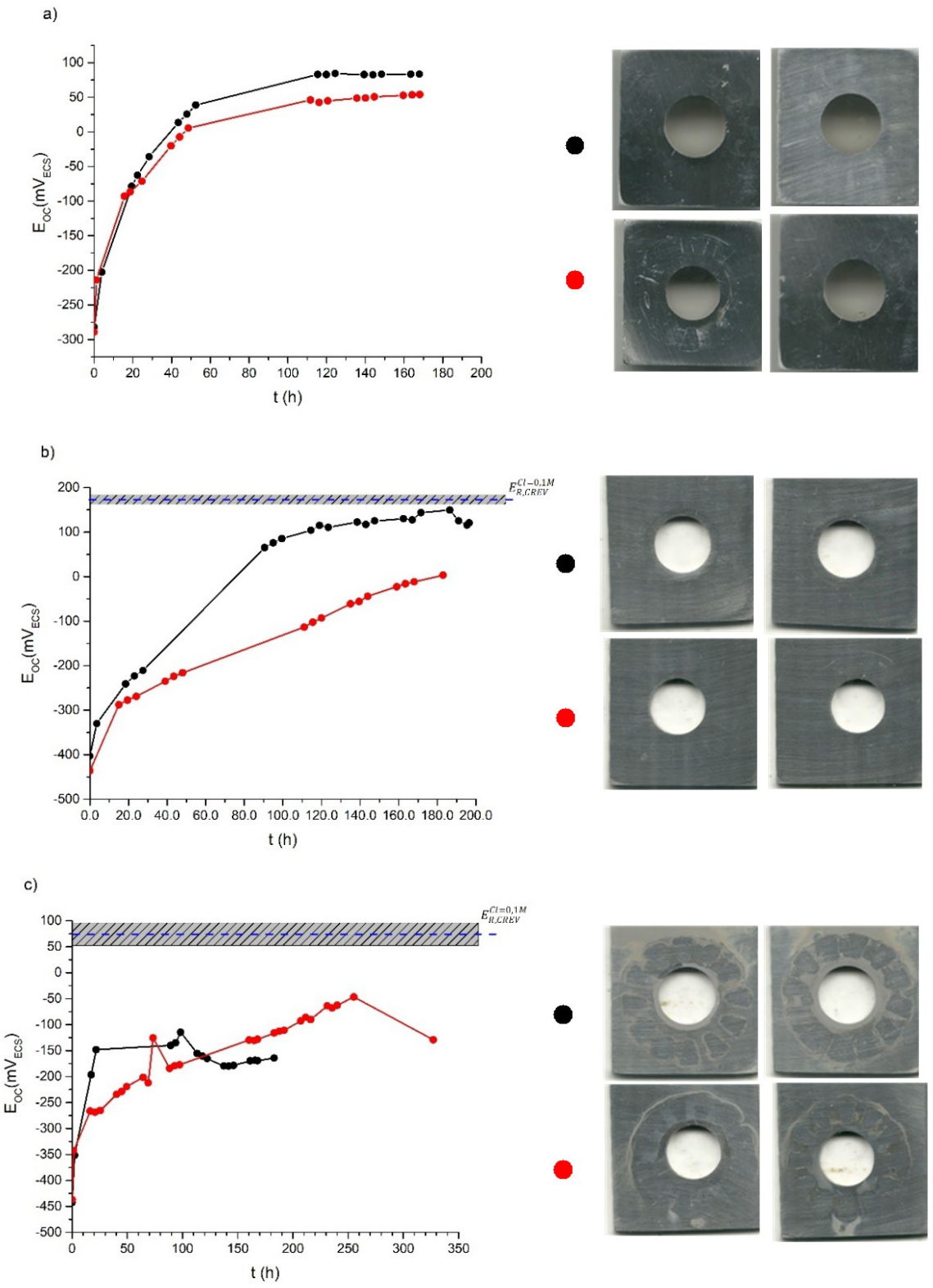


Figura 126. Potencial a circuito abierto (E_{OC}) en función del tiempo, de la aleación HYBRID-BC1 en solución de NaCl 0,1 M + Na_2MoO_4 0,02M a a)30 ºC, b)60 ºC y c)90ºC.

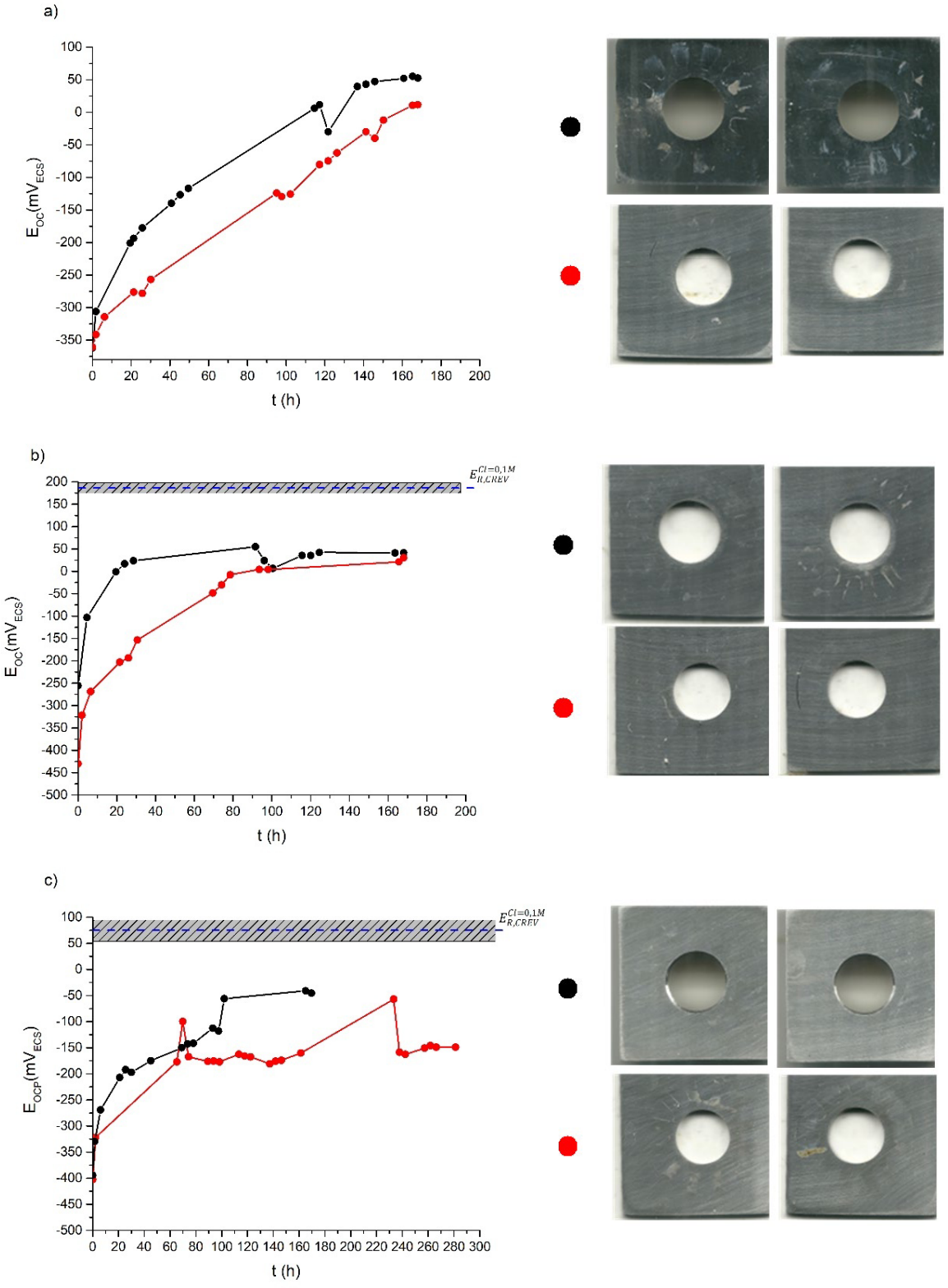


Figura 127. Potencial a circuito abierto (E_{OC}) en función del tiempo, de la aleación HYBRID-BC1 en solución de NaCl 0,1 M + Na_2MoO_4 0,2M a a) 30 °C, b) 60 °C y c) 90°C.

La Tabla 5 muestra un resumen de los ensayos de potencial a circuito abierto en soluciones de NaCl 0,1 M + Na_2MoO_4, a 30, 60 y 90 °C. Ninguna de las aleaciones ensayadas presentó corrosión en rendijas a 30°C. La aleación 690 presentó CR a 60 y 90°C, para R = 0,2 y R = 2. La aleación 625 presentó CR sólo en ensayos a 60°C, para R = 0,2. Las aleaciones C-22 y HYBRID-BC1 no presentaron CR en ninguna de las condiciones ensayadas.

Tabla 5. Ocurrencia de la CR, sobre el número de ensayos realizados, de las aleaciones en los ensayos de potencial a circuito abierto a distintas concentraciones de Na_2MoO_4 y distintas temperaturas en soluciones aireadas de NaCl 0,1 M.

T	**30 °C**		**60°C**		**90 °C**	
Aleación	**R = 0,2**	**R = 2**	**R = 0,2**	**R = 2**	**R = 0,2**	**R = 2**
690	0/2	0/2	1/2	1/2	0/2	0/2
625	0/2	0/2	1/2	0/2	0/2	0/2
C-22	0/2	0/2	0/2	0/2	0/2	0/2
HYBRID-BC1	0/2	0/2	0/2	0/2	0/2	0/2

4.4.3 Ensayos con Na_2MoO_4 en NaCl 0,05 M + $FeCl_3$ 0,017 M

Los ensayos precedentes, realizados en soluciones aireadas de NaCl 0,1 M y NaCl 0,1 M + Na_2MoO_4, no presentaron CR aún en condiciones en la cuales $R < R_{CRIT}$ y $E > E_{R,CREV}$ (con algunas excepciones, como se indica en la Tabla 5). Esto se atribuyó a una limitación en la cinética catódica. Es decir, la reducción de O_2 sobre las aleaciones no ocurre a una velocidad lo suficientemente alta como para sostener la CR. Por eso se realizaron ensayos en soluciones con la misma concentración de cloruros pero con el agregado de $FeCl_3$, que aporta un oxidante más poderoso, el Fe(III). Las soluciones de ensayo fueron NaCl 0,05 M + $FeCl_3$ 0,017 M + Na_2MoO_4 (R = 1 y 2). La temperatura de ensayo seleccionada fue 60 °C, ya que a 30 °C el tiempo de incubación de la CR parece ser muy elevado y como ya se mencionó, a 90 °C la solubilidad del oxígeno disminuye al aumentar la temperatura, por lo que la solución podría ser menos agresiva de lo esperado.

En la Figura 128 hasta la Figura 131 se muestra el seguimiento del potencial E_{OC} en el tiempo de las aleaciones 690, 625, C-22 e HYBRID-BC1, en diferentes condiciones de ensayo. Luego de los ensayos, se corroboró la ocurrencia de la CR mediante observación, lo cual se documenta con la fotografía de la probeta mostrada en cada imagen.

La Figura 128 muestra que la aleación 690 presentó CR en todas las condiciones ensayadas en soluciones de NaCl 0,05 M + $FeCl_3$ 0,017 M + Na_2MoO_4 ($R = 1 < R_{CRIT}$ y R = 2), a 60 °C. El potencial E_{OC} alcanzó un valor de casi 200 mV_{ECS} para un tiempo

de 10 h y luego descendió debido al ataque localizado, cuando la concentración de Na_2MoO_4 fue de 0,1 M, R < R_{CRIT} (Figura 128a). Como se puede apreciar en esta figura el E_{OC} se estabilizó por encima de $E_{R,CREV}$, es decir en la zona de susceptibilidad de la CR, según el modelo empírico E vs R (Figura 87b). Para una mayor concentración de Na_2MoO_4 (0,2 M), E_{OC} se estabilizó en un valor de 230 mV_{ECS} después de casi 70 h, luego descendió debido al ataque por CR y por último aumentó (Figura 128b), no se determinó R_{CRIT} ni $E_{R,CREV}$ para esta concentración de Na_2MoO_4. Este incremento de E_{OC} al final del ensayo puede atribuirse a una repasivación espontánea de la CR luego de una cierta propagación. Esto indicó que el aumento en la concentración de Na_2MoO_4 aumentó el tiempo para el cual disminuye E_{OC}, que está asociado a la incubación previa al inicio de la CR en la aleación 690.

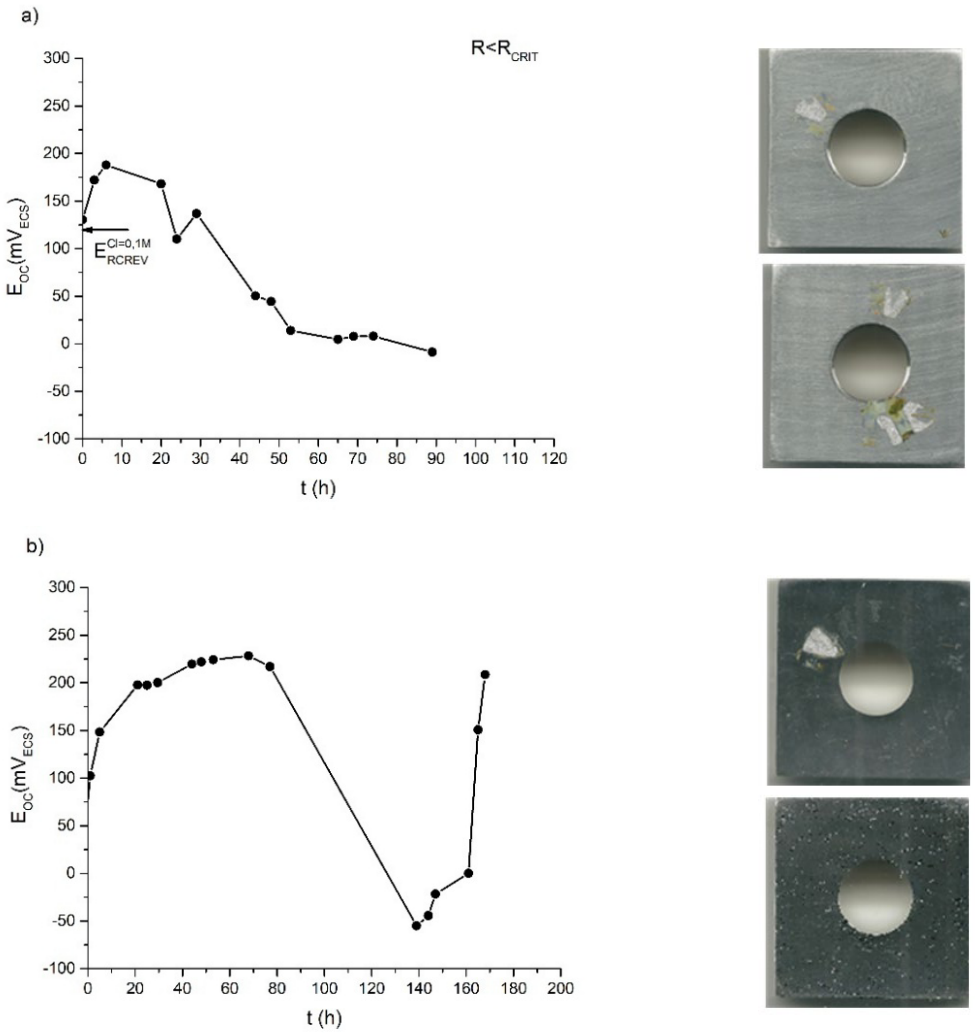


Figura 128. Potencial a circuito abierto (E_{OC}) en función del tiempo, de la aleación 690 a 60 °C en solución de a) NaCl 0,05 M +$FeCl_3$ 0,017 M + Na_2MoO_4 0,1 M y b) NaCl 0,05 M + $FeCl_3$ 0,017 M + Na_2MoO_4 0,2M.

La Figura 129 muestra que la aleación 625 presentó CR en todas las condiciones ensayadas en soluciones de NaCl 0,05 M + $FeCl_3$ 0,017 M + Na_2MoO_4 (R = 1 = R_{CRIT} y R = 2 > R_{CRIT}), a 60 ºC. En esta figura se puede ver que el potencial E_{OC} se estabilizó en un tiempo menor a 20 h y luego descendió debido al ataque localizado cuando la concentración de Na_2MoO_4 fue de 0,1 M; R = R_{CRIT} (Figura 129a). Para una mayor concentración de Na_2MoO_4 (0,2 M), R > R_{CRIT}, el potencial E_{OC} se estabilizó en la zona de no susceptibilidad a la CR según el modelo empírico E vs R (Figura 93) y a que a pesar de que el potencial E_{OC} no descendió, las dos muestras presentaron CR a esta temperatura y a esta concentración de inhibidor (Figura 129b). Esto indicó que el aumento en la concentración de Na_2MoO_4 no logró inhibir el ataque localizado por CR en la aleación 625.

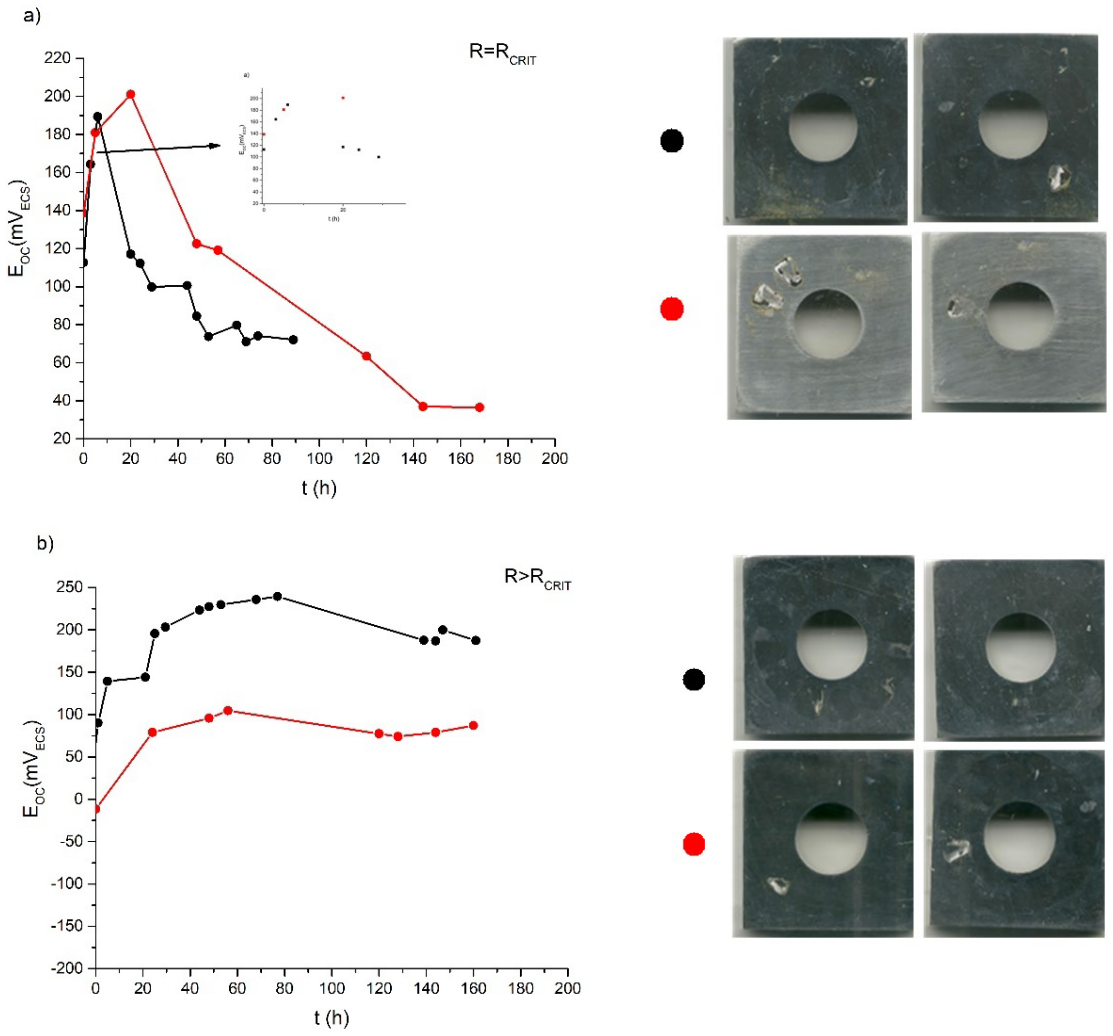


Figura 129. Potencial a circuito abierto (E_{OC}) en función del tiempo, de la aleación 625 a 60 °C en solución de a) NaCl 0,05 M + $FeCl_3$ 0,017 M + Na_2MoO_4 0,1 M y b) NaCl 0,05 M + $FeCl_3$ 0,017 M + Na_2MoO_4 0,2M.

La Figura 130 muestra que la aleación C-22 presentó CR en casi todas las condiciones ensayadas en soluciones de NaCl 0,05 M + $FeCl_3$ 0,017 M + Na_2MoO_4 (R = 1 > R_{CRIT} y R = 2 > R_{CRIT}), a 60 ºC. En ambos ensayos, para R = 1 > R_{CRIT} las

probetas presentaron CR (Figura 130 a). El E_{OC} se estabilizó en un tiempo menor a 30 h en la zona de no CR (Figura 102) y luego descendió debido al inicio del ataque localizado. Para una mayor concentración de Na_2MoO_4 (0,2 M, R > R_{CRIT}), en una de las probetas, el E_{OC} se estabilizó en la zona de no CR (Figura 102) y presentó CR, mientras que la otra probeta se estabilizó a un mayor potencial y no presentó CR, a esta temperatura y a esta concentración de inhibidor (Figura 130b). Esta discrepancia con el modelo puede deberse a que el molibdato haya reaccionado con el Fe(III) disminuyendo su capacidad inhibidora. Esta explicación se presenta con mayor detalle en el capítulo de Discusión. El aumento en la concentración de Na_2MoO_4 no logró inhibir el ataque localizado por CR en aleación C-22, aunque una de las probetas no presentó este tipo de ataque.

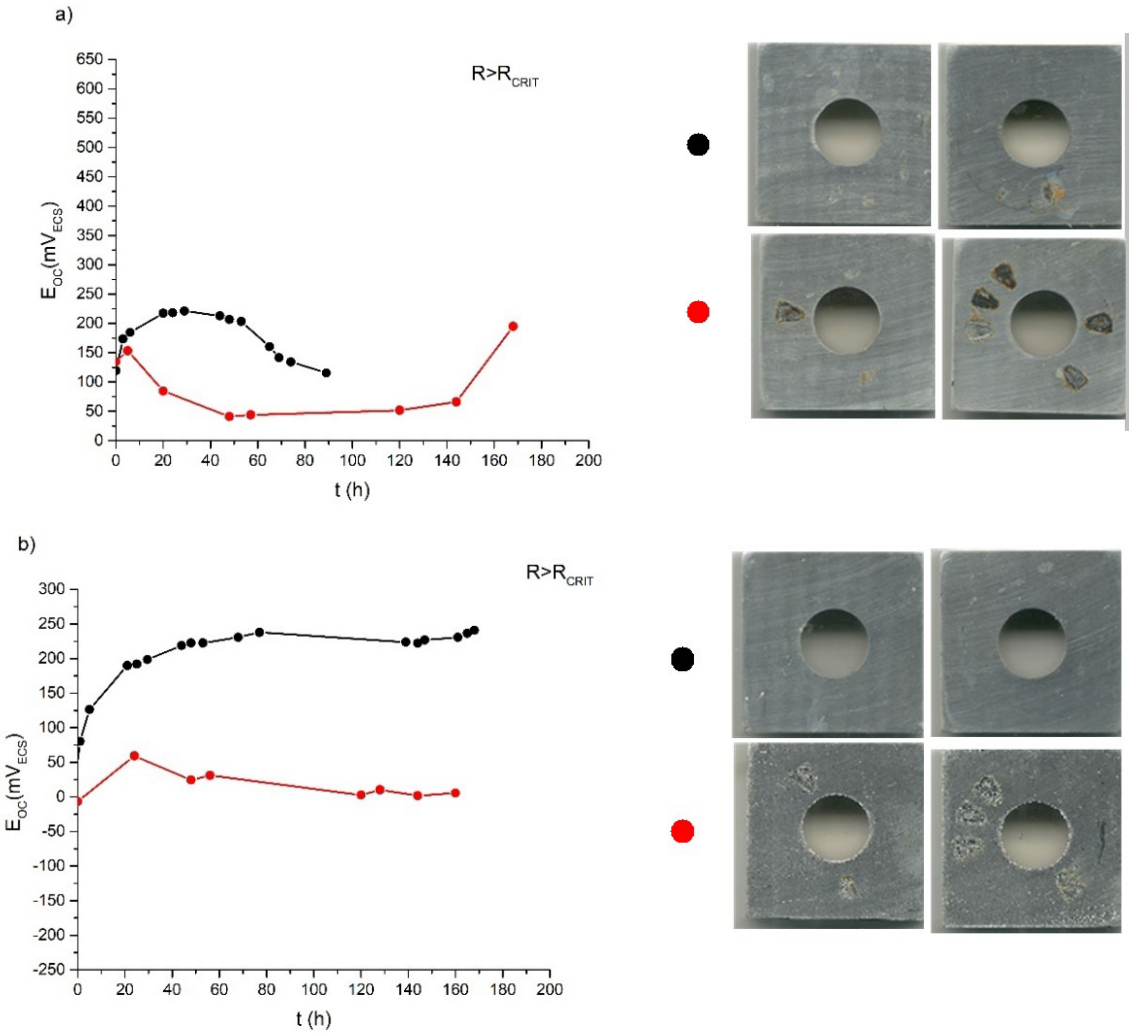


Figura 130. Potencial a circuito abierto (E_{OC}) en función del tiempo, de la aleación C- 22 a 60°C en solución de a) NaCl 0,05 M + $FeCl_3$ 0,017 M + Na_2MoO_4 0,1 M y b) NaCl 0,05 M + $FeCl_3$ 0,017 M + Na_2MoO_4 0,2 M.

La Figura 131 muestra que la aleación HYBRID-BC1 solo presentó CR en una de las condiciones ensayadas en soluciones de NaCl 0,05 M + $FeCl_3$ 0,017 M + Na_2MoO_4 (R = 1 > R_{CRIT}) a 60 ºC. En esta figura se puede ver que el potencial E_{OC} se estabilizó a un mismo valor, en la zona de no CR (Figura 111) en ambas concentraciones de Na_2MoO_4 ensayadas. Esto indica que con las concentraciones de Na_2MoO_4 ensayadas se logró inhibir el ataque localizado por CR en aleación HYBRID-BC1.

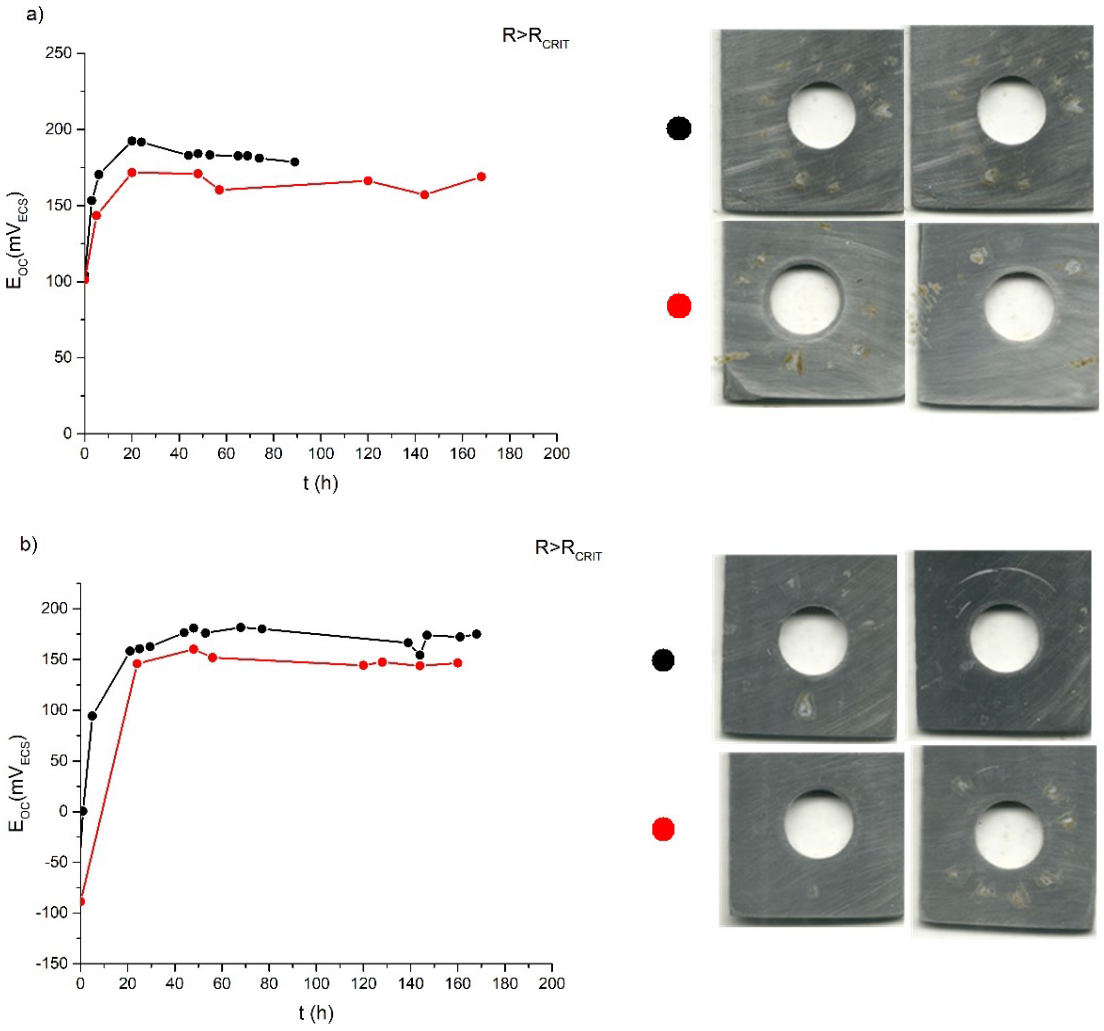


Figura 131. Potencial a circuito abierto (E_{OC}) en función del tiempo, de la aleación HYBRID-BC1 a 60 ºC en solución de a) NaCl 0,05 M + $FeCl_3$ 0,017 M + Na_2MoO_4 0,1 M y b) NaCl 0,05 M + $FeCl_3$ 0,017 M + Na_2MoO_4 0,2 M.

La Tabla 6 muestra un resumen de las observaciones en los ensayos de potencial a circuito abierto de las aleaciones 690, 625, C-22 y HYBRID-BC1 en soluciones aireadas de NaCl 0,05 M + $FeCl_3$ 0,017 M + Na_2MoO_4 (R = 1 y 2), a 60 ºC. Las aleaciones presentaron CR en todas las condiciones ensayadas, excepto la aleación HYBRID-BC1 para R=2. En el capítulo de discusión se abordará este tema con mayor detalle.

Tabla 6. Ocurrencia de la CR, sobre el número de ensayos realizados, de las aleaciones en los ensayos de potencial a circuito abierto a distintas concentraciones de Na_2MoO_4 en soluciones aireadas de NaCl 0,05 M + $FeCl_3$ 0,017 M a 60 ºC.

	Na_2MoO_4 (M)	
Aleación	**0,1**	**0,2**
690	1/1	1/1
625	2/2	2/2
C-22	2/2	1/2
HYBRID-BC1	1/2	0/2

4.4.4 Ensayos con $NaNO_3$ en NaCl 0,05 M + $FeCl_3$ 0,017 M

Estos ensayos se realizaron en soluciones de NaCl 0,05 M + $FeCl_3$ 0,017 M + $NaNO_3$ en concentraciones 0,005 y 0,05 M (R = 0,05 y 0,5), a 60 ºC, en las aleaciones 690, 625, C- 22 e HYBRID-BC1.

En la Figura 132 hasta la Figura 135 se muestra la evolución del E_{OC} de las aleaciones en solución de NaCl 0,05 M + $FeCl_3$ 0,017 M + $NaNO_3$ (R = 0,05 y 0,5), a 60 ºC. También se presentan imágenes de las probetas luego de finalizar cada ensayo. Para la menor concentración de $NaNO_3$ (0,005 M), todas las aleaciones presentaron CR, mientras que para la mayor concentración de $NaNO_3$ (0,05 M) solo la aleación 690 presentó CR. E_{OC} disminuyó y luego aumentó en aquellas soluciones donde se observó CR en las aleaciones, exceptuando para las condiciones mostradas en la Figura 133a.

La Figura 132 muestra que la aleación 690 presentó CR en todos los ensayos realizados en NaCl 0,05 M + $FeCl_3$ 0,017 M + $NaNO_3$ (R = 0,05 < R_{CRIT} y R = 0,5 < R_{CRIT}). Se estima que el tiempo de nucleación del ataque por CR, en la solución con estas concentraciones, en esta aleación, fue corto, ya que casi no se pudo apreciar una estabilización de E_{OC} en un potencial mayor al potencial inicialmente registrado [8]; luego el potencial E_{OC} disminuyó y después aumentó, sin importar la concentración de $NaNO_3$. Esto indica que el $NaNO_3$ no pudo inhibir el ataque por CR en la aleación 690 en estas condiciones de ensayo. La probeta ensayada en la solución con $NaNO_3$ 0,05 M tuvo un ataque menos extenso que la ensayada en solución con $NaNO_3$ 0,005 M. Esto indicó que el $NaNO_3$ aumentó su eficiencia al incrementarse en un orden de magnitud su concentración.

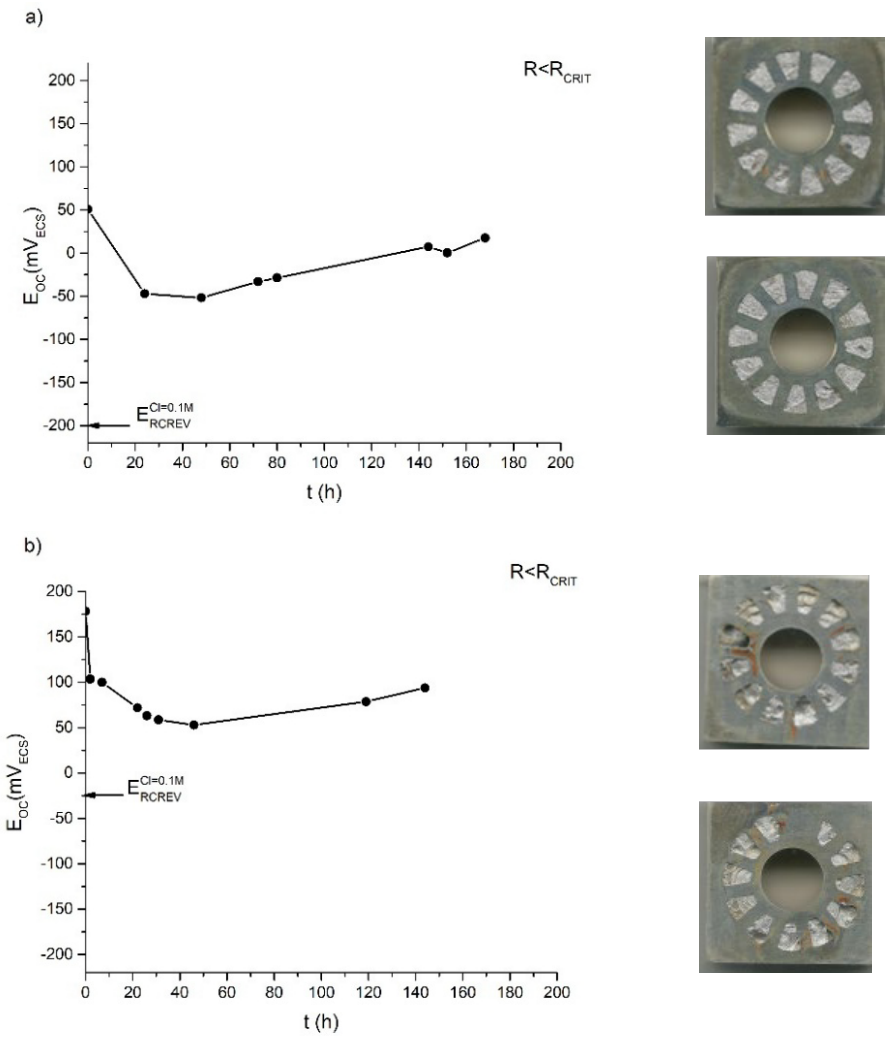


Figura 132. Potencial a circuito abierto (E_{OC}) en función del tiempo, de la aleación 690 a 60 °C en solución de a) NaCl 0,05 M + $FeCl_3$ 0,017 M + $NaNO_3$ 0,005 M y b) NaCl 0,05 M + $FeCl_3$ 0,017 M + $NaNO_3$ 0,05 M.

La Figura 133 muestra que la aleación 625 solo presentó ataque por CR para la menor concentración de $NaNO_3$ (0,005 M), en las condiciones ensayadas, $R < R_{CRIT}$. En el ensayo que presentó CR ($NaNO_3$ 0,005 M) se observó que el potencial E_{OC} se estabilizó en un valor bajo, entre 200 y 250 $mV_{ECS} < E_{R,CREV}$ (Figura 133a). También se muestra que en los ensayos que no presentaron CR ($NaNO_3$ 0,05 M), $R > R_{CRIT}$, el potencial E_{OC} se estabilizó en un valor alto, entre 600 y 640 mV_{ECS} (Figura 133b), en la zona de no CR (Figura 50). Esto indica que al aumentar la concentración de $NaNO_3$ un orden de magnitud se logró inhibir la CR en la aleación 625.

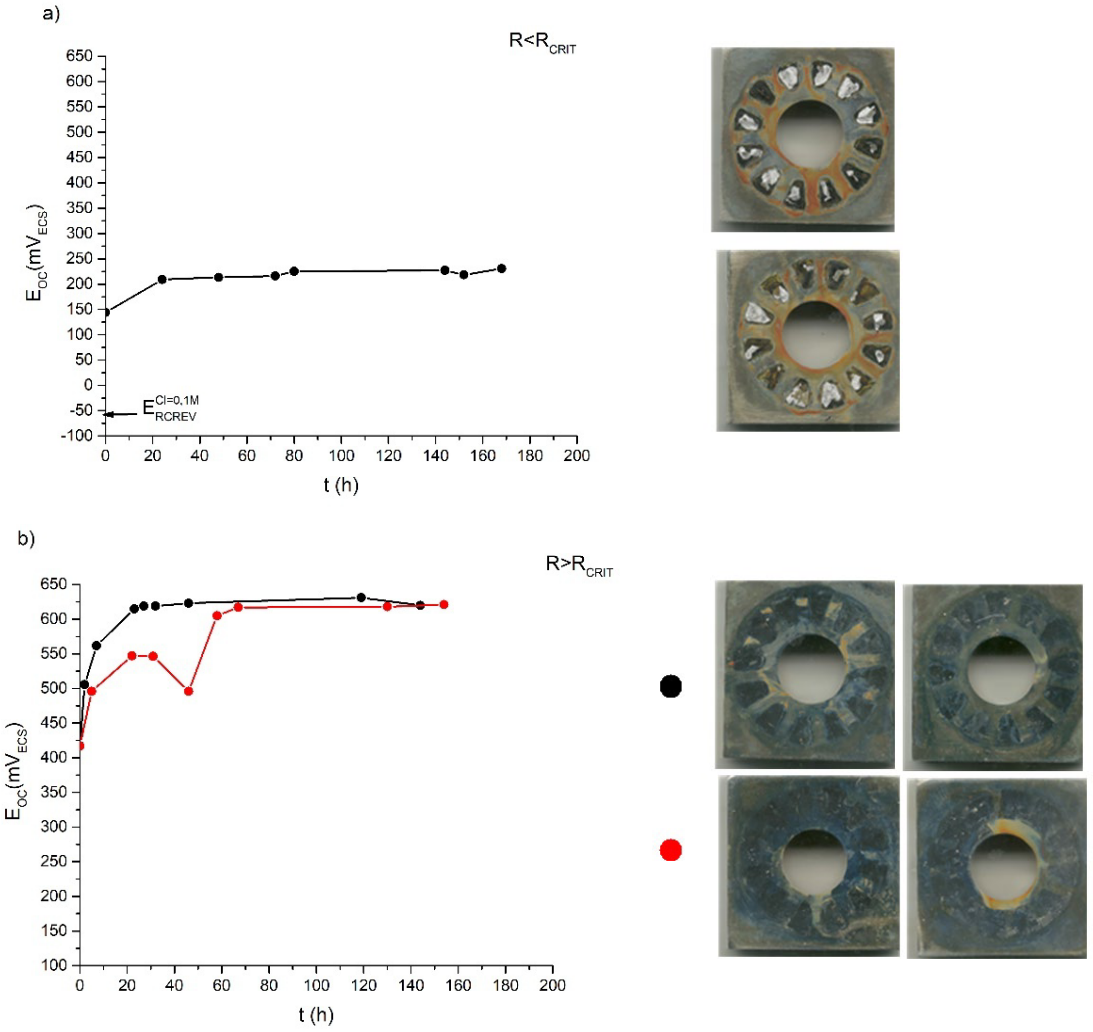


Figura 133. Potencial a circuito abierto (E_{OC}) en función del tiempo, de la aleación 625 a 60 °C en solución de a) NaCl 0,05 M + $FeCl_3$ 0,017 M + $NaNO_3$ 0,005 M y b) NaCl 0,05 M + $FeCl_3$ 0,017 M + $NaNO_3$ 0,05 M.

La Figura 134 muestra que la aleación C-22 solo presentó ataque por CR para la menor concentración de $NaNO_3$ (0,005 M). R < R_{CRIT}, en las condiciones ensayadas. En el ensayo que presentó CR ($NaNO_3$ 0,005 M) se observó que E_{OC} se estabilizó entre 450 y 500 mV_{ECS} > $E_{R,CREV}$, luego de disminuir durante las primeras horas de inmersión (Figura 133a). También se muestra que E_{OC} se estabilizó entre 600 y 650 mV_{ECS} para la mayor concentración de $NaNO_3$, R > R_{CRIT}(Figura 133b). Esto indica que al aumentar un orden de magnitud la concentración de $NaNO_3$ se logró inhibir la CR en la aleación C-22.

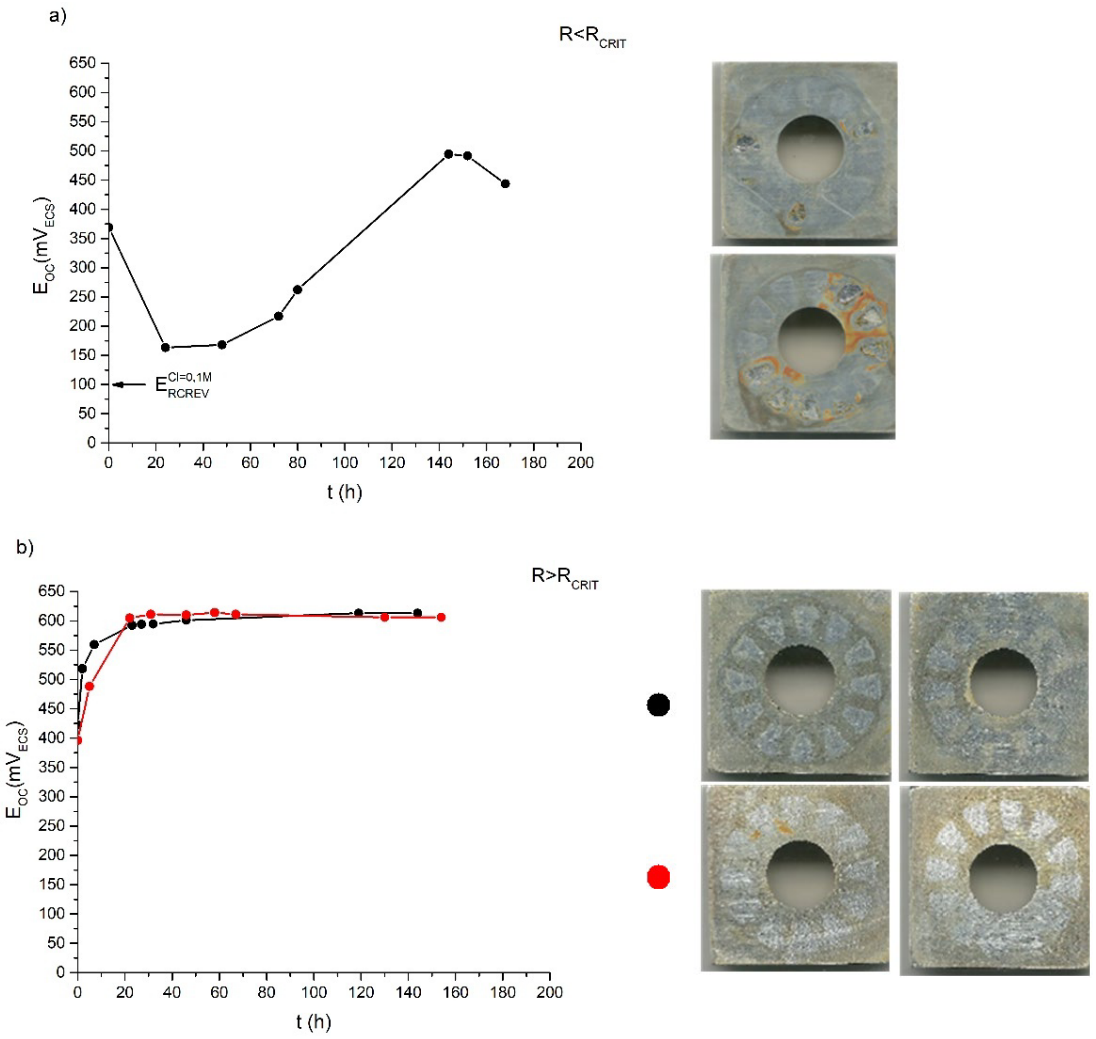


Figura 134. Potencial a circuito abierto (E_{OC}) en función del tiempo, de la aleación C- 22 a 60 °C en solución de a) NaCl 0,05 M + $FeCl_3$ 0,017 M + $NaNO_3$ 0,005 M y b) NaCl 0,05 M + $FeCl_3$ 0,017 M + $NaNO_3$ 0,05 M.

La Figura 135 muestra que la aleación HYBRID-BC1 solo presentó ataque por CR para la menor concentración de $NaNO_3$ (0,005 M) en las condiciones ensayadas ($R < R_{CRIT}$). En el ensayo que presentó CR ($NaNO_3$ 0,005 M) se observó que E_{OC} se estabilizó cerca de 600 mV_{ECS} > $E_{R,CREV}$ (Figura 135a). E_{OC} también se estabilizó en un valor alto (600 mV_{ECS}) para la mayor concentración de $NaNO_3$, $R > R_{CRIT}$ (Figura 133b). Esto indica que al aumentar la concentración de $NaNO_3$ un orden de magnitud se logró inhibir la CR en la aleación HYBRID-BC1.

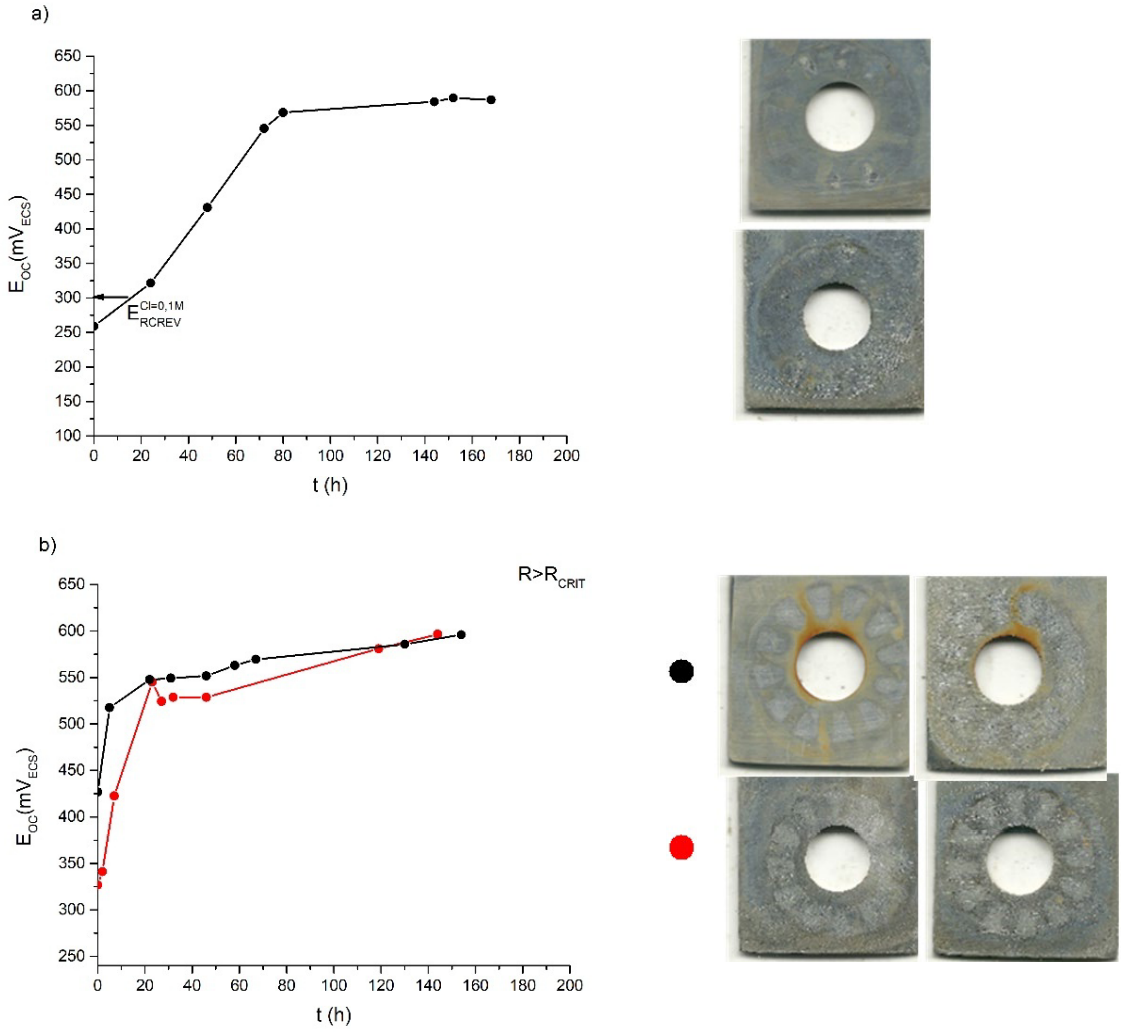


Figura 135. Potencial a circuito abierto (E_{OC}) en función del tiempo, de la aleación HYBRID-BC1 a 60 °C en solución de a) NaCl 0,05 M + $FeCl_3$ 0,017 M + $NaNO_3$ 0,005 M y b) NaCl 0,05 M + $FeCl_3$ 0,017 M + $NaNO_3$ 0,05 M.

La Tabla 7 resume la observación de la CR en las aleaciones, a 60 °C, en soluciones de NaCl 0,05 M + $FeCl_3$ 0,017 M + $NaNO_3$ a concentraciones 0,005 M y 0,05 M. Todas las aleaciones sufrieron CR para la menor concentración de $NaNO_3$ (0,005 M), mientras que para la concentración mayor de $NaNO_3$ (0,05 M) sólo la aleación 690 sufrió CR.

Tabla 7. Ocurrencia de la CR, sobre el número de ensayos realizados, de las aleaciones en los ensayos de potencial a circuito abierto a distintas concentraciones de $NaNO_3$ en soluciones de NaCl 0,05 M + $FeCl_3$ 0,017 M, a 60 °C.

	$NaNO_3$ (M)	
Aleación	**0,005**	**0,05**
690	1/1	1/1
625	1/1	0/2
C-22	1/1	0/2
HYBRID-BC1	1/1	0/2

4.4.5. Mediciones por perfilometría óptica.

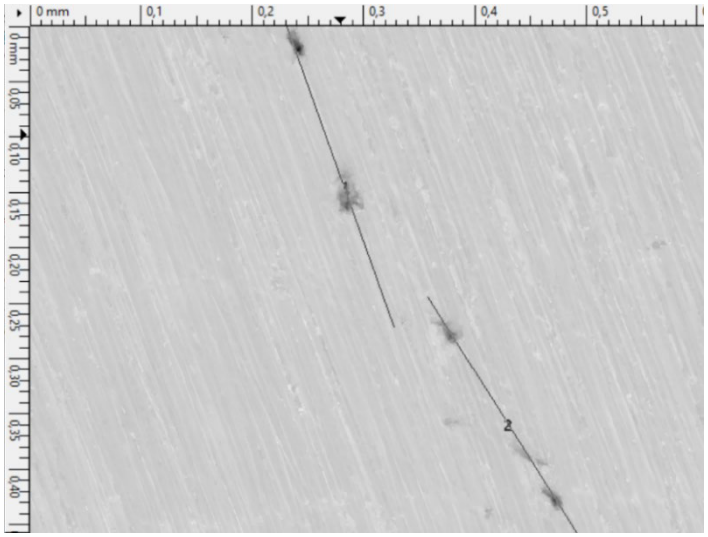
Se analizó la superficie de algunas de las probetas después de los ensayos de potencial a circuito abierto por perfilometría óptica para evaluar la influencia de la concentración de los inhibidores en la profundidad del ataque localizado por CR.

Como se indicó anteriormente, las probetas analizadas a 30 y 90 ºC no mostraron CR luego de su inmersión durante 7 días en las soluciones de NaCl + Na_2MoO_4, en ninguna de las concentraciones ensayadas. Las probetas ensayadas a 90 ºC no mostraron ataque por CR debido a la menor agresividad de la solución por el descenso en la solubilidad del oxígeno a esta temperatura, como ya se mencionó.

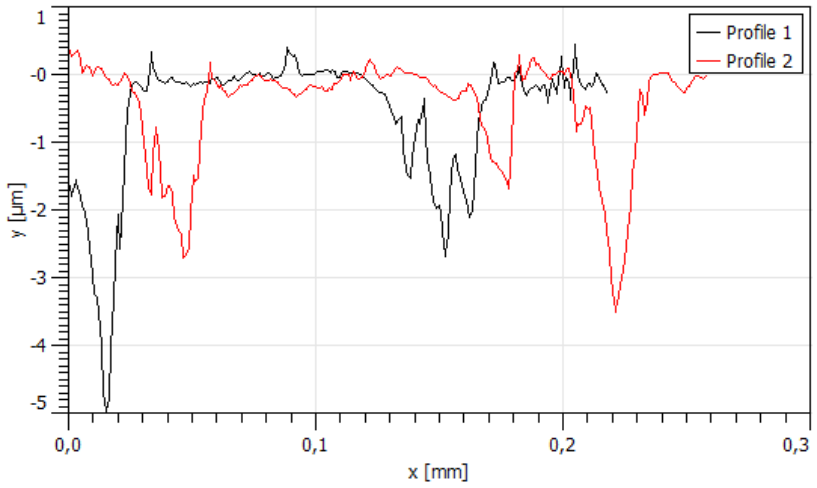
Desde la Figura 136 hasta la Figura 138 se muestran los resultados de las observaciones de perfilometría óptica correspondientes a aquellas probetas en las que se detectó CR a 90 ºC en soluciones de NaCl 0,1 M + Na_2MoO_4. En estas imágenes se muestra el área atacada con un objetivo de 10x, el perfil del ataque lineal de mayor profundidad y la imagen 3D del mismo.

Como se puede apreciar en la Figura 136 y Figura 137, la aleación 690 presentó CR a baja y alta concentración de Na_2MoO_4 a 60 ºC en las soluciones indicadas. En esta figura se muestra que el aspecto del ataque localizado fue puntual, pequeñas picaduras de pulido a lo largo de la zona en contacto con la solución con una profundidad máxima de algunos μm (Tabla 8). Este tipo de ataque ha sido clasificado como tipo II [6]

a)



b)



c)

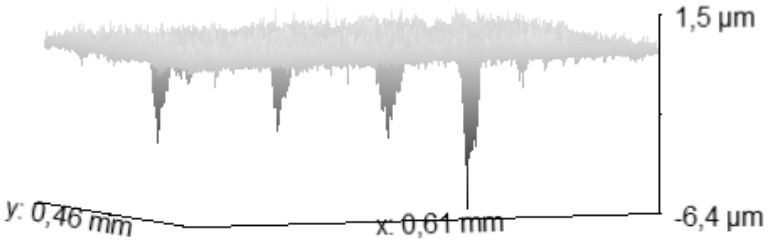
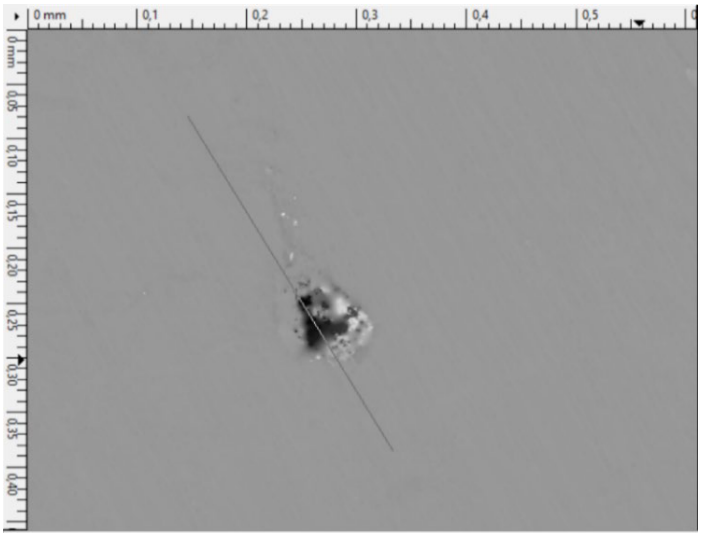
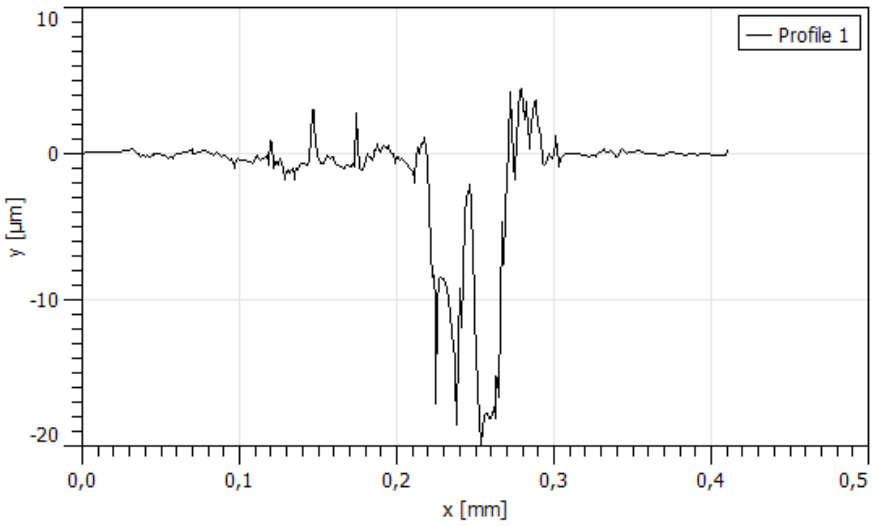


Figura 136. Perfiles del ataque localizado en la aleación 690 a 60 ºC, en solución de NaCl 0,1 M + Na_2MoO_4 0,02M. a) Enfoque perpendicular. b): Perfil sobre las líneas marcadas. c): Perfil 3D.

a)



b)



c)

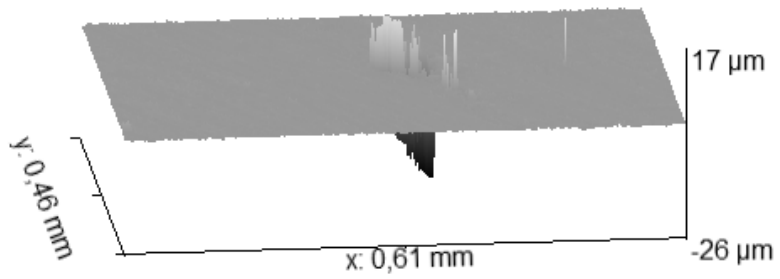
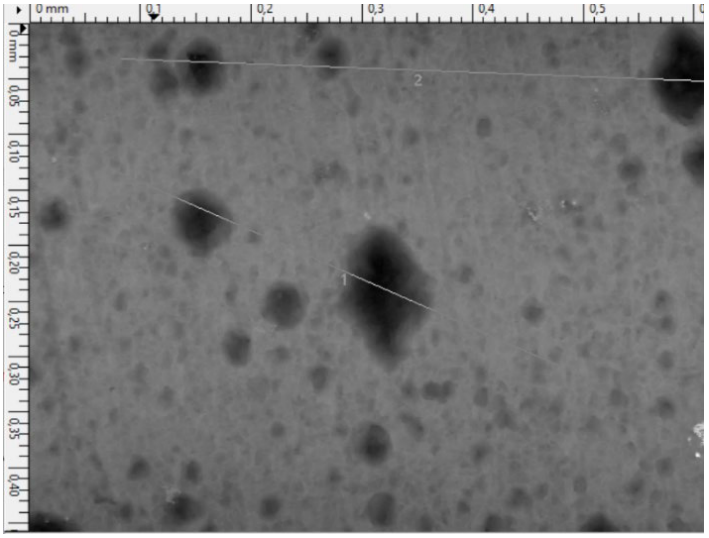


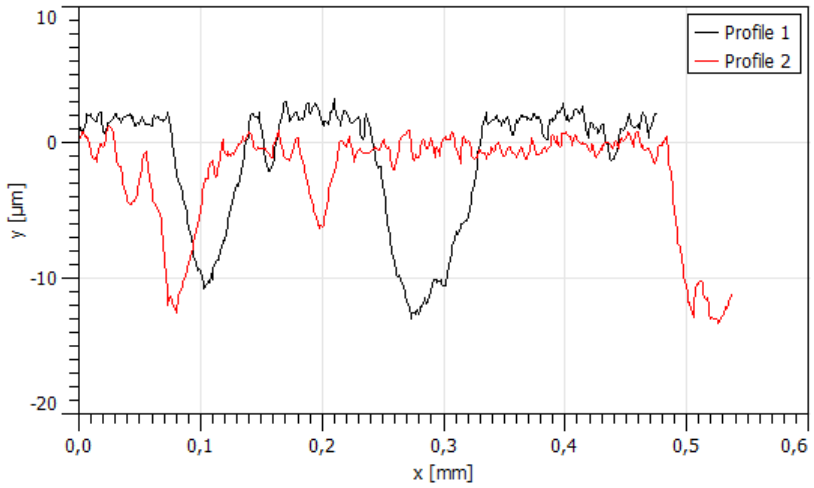
Figura 137. Perfiles del ataque localizado en la aleación 690 a 60 ºC, en solución de NaCl 0,1 M + Na_2MoO_4 0,2M. a): Enfoque perpendicular. b): Perfil sobre las líneas marcadas. c): Perfil 3D.

Como se puede apreciar en la Figura 138, la aleación 625 presentó CR a baja concentración de Na_2MoO_4, a 60 ºC, en la solución indicada. El aspecto del ataque localizado fue puntual, del tipo II, a lo largo de la zona en contacto con la solución con una profundidad máxima de 15 μm (Tabla 8)

a)



b)



c)

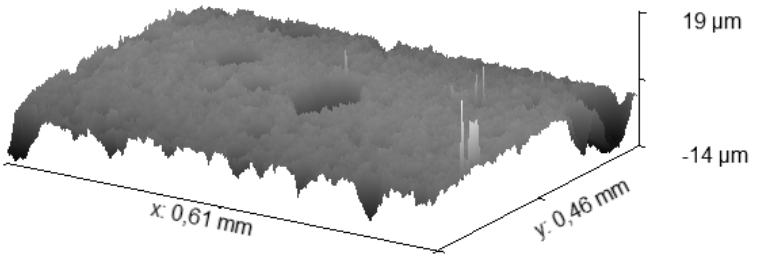


Figura 138. Perfiles del ataque localizado en la aleación 625 a 60 ºC, en solución de NaCl 0,1 M + Na_2MoO_4 0,02M. Imagen superior: a) Enfoque perpendicular. b): Perfil sobre las líneas marcadas. c): Perfil 3D.

La Tabla 8 muestra la profundidad máxima del ataque en las aleaciones ensayadas que presentaron ataque, a 60 ºC, en soluciones de NaCl 0,1 M + Na_2MoO_4 a distintas concentraciones.

Tabla 8. Profundidad máxima del ataque por CR de las aleaciones en los ensayos de potencial a circuito abierto, a 60 ºC, en soluciones de NaCl 0,1 M + Na_2MoO_4.

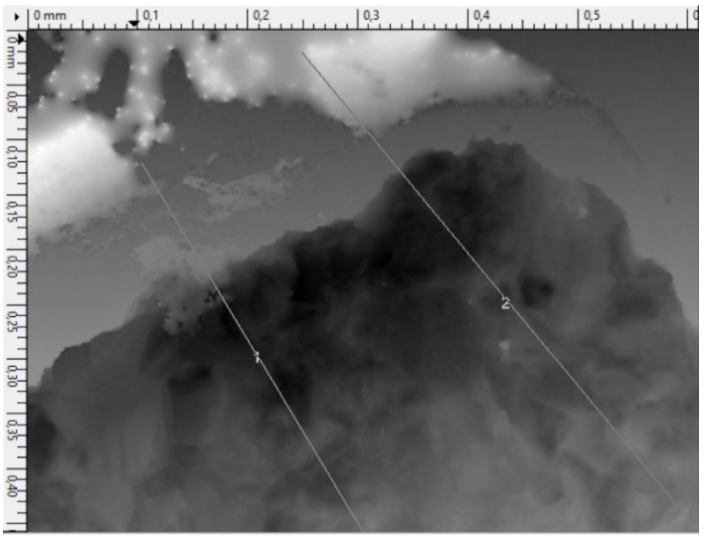
Profundidad µm	**Na_2MoO_4 (M)**	
Aleación	**0,02**	**0,2**
690	5	20
625	15	--

Como se aprecia en la Tabla 8, el ataque fue más profundo en la aleación 625 (15 µm) que en la 690 (5 µm), a baja concentración de Na_2MoO_4 (0,02 M). Para una concentración de Na_2MoO_4 mayor (0,2 M) la aleación 625 no presentó CR y la aleación 690 presentó un ataque relativamente profundo (20 µm). Esto indica que el Na_2MoO_4 fue más efectivo como inhibidor de la corrosión en rendijas para la aleación 625 que para la aleación 690, a 60 ºC.

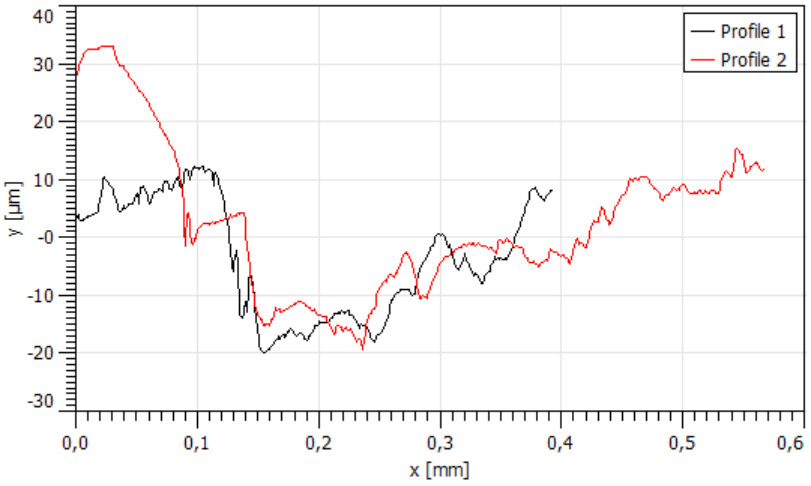
Desde la Figura 139 hasta la Figura 150 se muestra el aspecto y los perfiles del ataque localizado por CR, a 60ºC, en soluciones de NaCl 0,05 M + $FeCl_3$ 0,017 M + inhibidor.

Como se aprecia en la Figura 139 y Figura 140, la aleación 690 presentó CR a ambas concentraciones de Na_2MoO_4 en NaCl 0,05 M + $FeCl_3$ 0,017 M, a 60 ºC. El ataque ocurrió específicamente en los bordes de los dientes del formador de rendijas, donde está en contacto la solución con la superficie del metal. En estas figuras se observaron valores positivos de profundidad en áreas adyacentes a la zona atacada, que fueron atribuidos a óxidos (partes b y c de estas figuras). En la zona atacada no se observaron óxidos, y el ataque fue cristalino.

a)



b)



c)

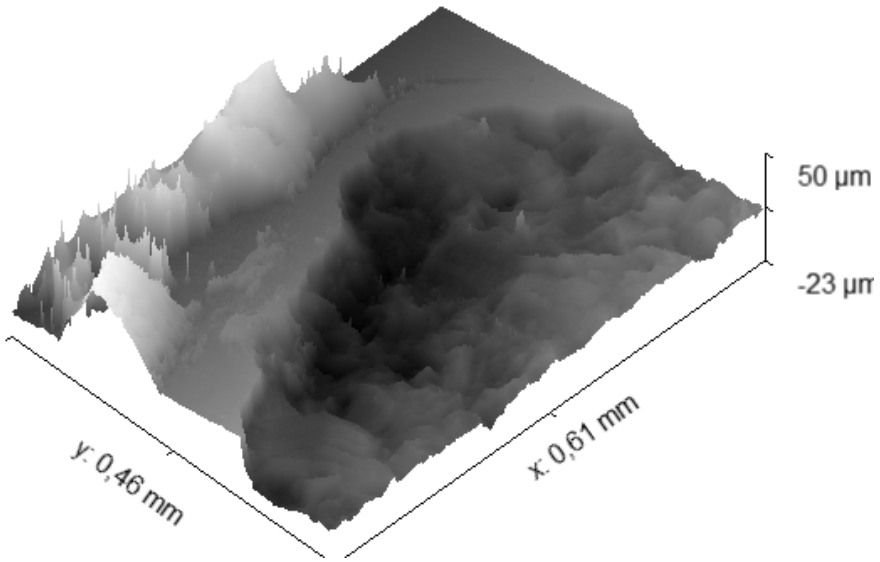
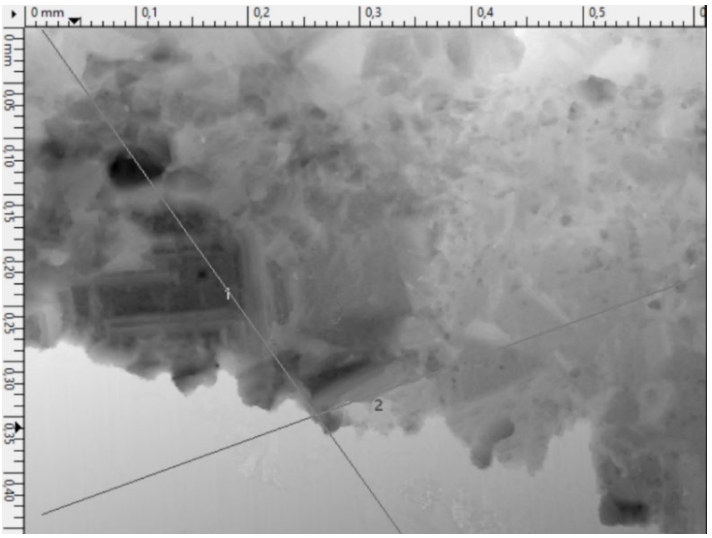
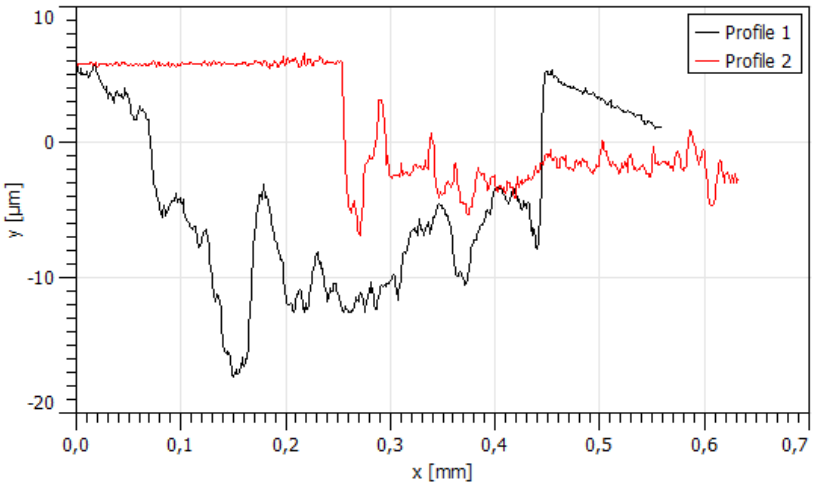


Figura 139. Perfiles del ataque localizado en la aleación 690 a 60 ºC, en solución de NaCl 0,05 M + $FeCl_3$ 0,017 M + Na_2MoO_4 0,1 M. a) Enfoque perpendicular. b): Perfil sobre las líneas marcadas. c): Perfil 3D.

a)



b)



c)

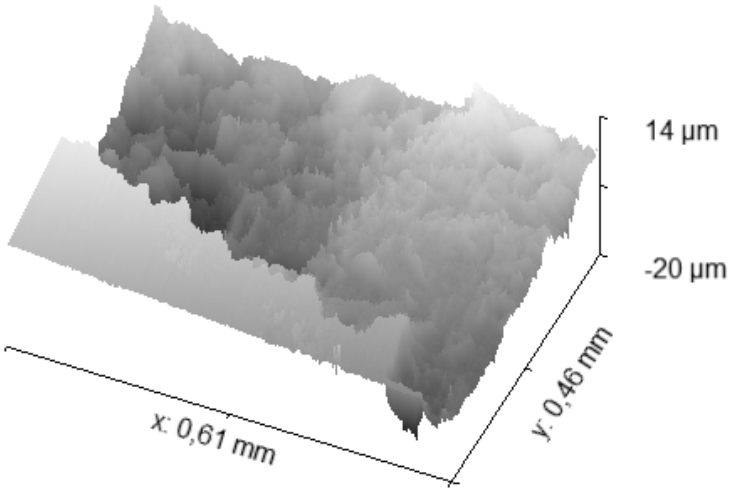
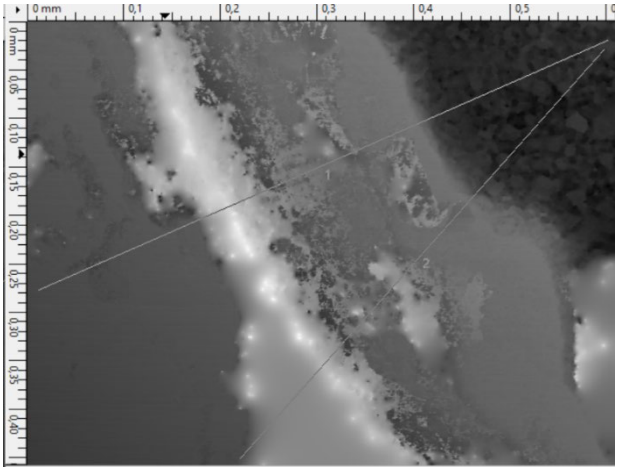


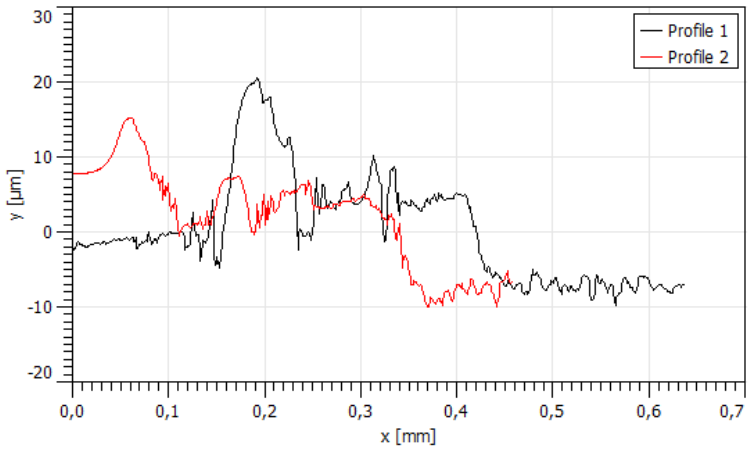
Figura 140. Perfiles del ataque localizado en la aleación 690 a 60 ºC, en solución de NaCl 0,05 M + $FeCl_3$ 0,017 M + Na_2MoO_4 0,2 M. a) Enfoque perpendicular. b): Perfil sobre las líneas marcadas. c): Perfil 3D.

Como se puede apreciar en la Figura 141 y Figura 142, la aleación 625 presentó CR a ambas concentraciones de Na_2MoO_4 en NaCl 0,05 M + $FeCl_3$ 0,017 M, a 60 ºC. El ataque ocurrió específicamente en los bordes de los dientes del formador de rendijas. En estas figuras se observaron valores positivos de profundidad en áreas adyacentes a la zona atacada, que fueron atribuidos a óxidos (partes b y c de estas figuras). En la zona atacada no se observaron óxidos, y el ataque fue del tipo cristalino.

a)



b)



c)

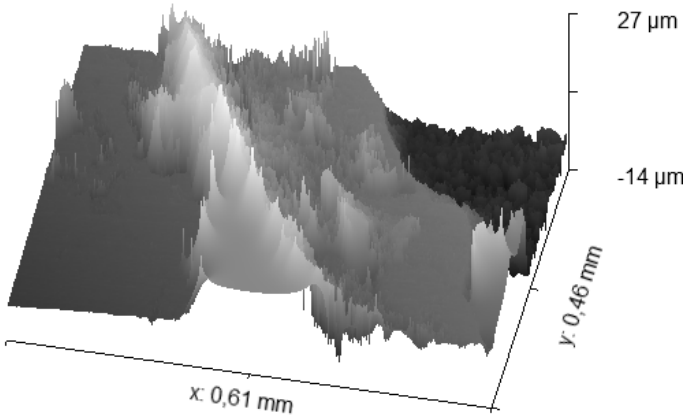
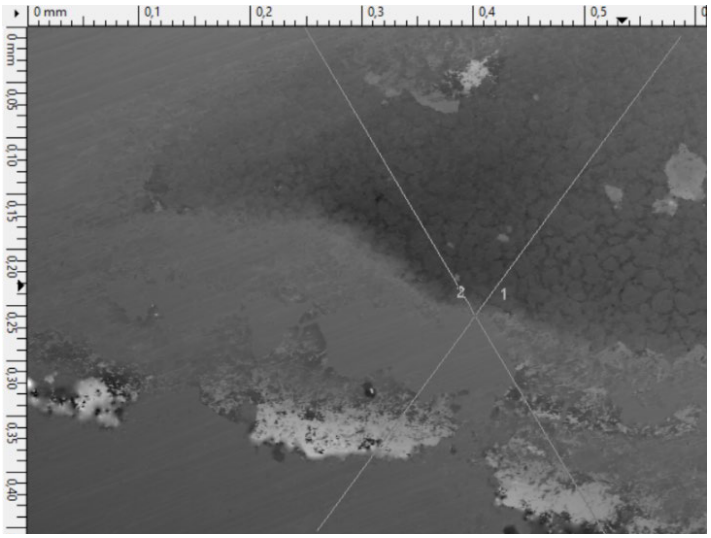
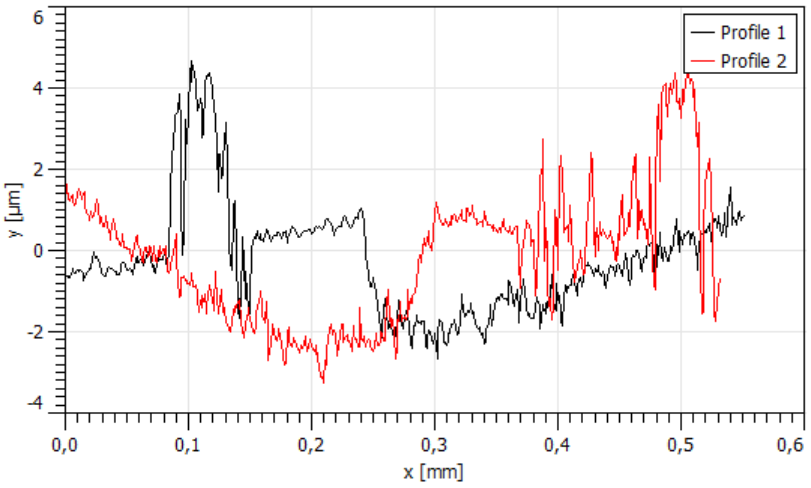


Figura 141. Perfiles del ataque localizado en la aleación 625 a 60 ºC, en solución de NaCl 0,05 M + $FeCl_3$ 0,017 M + Na_2MoO_4 0,1 M. a) Enfoque perpendicular. b): Perfil sobre las líneas marcadas. c): Perfil 3D.

a)



b)



c)

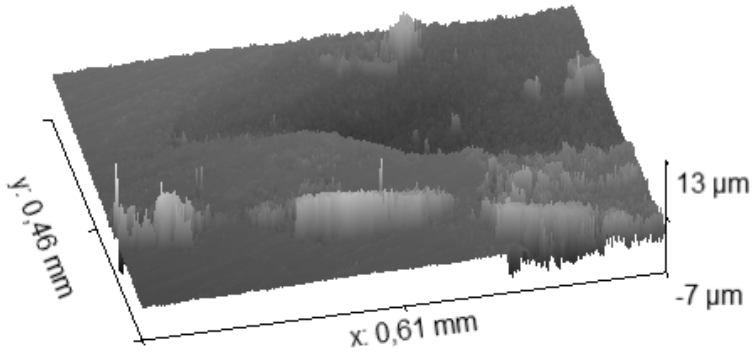
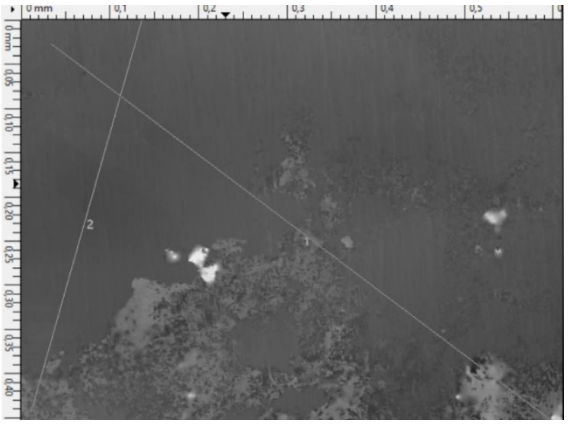


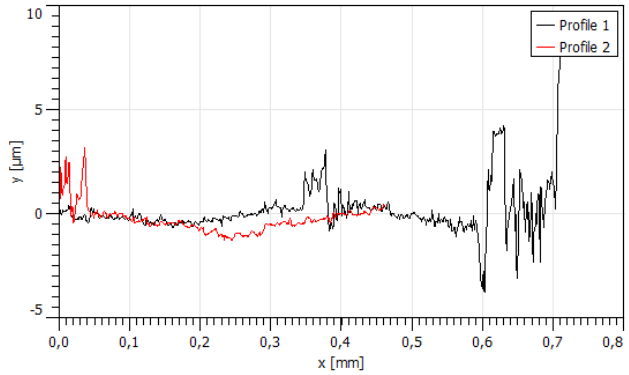
Figura 142. Perfiles del ataque localizado en la aleación 625 a 60 ºC, en solución de NaCl 0,05 M + $FeCl_3$ 0,017 M + Na_2MoO_4 0,2 M. a) Enfoque perpendicular. b): Perfil sobre las líneas marcadas. c): Perfil 3D.

En la Figura 143 y Figura 144 y se aprecia que la aleación C-22 presentó CR a ambas concentraciones de Na_2MoO_4 en NaCl 0,05 M + $FeCl_3$ 0,017 M, a 60 ºC. En estas figuras se observaron valores positivos de profundidad en áreas adyacentes a la zona atacada, que fueron atribuidos a óxidos (partes b y c de estas figuras). En la solución con Na_2MoO_4 0,1 M el ataque ocurrió específicamente en los borde del formador de rendijas, y fue del tipo II, pequeñas picaduras a lo largo de la superficie en contacto con la solución. En la solución con Na_2MoO_4 0,2 M el ataque ocurrió en los bordes de los dientes del formador de rendijas y no se observaron óxidos. El ataque fue del tipo cristalino, aunque poco profundo, y se observaron los granos de la aleación tal como ha sido reportado para la CR en la aleación C-22 en soluciones de cloruro [6].

a)



b)



c)

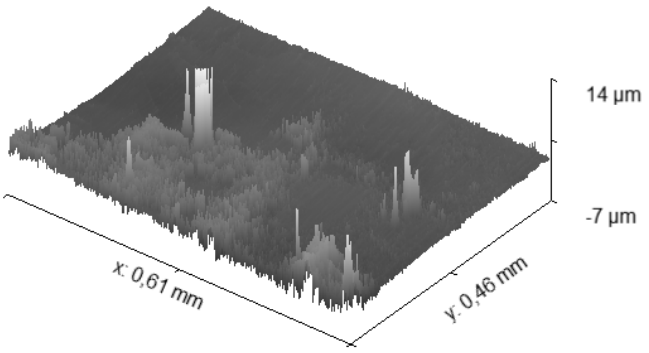
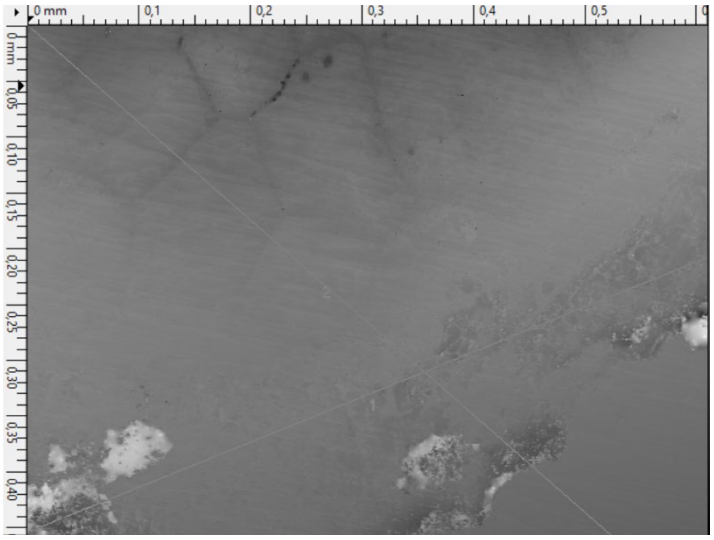
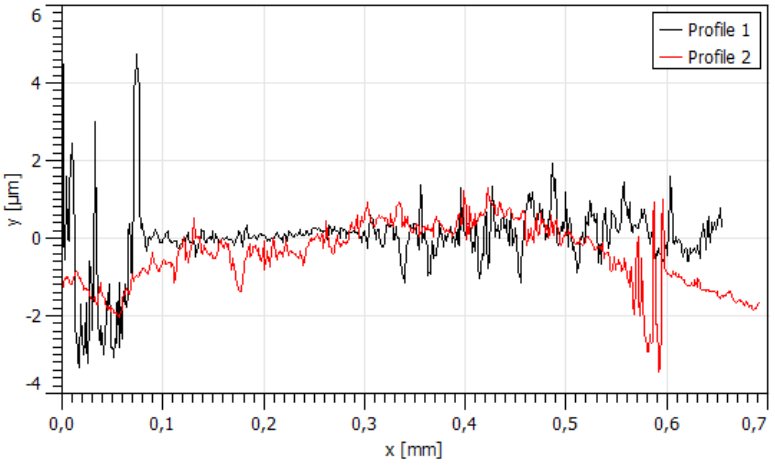


Figura 143. Perfiles del ataque localizado en la aleación C-22 a 60 ºC, en solución de NaCl 0,05 M + $FeCl_3$ 0,017 M + Na_2MoO_4 0,1 M. a) Enfoque perpendicular. b): Perfil sobre las líneas marcadas. c): Perfil 3D.

a)



b)



c)

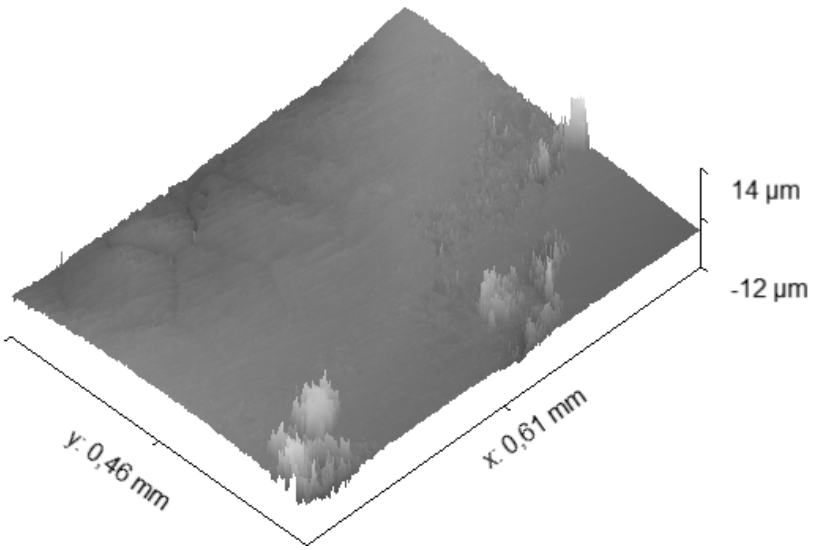
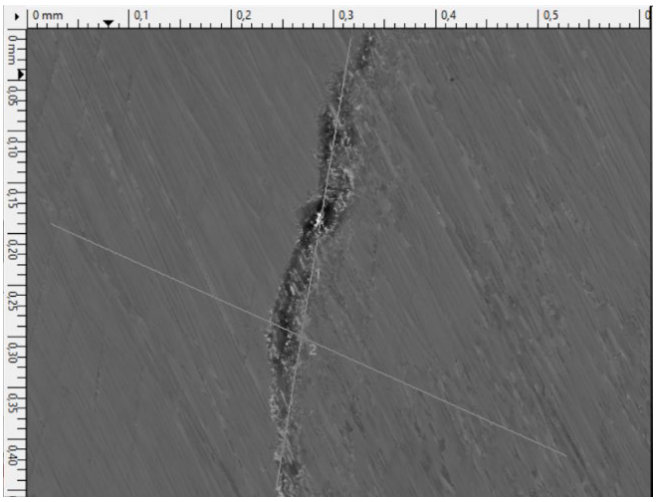


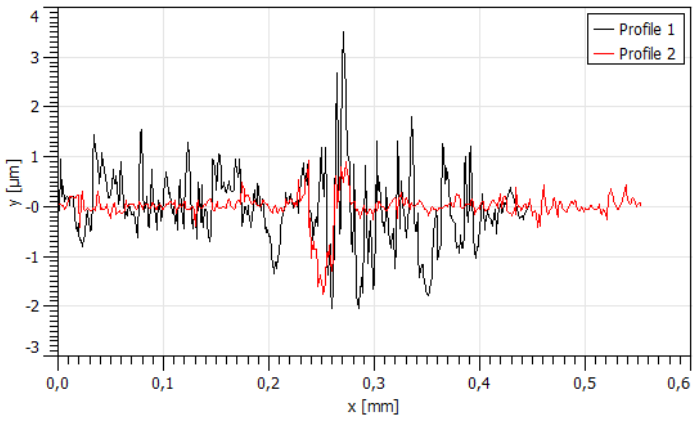
Figura 144. Perfiles del ataque localizado en la aleación C-22 a 60 °C, en solución de NaCl 0,05 M + $FeCl_3$ 0,017 M + Na_2MoO_4 0,2 M. a) Enfoque perpendicular. b): Perfil sobre las líneas marcadas. c): Perfil 3D.

En la Figura 145 se aprecia que la aleación HYBRID-BC1 presentó CR a Na_2MoO_4 0,1 M en NaCl 0,05 M + $FeCl_3$ 0,017 M a 60 ºC. En esta figura se observaron valores positivos de profundidad en áreas adyacentes a la zona atacada, que fueron atribuidos a óxidos (partes b y c de estas figuras). El ataque fue poco profundo, ocurrió en los bordes de los diente del formador de rendijas y fue del tipo II, pequeñas picaduras de pulido a lo largo de la superficie en contacto con la solución.

a)



b)



c)

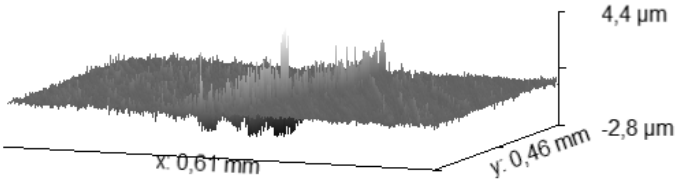
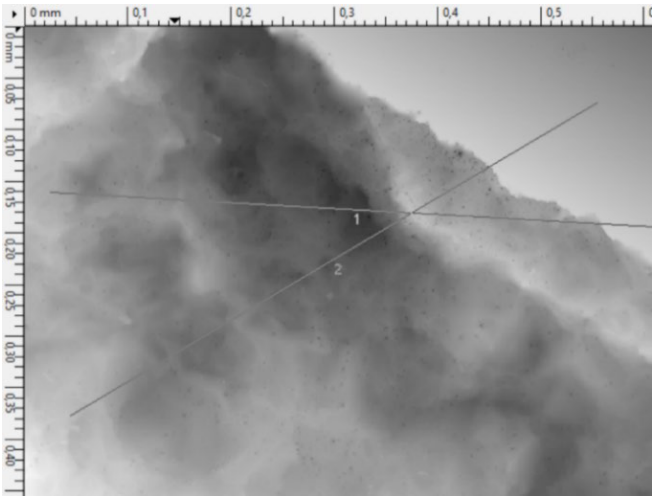


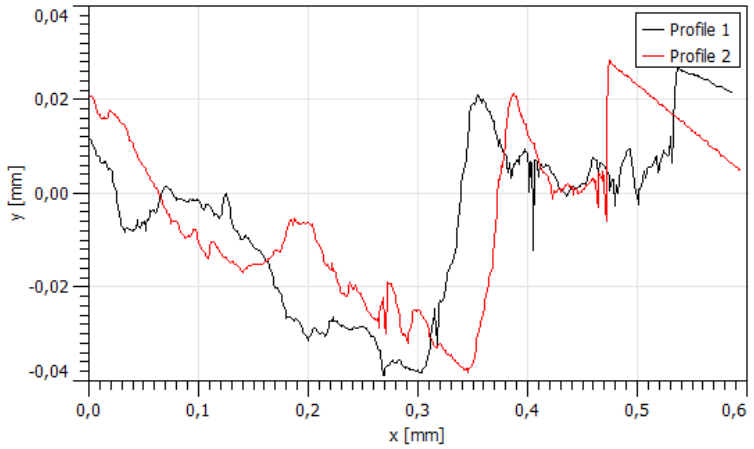
Figura 145. Perfiles del ataque localizado en la aleación HYBRID-BC1 a 60 ºC, en solución de NaCl 0,05 M + $FeCl_3$ 0,017 M + Na_2MoO_4 0,1 M. a) Enfoque perpendicular. b): Perfil sobre las líneas marcadas. c): Perfil 3D.

Como se puede apreciar en la Figura 146 y Figura 147, la aleación 690 presentó CR a ambas concentraciones de $NaNO_3$ en NaCl 0,05 M + $FeCl_3$ 0,017 M, a 60 ºC. El ataque ocurrió en los bordes de los dientes del formador de rendijas. En estas figuras se observaron valores positivos de profundidad en áreas adyacentes a la zona atacada, que fueron atribuidos a óxidos (partes b y c de estas figuras). En la zona atacada no se observaron óxidos y el ataque fue del tipo cristalino.

a)



b)



c)

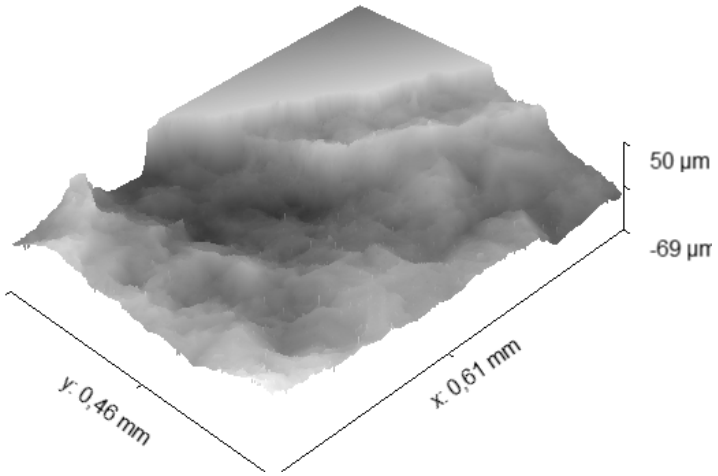
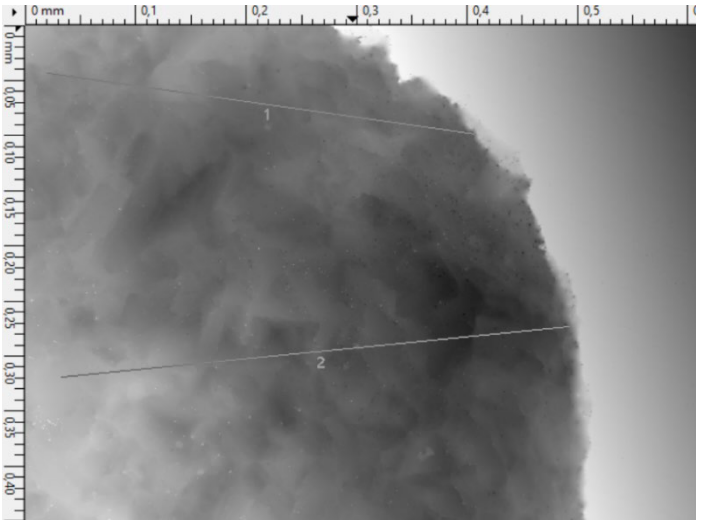
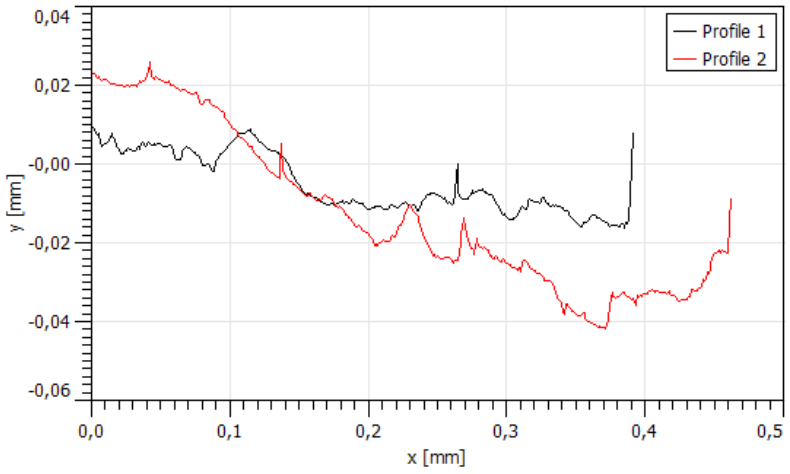


Figura 146. Perfiles del ataque localizado en la aleación 690 a 60 ºC, en solución de NaCl 0,05 M + $FeCl_3$ 0,017 M + $NaNO_3$ 0,005 M. a) Enfoque perpendicular. b): Perfil sobre las líneas marcadas. c): Perfil 3D.

a)



b)



c)

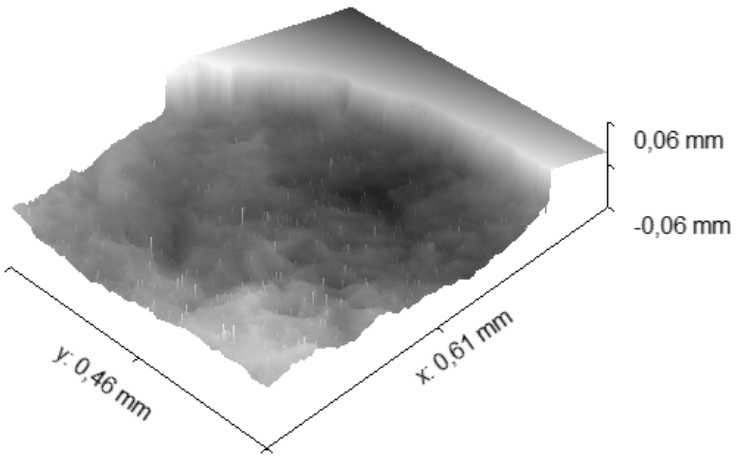
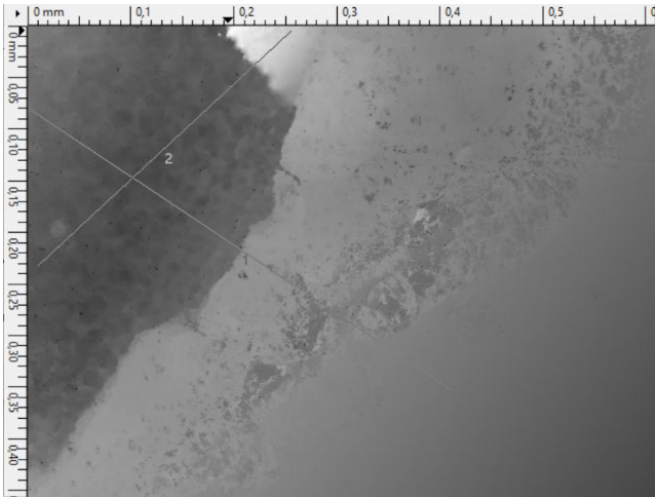


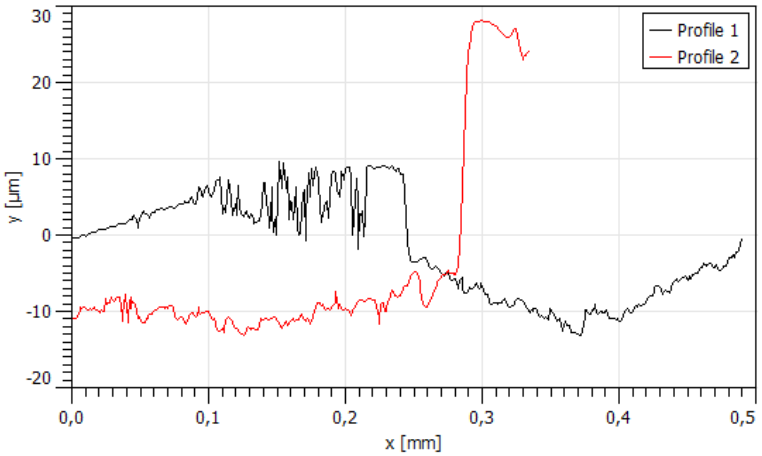
Figura 147. Perfiles del ataque localizado en la aleación 690 a 60 ºC, en solución de NaCl 0,05 M + $FeCl_3$ 0,017 M + $NaNO_3$ 0,05 M. a) Enfoque perpendicular. b): Perfil sobre las líneas marcadas. c): Perfil 3D.

Como se puede apreciar en la Figura 148, la aleación 625 presentó CR solo a baja concentración de $NaNO_3$ en NaCl 0,05 M + $FeCl_3$ 0,017 M a 60 ºC. Al ataque ocurrió en la región no ocluida, en los bordes de los dientes del formador de rendijas. En esta figura se logran apreciar óxidos cerca de la zona atacada que mostraron una profundidad > 0 en el perfil del ataque localizado (partes b y c de estas figuras). En la Zona atacada no se lograron apreciar óxidos y el ataque fue del tipo cristalino.

a)



b)



c)

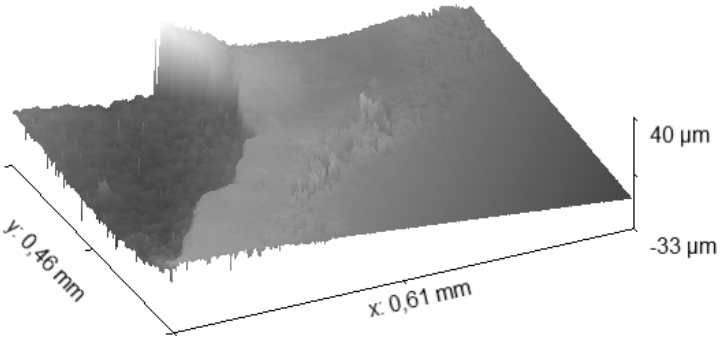
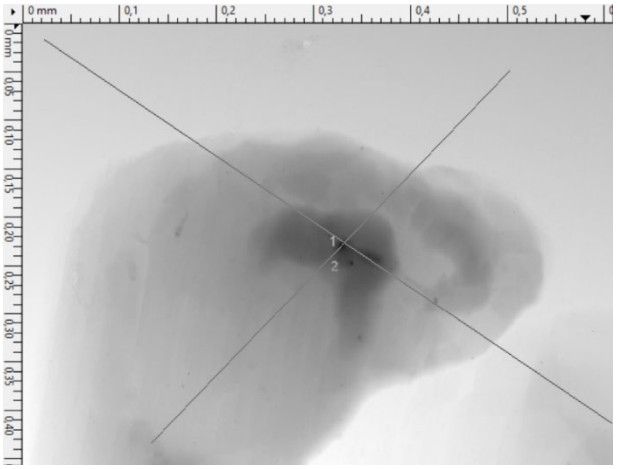


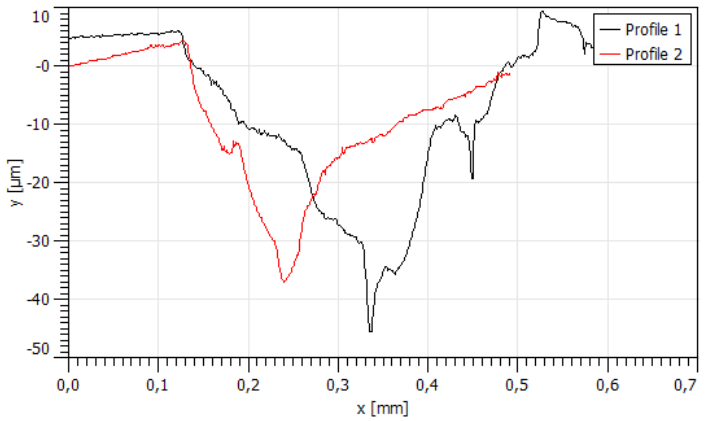
Figura 148. Perfiles del ataque localizado en la aleación 625 a 60 ºC, en solución de NaCl 0,05 M + $FeCl_3$ 0,017 M + $NaNO_3$ 0,005 M. a) Enfoque perpendicular. b): Perfil sobre las líneas marcadas. c): Perfil 3D.

Como se puede apreciar en la Figura 149, la aleación C-22 presentó CR solo a baja concentración de $NaNO_3$ en NaCl 0,05 M + $FeCl_3$ 0,017 M a 60 ºC. El ataque ocurrió en la región no ocluida, en los bordes de los dientes del formador de rendija. En estas figuras se observaron valores positivos de profundidad en áreas adyacentes a la zona atacada, que fueron atribuidos a óxidos (partes b y c de estas figuras). En la zona atacada no se observaron óxidos y el ataque fue del tipo cristalino.

a)



b)



c)

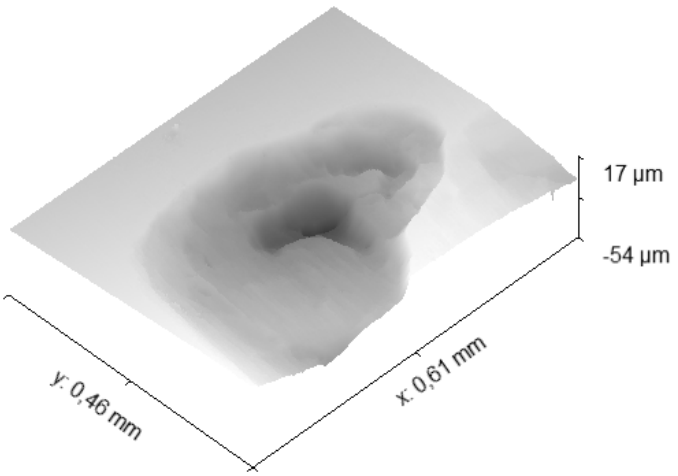
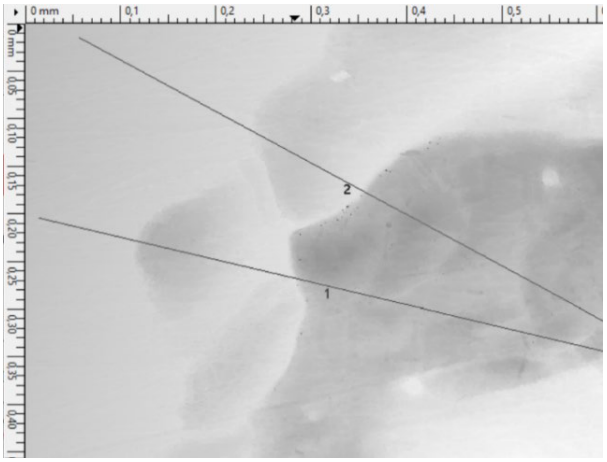


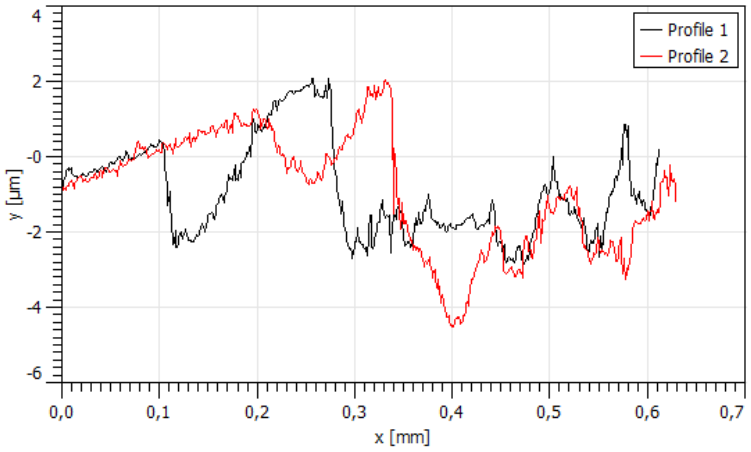
Figura 149. Perfiles del ataque localizado en la aleación C-22 a 60 ºC, en solución de NaCl 0,05 M + $FeCl_3$ 0,017 M + $NaNO_3$ 0,005 M. a) Enfoque perpendicular. b): Perfil sobre las líneas marcadas. c): Perfil 3D.

Como se puede apreciar en la Figura 150, la aleación HYBRID-BC1 presentó CR solo a baja concentración de $NaNO_3$ en NaCl 0,05 M + $FeCl_3$ 0,017 M, a 60 ºC. El ataque ocurrió en los bordes de los dientes de los formadores de rendijas. En estas figuras se observaron valores positivos de profundidad en áreas adyacentes a la zona atacada, que fueron atribuidos a óxidos (partes b y c de estas figuras). En la zona atacada no se observaron óxidos y el ataque fue del tipo cristalino.

a)



b)



c)

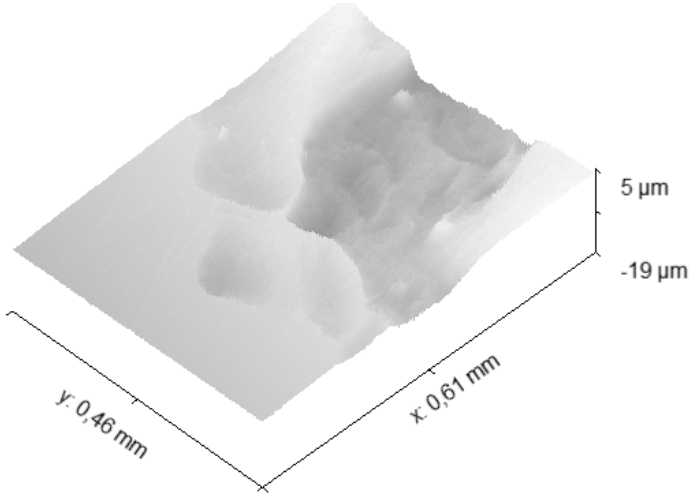


Figura 150. Perfiles del ataque localizado en la aleación HYBRID-BC1 a 60 ºC, en solución de NaCl 0,05 M + $FeCl_3$ 0,017 M + $NaNO_3$ 0,005 M. a) Enfoque perpendicular. b): Perfil sobre las líneas marcadas. c): Perfil 3D.

La Tabla 9 resume la máxima profundidad del ataque localizado medido por perfilometría óptica en las aleaciones ensayadas en NaCl 0,05 M + $FeCl_3$ 0,017 M + inhibidor (Na_2MoO_4 ó $NaNO_3$), 60 ºC.

Tabla 9. Profundidad del ataque por CR de las aleaciones en los ensayos de potencial a circuito abierto a 60 ºC en soluciones de NaCl 0,05 M + $FeCl_3$ 0,017 M + inhibidor.

Profundidad (μm)	**Na_2MoO_4 (M)**		**$NaNO_3$ (M)**	
Aleación	**0,1**	**0,2**	**0,005**	**0,05**
690	20	18	40	40
625	10	3	15	--
C-22	4	3	45	--
HYBRID-BC1	2	--	5	--

En soluciones con la menor concentración de Na_2MoO_4 (0,1 M), la profundidad de ataque en las aleaciones disminuyó en el siguiente orden: 690 > 625 > C-22 > HYBRD-BC1 (Tabla 9). Este orden puede relacionarse tanto con la mayor resistencia a la corrosión localizada de las aleaciones (mayor PRE) como con un mayor efecto inhibidor del Na_2MoO_4. Para soluciones con la mayor concentración de Na_2MoO_4 (0,2 M) la aleación 690 presentó la mayor profundidad de ataque, seguida de las aleaciones 625 y C-22, mientras que no se observó CR en la aleación HYBRID-BC1.

En soluciones con la menor concentración de $NaNO_3$ (0,005 M) la profundidad de ataque en las aleaciones disminuyó en el siguiente orden: C-22 > 690 > 625 > HYBRD-BC1 (Tabla 9). Al incrementar un orden de magnitud la concentración de $NaNO_3$ (0,05 M) se observó la inhibición completa de la CR en las aleaciones 625, C- 22 y HYBRID-BC1, mientras que no hubo ningún efecto apreciable sobre la profundidad de ataque en la aleación 690.

En los ensayos de potencial de circuito abierto, a 60 ºC, en soluciones de NaCl 0,05 M + $FeCl_3$ 0,017 M, el incremento en la concentración de Na_2MoO_4 ó $NaNO_3$ no produjo ningún efecto inhibidor de la CR sobre la aleación 690 (Tabla 9). Por el contrario, el incremento de la concentración de inhibidor sí produjo un efecto significativo en las aleaciones 625, C-22 y HYBRID-BC1 (Tabla 9). La aleación HYBRID-BC1 presentó la menor profundidad de ataque entre las aleaciones estudiadas, en todas las condiciones de ensayo.

Los ensayos en condiciones aireadas y con oxidantes (O_2 y Fe^{3+}) mostraron que los valores de R_{CRIT} determinados mediante ensayos PD-GS-PD son aplicables a condiciones de circuito abierto, similares a las de servicio de esto materiales. En NaCl aireado, las aleaciones mantuvieron estabilidad inicial, pero la adición de $FeCl_3$ aceleró el inicio de la CR. La incorporación de inhibidores en concentraciones tales que se cumpla $R \geq R_{CRIT}$ confirmaron la validez de este criterio para predecir protección en ambientes más agresivos. Se pudo encontrar explicaciones a las excepciones observadas a este criterio.

4.5 Ensayos sobre electrodo inerte de Pt.

Para evaluar el comportamiento electroquímico del Na_2MoO_4 como inhibidor de la CR a diferentes temperaturas y concentraciones, se hicieron ensayos sobre electrodo inerte de platino. Para ello se realizaron voltametrías cíclicas en soluciones que simulen las condiciones de una rendija activa (tabla 3, sección 3.3.2 del capítulo 3).

La Tabla 10 muestra el pH medido de las distintas soluciones de HCl utilizadas. Se observa que para HCl 0,1 M y 0,2 M la adición de Na_2MoO_4 produjo un incremento del pH hacia valores neutros, mientras que para HCl 1M el pH casi no se modifica y se mantiene dentro de valores ácidos.

Tabla 10. pH medido de las soluciones de HCl + Na_2MoO_4 a 25 ºC.

HCl (M)	Na_2MoO_4 (M)	pH
0,1	0,02	1,63
	0,05	1,98
	0,1	5,39
	0,2	6,40
0,2	0,02	0,95
	0,05	1,14
	0,1	1,68
	0,2	5,77
1,0	0,02	0,14
	0,05	0,18
	0,1	0,29
	0,2	0,37

Desde la Figura 151 hasta la Figura 153 se muestran los voltamperogramas sobre Pt en soluciones de HCl 0,1 M, 0,2 M y 1 M con el agregado de distintas concentraciones de Na_2MoO_4 a 30, 60 y 90 ºC. En estas figuras también se presentan los ensayos sobre Pt en HCl sin Na_2MoO_4 para identificar cuáles de los picos de reducción corresponden a la evolución de oxígeno, evolución de hidrógeno y de óxido-hidróxidos formados sobre el platino en solución de HCl 0,1 M, 0,2 M y 1 M. En estas figuras se observa un pico de adsorción que aparece a la izquierda del punto H. Este pico corresponde a la evolución de hidrógeno y no fue numerado. El pico H corresponde a la adsorción de hidrógeno y el O corresponde a la reducción de oxígeno. Los picos 1 y 2 corresponden a la reducción de oxi-hidróxidos formados durante el barrido anódico [10, 11].

Todos los ensayos muestran 4 picos, con mayor o menor amplitud y/o potencial, a distintas temperaturas. La justificación de los picos 1 y 2 se presentan en el capítulo de discusión.

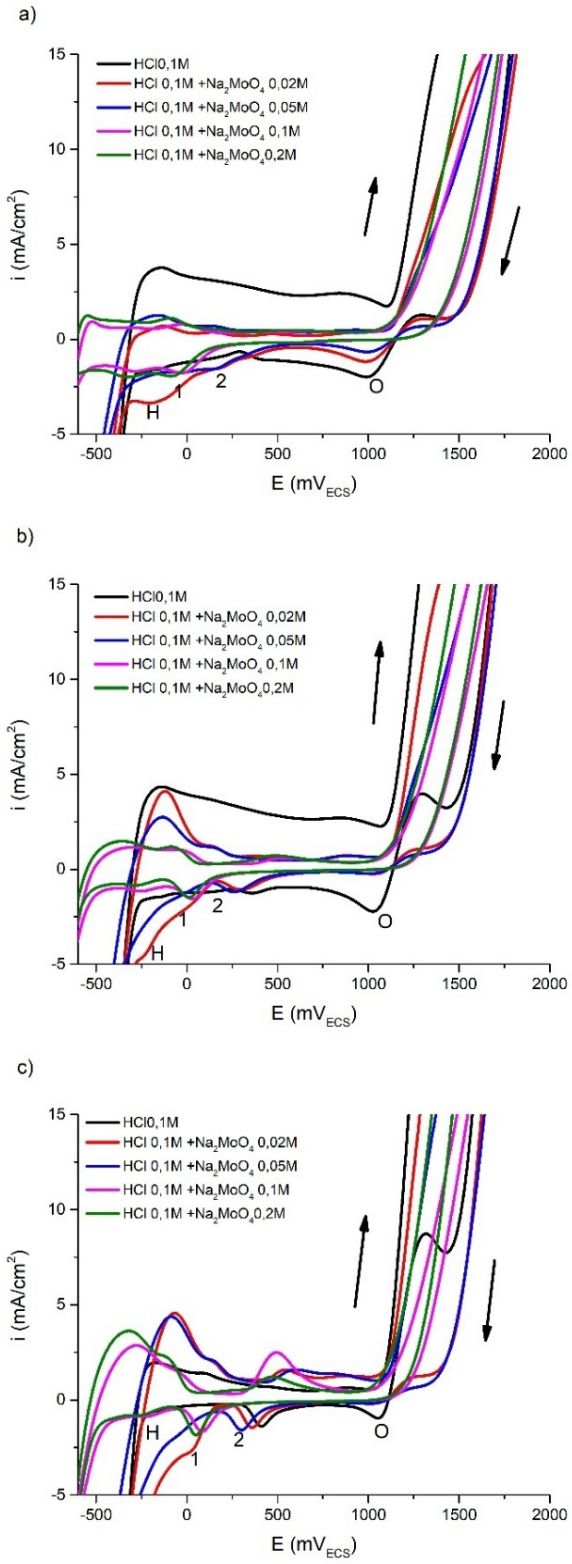


Figura 151. Curvas de polarización cíclica sobre Pt en soluciones de HCl 0,1 M y el agregado de distintas concentraciones de Na_2MoO_4 a: a) 30 °C b) 60°C y c) 90 °C.

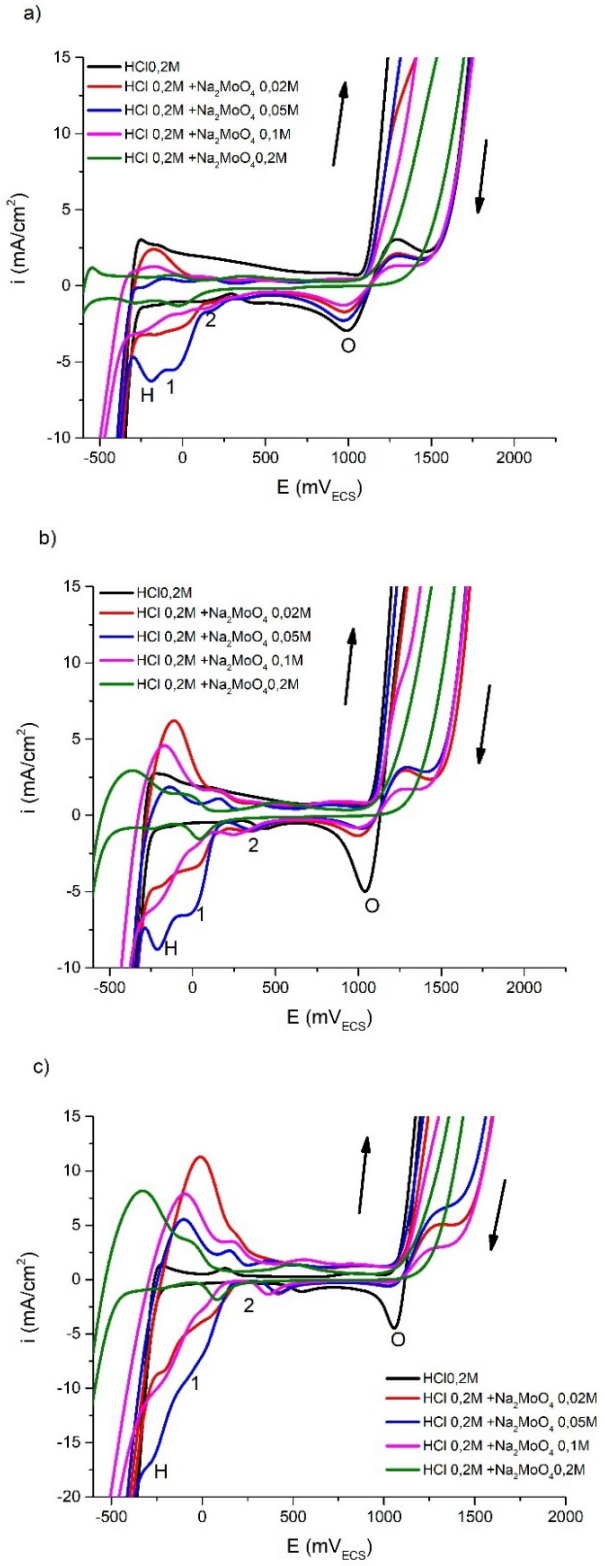


Figura 152. Curvas de polarización cíclica sobre Pt en soluciones de HCl 0,2 M y el agregado de distintas concentraciones de Na_2MoO_4 a: a) 30 ºC b) 60ºC y c) 90 ºC.

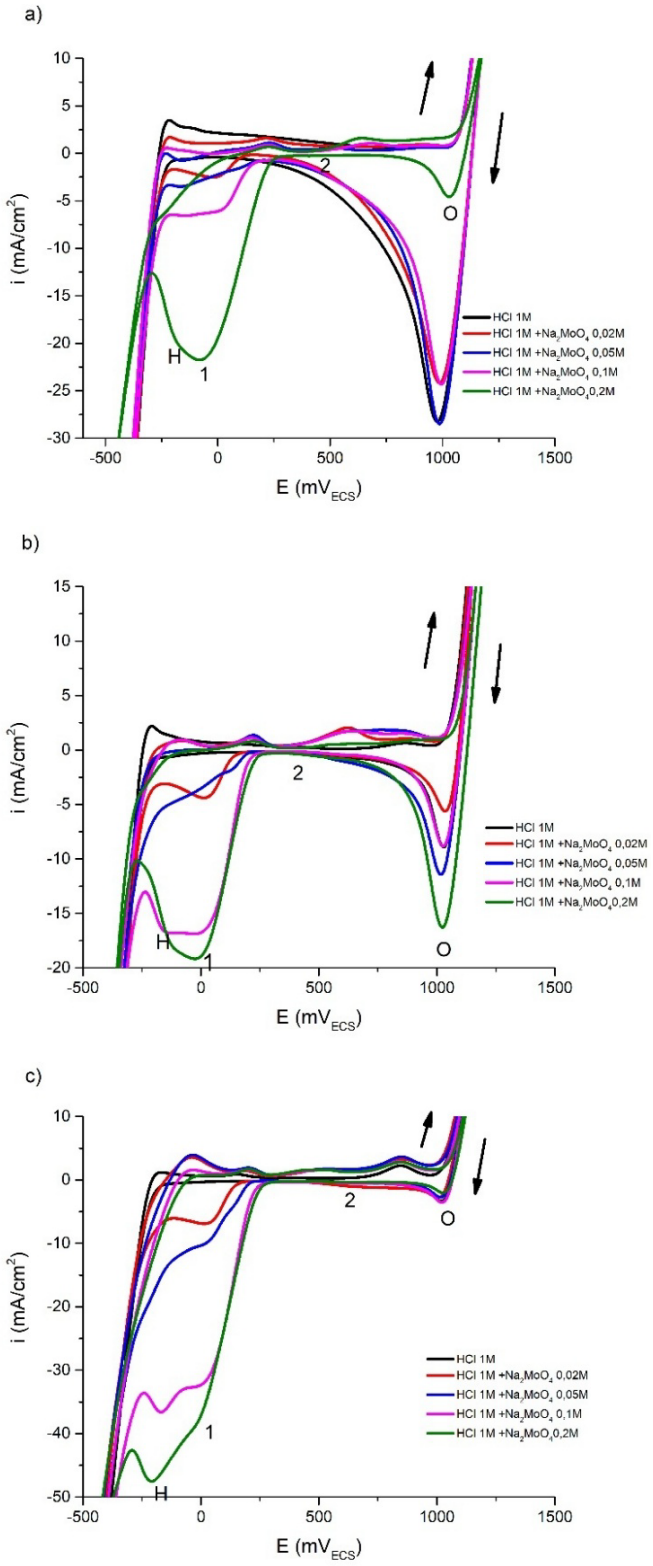


Figura 153. Curvas de polarización cíclica sobre Pt en soluciones de HCl 1 M y el agregado de distintas concentraciones de Na_2MoO_4 a: a) 30 ºC b) 60ºC y c) 90 ºC.

La Tabla 11, la Tabla 12 y la Tabla 13 muestran los valores experimentales de los potenciales de reducción del MoO_4^{2-} en HCl determinados a distintas temperaturas para cada concentración ensayada. En esta tabla se muestran los potenciales de reducción correspondientes a los puntos 1 y 2 de los voltamperogramas obtenidos, ya que como se mencionó anteriormente el pico de reducción a la izquierda del punto H corresponde a la evolución del hidrógeno, los picos 1 y 2 corresponden a la reducción de cualquier oxi-hidróxido formado en sentido anódico y el pico O es la reducción de oxígeno [*10*,*11*]. En esta tabla el pico 1 corresponde al de menor potencial de reducción y el pico 2 al de mayor potencial de reducción en las condiciones ensayadas.

Tabla 11. Potenciales de reducción de MoO_4^{2-} sobre el Pt en soluciones de HCl a distintas concentraciones, a 30 °C

	MoO_4^{2-} (M)							
E (mV_{ECS})	**0,02**		**0,05**		**0,1**		**0,2**	
HCl (*M*)	**1**	**2**	**1**	**2**	**1**	**2**	**1**	**2**
0,1	185	340	-20	145	-25	--	-80	--
0,2	170	370	160	375	145	330	-30	--
1	-30	215	-160	90	-10	220	-30	--

Tabla 12. Potenciales de reducción de MoO_4^{2-} sobre el Pt en soluciones de HCl a distintas concentraciones, a 60 °C

	MoO_4^{2-} (M)							
E (mV_{ECS})	**0,02**		**0,05**		**0,1**		**0,2**	
HCl (*M*)	**1**	**2**	**1**	**2**	**1**	**2**	**1**	**2**
0,1	10	285	-20	260	30	--	15	--
0,2	170	350	-30	350	20	245	40	--
1	20	255	-55	--	-15	--	-20	--

Tabla 13. Potenciales de reducción de MoO_4^{2-} sobre el Pt en soluciones de HCl a distintas concentraciones, a 90 °C

	MoO_4^{2-} (M)							
E (mV_{ECS})	**0,02**		**0,05**		**0,1**		**0,2**	
HCl (*M*)	**1**	**2**	**1**	**2**	**1**	**2**	**1**	**2**
0,1	360	--	300	--	85	--	45	--
0,2	410	--	415	--	370	--	80	--
1	20	--	15	--	-10	--	-195	--

Según el diagrama de Pourbaix, el límite de dominio de las especies $HMoO_4^-$ / MoO_4^{2-} está en pH = 6. Sin embargo, este límite depende de las concentraciones de las especies solubles como muestra la Figura 154 [12].

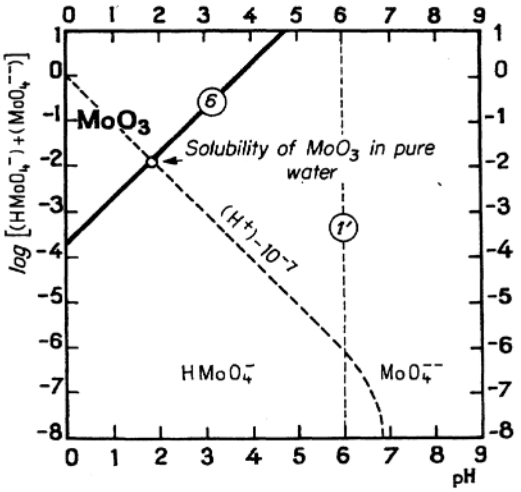


Figura 154. Influencia del pH en la solubilidad del MoO_3 a 25 ºC [*12*].

A pH bajo (pH < 2) el $HMoO_4^-$ toma la estructura de MoO_3, según la ecuación (1) [12]. Esto fue lo que ocurrió en las soluciones de pH bajo al preparar la solución con HCl y agregarle Na_2MoO_4.

$$HMoO_4^- + H^+ = MoO_3 + H_2O \quad (1)$$

El potencial de reducción de las especies de molibdeno formados en el sistema Mo- H_2O depende fuertemente del pH [12,13]. Las ecuaciones (2) a (8) muestran las posibles reducciones a las que corresponden los picos 1 y 2 observados en los voltamperogramas [*13*].

A pH bajo (pH < 2):

$$9MoO_3 + 2H^+ + 2e^- = Mo_9O_{26} + 2H_2O \quad (2)$$

$$8Mo_9O_{26} + 2H^+ + 2e^- = 9Mo_8O_{23} + H_2O \quad (3)$$

$$Mo_8O_{23} + 2H^+ + 2e^- = 2Mo_4O_{11} + H_2O \quad (4)$$

$$Mo_4O_{11} + 6H^+ + 6e^- = 4MoO_2 + 3H_2O \quad (5)$$

En las soluciones de bajo pH (pH < 2) se producen varias reducciones secuenciales:

$$MoO_3 \rightarrow Mo_9O_{26} \rightarrow Mo_8O_{23} \rightarrow Mo_4O_{11} \rightarrow MoO_2$$

A pH intermedio (2 < pH < 6):

$$H_2Mo_7O_{24}^{4-} + 18H^+ + 14e^- = 7MoO_2 + 10H_2O \quad (6)$$

$$Mo_7O_{24}^{6-} + 20H^+ + 14e^- = 7MoO_2 + 10H_2O \quad (7)$$

En las soluciones de pH intermedio se redujeron especies poliméricas a MoO_2.

Y a pH > 6:

$$MoO_4^{2-} + 4H^+ + 2e^- = MoO_2 + 2H_2O \quad (8)$$

En las soluciones de pH > 6 el MoO_4^{2-} se redujo directamente a MoO_2.

Los óxidos de molibdeno Mo_8O_{23} y MoO_2 tienen estructura cristalina y pudieron ser identificados por difracción de rayos X (DRX).

Los estudios sobre electrodo de Pt en solución de Na_2MoO_4 evidenciaron que el molibdato se comporta como especie oxidante catódica, capaz de participar en procesos de reducción que justifican su rol inhibidor en aleaciones metálicas. El análisis electroquímico demostró su tendencia a estabilizar superficies metálicas mediante la promoción de películas ricas en Mo, aportando evidencia mecanística independiente al comportamiento observado en aleaciones.

4.6 Análisis por difracción de rayos X

Algunas de las muestras de los ensayos de voltametría cíclica sobre Pt en soluciones de HCl + Na_2MoO_4 fueron analizados por DRX para identificar el óxido que se depositó sobre el Pt [14]. Se determinó, con el respectivo voltamperograma, a qué potencial, pH y temperatura ocurrió la reacción de reducción.

La Figura 155 muestra el difractograma de rayos X obtenido por incidencia rasante, del Pt libre de óxido en ambas caras. Como se aprecia en la imagen aumentada de esta figura, los picos de ambas caras están corridos en ángulo y varían en intensidad y ancho de pico, lo que se debió probablemente a la presencia de tensiones residuales al ser la lámina de Pt muy fina y doblarse con facilidad, además de que no recibió ningún tratamiento térmico para eliminar estas tensiones residuales. Esto hizo

que los ángulos de Bragg que se determinaron estuvieron ligeramente corridos con respecto a los reportados en la base de datos y en las publicaciones [15,16].

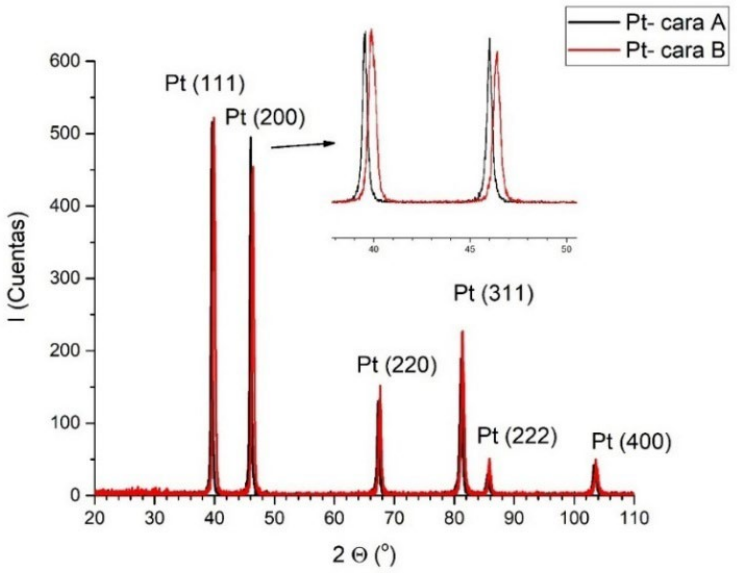


Figura 155 . Difractograma de rayos X de Pt libre de óxido, caras A y B a 30 ºC. Modo de incidencia rasante, tubo de Cu.

La Figura 156 muestra el difractograma de rayos X de los óxidos formados sobre Pt producto de la reducción del MoO_4^{2-} (0,2 M) en soluciones de HCl 0,1 M a 30 ºC. En esta figura aparecen identificados los picos del Pt, los picos correspondientes a los óxidos de molibdeno: MoO_2 y los picos de las sales Na_2MoO_4 y NaCl. También se observa en esta figura la fotografía de la muestra luego del ensayo donde se aprecian los óxidos depositados sobre el Pt durante la voltametría, en las condiciones experimentales mostradas.

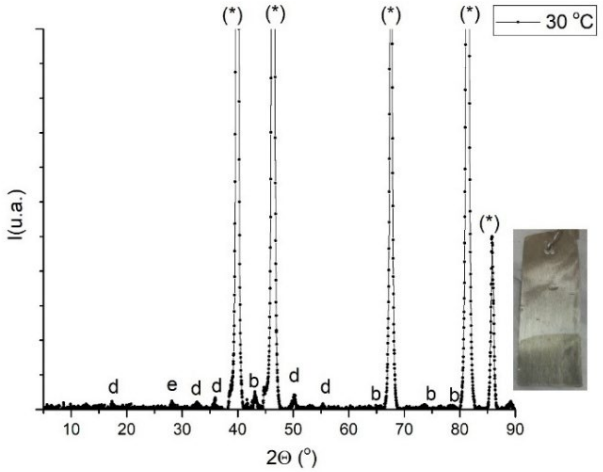


Figura 156. Difractoragama de rayos X de Pt en solución de HCl 0,1 M + Na_2MoO_4 0,2 M a 30 ºC, modo de incidencia Bragg-Brentano, tubo de Cu, en escala arbitraria de intensidad: (*) = Pt, b= MoO_2, d = Na_2MoO_4 y e = NaCl.

En los difractogramas de la Figura 157 aparecen identificados los picos de los óxidos de molibdeno MoO_2 que resultaron de la reducción de MoO_4^{2-} (0,2 M) en soluciones de HCl 0,2 M a 60 y 90 ºC. También aparecen un par de picos correspondientes a las sales de NaCl y Na_2MoO_4. En la fotografía de la lámina de Pt mostrada en esta figura se pueden apreciar los óxidos de molibdeno depositados sobre la muestra de Pt durante la reducción, en las condiciones experimentales mostradas.

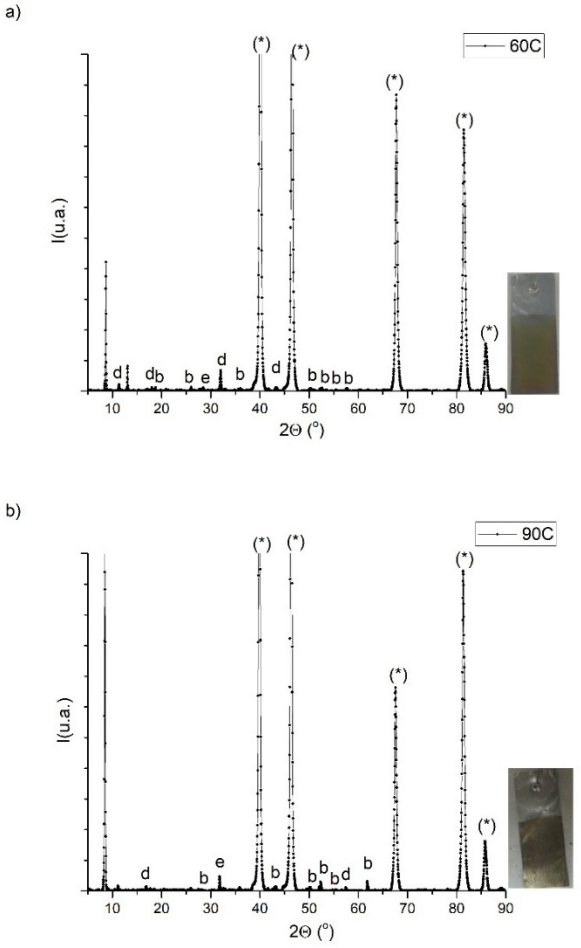


Figura 157. Difractograma de rayos X de Pt en solución de HCl 0,2M + Na_2MoO_4 0,2M a a) 60 ºC y b) 90 ºC, modo de incidencia Bragg-Brentano, tubo de Cu, en escala arbitraria de intensidad: (*) = Pt, b = MoO_2, d = Na_2MoO_4 y e = NaCl.

En los difractogramas de la Figura 158 aparecen identificados los óxidos de molibdeno MoO_3, MoO_2 y el Mo_8O_{23}, estos dos últimos son productos de la reducción de MoO_4^{2-} (0,2 M) sobre el Pt en soluciones de HCl 1 M a 30, 60 y 90 ºC. Además aparecen los picos de difracción de las sales NaCl, Na_2MoO4 y $MoCl_2$. La fotografía de la lámina de Pt luego del ensayo que aparece en esta figura, muestra los óxidos depositados sobre el Pt durante la reducción en las condiciones experimentales mostradas.

Las probables reducciones del MoO_4^{2-} a estos óxidos ya fueron mostradas en la sección anterior. Sin embargo, se volverá a ver en el capítulo de discusión.

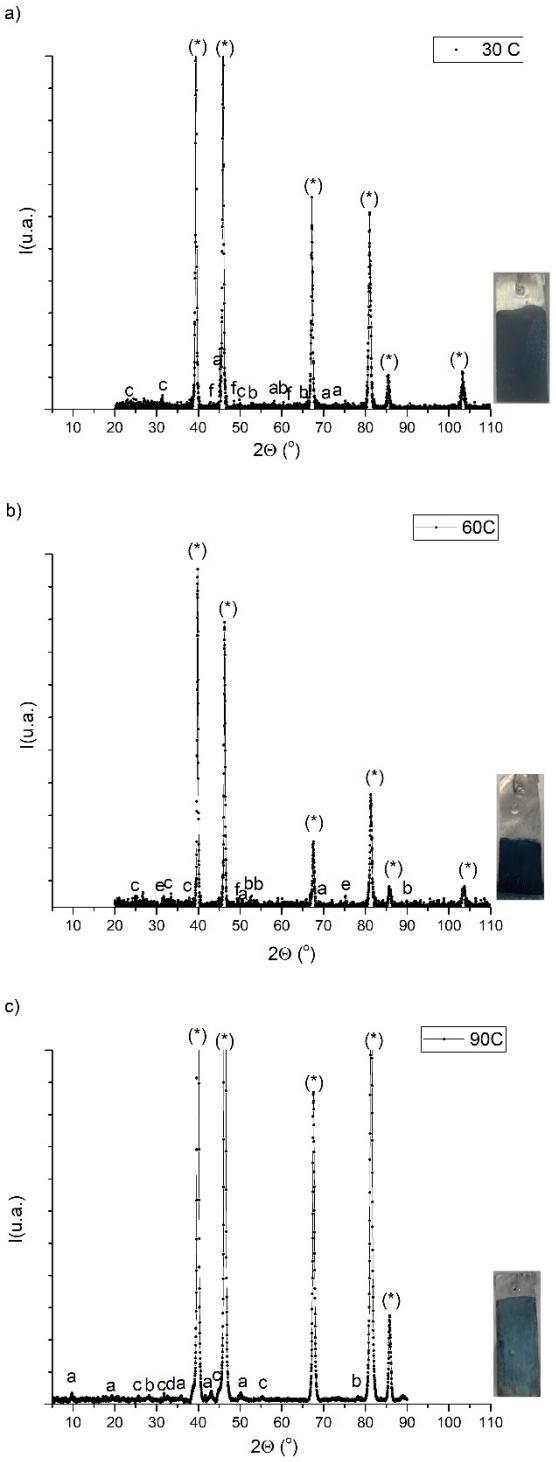


Figura 158. Difractograma de rayos X de Pt en solución de HCl 1 M + Na_2MoO_4 0,2M a a) 30 ºC (modo de incidencia rasante) b) 60 ºC y c) 90 ºC (modo de incidencia Bragg-Brentano), tubo de Cu, en escala arbitraria de intensidad: (*) = Pt, a = MoO_3, b = MoO_2, c = Mo_8O_{23}, d = Na_2MoO_4, e = NaCl y f = $MoCl_2$.

Los difractogramas mostraron la presencia de óxidos y/o hidróxidos ricos en Mo en las probetas ensayadas con molibdato, confirmando la precipitación de fases secundarias protectoras en las bocas de rendija. Los patrones difractométricos

corroboraron que dichos depósitos se forman preferentemente en condiciones de inhibición efectiva y que su intensidad decrece con el aumento de la temperatura, en concordancia con la reducción de la eficiencia inhibitoria observada electroquímicamente.

4.7 Medición del pH de despasivación

Se determinó el pH de despasivación (pHd) de cada aleación, a 60 y a 90°C. Este parámetro puede aportar indicios sobre los mecanismos por los cuales actúan los inhibidores estudiados. Se incluyeron también las aleaciones que no tienen Mo en su composición aunque algunas no presentaron R_{CRIT} en soluciones con Na_2SO_4, $NaNO_3$ y Na_2MoO_4. Para esto se midió el pH de despasivación en soluciones de NaCl y HCl. El método fue descrito en la sección 3.3.3 del capítulo 3 [17,18]. En todas las soluciones ensayadas el criterio para decidir si hubo despasivación de la aleación fue que, tanto el potencial de corrosión (E_{OC}) como el valor de R_p, disminuyeron sustancialmente en la solución con pH ≤ pHd, lo cual ocurrió a medida que se fue disminuyendo progresivamente el pH de la solución en los ensayos.

Desde la Figura 159 hasta la Figura 166 se presentan la evolución de E_{OC} con su correspondiente diagrama de Nyquist, y además se muestra a qué pH corresponde el pH de despasivación, de cada aleación para cada temperatura y concentración de NaCl. En la mayoría de las condiciones experimentales ensayadas se observó que la forma de la curva de E_{OC} vs. tiempo cambió de valores crecientes o estables en el tiempo a una disminución en el tiempo al acercarse al pHd. Sin embargo, el criterio para establecer pHd se estableció a partir de una disminución significativa en el valor de R_p obtenido del ensayo de EIS. En diagrama de Nyquist se observó la disminución del diámetro de la semicircunferencia típica de comportamiento capacitivo, a medida que el pH de la solución disminuyó. Analíticamente, R_p surge del ajuste de circuitos eléctricos equivalentes (Tabla 4, sección 3.3.3, capítulo del método experimental) a los datos de EIS. La despasivación del material se asoció con la disminución abrupta de R_p que ocurre a pHd.

Como se puede apreciar en la Figura 159, el pHd de la aleación 600 fue de 2,74 en solución de NaCl 0,1 M y 3,22 en solución de NaCl 1 M, a 60 °C. Esto indica que a mayor concentración de NaCl fue mayor el pHd de esta aleación, a una misma temperatura.

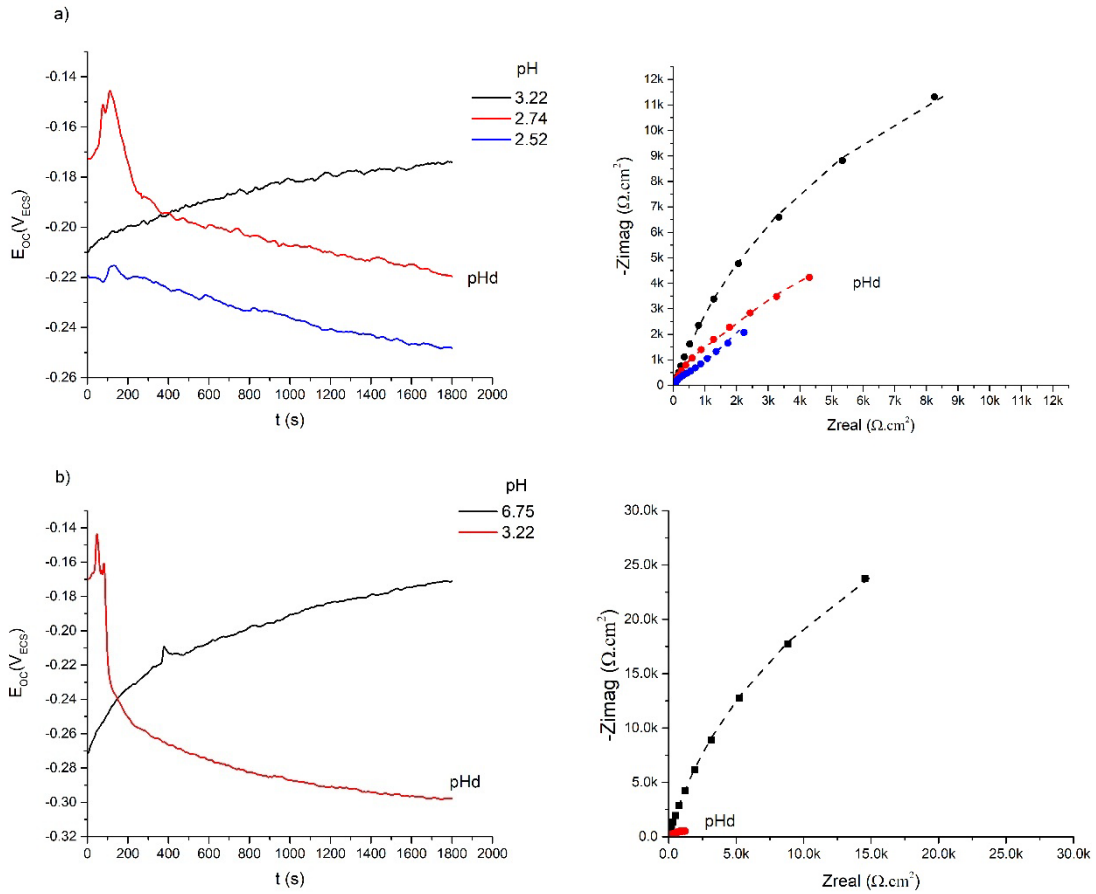


Figura 159. Evolución de E_{OC} (gráfico de la izquierda) y del diagrama de Nyquist (gráfico de la derecha) de la aleación 600 durante las distintas etapas de medición del pH de despasivación (pHd) a 60 ºC en soluciones de: a) NaCl 0,1 M + HCl y b) NaCl 1 M + HCl

La Figura 160 muestra que el pHd de la aleación 600 fue de 2,92 en solución de NaCl 0,1 M, a 90 ºC. En esta figura se aprecia que el pH de la solución de NaCl 0,1 M varió mucho por el agregado de pequeñas cantidades de HCl concentrado que se utilizó para disminuir el pH de la solución. Por esta razón es probable que por limitaciones experimentales, al no poder medir volúmenes más pequeños de HCl, el pHd esté comprendido entre 6,75 y 2,92.

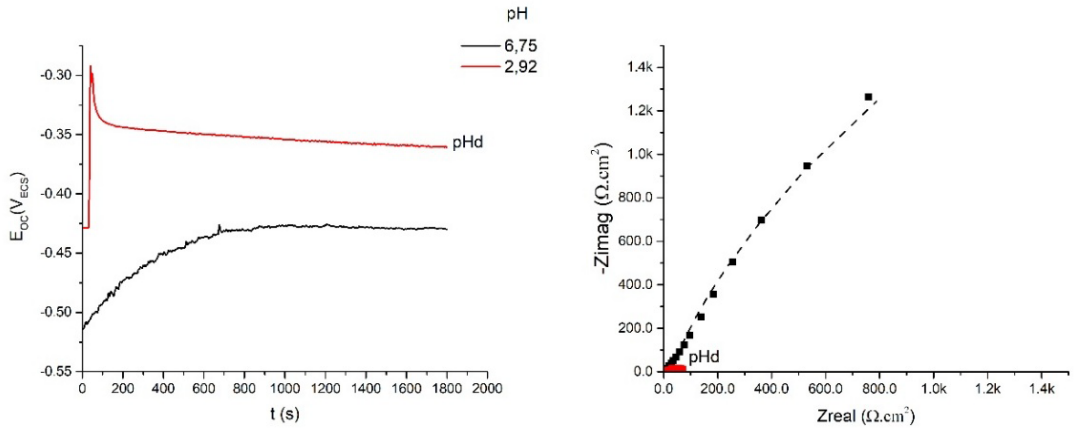


Figura 160. Evolución de E_{OC} (gráfico de la izquierda) y del diagrama de Nyquist (gráfico de la derecha) de la aleación 600 durante las distintas etapas de medición del pH de despasivación (pHd) a 90 ºC en solución de NaCl 0,1 M + HCl.

La Figura 161 muestra que el pHd de la aleación 800 fue de 1,52 en solución de NaCl 0,1 M y 1,92 en solución de NaCl 1M, a 60 ºC. Esto indica que a mayor concentración de NaCl fue mayor el pHd de esta aleación, a una misma temperatura.

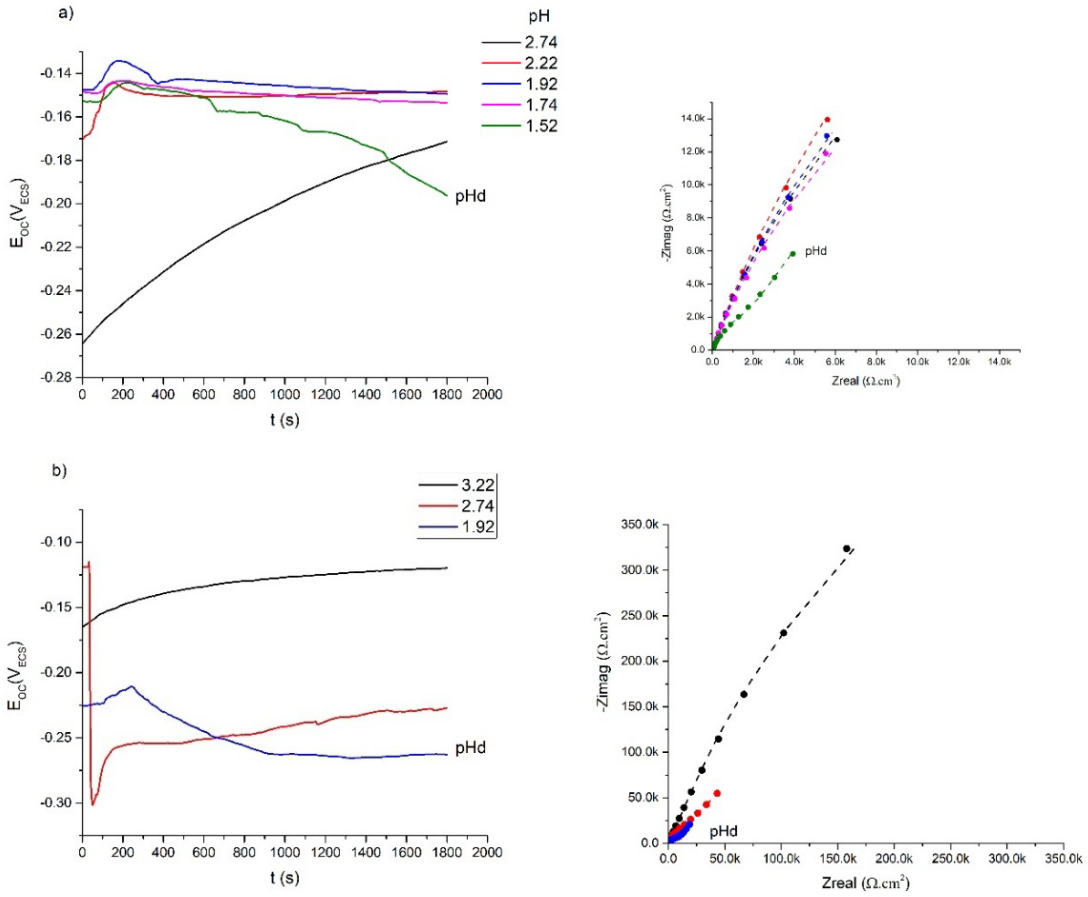


Figura 161. Evolución de E_{OC} (gráfico de la izquierda) y del diagrama de Nyquist (gráfico de la derecha) de la aleación 800 durante las distintas etapas de medición del pH de despasivación (pHd) a 60 ºC en soluciones de: a) NaCl 0,1 M + HCl y b) NaCl 1 M + HCl.

La Figura 162 muestra que el pHd de la aleación 800 fue de 2,62 en solución de NaCl 0,1 M, a 90 ºC. En esta aleación es probable que el pHd esté comprendido entre 6,75 y 2,62 por las mismas razones que las presentadas para la aleación 600.

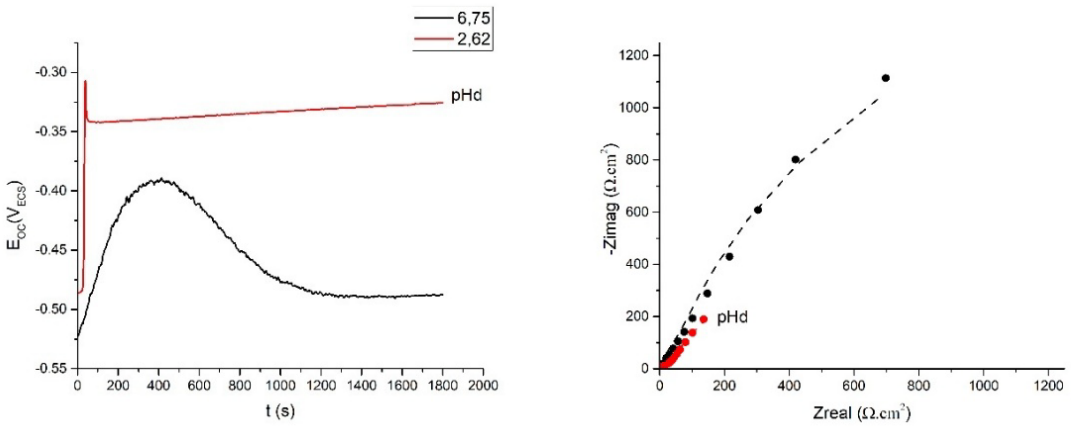


Figura 162. Evolución de E_{OC} (gráfico de la izquierda) y del diagrama de Nyquist (gráfico de la derecha) de la aleación 800 durante las distintas etapas de medición del pH de despasivación (pHd) a 90 ºC en solución de NaCl 0,1 M + HCl.

La Figura 163 muestra que el pHd de la aleación 690 fue de 1,52 en solución de NaCl 0,1 M y 1,92 en solución de NaCl 1 M, a 60 ºC.

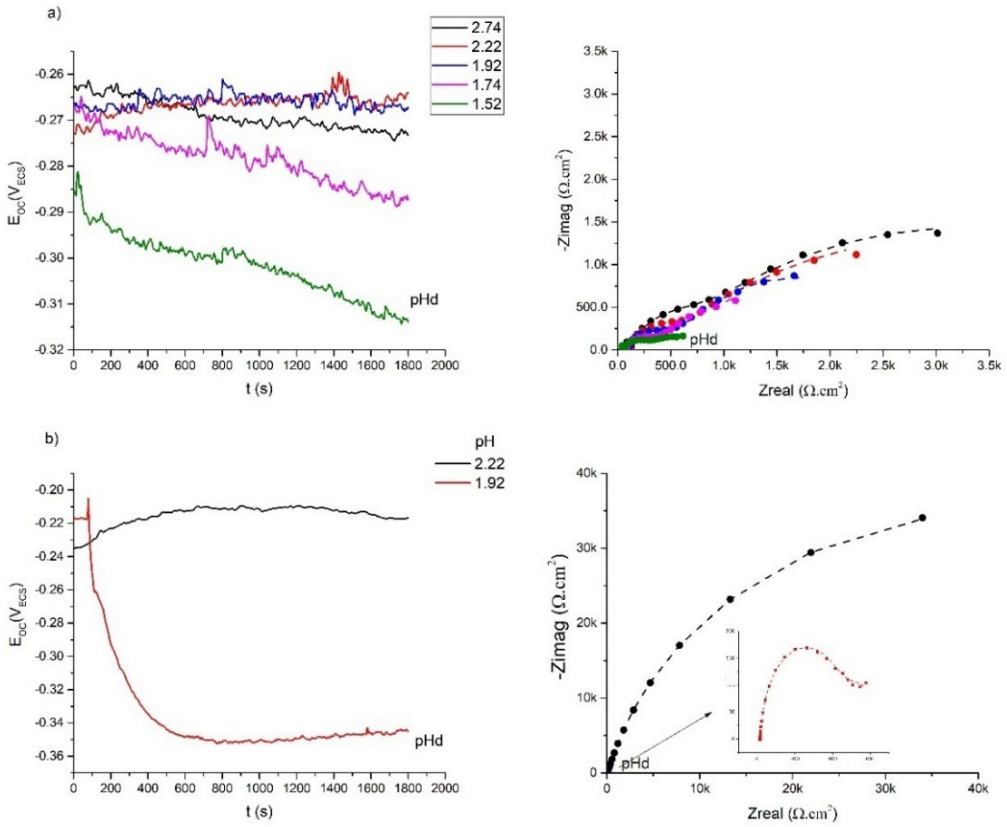


Figura 163. Evolución de E_{OC} (gráfico de la izquierda) y del diagrama de Nyquist (gráfico de la derecha) de la aleación 690 durante las distintas etapas de medición del pH de despasivación (pHd) a 60 ºC en soluciones de: a) NaCl 0,1 M + HCl y b) NaCl 1 M + HCl.

En la Figura 164 se aprecia que el pHd de la aleación 690 fue de 2,44 en solución de NaCl 0,1 M, a 90 ºC. En esta aleación es probable que el pHd esté comprendido entre 6,75 y 2,44 por las mismas razones que las presentadas para la aleación 600 y 800.

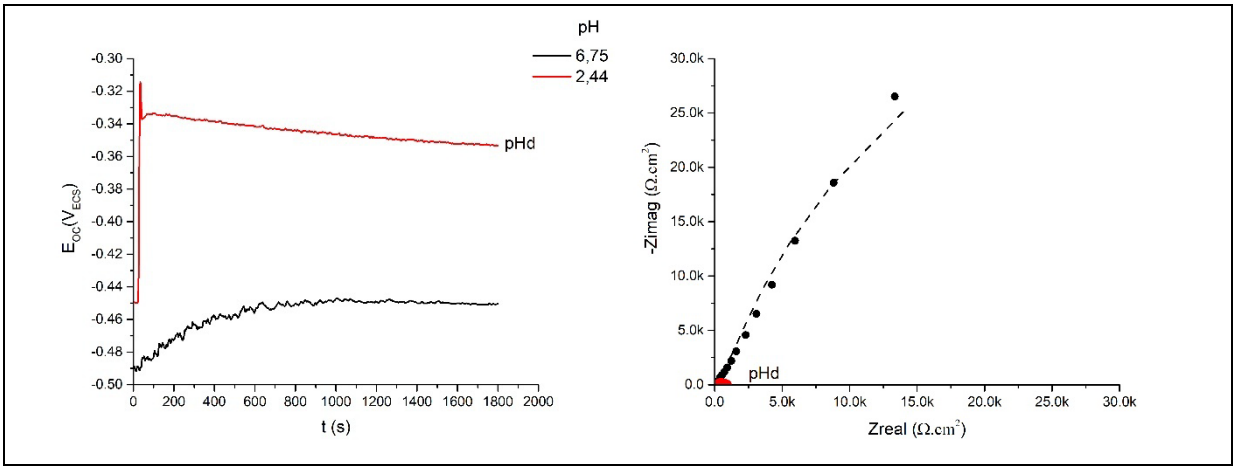


Figura 164. Evolución de E_{OC} (gráfico de la izquierda) y del diagrama de Nyquist (gráfico de la derecha) de la aleación 690 durante las distintas etapas de medición del pH de despasivación (pHd) a 90 ºC en solución de NaCl 0,1 M + HCl.

Lo observado para las aleaciones de Ni-Fe-Cr ensayadas, indican que a mayor concentración de NaCl fue mayor el pHd de estas aleaciónes a una misma temperatura (T = 60 ºC). De igual forma se obtuvo un mayor valor de pHd a mayor temperatura, a igual concentración de cloruro (NaCl = 0,1 M) en estas aleaciones.

La Figura 165 muestra que el pHd de la aleación 625 fue de 0,11 en solución de NaCl 0,1 M y -0,05 en solución de NaCl 1 M, a 60 ºC.

La Figura 166 indica que el pHd de la aleación 625 fue de 0,37 en solución de NaCl 0,1 M, a 90 ºC.

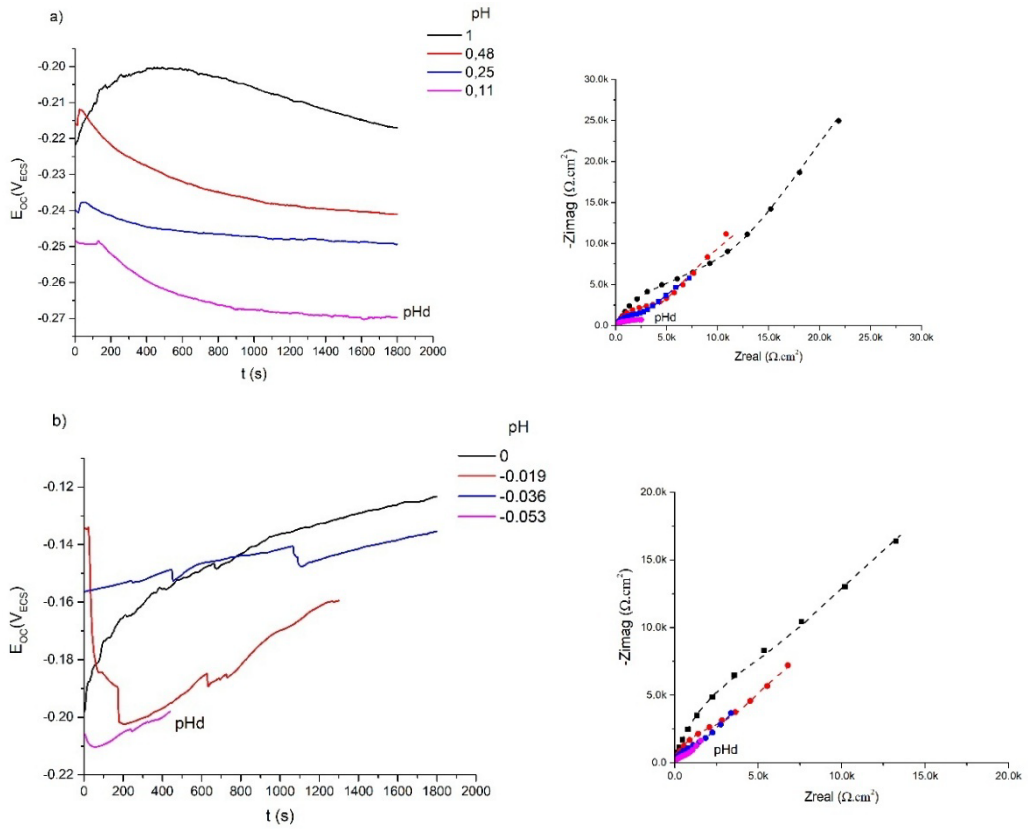


Figura 165. Evolución de E_{OC} (gráfico de la izquierda) y del diagrama de Nyquist (gráfico de la derecha) de la aleación 625 durante las distintas etapas de medición del pH de despasivación (pHd) a 60 ºC en soluciones de: a) NaCl 0,1 M + HCl y b) NaCl 1 M + HCl.

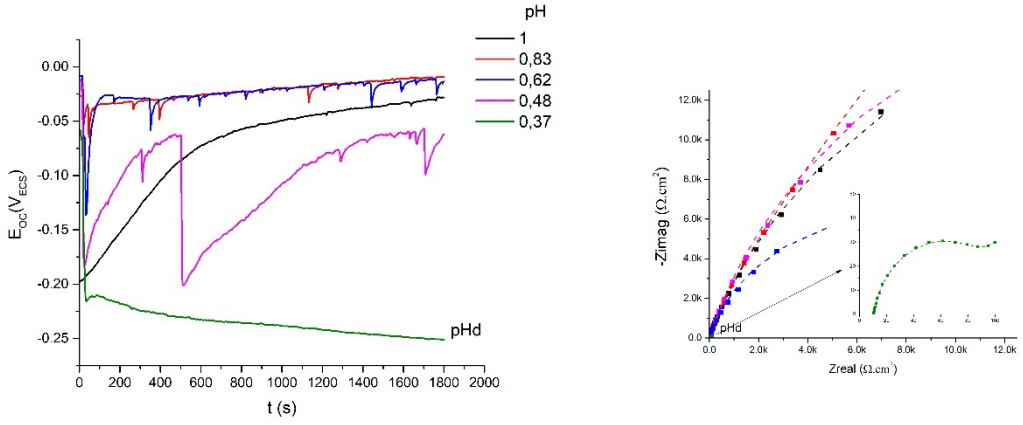


Figura 166. Evolución de E_{OC} (gráfico de la izquierda) y del diagrama de Nyquist (gráfico de la derecha) de la aleación 625 durante las distintas etapas de medición del pH de despasivación (pHd) a 90 ºC en solución de HCl 0,1 M + HCl.

En la Figura 167 se muestra que el pHd de la aleación G-35 fue de -0,21 en solución de NaCl 1 M, a 60 ºC y 0,29 en solución de NaCl 0,1 M, a 90 ºC. Esto indica que a menor concentración de NaCl y mayor temperatura fue mayor el pHd de esta aleación.

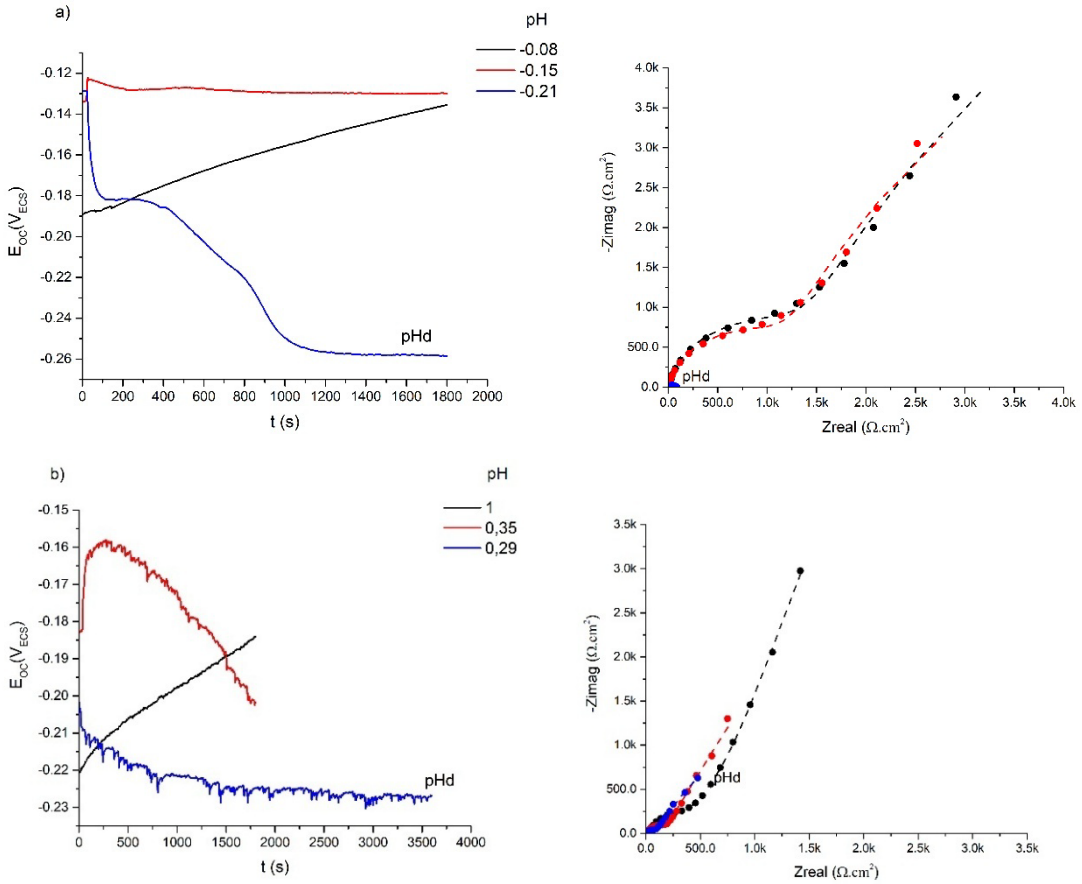


Figura 167. Evolución de E_{OC} (gráfico de la izquierda) y del diagrama de Nyquist (gráfico de la derecha) de la aleación G-35 durante las distintas etapas de medición del pH de despasivación (pHd) en soluciones de: a) NaCl 1M + HCl a 60 ºC y b) NaCl 0,1 M + HCl a 90 ºC.

En la Figura 168 se aprecia que el pHd de la aleación C-22 fue de -0,26 en solución de NaCl 1 M, a 60 ºC, y 0,25 en solución de NaCl 0,1 M, a 90 ºC.

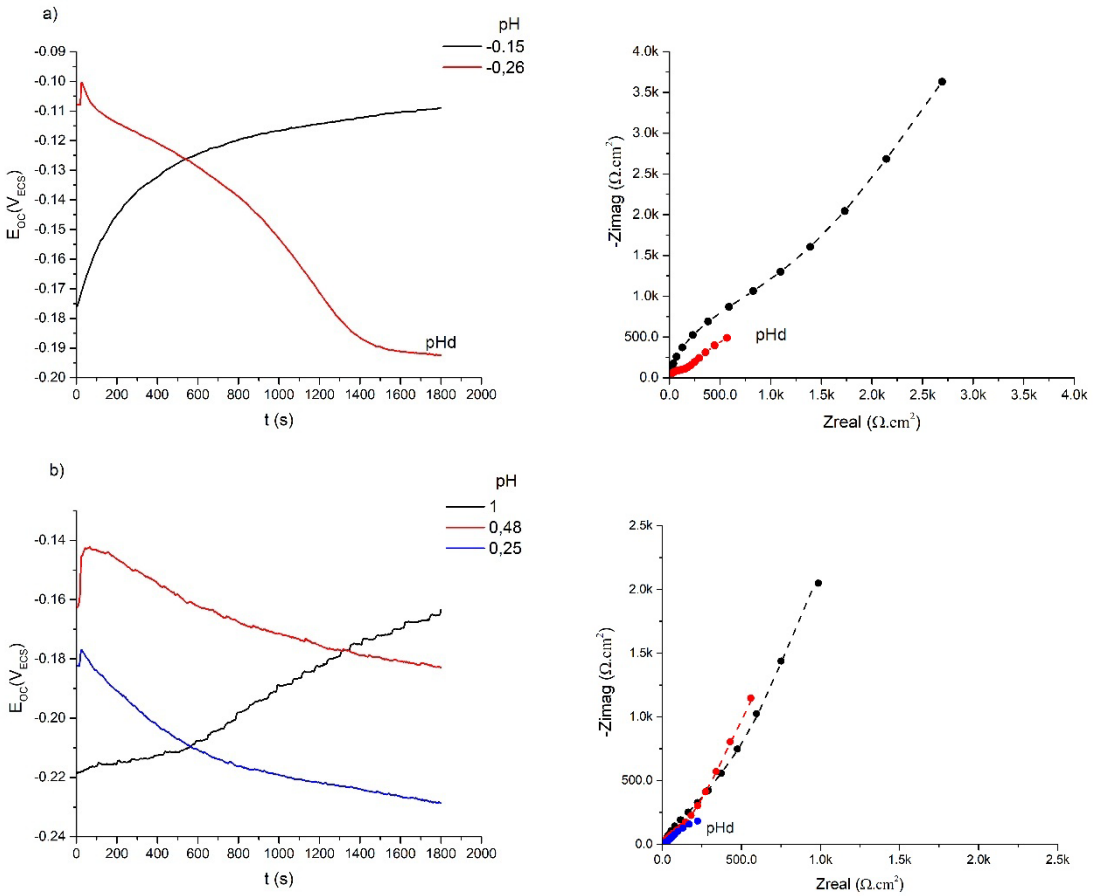


Figura 168. Evolución de E_{OC} (gráfico de la izquierda) y del diagrama de Nyquist (gráfico de la derecha) de la aleación C-22 durante las distintas etapas de medición del pH de despasivación (pHd) en soluciones de: a) NaCl 1M + HCl a 60 ºC y b) NaCl 0,1 M + HCl a 90 ºC.

En la Figura 169 el pHd de la aleación C-22HS fue de - 0,26 en solución de NaCl 1 M, a 60 ºC y 0,25 en solución de NaCl 0,1 M, a 90 ºC.

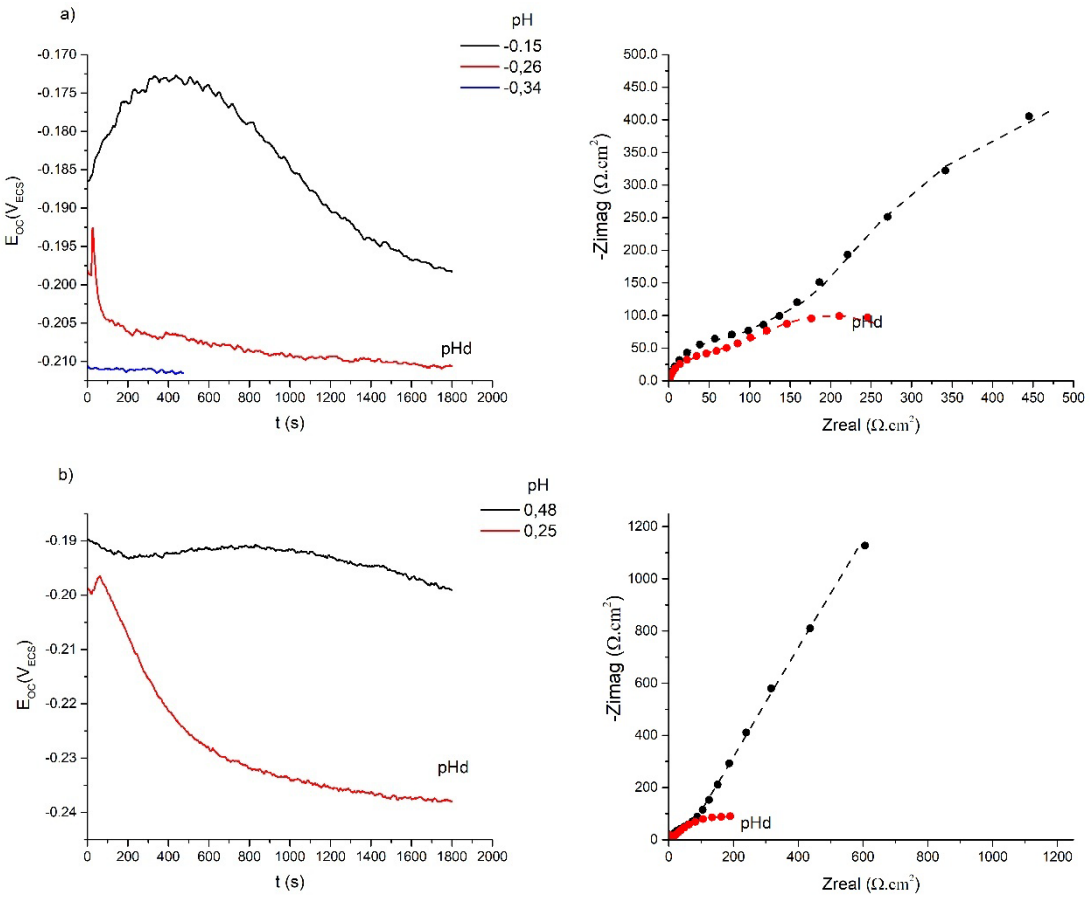


Figura 169. Evolución de E_{OC} (gráfico de la izquierda) y del diagrama de Nyquist (gráfico de la derecha) de la aleación C-22HS durante las distintas etapas de medición del pH de despasivación (pHd) en soluciones de: a) NaCl 1 M + HCl a 60 ºC y b) NaCl 0,1 M + HCl, a 90 ºC.

Para las aleaciones Ni-Cr-Mo estudiadas, se observó que al variar la concentración de NaCl de Mayor a menor (de 1 a 0,1 M) y la temperatura de menor a mayor (de 60 90 ºC) se obtuvo un mayor pHd en estas aleaciones.

La Tabla 14 y la Tabla 15 muestran los valores de R_p, el pHd y la cantidad de constantes de tiempo utilizadas en el ajuste. La bondad del ajuste se tomó con un error chi^2 < 0,01. Estos valores de R_p corresponden a la resistencia de la constante de tiempo de bajas frecuencias determinados por el ajuste del circuito equivalente al espectro EIS obtenido en las condiciones experimentales, al pHd de las aleaciones ensayadas, a 60 y 90 ºC.

Tabla 14. Valores de R_p, pHd y número contantes de tiempo (CT) usados en el ajuste, al pH de despasivación de las aleaciones a 60 y 90 ºC en soluciones de $[Cl^-]$ = 0,1 M.

Temperatura (ºC)	60			90		
Aleación	**CT**	**Rp (kΩ.cm²)**	**pHd**	**CT**	**Rp (kΩ.cm²)**	**pHd**
600	2	4,85	2,74	2	0,42	2,92
800	3	14,83	1,52	1	0,52	2,62
690	3	0,80	1,52	3	0,86	2,44
625	3	0,22	0,11	3	0,33	0,37
G-35	--	--	--	3	5,23	0,29
C-22	--	--	--	3	0,48	0,25
C-22HS	--	--	--	2	0,32	0,25

Tabla 15. Valores de R_p y número de constantes de tiempo (CT) usados en el ajuste, al pH de despasivación de las aleaciones a 60 ºC en soluciones de $[Cl^-]$ = 1 M.

Temperatura (ºC)	60		
Aleación	**CT**	**Rp (kΩ.cm²)**	**pHd**
600	2	1,89	3,22
800	2	31,4	1,92
690	3	0,66	1,92
625	3	8,55	-0,05
G-35	3	0,19	-0,21
C-22	3	0,93	-0,26
C-22HS	2	0,31	-0,26

Los circuitos equivalentes utilizados en el ajuste fueron los más simples que pudieron simular adecuadamente los resultados experimentales. Hay que resaltar que a partir del análisis de los datos de EIS se pueden obtener diversos datos cinéticos importantes. Sin embargo, el objetivo de este trabajo fue obtener la resistencia de polarización, ya que una disminución considerable respecto a sus valores iniciales, permitió determinar el pHd de las aleaciones estudiadas al disminuir secuencialmente el pH de las soluciones empleadas para su medición [17].

Como se aprecia en la Tabla 14 y Tabla 15, en la mayoría de los ensayos se utilizaron circuitos equivalentes de dos y tres constantes de tiempo, salvo la aleación 800 que presentó una contante de tiempo en solución de NaCl 0,1 M a 90 ºC. Los ajustes de circuitos equivalentes con tres constantes de tiempo se realizaron en general en soluciones de NaCl 0,1 M a 60ºC en las aleaciones Ni-Cr-Fe, excepto la aleación 600 y en las aleaciones Ni-Cr-Mo a 90 ºC, exceptuando a la aleación C- 22HS. La aleación 625 mostró 3 constantes de tiempo en el ajuste a 60 y 90 ºC en solución de NaCl 0,1 M. Para las soluciones de NaCl 1 M ensayadas a 60 ºC se emplearon, en el ajuste, 2 constantes de tiempo en las aleaciones 600, 800 y C-22HS, el resto de las aleaciones se ajustaron con 3 constantes de tiempo.

La Tabla 14 y Tabla 15 indican que a medida que la aleación es más resistente a la corrosión localizada (mayor PRE) el pH de despasivación es menor. Este dato es importante para analizar el mecanismo de inhibición del molibdato, que forma especies poliméricas cuya cinética de precipitación se acelera al disiminuir el pH [12, 19-21]. Por el contrario, los mecanismos de inhibición postulados para sulfato y el nitrato están menos afectados por el pH local de la rendija [19, 22-29]. Este tema se abordará en mayor detalle en la Discusión.

4.8 Referencias

1. E. C. Hornus, Efecto de la temperatura sobre la corrosión localizada de aleaciones de interés nuclear. Tesis de Doctorado, Instituto Sabato, Universidad Nacional de General San Martín, Argentina (2018).

2. M. Rincón Ortiz, Corrosión de una superaleación de níquel en componentes de aguas subterráneas. Tesis de Doctorado, Instituto Sabato, Universidad Nacional de General San Martín, Argentina (2011).

3. J. Postlethwaite, R. J. Scoular, and M. H. Dobbin. Localized Corrosion of Molybdenum-Bearing Nickel Alloys in Chloride Solutions. CORROSION—NACE. Vol. 44, No. 4, (1988).

4. M. Rincón Ortiz, M. A. Rodríguez, R. M. Carranza. Efecto de la especiación química del carbonato sobre la corrosión en rendijas de una superaleación de níquel. Artículos de Investigación Científica y Tecnológica. (2016). http://dx.doi.org/10.18273/revion.v30n1-2017001.

5. N. S. Zadorozne, M. C. Giordano, R. B. Rebak, A. E. Ares y R. M. Carraza. Comportamiento anódico de aleaciones base níquel en medios conteniendo bicarbonato.
https://inis.iaea.org/collection/NCLCollectionStore/_Public/46/135/46135006.pdf

6. R. B. Rebak, Factors affecting the crevice corrosion susceptibility of Alloy 22, Paper Nº05610, Corrosion/05, NACE Intl., Houston, TX (2005).

7. D. S. Dunn, G. A. Cragnolino and N. Sridhar, An electrochemical approach to predicting long-term localized corrosion of corrosion-resistant high-level nuclear waste container materilas, Corrosion Vol. 56, Nº1, (2000).

8. A. J., Sedriks, Corrosion resistance of austenitic Fe-Cr-Ni-Mo alloys in marine environments. International Metals Reviews, Vol.27, NO.6, (1982).

9. G. O. Ilevbare, K. J. King, S. R. Gordon, H. A. Elayat, G. E. Gdowski and T. S. E. Gdowski, Effect of Nitrate on the Repassivation Potential of Alloy 22 in Chloride-Containing Environments, Journal of The Electrochemical Society, Vol. 152, Nº12, (2005).

10. M. W. Breiter and J. L. Weininger. Dissolution of Oxygen Layers on Platinum in Chloride Solutions. JOURNAL OF THE ELECTROCHEMICAL SOCIETY. Vol. 109, No. 12, (1962).

11. E. M. Hudak, J T Mortimer and H B Martin, Platinum for neural stimulation: J. Neural Eng. 7, (2010).

12. M. Pourbaix, Atlas of Electrochemical equilibria in aqueous solutions. NACE Intl., (1974).

13. Pavel Anatolyevich Nikolaychuk and Aleksandr Georgievich Tyurin. Revisión del diagrama de Pourbaix del molibdeno. El legado de Butlerov- . Vol. 24. No. 2, (2011). http://butlerov.com/files/reports/2011/vol24/2/101/101-105.pdf

14. L.O. Alemán-Vázquez, E. Torres-García, J.R. Villagómez-Ibarra, and J. L. Cano-Domínguez. Effect of the particle size on the activity of MoOxCy catalysts for the isomerization of heptane. Catalysis Letters Vol. 100, (2005).

15. Colorado, H. A., Salva, H. R y Ghilarducci, A. A. Deformación elástica residual en láminas de acero AISI 304 recubiertas con una película de nitruro de titanio depositada por PVD-Magnetron sputtering. Dyna, Año 76, Nro. 160, Medellín, (2009).

16. Sarmast, A., Schubnell, J., Preußner, J., Hinterstein, M. and Carl, E. Residual stress analysis in industrial parts: a comprehensive comparison of XRD methods. J Mater Sci (2023).

17. Rodriguez, M.A., Carranza, R. y Reebak, R.B. Passivation and Depassivation of Alloy 22 in Acidic Chloride Solutions. Journal of The Electrochemical Society, 157 (1), (2010).

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

19. Ürgen, M., & Çakir, A. F. The effect of molybdate ions on the temperature dependent pitting potential of austenitic stainless steels in neutral chloride solutions. Corrosion Science, 32(8), (1991).

20. Upadhyay, N., Pujar, M. G., Singh, S. S., Krishna, N. G., Mallika, C., & Kamachi Mudali, U. Evaluation of the Effect of Molybdenum on the Pitting Corrosion Behavior of AusteniticStainless Steels Using Electrochemical Noise Technique. Corrosion, 73(11), (2017).

21. Ait Albrimi, Y., Ait Addi, A., Douch, J., Souto, R. M., & Hamdani, M. Inhibition of the pitting corrosion of 304 stainless steel in 0.5 M hydrochloric acid solution by heptamolybdate ions. Corrosion Science, 90, (2015).

22. Galvele, J. R. Transport processes and the mechanism of pitting of metals. Journal of The Electrochemical Society, 123(4), (1976).

23. Pistorius, P. C., & Burstein, G. T. Growth of corrosion pits on stainless steel in chloride solution containing dilute sulphate. Corrosion Science, 33(12), (1992).

24. Yashiro H, Oyama A, Tanno K. Effects of temperature and potential on the inhibitive action of oxoacid salts for pitting in high temperature chloride solutions. Corrosion 53, (1997).

25. Newman, R. C., & Shahrabi, T. The effect of alloyed nitrogen or dissolved nitrate ions on the anodic behaviour of austenitic stainless steel in hydrochloric acid. Corrosion Science, 27(8), (1987).

26. Ilevbare, G. O. Effect of Sulfate on the Passive and Crevice Corrosion Properties of Alloy 22 in 4 M Sodium Chloride. Corrosion, 62(4), (2006).

27. Zuo, Y., Wang, H., Zhao, J., & Xiong, J. The effects of some anions on metastable pitting of 316L stainless steel. Corrosion Science, 44(1), (2002).

28. Brossia, C. S., & Kelly, R. G. Occluded solution chemistry control and the role of alloy sulfur on the initiation of crevice corrosion in type 304ss. Corrosion Science, 40(11), (1998).

29. Lillard, R. S., Vasquez, G., & Bahr, D. F. The Kinetics of Anodic Dissolution and Repassivation on Stainless Steel 304L in Solutions Containing Nitrate. Journal of The Electrochemical Society, 158(6), (2011).

CAPÍTULO 5

DISCUSIÓN

5. DISCUSIÓN 285
5.1. Potencial de repasivación en soluciones de NaCl 0,1M 285
5.2. Efecto de los inhibidores de acuerdo al potencial $E_{R,CREV}$ 287
5.2.1. Efecto del Na_2SO_4 287
5.2.2. Efecto del $NaNO_3$ 290
5.2.3. Efecto del Na_2MoO_4 293
5.3. Efecto de los inhibidores de acuerdo a R_{CRIT} 296
5.3.1. Efecto del Na_2SO_4 297
5.3.2. Efecto del $NaNO_3$ 298
5.3.3. Efecto del Na_2MoO_4 299
5.4. Efecto de los inhibidores en condiciones de circuito abierto 303
5.4.1. Análisis de E_{OC} 304
5.4.2. Análisis de R_{CRIT} 309
5.4.3. Análisis termodinámico 311
5.5. Mecanismos de inhibición 315
5.6. Explicación propuesta 323
5.7. Referencias 327

5. DISCUSIÓN

5.1. Potencial de repasivación en soluciones de NaCl 0,1M

Se determinaron los valores de $E_{R,CREV}$, por el método PD-GS-PD, de las aleaciones de Ni, en soluciones de NaCl 0,1 M a 30, 60 y 90 ºC, para establecer su resistencia a la corrosión en rendijas, en función de la temperatura. Las medidas de $E_{R,CREV}$ se relacionaron con el PRE de las aleaciones.

La Figura 1 muestra la dependencia de $E_{R,CREV}$ con el PRE de las aleaciones estudiadas, medidos en solución de NaCl 0,1M a 30, 60 y 90 ºC (Tabla 1, sección 4.1, capítulo de resultados).

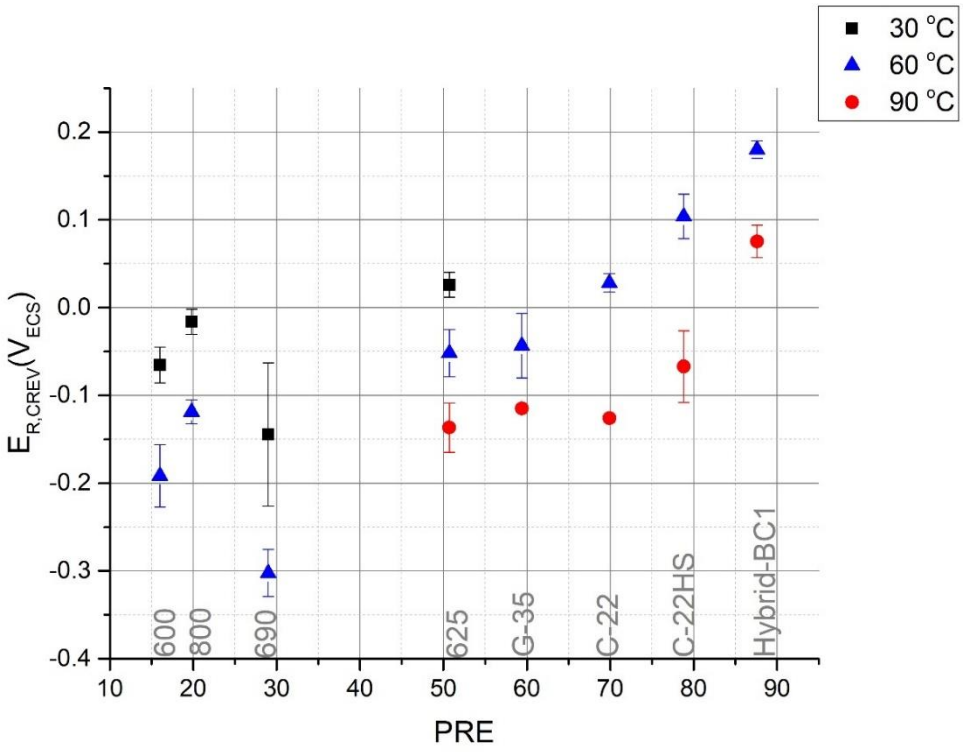


Figura 1. $E_{R,CREV}$ de las aleaciones de Ni en soluciones de NaCl 0,1 M en función de PRE a distintas temperaturas.

Como se puede observar en la Figura 1, en todas la aleaciones de Ni ensayadas, excepto en la 690, el valor de $E_{R,CREV}$ aumentó con el PRE en soluciones de NaCl 0,1M en las temperaturas mostradas. También se observa que el $E_{R,CREV}$ disminuye con el aumento de la temperatura en cada aleación.

Tal como ya se ha evidenciado, el Mo como aleante es beneficioso en cuanto a la resistencia al ataque localizado por CR. Las aleaciones Ni-Cr-Fe mostraron menores valores de $E_{R,CREV}$ que las aleaciones Ni-Cr-Mo en NaCl 0,1 M, a las temperaturas ensayadas.

Como ya se presentó en el capítulo de Introducción, Maristany [1] relacionó el menor valor de $E_{R,CREV}$ de la aleación 690 respecto a las aleaciones 600 y 800 (de menor PRE), con su mayor contenido de Cr. Este comportamiento fue atribuido a la dificultad que presenta la aleación 690, de mayor contenido de Cr que las aleaciones 600 y 800, para recuperar la pasividad una vez iniciada la corrosión en rendijas producto de la elevada acidez en la solución de la rendija.

De acuerdo con el modelo de acidificación localizada de Galvele, el potencial de repasivación de la corrosión en rendijas puede expresarse conforme a la ecuación (*1*) [2], donde E_{CORR}* es el potencial de corrosión de la aleación en la solución ácida de la rendija, η es la polarización anódica necesaria para producir la acidificación crítica en la rendija y ΔΦ es la caída óhmica de potencial.

$$E_{R,CREV}^{Cl} = E_{CORR}^{*} + \eta + \Delta\phi \qquad (1)$$

Hornus [*3*] aplicó el modelo de Galvele, para estudiar la CR de las aleaciones Ni-Cr-Mo 625, C-22, C-22HS, HYBRID-BC1 y algunos aceros inoxidables, en soluciones de cloruro 0,1-10 M, a distintas temperaturas, utilizando el método PD-GS-PD. Informó que η mostró un notable aumento con el PRE. Sin embargo, ΔΦ no mostró una variación tan sencilla con el PRE. En soluciones de cloruro más diluidas, la resistencia a la corrosión en rendijas de estas aleaciones podría no ser la que se deduce de su PRE, puesto que ΔΦ se convierte en la principal contribución a $E_{R,CREV}$. Esto está de acuerdo con lo observado por Sosa Haudet et al. [4] para una variedad de aleaciones de níquel en soluciones de cloruro 0,1-10 M, a 60 ºC. En un trabajo previo Hornus [5] encontró que E_{CORR}* en la solución simulada de la rendija (evaluado en HCl 1 - 3 M) a 60°C aumentó ligeramente con el PRE de las aleaciones.

Los resultados de esta tesis muestran (Figura 1) una dependencia de $E_{R,CREV}$ con el PRE de las aleaciones de Ni-Cr-Mo en NaCl 0,1 M a 60 ºC. Para aplicar el modelo de Galvele en el análisis de los resultados de esta tesis debemos considerar que E_{CORR^*} y η aumentan con el PRE y que ΔΦ no presenta una variación tan sencilla, sino que depende de la concentración de cloruro de la solución y posiblemente de la composición química de la aleación. Por otro lado, $E_{R,CREV}$ disminuyó con la temperatura lo que ratifica lo que obtuvo Hornus en las aleaciones de Ni-Cr-Mo [3,5]: los parámetros E_{CORR}*, η y ΔΦ, son dependientes de la temperatura, para $T \geq 60\ ^{o}C$.

En conclusión, el $E_{R,CREV}$ en NaCl 0,1 M disminuye con la temperatura y aumenta con el PRE, confirmando que la resistencia a la corrosión en rendijas depende de la composición de la aleación y puede analizarse utilizando el modelo de Galvele.

5.2. Efecto de los inhibidores de acuerdo al potencial $E_{R,CREV}$

Como ya se mostró, en soluciones de NaCl 0,1M, se midieron los potenciales de repasivación de la CR de todas las aleaciones ensayadas a 30, 60 y 90 ºC (Figura 1). El modelo de Galvele especifica los parámetros que intervienen en el potencial de repasivación en soluciones de cloruro, según la ecuación (*1*). Galvele propuso que en presencia de un inhibidor, existe un aporte adicional a $E_{R,CREV}$, según la ecuación (*2*):

$$E_{R,CREV}^{Cl+inh} = E_{CORR}^{*} + \eta + \Delta\phi + E_{inh} \quad (2)$$

Análogamente a la ecuación (*1*), la ecuación (*2*) establece el potencial de repasivación en función de las diferentes contribuciones, en presencia de un inhibidor. El aporte del inhibidor (E_{inh}) se puede calcular restando ambas ecuaciones. Esto se debe a que los parámetros E_{CORR}^{*}, η y $\Delta\phi$ son los mismos si se evalúan en soluciones con la misma concentración de cloruro y la misma temperatura [3,5]. Entonces, el aporte del inhibidor al potencial de repasivación se calculó según la ecuación (*3*):

$$E_{inh} = E_{R,CREV}^{Cl+inh} - E_{R,CREV}^{Cl} \quad (3)$$

5.2.1. Efecto del Na_2SO_4

La Figura 2 muestra el potencial $E_{R,CREV}$ de las aleaciones en NaCl 0,1 M y en NaCl 0,1 M + Na_2SO_4 (para dos concentraciones) en función del PRE, a cada temperatura. La diferencia entre los potenciales de repasivación con y sin inhibidor representa el aporte del potencial E_{inh} al $E_{R,CREV}$ en cada condición ensayada. El aporte de E_{inh} del Na_2SO_4 produjo un incremento de $E_{R,CREV}$ en casi todas las aleaciones ensayadas. Las únicas condiciones en las cuales no se apreció un efecto inhibidor fueron las siguientes: aleación 800, a 30 y 60 ºC, y aleación 625 en Na_2SO_4 0,01 M, 90 ºC.

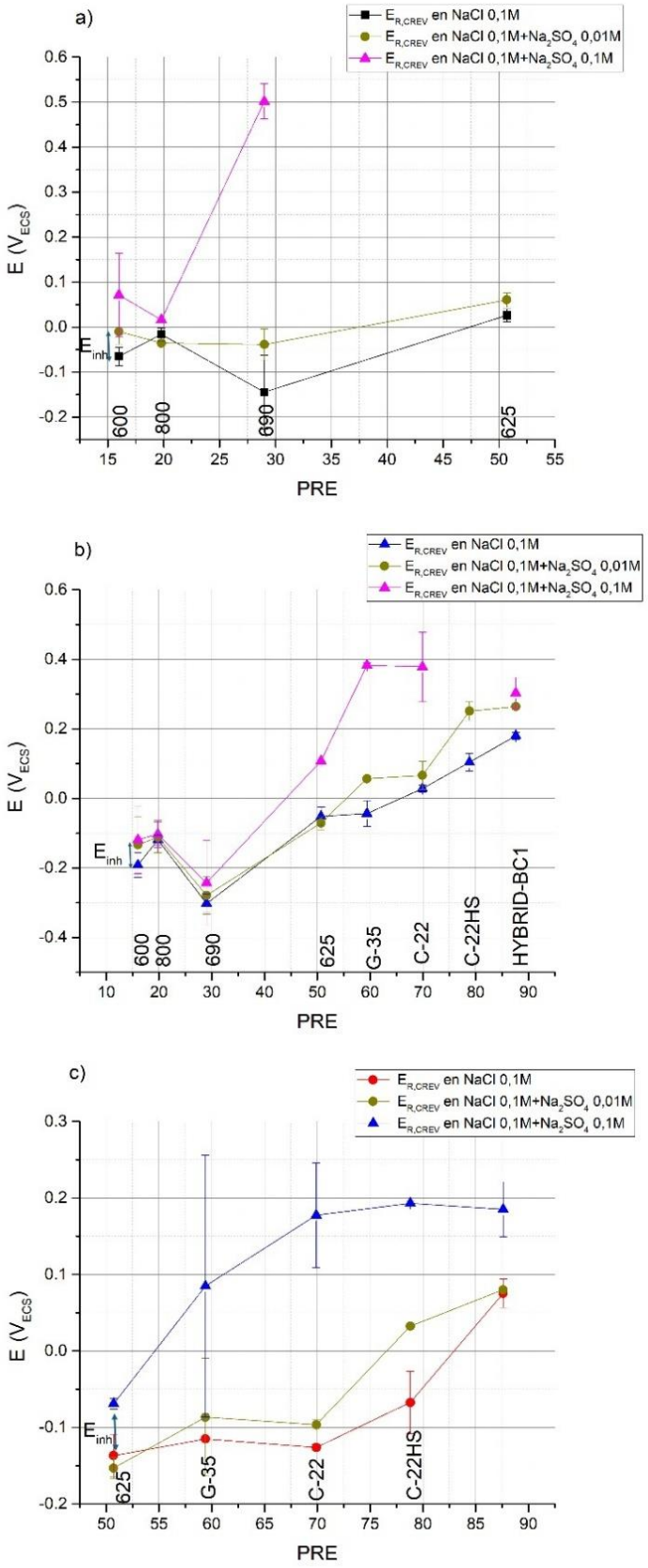


Figura 2. Potenciales de repasivación ($E_{R,CREV}$) de la aleaciones de Ni en función del PRE en soluciones de NaCl 0,1 M y NaCl 0,1 M + Na_2SO_4 a: a) 30 ºC b) 60 ºC y c) 90 ºC.

En la Figura 3 y la Figura 4 se resume el aporte de E_{inh} debido al agregado de Na_2SO_4 para las aleaciones 600, 800, 690 y 625 en NaCl 0,1 M, a distintas concentraciones de este inhibidor ($R \leq R_{CRIT}$), a 30, 60 y 90 ºC. E_{inh} se obtuvo mediante la ecuación (*3*), utilizando valores promedio de $E_{R,CREV}^{Cl+inh}$ y $E_{R,CREV}^{Cl}$. Las barras de error indican las respectivas desviaciones estándar. Los valores negativos de E_{inh} indican que el inhibidor no aportó a $E_{R,CREV}$ en esas condiciones experimentales. Es decir, que no hubo un efecto inhibidor, sino un efecto levemente agresivo. En estas figuras las aleaciones fueron ordenadas en función del PRE en el eje horizontal.

La Figura 3 muestra que en la aleación 600 hubo igual aporte de E_{inh} al $E_{R,CREV}$ a 30 y 60 ºC. En la aleación 800 el aporte de E_{inh} solo ocurrió a 60 ºC. En las aleaciones 690 y 625 hubo un aporte significativo de E_{inh} a 30 ºC, pero este aporte disminuyó a 60 °C. No se apreció un aumento sostenido de E_{inh} con el incremento en la concentración de Na_2SO_4 en las aleaciones Ni-Cr-Fe, lo cual sí se observó en la aleación 625, a 30 y 60 ºC.

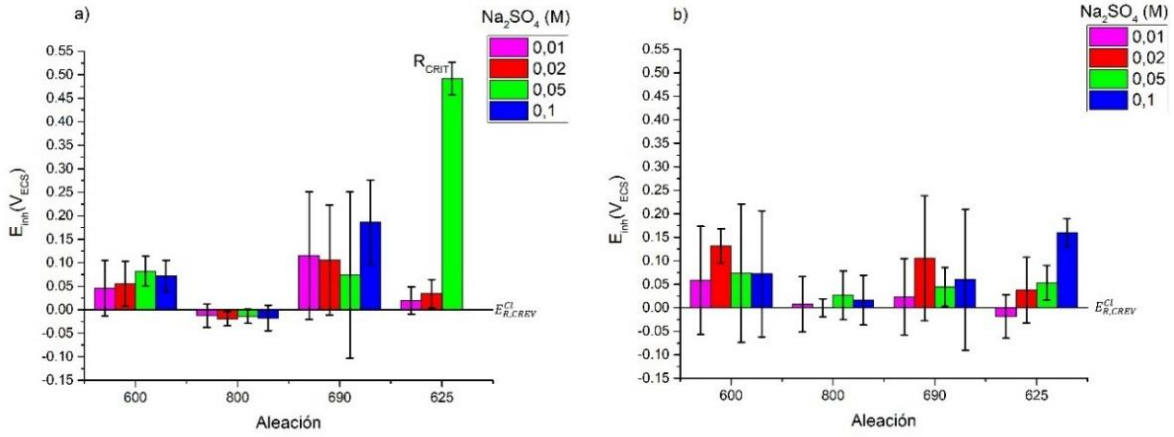


Figura 3. Aporte de E_{inh} al potencial $E_{R,CREV}$ debido al agregado de Na_2SO_4 para las aleaciones Ni-Cr-Fe y 625, en NaCl 0,1 M a: a) 30 ºC y b) 60 ºC.

La Figura 4 muestra que en las aleaciones de Ni-Cr-Mo ensayadas hubo un aumento sostenido de E_{inh} a medida que se incrementó la concentración de Na_2SO_4, a 60 y 90 ºC, en NaCl 0,1 M. También se observa que E_{inh} disminuyó cuando aumentó la temperatura.

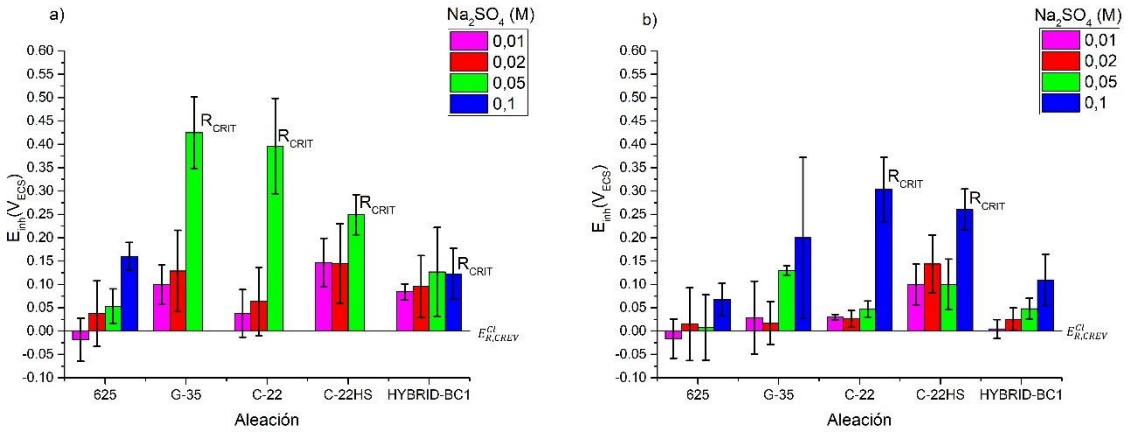


Figura 4. Aporte de E_{inh} al potencial $E_{R,CREV}$ debido al agregado de Na_2SO_4 para las aleaciones Ni-Cr-Mo en NaCl 0,1 M a: a) 60 ºC y b) 90 ºC.

De acuerdo con el valor medio de E_{inh}, la eficiencia del Na_2SO_4 sobre cada aleación en soluciones de NaCl 0,1 M ($R \leq R_{CRIT}$) ordenada de menor efectividad a mayor efectividad fue la siguiente:

- A 30 ºC: 800 < 600 < 690 < 625.
- A 60 ºC: 800 < 600 < 690 < C-22 < G-35 < 625 < HYBRID-BC1 < C-22HS.
- A 90 ºC: 625 < G-35 < C-22 < HYBRID-BC1 < C-22HS.

En conclusión, el Na_2SO_4 mostró un efecto inhibidor parcial y dependiente tanto de la composición de la aleación como de la temperatura. Si bien en la mayoría de los casos produjo un incremento de $E_{R,CREV}$, su aporte E_{inh} fue reducido en las aleaciones Ni-Cr-Fe y más significativo en las Ni-Cr-Mo, especialmente a bajas temperaturas. El análisis comparativo evidencia que el sulfato no garantiza una protección sostenida frente a la corrosión en rendijas y que su eficiencia disminuye con la temperatura, lo que limita su aplicabilidad como inhibidor en condiciones más severas.

5.2.2. Efecto del $NaNO_3$

La Figura 5 muestra el potencial $E_{R,CREV}$ de las aleaciones en NaCl 0,1 M y en NaCl 0,1 M + $NaNO_3$ (para dos concentraciones), en función del PRE a cada temperatura. El aporte de E_{inh} debido a la adición de $NaNO_3$ produjo un incremento de $E_{R,CREV}$ en casi todas las aleaciones ensayadas, para ambas concentraciones de este inhibidor. Las únicas condiciones en las cuales no se apreció este efecto fueron en las aleaciones G-35 e HYBRID-BC1, en $NaNO_3$ 0,002 M, 90 ºC.

En la Figura 6 y la Figura 7 se resume el aporte de E_{inh} debido al agregado de $NaNO_3$ para las aleaciones 600, 800, 690 y 625 en NaCl 0,1 M, a distintas concentraciones de este inhibidor ($R \leq R_{CRIT}$), a 30, 60 y 90 ºC.

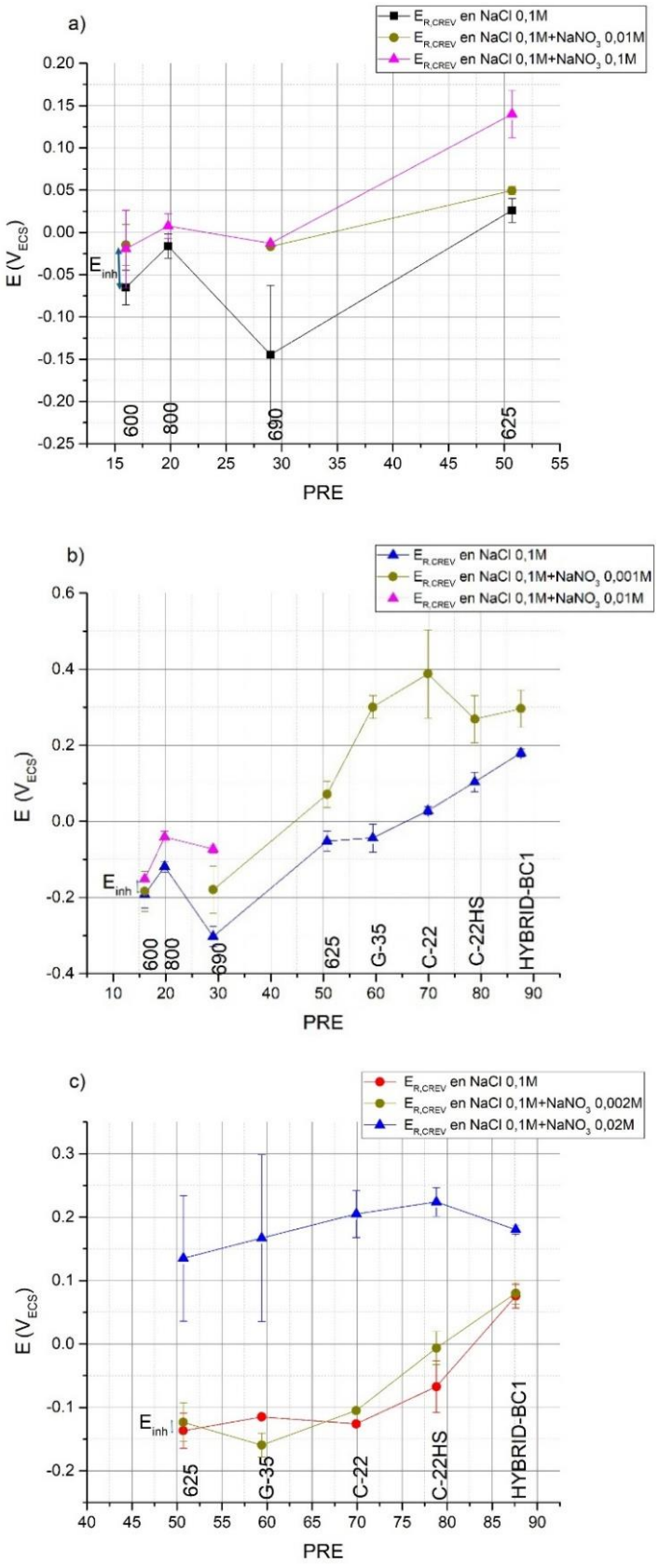


Figura 5. Potenciales de repasivación ($E_{R,CREV}$) de la aleaciones de Ni en función del PRE en soluciones de NaCl 0,1 M y NaCl 0,1 M + $NaNO_3$ a: a) 30 ºC b) 60 ºC y c) 90 ºC.

Como se muestra en la Figura 6, en las aleaciones 600 y 690 no se presentó aporte secuencial al $E_{R,CREV}$ debido al agregado de $NaNO_3$ a 30 ºC y 60 ºC. En la aleacion 800 se observó un pequeño incremento de $E_{R,CREV}$ a 60 ºC En la aleación 625 el $NaNO_3$ logró inhibir la CR cuando la concentración fue alta a ambas temperaturas. No se observó mucha diferencia en E_{inh} debido a la temperatura en estas aleaciones (Figura 6b) en las soluciones de NaCl 0,1M + $NaNO_3$ ensayadas.

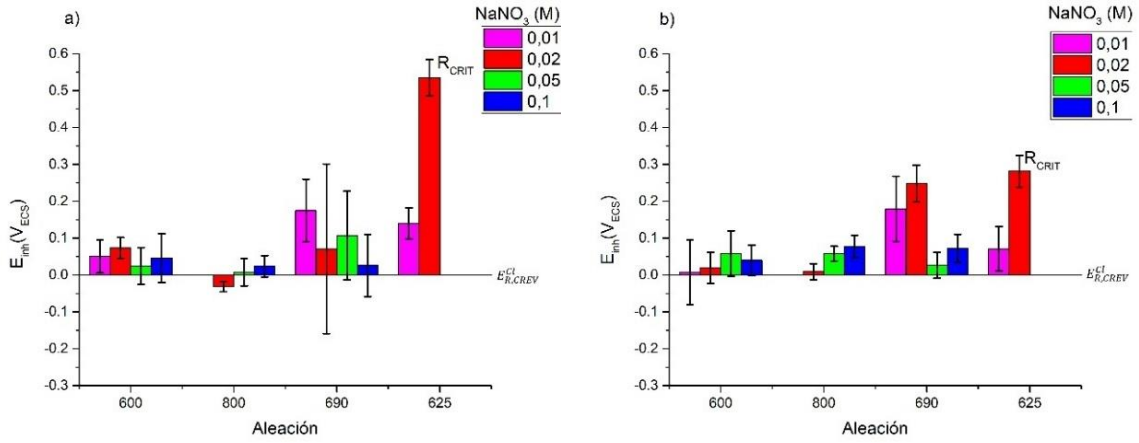


Figura 6. Aporte de E_{inh} al potencial $E_{R,CREV}$ debido al agregado de $NaNO_3$ para las aleaciones Ni-Cr-Fe y 625, en NaCl 0,1 M a: a) 30 ºC y b) 60 ºC.

La Figura 7 muestra que en las aleaciones Ni-Cr-Mo ensayadas el aporte de la adición de $NaNO_3$ al $E_{R,CREV}$ aumentó a medida que se incrementó la concentración de inhibidor, a 60 y 90 ºC. La excepción es la aleación 625, a 60 ºC. A 90 ºC, las aleaciones 625 y G- 35, presentaron un pequeño aporte de E_{inh}. Por otra parte, las aleaciones C-22, C- 22HS e HYBRID-BC1 presentaron un aporte significativo de E_{inh} a 90 °C (Figura 7b). E_{inh} disminuyó para todas las aleaciones al aumentar la temperatura.

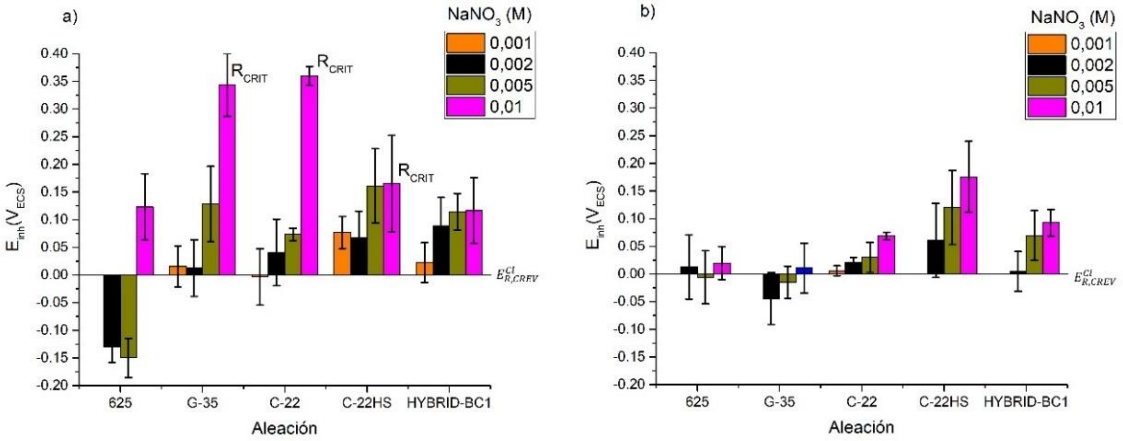


Figura 7. Aporte de E_{inh} al potencial $E_{R,CREV}$ debido al agregado de $NaNO_3$ para las aleaciones Ni-Cr-Mo en NaCl 0,1 M a: a) 60 ºC y b) 90 ºC.

De acuerdo con el valor medio de E_{inh}, la eficiencia del $NaNO_3$ sobre cada aleación en soluciones de NaCl 0,1 M ($R \leq R_{CRIT}$) ordenada de menor a mayor fue la siguiente:

- A 30 °C: 690 < 800 < 600 < 625.
- A 60 °C: 690 < 600 < 800 < 625 < C-22 < G-35 < HYBRID-BC1 < C-22HS.
- A 90 °C: G-35 < 625 < C-22 < HYBRID-BC1 < C-22HS.

En resumen, el $NaNO_3$ se mostró como un inhibidor más efectivo que el Na_2SO_4, ya que promovió incrementos sostenidos en $E_{R,CREV}$ en la mayoría de las aleaciones y en un rango más amplio de condiciones ambientales. Su aporte E_{inh} fue particularmente relevante en las aleaciones Ni-Cr-Mo (C-22, C-22HS y HYBRID-BC1) a 90 °C, donde logró gran eficiencia, mientras que en las aleaciones Ni-Cr-Fe la respuesta fue más variable y dependiente de la concentración. Aunque la eficiencia disminuyó con la temperatura, el nitrato demostró un efecto inhibidor consistente y de mayor alcance, consolidándose como una de las especies más relevantes para mitigar la corrosión en rendijas en medios con cloruros.

5.2.3. Efecto del Na_2MoO_4

La Figura 8 muestra el potencial $E_{R,CREV}$ en NaCl 0,1 M y en NaCl 0,1 M + Na_2MoO_4 (dos concentraciones), en función del PRE de las aleaciones a cada temperatura. Se observa que el aporte de E_{inh} sobre $E_{R,CREV}$ fue significativo en casi todas las aleaciones ensayadas a menor y mayor concentración de este inhibidor. Las únicas aleaciones en la que no se apreció este efecto fueron la aleación 800 en Na_2MoO_4 0,02 M, a 30 °C, y la aleación 625 en Na_2MoO_4 0,02 M, a 90 °C.

En la Figura 9 y la Figura 10,Figura 3 se resume el aporte de E_{inh} debido al agregado de Na_2MoO_4 para las aleaciones 600, 800, 690 y 625 en NaCl 0,1 M, a distintas concentraciones de este inhibidor ($R \leq R_{CRIT}$), a 30, 60 y 90 °C.

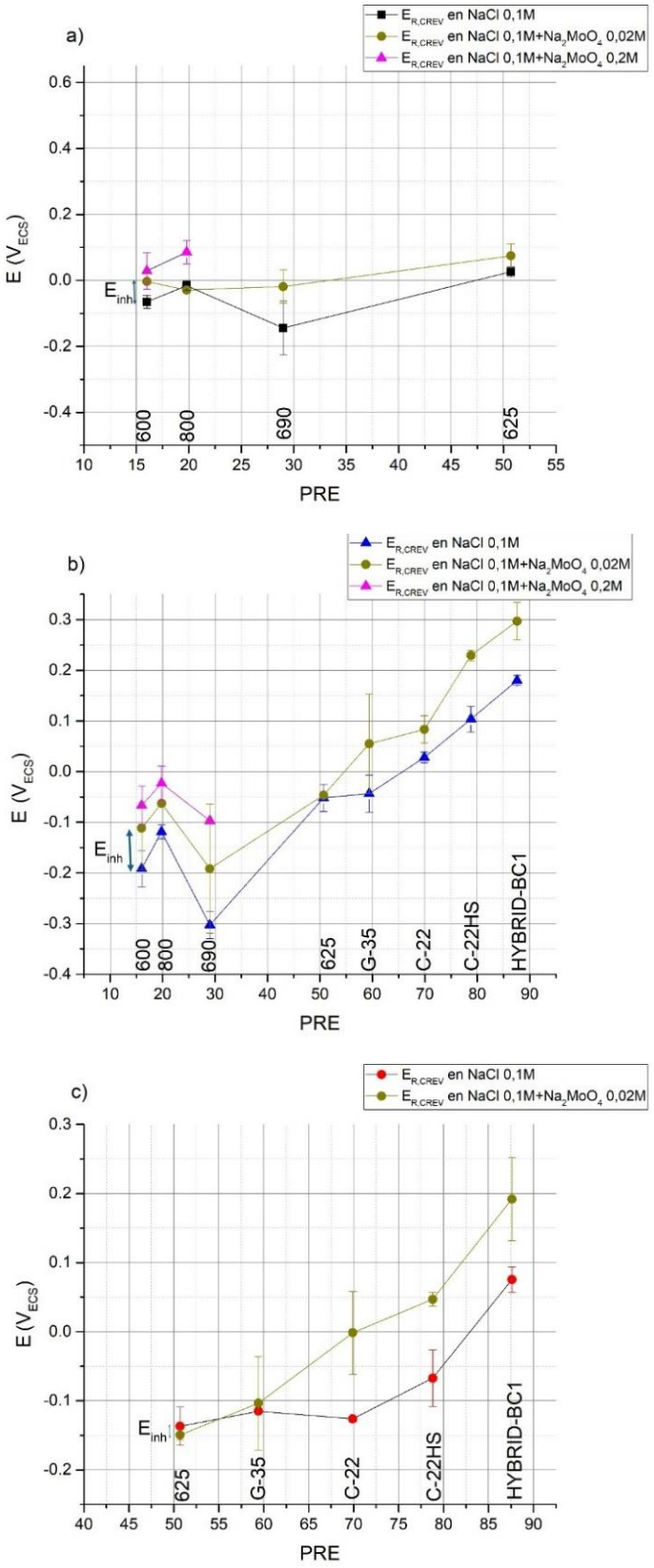


Figura 8. Potenciales de repasivacion ($E_{R,CREV}$) de la aleaciones de Ni en función del PRE en soluciones de NaCl 0,1 M y NaCl 0,1 M+Na_2MoO_4 a: a) 30 ºC b) 60 ºC y c) 90 ºC.

La Figura 9a muestra que en la aleación 600 el aporte del Na_2MoO_4 al $E_{R,CREV}$ se hace más significativo a mayores concentraciones de inhibidor y no hay un efecto marcado de la temperatura sobre E_{inh} (Figura 9b). En estas figuras también se observa la ausencia de un efecto inhibidor en la aleación 800 a bajas concentraciones de Na_2MoO_4. Sin embargo, al incrementarse la concentración de inhibidor se logra la inhibición completa CR a 30 ºC. El valor de E_{inh} a 60 ºC fue menor que a 30 ºC para la aleación 800. Para la aleación 690, E_{inh} fue casi constante a ambas temperaturas, siendo mayor a 30 ºC que a 60 ºC. Para la aleación 625, E_{inh} a 30 ºC fue mayor que a 60 ºC, en las soluciones de NaCl 0,1 M + Na_2MoO_4 ensayadas.

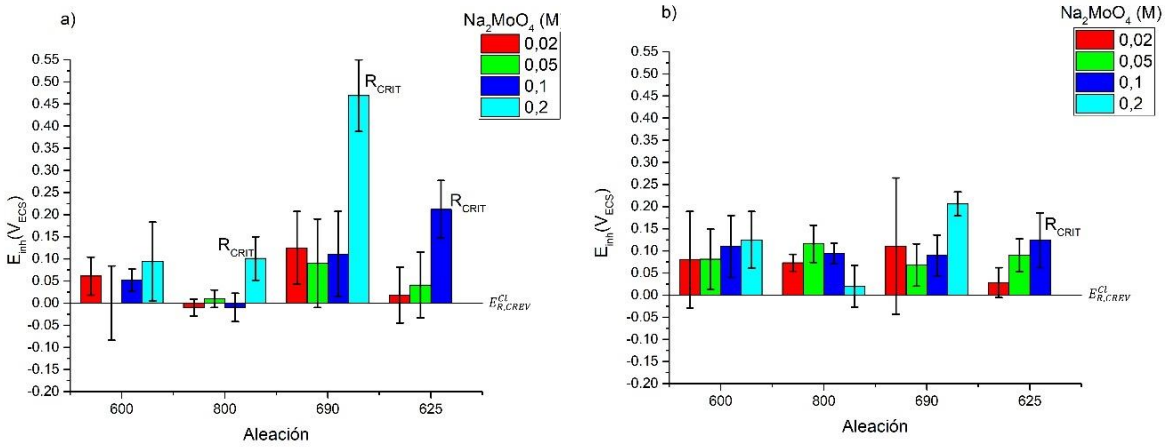


Figura 9. Aporte de E_{inh} al potencial $E_{R,CREV}$ debido al agregado de Na_2MoO_4 para las aleaciones Ni-Cr-Fe y 625, en NaCl 0,1 M a: a) 30 ºC y b) 60 ºC.

La Figura 10a muestra que en las aleaciones Ni-Cr-Mo ensayadas el aporte del Na_2MoO_4 a $E_{R,CREV}$ aumentó a medida que aumentó la concentración del inhibidor a 60 ºC, en NaCl 0,1 M. A 90 ºC, en las aleaciones 625 y G- 35, el E_{inh} fue pequeño, mientras que el E_{inh} fue de mayor magnitud en las aleaciones C-22, C-22HS e HYBRID-BC1 (Figura 10b). No se apreció un aumento en E_{inh} con el aumento de la concentración del Na_2MoO_4 a 90 ºC, como se observó a 60 ºC. La aleación 625 mostró un bajo E_{inh} a 90 ºC en las concentraciones mostradas.

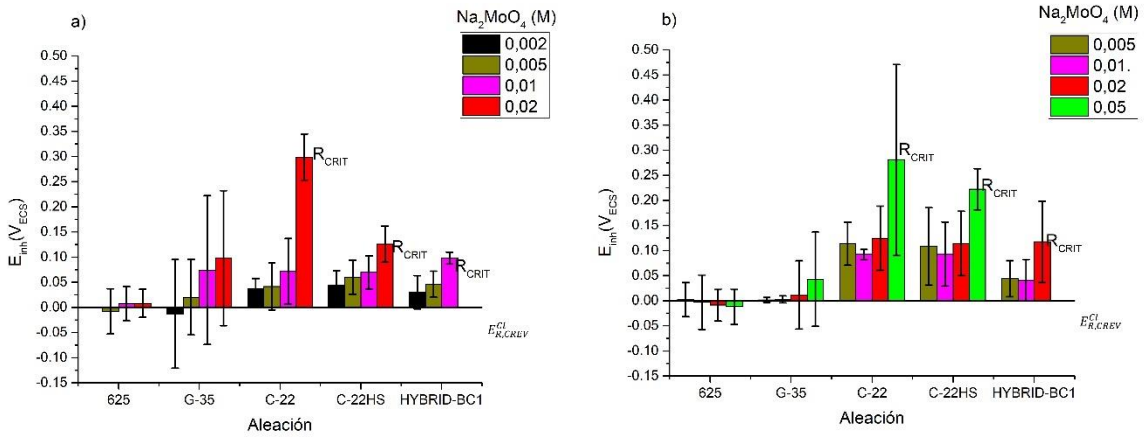


Figura 10. Aporte de E_{inh} al potencial $E_{R,CREV}$ debido al agregado de Na_2SO_4 para las aleaciones Ni-Cr-Mo en NaCl 0,1 M a: a) 60 °C y b) 90 °C

De acuerdo con el valor medio de E_{inh}, la eficiencia del Na_2MoO_4 para cada aleación en soluciones de NaCl 0,1 M ($R \leq R_{CRIT}$) ordenada de menor a mayor fue la siguiente:

- A 30 °C: 800 < 600 < 690 < 625.
- A 60 °C: 800 < 600 < 690 < 625 < C22 < G-35 < HYBRID-BC1 < C22-HS.
- A 90 °C: 625 < G-35 < C-22 < C22-HS < HYBRID-BC1.

En conclusión, el Na_2MoO_4 se comportó como un inhibidor efectivo frente a la corrosión en rendijas, con un aporte positivo de E_{inh} en la mayoría de las aleaciones y condiciones ensayadas. Su acción resultó más evidente a bajas temperaturas y a mayores concentraciones, particularmente en las aleaciones Ni-Cr-Mo, donde alcanzó una eficiencia comparable a la del nitrato. No obstante, la pérdida de efectividad a 90 °C en algunas aleaciones, como la 625 y la G-35, indica que la capacidad protectora del molibdato está fuertemente condicionada por la temperatura y por la composición de la aleación, lo que limita su desempeño en ambientes más severos y aleaciones poco resistentes.

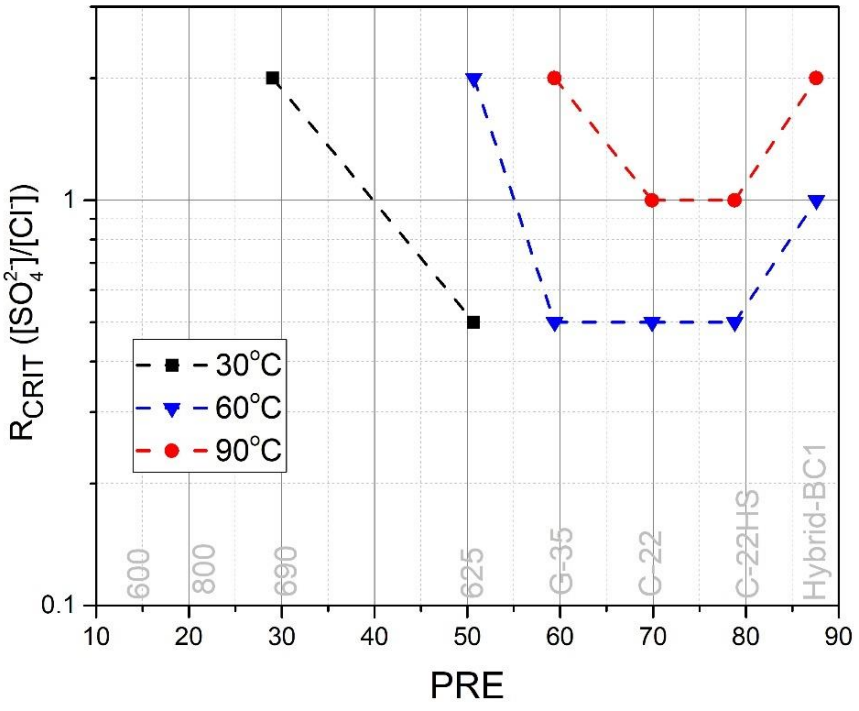
5.3. Efecto de los inhibidores de acuerdo a R_{CRIT}

En esta sección se analiza el efecto de los inhibidores sobre el ataque localizado debido a la CR en las aleaciones estudiadas, en soluciones cuyas concentraciones de cloruro fueron 1 M, 0,1 M y 0,01 M, a 30, 60 y 90 °C. La eficiencia de los inhibidores es mayor cuanto menor sea su correspondiente R_{CRIT}, ya que a partir de $R > R_{CRIT}$ se observa la inhibición completa de la corrosión en rendijas para la aleación correspondiente a cualquier potencial. En cuanto al papel de los aleantes, se utilizará el PRE como indicador de la resistencia a la corrosión localizada, ya que éste representa el efecto de los elementos de aleación más importantes sobre la resistencia al ataque localizado [*6*].

5.3.1. Efecto del Na_2SO_4

De acuerdo con los resultados de R_{CRIT} que se obtuvieron para el Na_2SO_4 en soluciones de NaCl 0,1 M, en las aleaciones Ni-Cr-Mo, se pudo determinar R_{CRIT} a 60 y a 90 ºC. En las aleaciones Ni-Cr-Fe solo una de las tres ensayadas presentó R_{CRIT} a 30 ºC, mientras que a 60 ºC en ninguna de estas aleaciones se pudo determinar R_{CRIT}.

La Figura 11 muestra un resumen de R_{CRIT} de las aleaciones en NaCl 0,1 M + Na_2SO_4, a 30, 60 y 90 ºC, en función del PRE a las tres temperaturas ensayadas. Como se aprecia en esta imagen, la eficiencia del sulfato disminuyó con la temperatura. Para valores de PRE menores a 30 no se determinó R_{CRIT} y por lo tanto en estas aleaciones Ni-Cr-Fe, el sulfato no fue efectivo a 30 ºC. Es decir, las aleaciones Ni-Cr-Fe que tienen un PRE menor a 30, no presentaron inhibición completa en soluciones de NaCl 0,1 M a 30 ºC con adiciones de Na_2SO_4. Por otro lado, en la Figura 11 no se aprecia ningún tipo de relación entre R_{CRIT} y el PRE en las aleaciones de Ni ensayadas a 30, 60 y 90 ºC, para el Na_2SO_4 en soluciones de NaCl 0,1M, ya que se observa que R_{CRIT} disminuye, se mantiene constante y luego aumenta con el PRE sin seguir algún patrón conocido.



-

Figura 11. R_{CRIT} de las aleaciones en función de PRE para el Na_2SO_4 en NaCl 0,1 M a 30, 60 y 90 ºC

5.3.2. Efecto del $NaNO_3$

De acuerdo con los resultados de R_{CRIT} que se obtuvieron para el $NaNO_3$ en soluciones de NaCl 0,1 M, en las aleaciones Ni-Cr-Mo, se pudo determinar R_{CRIT} a 60 y a 90 °C y en las de Ni-Cr-Fe se determinó R_{CRIT} a 30 y 60 °C, exceptuando la aleación 600 que no presentó R_{CRIT} en ninguna de las dos temperaturas ensayadas.

En las aleaciones con Mo en su composición (Ni-Cr-Mo) se observó un menor R_{CRIT} que las que no lo tienen (Ni-Cr-Fe). A excepción de la aleación 600, todas las demás presentaron R_{CRIT} a las temperaturas estudiadas lo que indicó que el $NaNO_3$ es un inhibidor de la CR más eficiente que el Na_2SO_4 en las aleaciones de Ni en soluciones de NaCl 0,1M a 30, 60 y 90 °C.

La Figura 12 resume los valores de R_{CRIT} hallados en función del PRE de las aleaciones en soluciones de NaCl 0,1 M + $NaNO_3$ a 30, 60 y 90 °C.

El valor de R_{CRIT} fue independiente del PRE para las aleaciones de Ni-Cr-Mo en las condiciones ensayadas, con la excepción de la aleación HYBRID-BC1, para la cual R_{CRIT} aumentó levemente.

Para las aleaciones Ni-Cr-Fe, R_{CRIT} fue un orden de magnitud superior (en aquellos casos en que se observó inhibición completa) con respecto a las aleaciones Ni-Cr-Mo. Considerando todas las aleaciones se ve que R_{CRIT} disminuye, luego se mantiene constante en un amplio rango de PRE y por último aumenta para la HYBRID-BC1 a 60 °C. A 30 °C se aprecia una dependencia lineal para las aleaciones con PRE ≤ 50.

Es de destacar que la aleación 625 presentó el mismo R_{CRIT} a 30, 60 y 90 °C, indicando que el efecto inhibidor del $NaNO_3$ no es sensible a la temperatura en soluciones de NaCl 0,1 M para esta aleación.

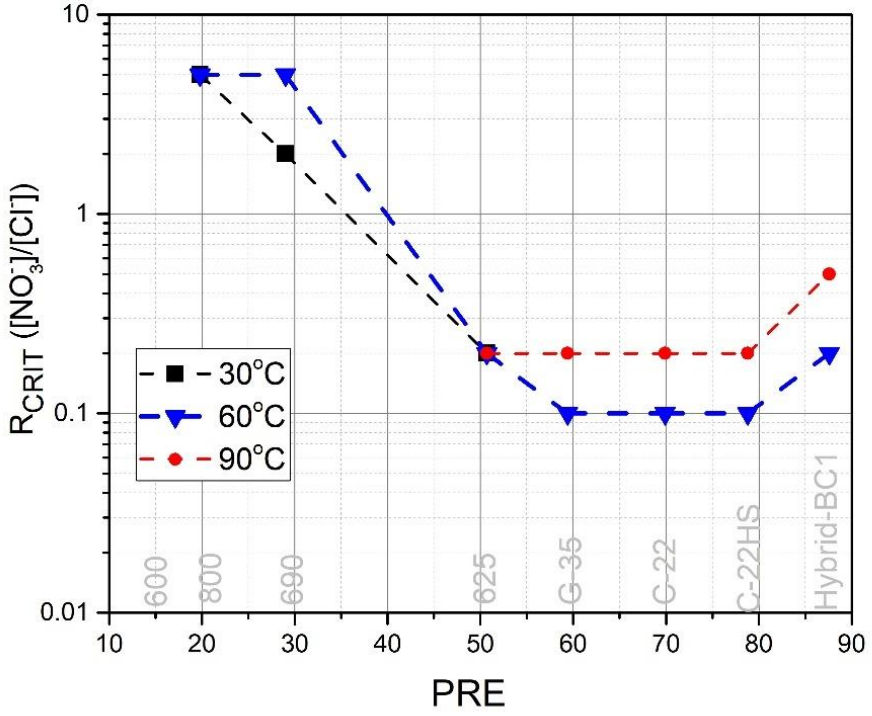


Figura 12. R_{CRIT} de las aleaciones en función de PRE para el $NaNO_3$ en NaCl 0,1 M a 30, 60 y 90 °C

5.3.3. Efecto del Na_2MoO_4

Todas las aleaciones fueron ensayadas en solución de NaCl 0,1 M + Na_2MoO_4. Las aleaciones Ni-Cr-Fe además fueron ensayadas en NaCl 0,01M + Na_2MoO_4, a 30 y 60 °C, y la aleación C-22 se ensayó también en NaCl 1 M + Na_2MoO_4, a 60 y 90 °C.

Como se observó en la sección 4.2.1.6 de los resultados, cuando se ensayó la aleación C-22 NaCl 1M la adición de Na_2MoO_4 no produjo la inhibición completa de la CR, y por lo tanto no se determinó R_{CRIT} a 60 y 90 °C. Esto nos indica que en el modelo empírico propuesto por Ilevbare et al. (Ecuación 1, sección 3.3.1 del capítulo 3) la concentración de cloruro tiene mayor efecto sobre el potencial de repasivación que las demás variables propuestas [7].

La Figura 13 muestra un resumen de los valores de R_{CRIT} determinados en función del PRE de las aleaciones ensayadas a 30, 60 y 90 °C, en soluciones de NaCl 0,1 M + Na_2MoO_4. En esta figura se aprecia que solo dos aleaciones de Ni-Cr-Fe presentaron R_{CRIT} (inhibición total de la CR) a 30 °C, y ninguna aleación presentó R_{CRIT} a 60 °C. Esto indica que la temperatura es de gran relevancia para la eficiencia del molibdato como inhibidor en NaCl 0,1 M.

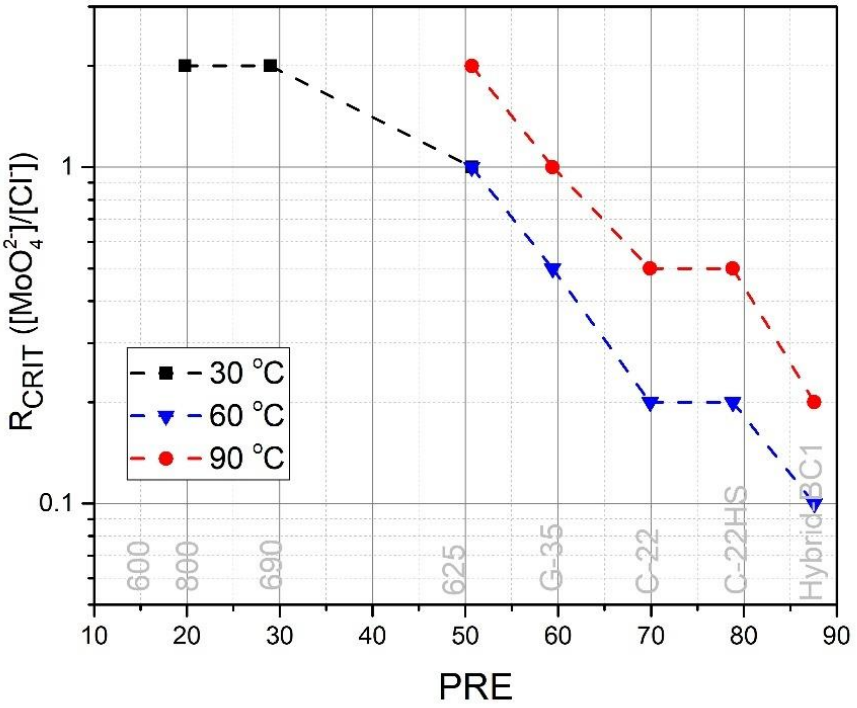


Figura 13. R_{CRIT} de las aleaciones en función de PRE para el Na_2MoO_4 en NaCl 0,1 M a 30, 60 y 90 °C.

La Figura 13 sugiere cierta relación entre el R_{CRIT} y el PRE para las aleaciones Ni-Cr-Mo en soluciones de NaCl 0,1M, a 60 y 90 °C.

La Figura 14 muestra el ajuste lineal de log(R_{CRIT}) vs PRE para las aleaciones Ni-Cr-Mo en soluciones de NaCl 0,1 M + Na_2MoO_4, a 60 y 90 °C. La relación entre las variables mostradas es del tipo (ecuación (4)):

$$log(R_{CRIT}) = m * PRE + b \quad (4)$$

Donde *m* y *b* son la pendiente y la ordenada al origen, respectivamente. La Tabla 1 muestra los valores de *m* y *b* y las respectivas desviaciones estándar del ajuste.

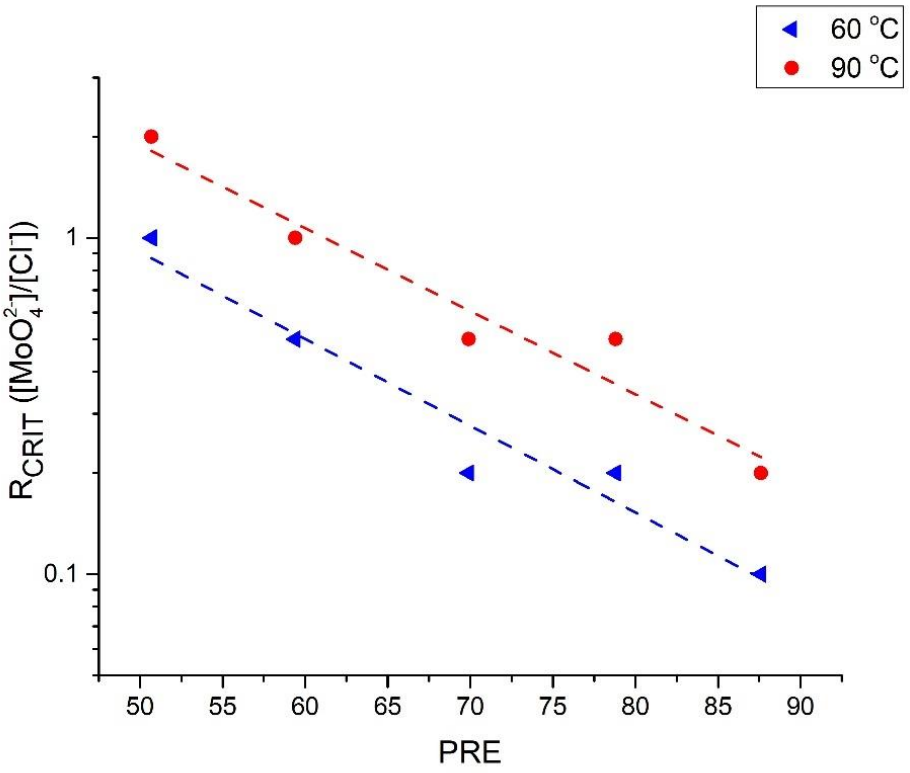


Figura 14. Regresión lineal de log(R_{CRIT}) vs PRE para las aleaciones Ni-Cr-Mo en NaCl 0,1 M + Na_2MoO_4 a 60 y 90 °C.

Como se aprecia en la Tabla 1 el ajuste de ambas rectas entre R_{CRIT} y PRE, tienen un R^2_{adj} de 0,930 y 0,926, a 60 y 90 °C, respectivamente, lo que indica un buen ajuste lineal entre las variables. Por otro lado las pendientes de ambas rectas (m) son muy similares, lo que indica que el parámetro *m* es levemente dependiente de la temperatura. La ordenada al origen (b) estuvo afectada por la temperatura.

Tabla 1. Parámetros de ajuste de R_{CRIT} vs PRE y sus respectivas desviaciones estándar para las aleaciones de Ni-Cr-Mo a 60 y 90 °C en NaCl 0,1M + Na_2MoO_4.

Temperatura	m	σ_m	b	σ_b	R^2_{adj}
60 °C	-0,026	0,004	1,248	0,247	0,930
90 °C	-0,025	0,003	1,509	0,244	0,926

Como se desprende del análisis anterior, existe una clara relación entre R_{CRIT} y el PRE. El PRE representa el efecto de los aleantes, particularmente el molibdeno en las aleaciones Ni-Cr-Mo, mientras que el R_{CRIT} representa el efecto inhibidor del molibdato en NaCl 0,1 M, a 60 y 90 °C. Esto sugiere que existe cierta sinergia entre el molibdeno como aleante y el molibdato como inhibidor en estas aleaciones.

Las aleaciones Ni-Cr-Fe fueron ensayadas en soluciones de NaCl 0,01 M + Na_2MoO_4, a 30 y 60 °C. La Figura 15 presenta R_{CRIT} en función del PRE de las aleaciones Ni-Cr-Fe en NaCl 0,01 M + Na_2MoO_4. Se observa una disminución de

R_{CRIT} a medida que aumenta el PRE de las aleaciones de Ni-Cr-Fe ensayadas. La relación entre las variables es lineal del tipo mostrado en la ecuación (4).

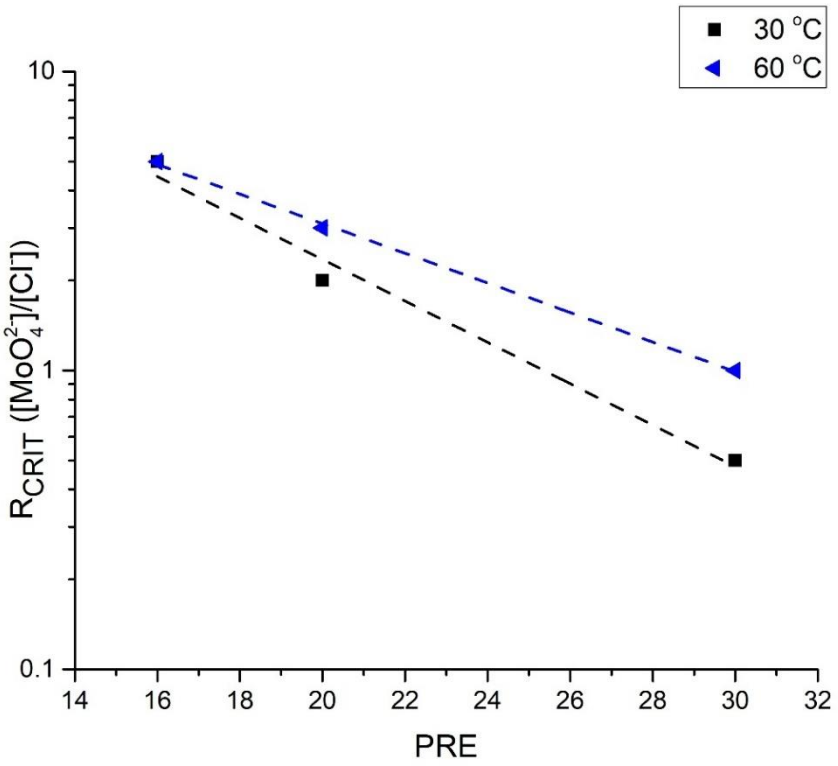


Figura 15. Regresión lineal de R_{CRIT} vs PRE de las aleaciones Ni-Cr-Fe en NaCl 0,01 M Na_2MoO_4, a 30 y 60 °C

La Tabla 2 muestra los parámetros de ajuste y sus respectivas desviaciones estándar entre R_{CRIT} y PRE para las aleaciones de Ni-Cr-Fe en NaCl 0,01 M + Na_2MoO_4, a 30 y 60 °C. Nótese un buen ajuste lineal a ambas temperaturas con R^2_{adj} > 0,96. Los valores distintos de *m* y *b* dependieron de la temperatura.

Tabla 2. Parámetros de ajuste de R_{CRIT} en función de PRE y sus respectivas desviaciones estándar para las aleaciones de Ni-Cr-Fe a 30 y 60 °C en NaCl 0,01M + Na_2MoO_4.

Temperatura	M	σ_m	b	σ_b	R^2_{adj}
30 °C	-0,069	0,009	1,757	0,199	0,969
60 °C	-0,050	0,002	1,481	0,040	0,998

La relación observada entre R_{CRIT} y el PRE en la aleaciones Ni-Cr-Fe a 30 y 60 °C, sugieren cierta sinergia entre el Cr de estas aleaciones con el molibdato como inhibidor en soluciones de NaCl 0,01M a 30 y 60 °C. Esto es similar a lo observado para las aleaciones de Ni-Cr-Mo, con la diferencia que estas aleaciones de Ni-Cr-Fe no tienen molibdeno en su composición y que la sinergia sugerida ocurre en

soluciones con concentraciones de NaCl 10 veces menor en las aleaciones de N-Cr-Fe aquí ensayadas que las de Ni-Cr-Mo.

En síntesis, el análisis de R_{CRIT} confirma que la eficiencia de los inhibidores depende fuertemente de la naturaleza de la especie, de la composición de la aleación y de la temperatura. El Na_2SO_4 mostró un efecto limitado y sin correlación clara con el PRE, mientras que el $NaNO_3$ evidenció una mayor capacidad inhibitoria y menor sensibilidad a la temperatura, especialmente en las aleaciones Ni-Cr-Mo. Por su parte, el Na_2MoO_4 presentó un comportamiento intermedio, con una relación lineal bien definida entre R_{CRIT} y PRE en las aleaciones Ni-Cr-Mo y Ni-Cr-Fe, lo que revela una sinergia entre el cromo y molibdeno de la aleación y el molibdato en solución. Estos resultados permiten establecer que, entre los inhibidores evaluados, el nitrato es el más robusto frente a la corrosión en rendijas, mientras que el molibdato puede ofrecer ventajas adicionales cuando interactúa con aleaciones de alto PRE.

5.4. Efecto de los inhibidores en condiciones de circuito abierto

Los resultados de las mediciones a potencial de circuito abierto (E_{OC}) de los inhibidores nitrato y molibdato en ambientes con presencia de oxígeno (sección 4.4, capítulo de resultados) mostraron que el tiempo de incubación de la CR de las aleaciones 690, 625, C-22 y HYBRID-BC1, a 30 y 60ºC, es muy largo, y a 90 ºC, se tuvo en cuenta que la solubilidad del O_2, que es el único oxidante presente, disminuye al incrementarse la temperatura por eso la misma solución a 90°C podría ser menos agresiva que a 60°C [*8*], y por estos motivos se decidió utilizar una solución más oxidante ($FeCl_3$) y se trabajó a 60 ºC.

Cuando el potencial de circuito abierto es mayor que el potencial de repasivación ($E_{OC} > E_{R,CREV}$) se cumple la condición necesaria para que ocurra la corrosión en rendijas. Sin embargo, esta condición no es suficiente por diferentes motivos, como se discute en la literatura [9]. Para que ocurra CR se debe cumplir que $x \cdot i > (x \cdot i)_{CRIT}$ lo que se cumple con $E > E_{R,CREV}$ solo si se forma una rendija suficientemente estrecha en la superficie de la aleación que obstaculice la difusión. Sin embargo, en las rendijas se pueden producir una amplia gama de vías de difusión. Se pueden establecer rangos de potenciales de diferente susceptibilidad a la CR en función del valor de la densidad de corriente anódica (i) en la solución acidificada de la rendija. Como i representa la velocidad de corrosión que ocurre dentro de la rendija, a medida que i aumenta, la CR se estabilizará para valores más bajos de x (rendijas menos estrechas o menos exigentes). La susceptibilidad a la CR aumenta gradualmente a medida que i crece con E. Cuando i alcanza su valor máximo, la CR está bien establecida y persiste con poca variación en la densidad de corriente, incluso si el potencial sigue aumentando [9].

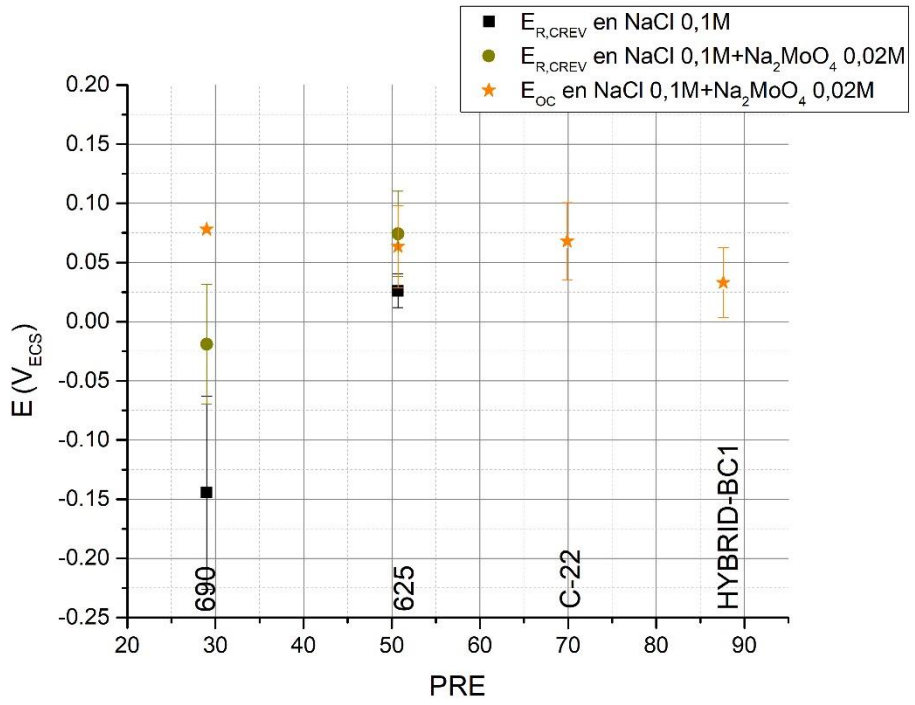
5.4.1. Análisis de E_{OC}

En la Figura 16, Figura 17 y Figura 18, se muestra los potenciales $E_{R,CREV}$ de las aleaciones ensayadas en NaCl y en NaCl + Na_2MoO_4 en las concentraciones indicadas, al igual que el valor promedio del potencial a circuito abierto (E_{OC}) al que se estabilizó cada aleación en los ensayos de inmersión a circuito abierto, a 30, 60 y 90 ºC.

Como se puede ver en la Figura 16, para la aleación 690, a 30 ºC, el potencial E_{OC} se estabilizó por encima del correspondiente valor de $E_{R,CREV}$ en NaCl 0,1 M y en NaCl 0,1 M + Na_2MoO_4 0,02 y 0,2 M, lo cual nos indica que esta aleación pudo presentar CR a esta temperatura. Sin embargo, no se observó CR en la aleación 690 (tabla 5, capítulo de resultados) lo que indica que es probable que el tiempo de nucleación del ataque por CR sea mayor al ensayado. La aleación 625 estabilizó su E_{OC} en el rango de $E_{R,CREV}$ en NaCl 0,1 M y en NaCl 0,1 M + Na_2MoO_4, a ambas concentraciones de este inhibidor. Por lo tanto, pudo ocurrir CR en esta aleación. Como no se observó CR en la aleación 625 (tabla 5, capítulo de resultados) es probable que el tiempo de nucleación del ataque por CR sea mayor al ensayado en esta aleación. Las aleaciones C-22 e HYBRID- BC1 no presentan CR a 30 ºC, porque están por debajo de sus respectivas temperaturas de protección [10].

La Figura 17 muestra que las aleaciones 690, 625 y C-22 estabilizaron su E_{OC} en el rango del potencial de repasivación en NaCl 0,1 M y en NaCl 0,1 M + Na_2MoO_4 0,02 M, por lo cual estas tres aleaciones pudieron presentar CR a 60 ºC. En los resultados, se observó que las aleaciones 690 y 625 sí presentaron CR y que la C-22 no presentó CR (Tabla 6, capítulo de resultados). Es probable que el tiempo de inducción de la CR para la aleación C-22 sea mayor al ensayado o que como la R ensayada es igual a la R_{CRIT} en estas condiciones, la aleación C-22 puede o no presentar inhibición completa (Tabla 2, capítulo de resultados). La aleación HYBRID-BC1 estabilizó su E_{OC} en un valor menor a $E_{R;CREV}$ y no presentó CR, como $R > R_{CRIT}$, esta aleación no debió presentar CR a ningún potencial. A mayor concentración de molibdato las aleaciones 690 y 625 estabilizaron su E_{OC} en el rango entre $E_{R,CREV}$ en NaCl 0,1 M y en NaCl 0,1 M + Na_2MoO_4 0,2 M. Por esto pudieron haber presentado CR a 60 ºC en las condiciones ensayadas. La Tabla 6 del capítulo de resultados muestra que así sucedió. Para mayor concentración de Na_2MoO_4, la aleación C-22 estabilizó su E_{OC} por encima del $E_{R,CREV}$ en NaCl y como no existe $E_{R,CREV}$ en NaCl 0,1 M + Na_2MoO_4 0,2 M ya que $R > R_{CRIT}$ de esta aleación a 60 ºC, se esperaba que no presentara CR, tal como sucedió. La aleación HYBRID- BC1 estabilizó su E_{OC} a un potencial menor a $E_{R,CREV}$, a mayor concentración de Na_2MoO_4 ($R > R_{CRIT}$) por la que no debió presentar CR a 60 ºC.

a)



b)

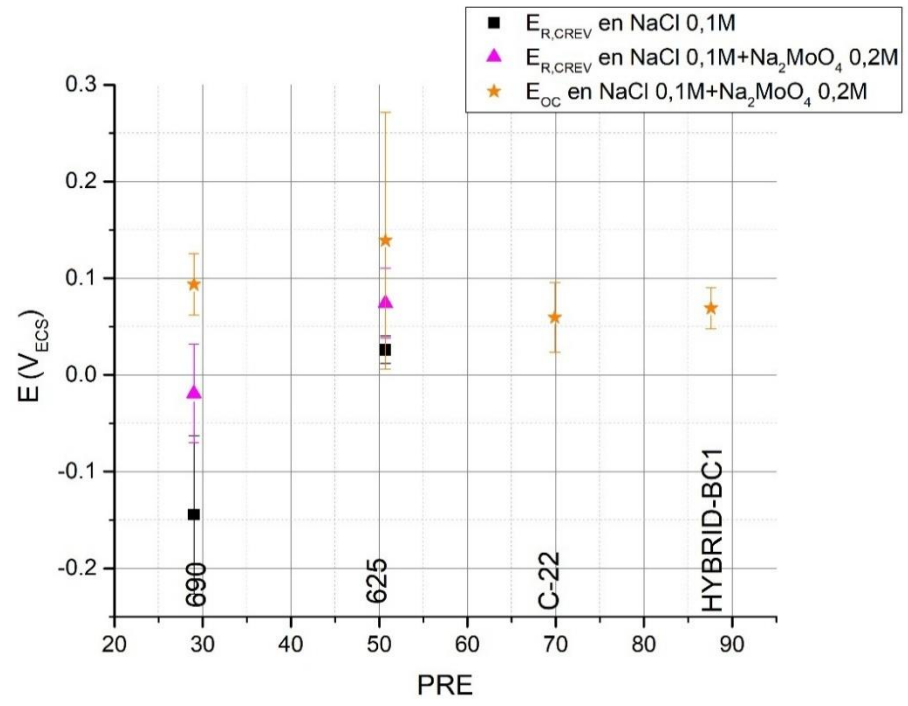
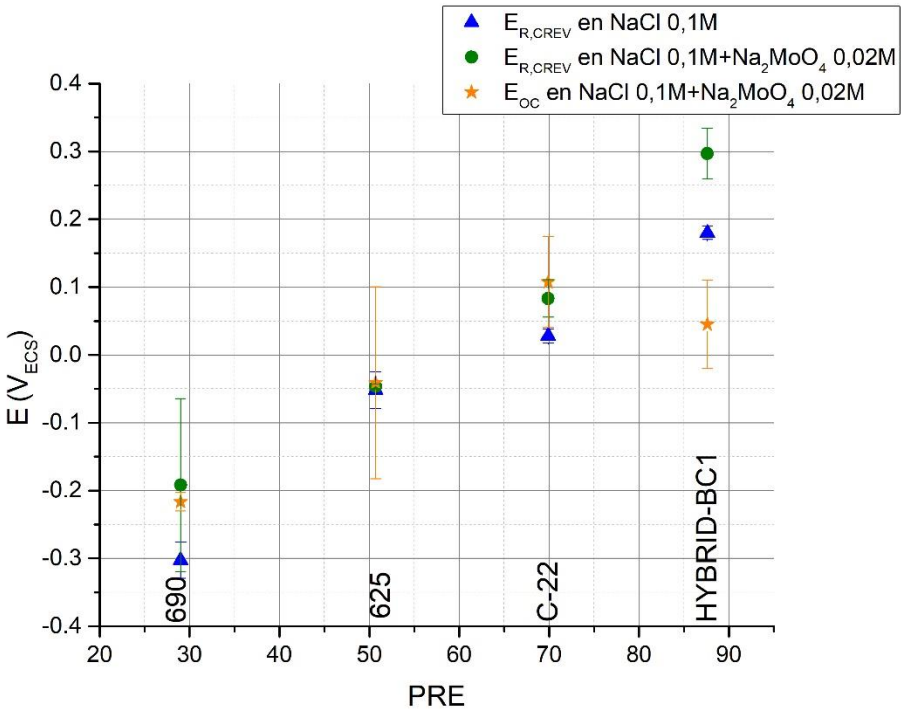


Figura 16. Potenciales $E_{R,CREV}$ y E_{OC} en NaCl 0,1 M y en NaCl 0,1 M + Na_2MoO_4 en los ensayos de potencial a circuito abierto, a 30 ºC. a) Na_2MoO_4 0,02 M y b) Na_2MoO_4 0,2 M

a)



b)

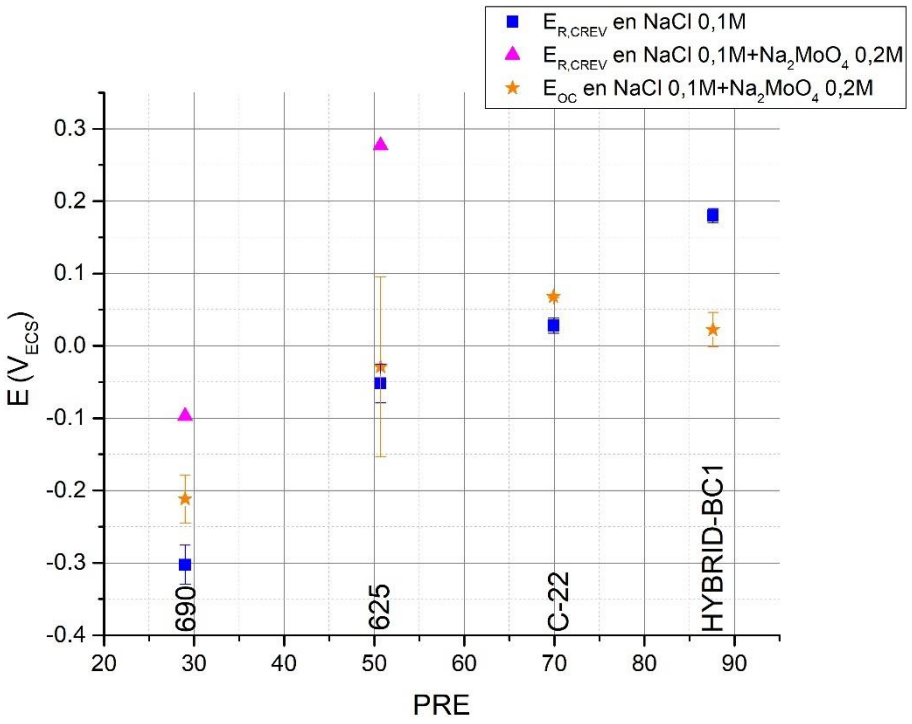


Figura 17. Potenciales $E_{R,CREV}$ y E_{OC} en NaCl 0,1 M y en NaCl 0,1 M + Na_2MoO_4 en los ensayos de potencial a circuito abierto, a 60 ºC. a) Na_2MoO_4 0,02 M y b) Na_2MoO_4 0,2 M

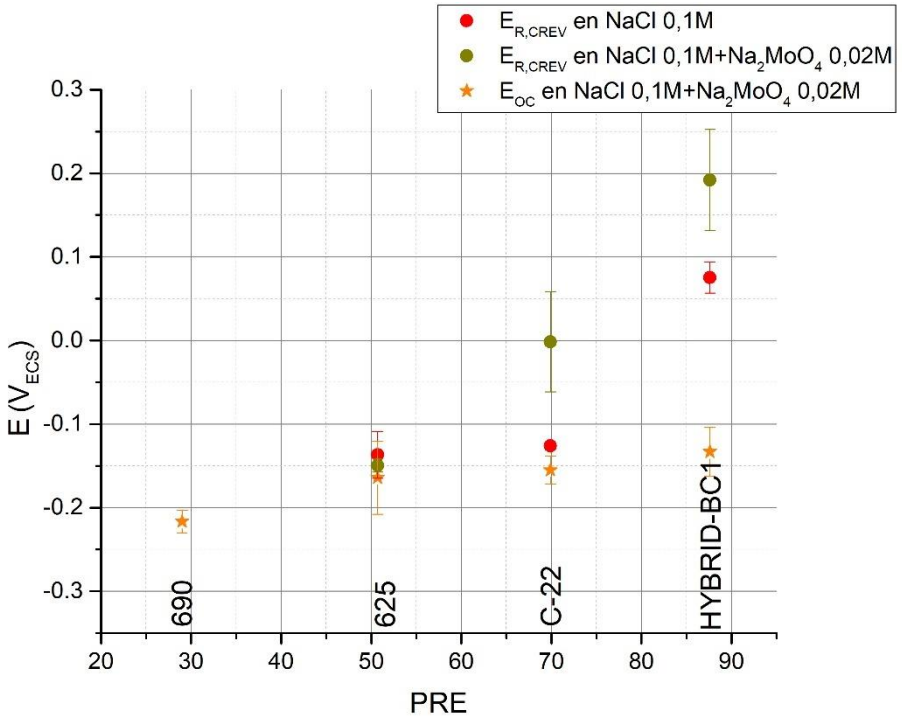
No se tuvo referencia de $E_{R,CREV}$ para la aleación 690 a 90 ºC ni en NaCl 0,1 M ni en NaCl 0,1 M + Na_2MoO_4, como ya se mencionó anteriormente, debido a que esta aleación no fue ensayada a esta temperatura con este inhibidor. Sin embargo, como esta aleación sufrió CR a 60 ºC, en iguales condiciones experimentales, se esperaba que presentara CR a mayor temperatura, tal como sucedió (Tabla 5, capítulo de resultados).

La Figura 18 muestra que para baja concentración de Na_2MoO_4 (0,02 M) la aleación 625 estabilizó su potencial E_{OC} en el rango de $E_{R,CREV}$, así que pudo presentar CR a 90 ºC y no lo hizo (tabla 5, capítulo de resultados). Es posible que el tiempo de inducción de la CR fue mayor al ensayado a esta temperatura. A mayor concentración de Na_2MoO_4 (0,2 M) la aleación 625 estabilizó su E_{OC} en el rango de $E_{R,CREV}$ en NaCl 0,1 M y como R = R_{CRIT} para esta aleación a esta concentración ensayada a 90 ºC pudo o no presentar CR.

La aleación 625 no presentó CR a 90 ºC en solución de NaCl 0,1 M con alta concentración de Na_2MoO_4 (0,2 M) (Tabla 5, capítulo de resultados).

A 90 ºC, para baja concentración de Na_2MoO_4 (0,02 M) las aleaciones C-22 e HYBRID-BC1 estabilizaron su E_{OC} por debajo de $E_{R,CREV}$ tanto en solo NaCl 0,1 M como en NaCl 0,1 M + Na_2MoO_4 así que no debieron presentar CR a esta temperatura y estas condiciones de ensayo, tal como sucedió (Tabla 5, capítulo de resultados). A mayor concentración de Na_2MoO_4 (0,2 M) la aleación C-22 estabilizó su E_{OC} por encima de su $E_{R,CREV}$ en NaCl 0,1 M y la HYBRID-BC1 lo estabilizó a un potencial menor que su respectivo $E_{R,CREV}$ en NaCl 0,1 M. Se esperaba que la aleación C-22 presentara CR ya que $E_{OC} > E_{R,CREV}$ y que la aleación HYBRID-BC1 no presentara CR ya que $E_{OC} < E_{R,CREV}$. Sin embargo, la aleación C-22 no presentó CR quizás porque el tiempo de inducción es mayor al de las condiciones de ensayo mostradas en la Figura 18c

a)



b)

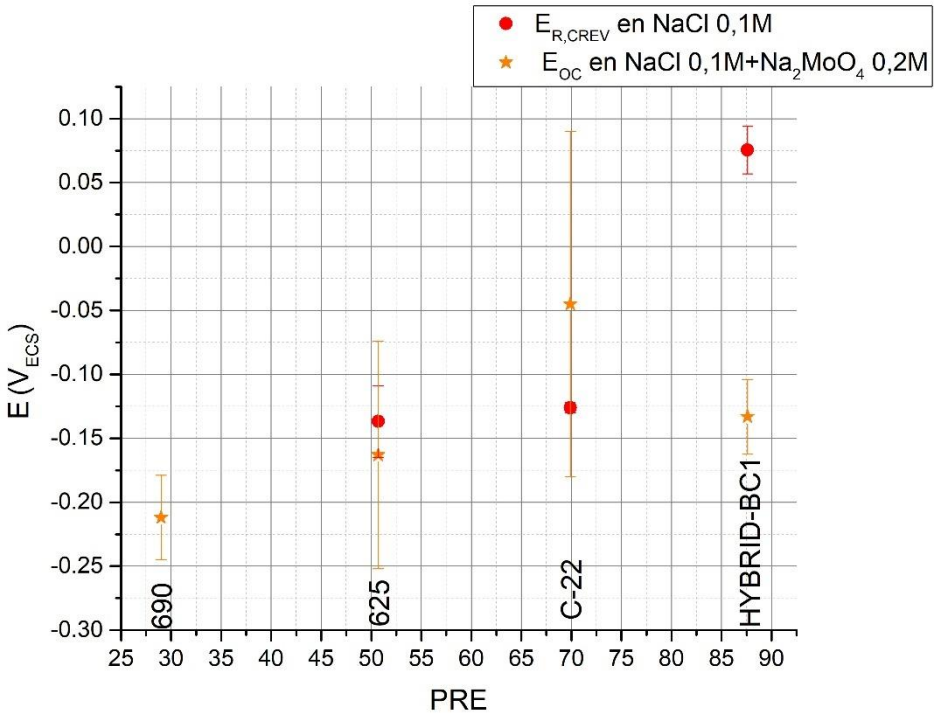


Figura 18. Potenciales $E_{R,CREV}$ y E_{OC} en NaCl 0,1M y en NaCl 0,1M+Na_2MoO_4 en los ensayos de potencial a circuito abierto, a 90 ºC. a) Na_2Mo 0,02 M y b) Na_2MoO_4 0,2M

.

5.4.2. Análisis de R_{CRIT}

La aleación 690 presentó R_{CRIT} = 2 en soluciones de NaCl 0,1 M + Na_2MoO_4, a 30 ºC. Los ensayos en la aleación 690 a circuito abierto se realizaron para soluciones con R = 0,2 y 2, a 30°C. De acuerdo al valor de R_{CRIT} determinado, se esperaba que la CR pueda ocurrir para R = 0,2, y que estuviera inhibida para R = 2. Los resultados de E_{OC} y las imágenes de las probetas mostraron que a ninguna de estas dos relaciones de concentraciones la aleación presentó CR durante el tiempo que duró el ensayo, a 30 ºC. Para R = 0,2 la aleación 690 pudo haber presentado CR, ya que mantuvo su $E_{OC} > E_{R,CREV}$ y sin embargo no se presentó CR. Una de las explicaciones posibles es que el tiempo de nucleación sea mayor que el tiempo total ensayado y por lo tanto no se detectó CR en esas condiciones experimentales. A 60 y 90 ºC, la aleación 690 no presentó R_{CRIT} en soluciones de NaCl 0,1 M + Na_2MoO_4. El potencial E_{OC} y las imágenes de las probetas corroboraron que hubo CR en estas condiciones. Estas observaciones confirman que para la aleación 690, los valores de R_{CRIT} determinados en soluciones de NaCl 0,1 M + Na_2MoO_4, a 30, 60 y 90 ºC, medidos sin oxígeno, son aplicables en condiciones de circuito abierto, con oxígeno presente en la solución.

La aleación 625 presentó R_{CRIT} = 1, a 30 y 60 ºC, y R_{CRIT} = 2, a 90 ºC, en soluciones de NaCl 0,1 M + Na_2MoO_4. Los ensayos a potencial de circuito abierto en el mismo medio en condiciones aireadas, mostraron que la aleación 625 no presentó CR a 30 ºC ni a 90°C, para ningún valor de R. Sólo se observó CR para R = 0,2 < R_{CRIT}, a 60°C (Tabla 5 capítulo de resultados). Esto indica que también para la aleación 625, el R_{CRIT} determinado para soluciones de NaCl 0,1 M + Na_2MoO_4, sin oxígeno es aplicable en ensayos de circuito abierto, en idénticas condiciones experimentales, en presencia de oxígeno disuelto en solución.

La aleación C-22, como se esperaba, no resultó susceptible a la CR a 30 ºC. Esta aleación presentó R_{CRIT} = 0,2 y 0,5, a 60 y 90 ºC, respectivamente, en soluciones de NaCl 0,1 M + Na_2MoO_4. La aleación C-22 no presentó CR a 60 y 90 °C, para R = 0,2 ni para R = 2, en ensayos a circuito abierto en presencia de oxígeno. Se esperaba observar CR para R = 0,2 < R_{CRIT}, a 90 °C. Como se dijo anteriormente, esto se pudo deber a la al tiempo de inducción de la CR a esta temperatura en esta aleación. Estos resultados son compatibles con la observación que los valores de R_{CRIT} determinados para la aleación C-22, en ausencia de oxígeno, son aplicables a ensayos de circuito abierto, en idénticas condiciones experimentales, en presencia de oxígeno disuelto en solución.

La aleación HYBRID-BC1, al igual que la aleación C-22, no es susceptible a la CR a 30 ºC. En este trabajo se determinó que R_{CRIT} = 0,1 y 0,2, a 60 y 90 ºC, respetivamente, para esta aleación en soluciones de NaCl 0,1 M + Na_2MoO_4. Como las dos relaciones molares ensayadas a circuito abierto (R = 0,2 y R = 2) son mayores o iguales a R_{CRIT}, era de esperarse que no presentaran CR en las condiciones

ensayadas. Esto indica que, para la aleación HYBRID-BC1, los valores de R_{CRIT} medidos en medios sin oxígeno son aplicables en condiciones de circuito abierto, con oxígeno disuelto, en soluciones de NaCl 0,1 M + Na_2MoO_4.

En soluciones de NaCl 0,05 M + $FeCl_3$ 0,017 M + Na_2MoO_4, las cuatro aleaciones se ensayaron a concentraciones altas de molibdato correspondientes a R = 1 y 2, a 60 ºC. Para ambos valores de R, todas las aleaciones, a excepción de la HYBRID-BC1, presentaron CR (Tabla 6 del capítulo de resultados). En estas soluciones, el Fe^{3+} actuó como especie oxidante acelerando la aparición de la CR (redujo el tiempo de incubación) y se pudo corroborar que para las aleaciones 690 y 625 el R_{CRIT} determinado para NaCl 0,1 M, sin oxígeno, es aplicable cuando se les ensaya en soluciones de NaCl 0,05 M + $FeCl_3$ 0,017 M + Na_2MoO_4. Las aleaciones C-22 y HYBRID-BC1 presentaron ataque por CR de poca profundidad (4 μm y 2 μm, respectivamente). No se esperaba observar CR en estas aleaciones porque a ambas concentraciones de molibdato, se cumple que R > R_{CRIT} en NaCl 0,1M + Na_2MoO_4, a 60 ºC (Tabla 9, capítulo de resultados). La máxima profundidad de ataque medida por perfilometría óptica (Tabla 9, capítulo de resultados) mostró que a mayor concentración de molibdato, hay un ataque igual de profundo en la aleación 690 mientras que en las aleaciones con molibdeno en su composición el molibdato disminuyó la profundidad del ataque, a 60 ºC.

Hay que destacar que en la preparación de las soluciones con $FeCl_3$, se observó la precipitación de algún compuesto debido al cambio de pH, ya que la hidrólisis del Fe^{3+} conduce a un pH más ácido con respecto a las soluciones de Na_2MoO_4, que tienen un pH casi neutro. Esta precipitación de alguna especie de molibdato reduce la concentración de la especie en solución explicando porqué las aleaciones C-22 e HYBRID-BC1 sufrieron CR en NaCl 0,05 M + $FeCl_3$ 0,017 M + Na_2MoO_4 para R > R_{CRIT}.

Las cuatro aleaciones de Ni ensayadas a 60 ºC, en soluciones de NaCl 0,05 M + $FeCl_3$ 0,017 M + $NaNO_3$ mostraron CR a baja concentración de $NaNO_3$ (R < R_{CRIT} de cada aleación) y no presentaron CR cuando la concentración de $NaNO_3$ fue alta (R > R_{CRIT} de cada aleación), como muestra la tabla 7 del capítulo de resultados. La aleación 690 no presentó un R_{CRIT}, ni a 60 ni a 90 ºC, es decir que presentó CR a ambas temperaturas. Estos resultados indican que los valores de R_{CRIT} determinados en ausencia de oxígeno, son aplicables a ensayos de circuito abierto, en idénticas condiciones experimentales, en presencia de oxígeno disuelto y del catión Fe^{3+} en solución.

En conclusión, los ensayos a circuito abierto confirmaron que los valores de R_{CRIT} determinados en ausencia de oxígeno son, en general, aplicables en condiciones más cercanas a las de servicio de estos materiales, con oxígeno disuelto e, incluso, en presencia de especies oxidantes adicionales como Fe^{3+}. No obstante, se observó que la temperatura, el tiempo de inducción de la CR y fenómenos de precipitación de especies (particularmente en soluciones ácidas con $FeCl_3$) pueden modificar la

respuesta de las aleaciones, limitando en algunos casos la efectividad esperada de los inhibidores. En conjunto, los resultados demuestran que nitrato y molibdato mantienen su capacidad de inhibición en condiciones de circuito abierto, aunque la confiabilidad de su efecto depende tanto de la composición de la aleación como de la química específica del medio.

5.4.3. Análisis termodinámico

En la corrosión localizada (CP o CR), el punto de ataque es el ánodo, y el área no afectada que rodea a este punto de penetración es el cátodo de una celda cuyo electrolito es la solución corrosiva. En metales cubiertos por películas protectoras, la superficie disponible para las reacciones catódicas es muy grande en comparación con la disponible para la reacción anódica, que tiene lugar en las roturas de la película pasiva. Como resultado, la densidad de corriente de la superficie del cátodo permanece baja, y grandes áreas superficiales pueden estar expuestas a elementos en la solución que aumentan la velocidad de la reacción catódica, por ejemplo, agentes oxidantes que despolarizan esta reacción y, por lo tanto, estimulan la reacción anódica. La disolución anódica también puede estimularse mediante la reducción de iones férricos a ferrosos en las áreas catódicas [11]. Las reducciones catódicas son las reacciones que ocurren en el cátodo. Los electrones liberados por las reacciones anódicas se consumen en la superficie del cátodo. Entre estas reacciones, las más comunes en términos de la transferencia de electrones son [12]:

$$2H^+ + 2e^- \rightarrow H_2 \uparrow \quad (5)$$

$$O_2 + 4H^+ + 4e^- \rightarrow 2H_2O \quad (6)$$

$$Fe^{3+} + e^- \rightarrow Fe^{2+} \quad (7)$$

La reducción (5) ocurre en todos los medios acuosos y es más relevante a medida que disminuye el pH. La reducción (6) ocurre en soluciones aireadas. Mientras que la reducción (7) tiene lugar en soluciones de sales férricas [12]. Las reducciones relevantes en los ensayos de seguimiento de potencial a circuito abierto en soluciones de pH cercano al neutro son generalmente la de reducción de oxígeno y de Fe^{3+}, ya que, al reducirse estos elementos, propician o aceleran la disolución anódica del metal y por esta razón son agentes oxidantes. Sin embargo, al agregar algún inhibidor otras reacciones podrían suceder.

La Figura 19 y la Figura 20 muestran el diagrama de Pourbaix de las aleaciones 690 y C-22 en soluciones de NaCl + $FeCl_3$ con Na_2MoO_4 o $NaNO_3$ a 60 ºC, a las

concentraciones usadas en esta investigación, en los ensayos de seguimiento de potencial a circuito abierto. Como se aprecia en la Figura 19 y Figura 20, el agregado de $FeCl_3$ a la solución de NaCl corrió el pH de la solución hacia valores ácidos; el agregado de $NaNO_3$ no afectó el pH, que se mantuvo en el rango de pH ácidos. Sin embargo, el agregado del Na_2MoO_4 produjo un ligero incremento del pH (Figura 19b y Figura 20b). También se puede identificar a pH muy bajo la fase estable $FeCl_2^+$.

En la Figura 19b y Figura 20b, se aprecia que el agregado de MoO_4^{2-} en las soluciones de NaCl 0,05 M + $FeCl_3$ 0,017 M en ambas aleaciones, produce complejos estables de MoO_4^{2-}, a pH intermedio ($Fe(MoO_4)_3^{3-}$) y pH bajo ($FeMoO_4^+$) [13], lo que pudo afectar los mecanismos de inhibición del Na_2MoO_4, entre los cuales están reducción del MoO_4^{2-} que ocurre a pH bajo en la rendija. En estos complejos, el hierro está como Fe^{3+} y el molibdeno es Mo^{6+}. A pH muy bajo, ocurre la reducción de Fe^{3+} (presente en los complejos de molibdato) a Fe^{2+} según la ecuación (7) acelerando la disolución anódica de la aleación.

Algunos autores han planteado la hipótesis de que el Mo^{4+} podría estar involucrado en la reducción del Fe^{3+} a Fe^{2+} [14,15]. Por otro lado, se ha encontrado que el Mo^{4+} puede reducir Fe^{3+} a Fe^{2+} y transformarse en Mo^{5+} y Mo^{6+} por oxidación, mientras que el Mo^{+6} puede reaccionar con radicales superóxido ($^1O_2$) para lograr la conversión de Mo^{6+} a Mo^{4+} según las ecuaciones ((8)-(10))[16], lo que afectaría los mecanismos de inhibición del molibdato en la CR:

$$2Fe^{3+} + Mo^{4+} \rightarrow 2Fe^{2+} + Mo^{6+} \quad (8)$$

$$Fe^{3+} + Mo^{4+} \rightarrow Fe^{2+} + Mo^{5+} \quad (9)$$

$$O_2^- + Mo^{6+} \rightarrow {}^1O_2 + Mo^{4+} \quad (10)$$

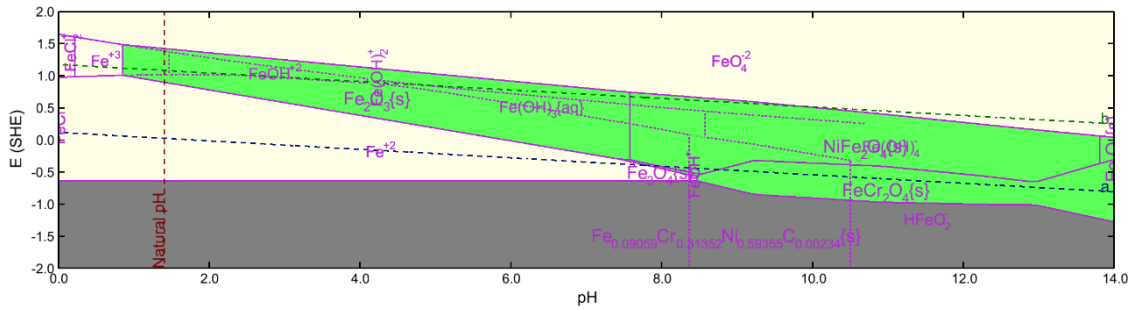
Donde $^1O_2$ es el oxígeno con defecto en la cantidad de electrones.

La termodinámica y las investigaciones muestran que el MoO_4^{2-} puede actuar como reactante en la reducción de Fe^{3+}/Fe^{2+}. Nuestros resultados de los ensayos de seguimiento de potencial a circuito abierto en las aleaciones de Ni a 60 °C, mostraron que ocurrió CR a distintas concentraciones de Na_2MoO_4, lo que sugiere que el MoO_4^{2-} pudo haber reaccionado con el Fe^{3+}, consumiéndose el inhibidor en este proceso, y disminuyendo R. Esto podría explicar la CR observada en las aleaciones C-22 e HYBRID- BC1 en los ensayos de seguimiento potencial a circuito abierto a 60 °C en las concentraciones de las soluciones en donde no se esperaba CR (ver sección anterior). La formación de los complejos de molibdatos que muestran los diagrama de Pourbaix a pH intermedio y bajo y/o la oxidación del Mo en la rendija, durante la reducción Fe^{3+}/Fe^{2+} para estas aleaciones, pueden ser la explicación de lo observado

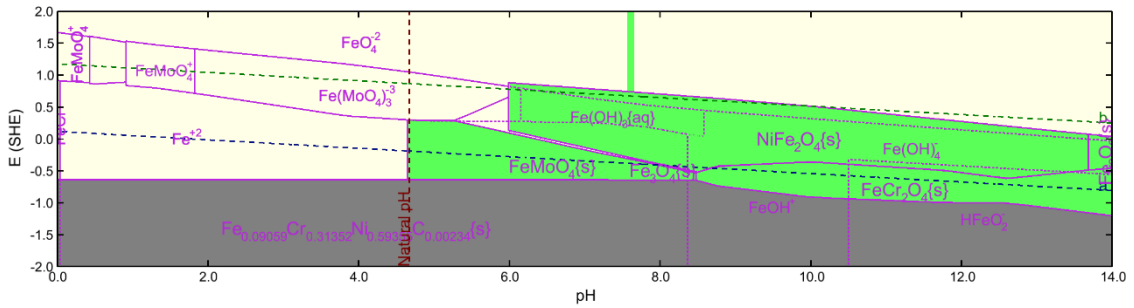
en los ensayos de seguimiento de potencial a circuito abierto en soluciones de NaCl 0,05 M + $FeCl_3$ 0,017 M + Na_2MoO_4.

Por otro lado, el NO_3^-, según el diagrama de Pourbaix, es indiferente en ambas aleaciones (Figura 19c y Figura 20c), pues no reacciona con el Fe^{3+} a ningún pH. En estas condiciones, los mecanismos de inhibición del NO_3^-, que se explicarán en la siguiente sección, no se ven afectados, lo que explica porque el NO_3^- sí se pudo utilizar en las soluciones de NaCl 0,05 M + $FeCl_3$ 0,017 M para corroborar los valores de R_{CRIT} en todas las aleaciones ensayadas. Esto indica que la capacidad inhibidora de la CR del NO_3^- se puede estudiar sin inconvenientes mediante ensayos de circuito abierto en NaCl 0,05 M + $FeCl_3$ 0,017 M.

a)



b)



c)

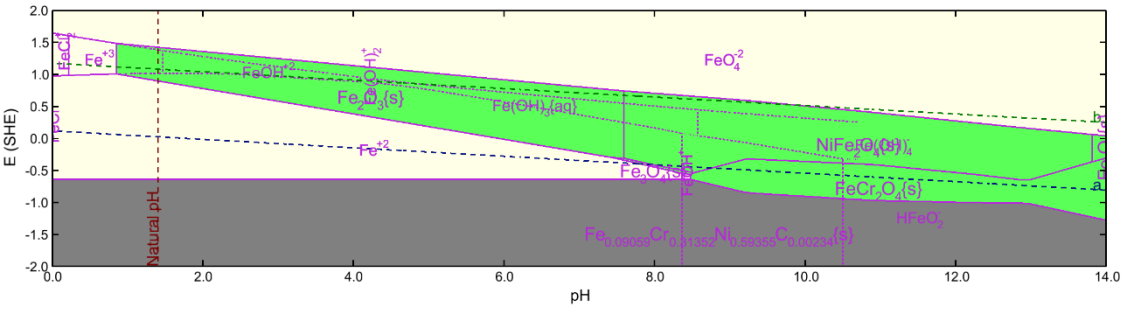
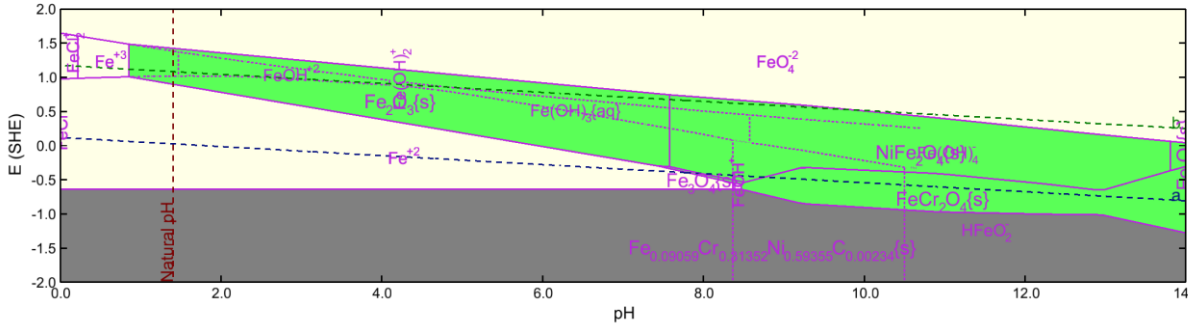
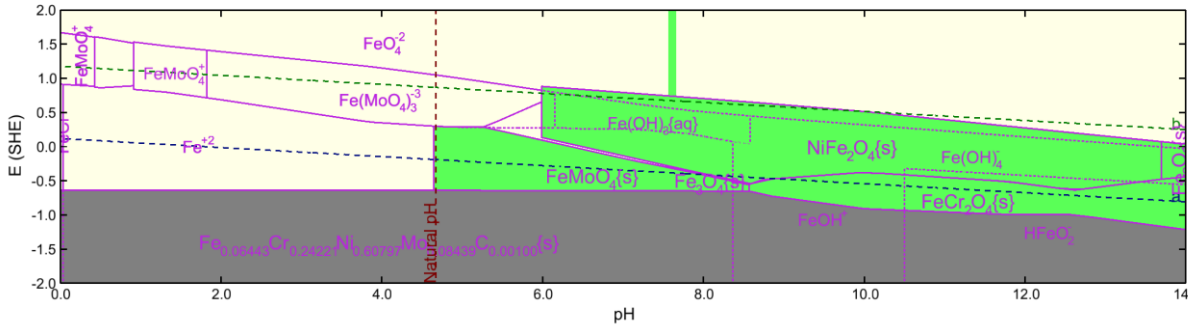


Figura 19. Diagrama de Pourbaix para aleación 690 a 60ºC, obtenido con el software OLI System Corrosion Analyzer® [13]. Concentración de especies disueltas: 10^{-6} M, en: a) NaCl 0,05 M+ $FeCl_3$ 0,017 M, b) NaCl 0,05 M+ $FeCl_3$ 0,017 M + Na_2MoO_4 0,1 M y c) NaCl 0,05 M+ $FeCl_3$ 0,017 M + $NaNO_3$ 0,01 M.

a)



b)



c)

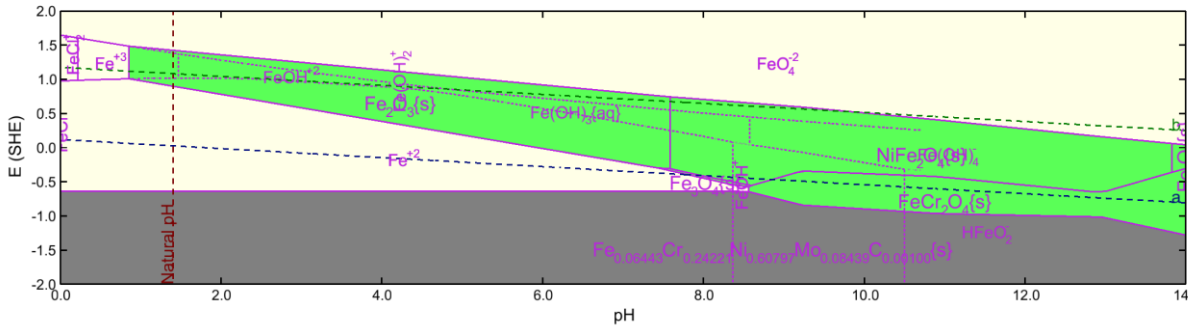


Figura 20. Diagrama de Pourbaix para aleación C-22 a 60ºC, obtenido con el software OLI System Corrosion Analyzer® [13]. Concentración de especies disueltas: 10^{-6} M, en: a) NaCl 0,05 M+ $FeCl_3$ 0,017 M, b) NaCl 0,05 M+ $FeCl_3$ 0,017 M + Na_2MoO_4 0,1 M y c) NaCl 0,05 M+ $FeCl_3$ 0,017 M + $NaNO_3$ 0,01 M

En resumen, el análisis termodinámico muestra que la interacción del molibdato con especies férricas en medios oxidantes puede comprometer su capacidad inhibitoria, ya que la formación de complejos de Mo y su participación en las reacciones de reducción Fe^{3+}/Fe^{2+} favorecen la disolución anódica y reducen la disponibilidad del inhibidor. Esto explica la pérdida de eficiencia observada en algunas aleaciones bajo condiciones de circuito abierto con $FeCl_3$. En contraste, el nitrato no interactúa con el Fe^{3+} en un rango amplio de pH, lo que preserva sus mecanismos de inhibición y confirma su mayor confiabilidad en ambientes donde participan agentes oxidantes adicionales.

5.5. Mecanismos de inhibición

De acuerdo a Rebak [17], existen cuatro mecanismos por los cuales operan los diferentes inhibidores:

1. Estabilización de la película pasiva de Cr_2O_3, manteniendo las condiciones oxidantes en la rendija.

2. Reducción del inhibidor en la rendija consumiendo protones.

3. Disminución de la velocidad de corrosión general en la rendija.

4. Secuestro de H^+ libres en la rendija, debido a una constante de disociación menor del correspondiente ácido con respecto a la del HCl.

El mecanismo de inhibición del sulfato (SO_4^{2-}) en algunas de estas aleaciones de Ni ya ha sido estudiado [18]. El sulfato no se puede reducir a un pH bajo, lo que apoya la idea de su efecto como electrolito soporte y su migración y posterior adsorción competitiva con respecto al cloruro sobre la superficie metálica [19, 20 y 21]. La eficiencia del sulfato como inhibidor disminuye con la temperatura [*22*], lo cual es interpretado como una disminución de su tasa de adsorción [21]. Una explicación alternativa es su efecto sobre el pH [23]. Otros autores proponen que los iones sulfato reducen la solubilidad de los cationes metálicos producidos por la disolución del metal en la solución de las picaduras [24]. Algunos autores sugieren que la pasivación puede ocurrir debajo de películas de sulfato precipitadas por difusión interna de agua [25]. El sulfato es capaz de acumularse preferentemente en la interface metal/solución, por migración, debido a su mayor carga con respecto al cloruro (SO_4^{2-} vs Cl^-). Esto puede provocar la desactivación del crecimiento de las picaduras. La difusión de iones sulfato fuera de la picadura produce una oscilación en el proceso de activación-desactivación [26].

El nitrato (NO_3^-) actúa por los 4 mecanismos propuestos, por eso resulta ser el más eficiente. Algunos autores han sugerido la reducción del NO_3^- a NO_2^-, NH_4^+ y/o a N elemental tanto en picado como en la CR [27-29]; otros han afirmado que esto no es suficiente para explicar la inhibición por NO_3^-. Por otro lado, algunos autores han apoyado la opinión de un efecto competitivo entre NO_3^- y Cl^-, juzgando improbable un mecanismo de inhibición basado únicamente en la adsorción de NO_3^- o N elemental en sitios débiles. Se ha propuesto también un mecanismo basado en el aumento del pH por cualquier reacción de reducción del NO_3^-. Se ha estudiado la influencia del nitrato sobre la cinética de repasivación del acero 304L SS mediante pruebas de rayado. En presencia de iones nitrato la formación de película ocurre más rápidamente en comparación con el cloruro [7, 30-32]. Las ecuaciones de la (11) a la(14) muestran las posibles reducciones del NO_3^- [33]:

$$NO_3^- + 10H^+ + 8e^- \rightarrow 3H_2O + NH_4^+ \quad (11)$$

$$NO_3^- + 6H^+ + 5e^- \rightarrow N + 3H_2O \quad (12)$$

$$N + 4H^+ + 3e^- \rightarrow NH_4^+ \quad (13)$$

$$NO_3^- + Fe^{2+} + 2H^+ \rightarrow NO_2^- + Fe^{3+} + H_2O \quad (14)$$

El ion nitrato puede reducirse a amoníaco o a nitrógeno elemental, consumiendo protones y produciendo agua (ecuaciones (11) y (12)). El nitrógeno puede bloquear los sitios de disolución preferenciales en la superficie o reducirse aún más a amoníaco, con consumo de protones (ecuación (13)). El ion nitrato también puede formar un par redox con Fe^{2+}, consumiendo protones a pH bajo (ecuación(14)), contribuyendo a la formación de una película barrera de hidróxido a pH alto [33].

Según Weichen et al. [34] el mecanismo de reducción de nitrato, junto con el mecanismo de adsorción, explica mejor el efecto del nitrato sobre la corrosión localizada que cualquiera de ellos por separado. Según estos autores el nitrato se puede considerar como un inhibidor peligroso principalmente porque se puede iniciar un ataque muy localizado una vez que el entorno permita una transición de pasiva-activa.

En cuanto al molibdato se ha establecido que la reducción de este ion depende del pH y de la temperatura y se hace más significativa a valores de pH menores a 4 [21]. Algunos autores han propuesto que productos insolubles formados en sitios activos en el interior de la rendija son especies poliméricas de Mo que controlan la velocidad de propagación de la corrosión en rendijas y cuya acumulación inhibe la penetración de la corrosión localizada [35,36]. La estabilidad de los productos de estas reducciones son especies poliméricas que existen dependiendo del pH, como lo muestra la Tabla 3, según Pourbaix [37]. Estas especies poliméricas son intermediarios en la reducción del molibdato a otras especies, algunas de ellas cristalinas [38-43].

Tabla 3. Dominio de estabilidad de los iones de molibdeno según el pH [37].

pH	Ion
6 < pH < 14	MoO_4^{2-}
4,5 < pH < 6	$Mo_3O_{11}^{4-}$
1,5 < pH < 4,5	$Mo_6O_{21}^{6-}$
0,9 < pH < 1,5	$Mo_{12}O_{41}^{10-}$
pH < 0,9	$Mo_{24}O_{78}^{12-}$

La Figura 21 muestra una revisión del diagrama de Pourbaix del sistema Mo - H_2O a 25 °C. Los rangos de pH mostrados corresponden a las concentraciones mínimas y máximas de HCl + Na_2MoO_4 ensayadas en esta investigación según la Tabla 6 del capítulo de resultados. Según esta tabla: 0,14 < pH < 0,40 corresponde a los ensayos en la aleaciones Ni-Cr-Mo; 0,95 < pH < 5,77 corresponde a las aleaciones 690 y 800, y 1,63 < pH < 6,40 corresponde a la aleación 600. La Figura 22 muestra una ampliación del diagrama de Pourbaix revisado [38], en el rango de pH bajo (pH < 2), que incluye una parte de todo el rango de pH estudiado en este trabajo según lo antes detallado.

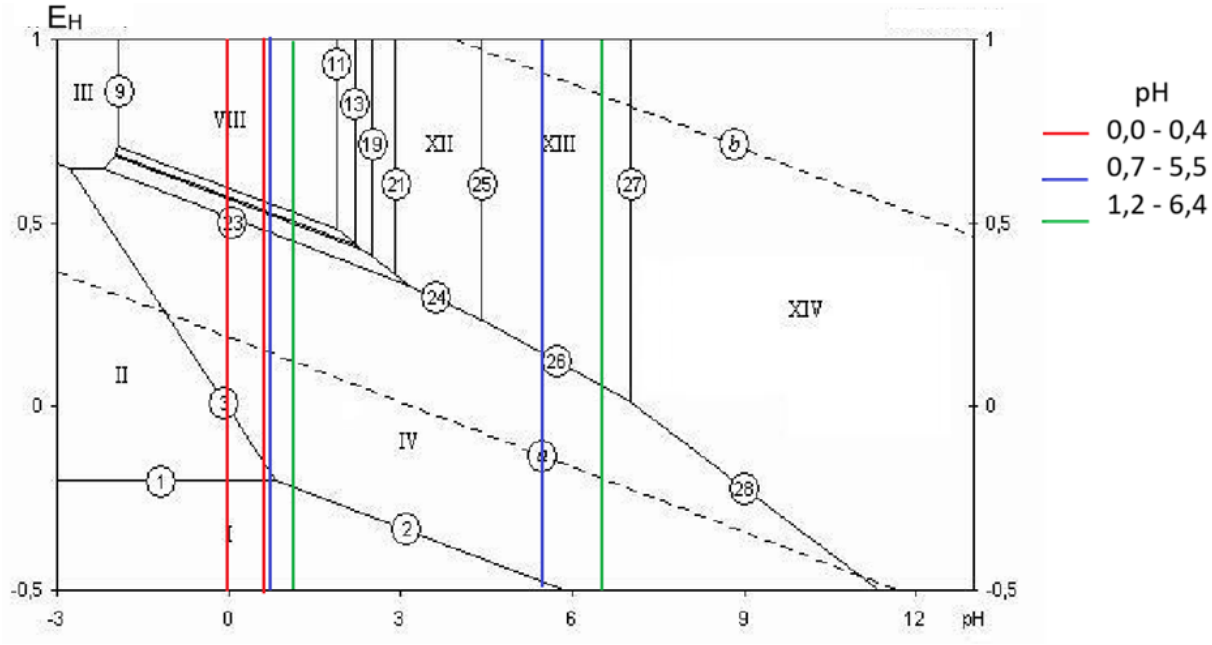


Figura 21. Diagrama de potencial (E_H) – pH del sistema Mo - H_2O a 25 °C, presión 1 bar y a_i= 1 mol/litro (forma no hidratada de óxidos). Tomado de [38]. **I - Mo; II - Mo^{3+}; III - MoO_2^{2+}; IV - MoO_2; V – Mo_4O_{11}; VI – Mo_8O_{23}; VII – Mo_9O_{26}; VIII – MoO_3; IX – $H_2Mo_8O_{26}^{2-}$; X - $HMo_8O_{26}^{3-}$; XI - $Mo_8O_{26}^{4-}$; XII - $H_2Mo_7O_{24}^{4-}$; XIII - $Mo_7O_{24}^{4-}$; XIV - MoO_4^{2-}**

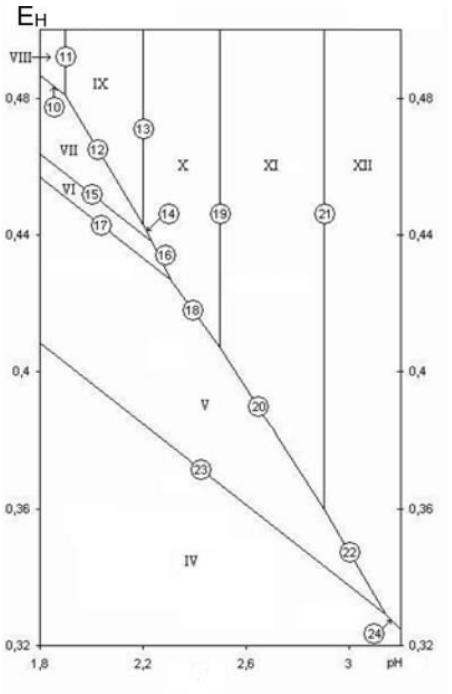


Figura 22. Diagrama de potencial (E_H) – pH, aumentado en la región de pH bajo, del sistema Mo - H_2O a 25 °C, presión 1 bar y a_i= 1 mol/litro (forma no hidratada de óxidos). Tomado de [38]. **I - Mo; II - Mo^{3+}; III - MoO_2^{2+}; IV - MoO_2; V – Mo_4O_{11} ; VI – Mo_8O_{23}; VII – Mo_9O_{26}; VIII – MoO_3; IX – $H_2Mo_8O_{26}^{2-}$; X - $HMo_8O_{26}^{3-}$; XI - $Mo_8O_{26}^{4-}$; XII - $H_2Mo_7O_{24}^{4-}$; XIII - $Mo_7O_{24}^{4-}$; XIV - MoO_4^{2-}**

Como se aprecia en las Figura 21 y Figura 22 en la región de pH bajo (pH < 2) son relevantes las reducciones (10), (15), (17) y (23), en la región de pH intermedio (2 < pH < 6) se agregan la reducciones (24) y (26) y en la región de pH neutro (pH > 6) se agrega la reducción (28). Todas estas reducciones corresponden respectivamente a las ecuaciones de la (15) a la (21) [38].

Para pH < 2:

$$9MoO_3 + 2H^+ + 2e^- = Mo_9O_{26} + 2H_2O \quad (15)$$

$$8Mo_9O_{26} + 2H^+ + 2e^- = 9Mo_8O_{23} + H_2O \quad (16)$$

$$Mo_8O_{23} + 2H^+ + 2e^- = 2Mo_4O_{11} + H_2O \quad (17)$$

$$Mo_4O_{11} + 6H^+ + 6e^- = 4MoO_2 + 3H_2O \quad (18)$$

Para 2 < pH < 6:

$$H_2Mo_7O_{24}^{4-} + 18H^+ + 14e^- = 7MoO_2 + 10H_2O \quad (19)$$

$$Mo_7O_{24}^{6-} + 20H^+ + 14e^- = 7MoO_2 + 10H_2O \quad (20)$$

Para pH > 6:

$$MoO_4^{2-} + 4H^+ + 2e^- = MoO_2 + 2H_2O \quad (21)$$

Los ensayos realizados para ver la oxidación-reducción del molibdato sobre Pt a través de voltametrías cíclicas, mostraron la presencia de dos picos de reducción a distintos potenciales de reducción y distintos pH (picos 1 y 2 de los voltamperogramas, sección 4.5 del capítulo de resultados). Los óxidos de molibdeno a los que corresponden estas reducciones fueron identificados por DRX. Con esta técnica se identificaron los óxidos de molibdeno MoO_3, MoO_2 y el Mo_8O_{23} ya que los mismos presentan estructuras cristalinas. El molibdato toma la estructura del MoO_3 a pH muy bajo [37] por lo tanto al detectar este óxido por DRX se está detectando el precursor de la reducción. Es probable que los otros compuestos cristalinos (Mo_9O_{26} y Mo_4O_{11}) que aparecen en la secuencia de reducción de molibdato, a pH bajo, no se hayan podido apreciar en los voltamperogramas debido a la velocidad de barrido (100mV/s) que se usó en los ensayos de voltametria cíclica.

Algunos picos del difractograma de rayos X fueron identificados como NaCl, Na_2MoO_4 y el $MoCl_2$ que apareció en la solución de HCl 1 M + Na_2MoO_4 0,2M a 30 ^oC (Figura 158, capítulo de resultados). La literatura establece que otro mecanismo por el cual el molibdato y el molibdeno aleado pueden ejercer su efecto inhibidor es a través de la reducción de la concentración de iones de cloruro libre dentro de rendijas mediante la formación de especies insolubles como $MoCl_2$ o MoO_2Cl_2 [44, 45]. El $MoCl_2$ fue identificado en uno de los ensayos (HCl 1 M + Na_2MoO_4 0,2M a 30 ^oC, sección 4.6 capítulo de resultados), el Na_2MoO_4 es la sal que es usó en los ensayos de voltametría cíclica y el NaCl se formó por la combinación de HCl+Na_2MoO_4.

En resumen, los picos 1 y 2 hallados en el voltamperograma de los ensayos de voltametría cíclica sobre Pt, se pueden atribuir a la reducción del MoO_4^{2-} a Mo_8O_{23} y MoO_2 según las ecuaciones de la (15) a la (21).

En los ensayos de voltametría cíclica para estudiar la reducción del molibdato en soluciones de HCl 0,1 y 0,2 M que simulan las condiciones de una rendija activa (pHcrev) en las aleaciones sin Mo en su composición (600, 800 y 690) mostraron que a la mayor concentración de molibdato ensayada, el pH es casi neutro, y que el MoO_4^{2-} se reduce a MoO_2 según la ecuación (21) pasando por reducciones a especies

poliméricas a menores concentraciones de molibdato. Para las aleaciones con Mo en su composición (625, G-35, C-22, C-22HS y HYBRID-BC1) cuyo pHcrev se simuló en soluciones de HCl 1 M, el pH se mantuvo en valores muy ácidos, aún para la máxima concentración de molibdato y éste se redujo a Mo_8O_{23} y luego a MoO_2 según las ecuaciones (15) a la (18), pasando por estados de especies poliméricas del molibdato.

Esta reducción del molibdato en la rendija debido a la disminución del pH, con la aparición de especies poliméricas, hace que el potencial de repasivación aumente con la concentración de molibdato como lo han sugeridos otros autores [21,36] hasta llegar a la inhibición total, lo que indica la existencia de un R_{CRIT}.

Los potenciales medidos que se refieren a la reducción del molibdato sobre Pt (tablas 11, 12 y 13, capítulo de resultados) mostraron dependencia con la temperatura y el pH. Estos potenciales de reducción difieren de los calculados por las ecuaciones de reducción que algunos autores presentan [37, 38]. Las razones por la que se observa esta diferencia está en los procesos que se llevan a cabo en la oxidación-reducción de las especies presentes durante el barrido de potencial anódico y catódico de la voltametría cíclica, entre los cuales se pueden mencionar [46]: el sobrepotencial debido al transporte de masa y difusión de las especies oxidadas y reducidas, la velocidad de barrido, la adsorción de dichas especies en la superficie del Pt, entre otras. Nuestros resultados sugieren que algunas de las especies poliméricas debidas a la reducción del molibdato podrían haber afectado los valores de los potenciales de reducción de las especies identificadas. Es decir, las especies poliméricas al ser adsorbidas en el Pt durante la voltametría cíclica, agregan un sobre potencial al potencial de reducción, luego entonces el potencial de reducción aparece corrido hacia mayores potenciales en el voltamperograma.

En este trabajo se encontró que, para el molibdato en soluciones de NaCl 1 M, no existe R_{CRIT}, para la aleación C-22 que tiene Mo en su composición a temperaturas de 60 y 90 °C. Es decir, no se observa la inhibición de la CR a todo potencial. Sin embargo, en soluciones de NaCl 0,1 M sí existe un R_{CRIT}. Las aleaciones sin Mo en su composición no mostraron R_{CRIT} en soluciones de NaCl 0,1 M, a 30 y 60 °C. Sin embargo, en soluciones de NaCl 0,01 M sí presentaron R_{CRIT} a estas temperaturas. Esto nos indica que la concentración de cloruro en la solución tiene un papel de gran peso en la inhibición de la CR por molibdato en las aleaciones de Ni.

Henderson et al. [47] estudiaron las aleaciones de Ni: G-30, C-22, y HYBRID-BC1. Estos autores analizaron el acoplamiento de la oxidación del metal en la corrosión en rendijas tanto con la reducción de O_2 en las superficies externas a la rendija como con la reducción de H^+ que ocurre dentro de la rendija, utilizando la técnica galvanostática de corrosión en rendijas y análisis de pérdida de peso. Los resultados sugirieron que la reducción interna de H^+ es un contribuyente significativo a la corrosión en rendijas de estas aleaciones en NaCl 5 M a 120 °C y que el daño puede explicarse por reducción de H^+. Sin embargo, este proceso puede minimizarse

mediante el incremento del Mo en la aleación, lo que permite la deposición de productos de corrosión ricos en Mo dentro de la rendija activa, que no solo inhibe la disolución activa sino que también limitan la reducción de H^+ [47].

Suo et al. [48] estudiaron la CR en el acero inoxidable dúplex 2507 (6,44 Ni - 25,07 Cr - 3,48 Mo - 69,46 Fe) con distintas cargas de hidrógeno, a 40 ºC en NaCl + Na_2MoO_4. Entre las técnicas que utilizaron estos autores están: EDS, XPS y ensayos electroquímicos (PS, CPP y EIS). Estos autores encontraron que el mecanismo de inhibición del Na_2MoO_4 en la CR del acero inoxidable, consiste en que el Na_2MoO_4 inhibe la acidificación debido a que, mientras el MoO_4^{2-} se reduce, se consume H^+ y el MoO_2, que es el producto de la reducción, inhibe la adsorción de Cl^- y por lo tanto, la CR se inhibe. Según estos autores, mientras el MoO_4^{2-} se reduce, se consume H^+, y su estructura cambia. Para 7 < pH < 12, existe como MoO_4^{2-}, a 3 < pH < 5, existe como $Mo_7O_{24}^{6-}$ (según la ecuación (22)) y a pH < 2 existe como $Mo_8O_{26}^{4-}$ (según la ecuación(23)) [29]:

$$7MoO_4^{2-} + 8H^+ \rightarrow Mo_7O_{24}^{6-} + 4H_2O \quad (22)$$

$$Mo_7O_{24}^{6-} + 3H^+ + HMoO_4^- \rightarrow Mo_8O_{26}^{4-} + 2H_2O \quad (23)$$

$$MoO_4^{2-} + 4H^+ + 2e^- \rightarrow MoO_2 + 2H_2O \quad (24)$$

Estas reacciones propuestas para reducción de Na_2MoO_4, están acorde a las que han sido sugeridas por otros autores [49, 50] y concuerdan en gran medida, con lo encontrado en esta tesis. Nuestros resultados de reducción de Na_2MoO_4 sobre Pt en soluciones de HCl a pHcrev mostraron la presencia del MoO_2, producto de la reducción y de la deposición sobre el Pt. El análisis EDS de la superficie atacada por CR en las aleaciones de Ni-Cr-Mo: G-35 y C-22HS, mostró la presencia de algún tipo de oxi/hidróxido de Mo en la rendija en soluciones de NaCl y de NaCl + Na_2MoO_4. Esto indica que en efecto el MoO_2, producto de la oxidación del Mo de la aleación y/o de la reducción del Na_2MoO_4, es uno de los promotores de la inhibición de la CR en soluciones de cloruro en estas aleaciones. Se puede pensar que en la CR de las aleaciones de Ni-Cr-Fe, solo interviene la reducción del molibdato en la rendija, mientras que en las de Ni-Cr-Mo interviene, además, la oxidación del Mo de la aleación y por esta razón en estas aleaciones, el molibdato actúa con mayor eficiencia, que en las de Ni-Cr-Fe, al inhibir la CR. A pesar de que aún no esté claro el efecto beneficioso de Mo como aleante, sobre la resistencia a la corrosión localizada de las aleaciones Ni-Cr-Mo, algunos autores han propuesto que el Mo se disuelve de la aleación o de la película pasiva como MoO_4^{2-}, y que por procesos de quimisorción, limita el inicio de corrosión en rendijas o promueve repasivación en la rendija [51].

Un aspecto notable del desempeño inhibidor del molibdato observado en este estudio es su fuerte dependencia de la concentración de cloruro. Los resultados indican que, por encima de cierto umbral de concentración de cloruro base, el molibdato ya no puede proporcionar una inhibición completa de la corrosión en rendijas; una tendencia que no se observa para el sulfato ni el nitrato. Este comportamiento puede explicarse por el mecanismo propuesto: la formación de precipitados bloqueantes dentro de picaduras incipientes o metaestables podría verse alterada por un exceso de iones cloruro, impidiendo así que el molibdato ejerza su efecto inhibidor.

Bettinardi et al. investigaron la especiación de Mo(VI) en medios de cloruro. Identificaron una diversidad de especies mononucleares y polinucleares de molibdeno que coexisten en soluciones ácidas [*52*]. El molibdato mononuclear (MoO_4^{2-}) predomina en soluciones alcalinas. Sin embargo, a medida que el pH disminuye por debajo de 7, experimenta protonación y formación de complejos con cloruros. El aumento de las concentraciones de HCl conduce al predominio de especies como H_2MoO_4, $H_3MoO_4^+$, H_3MoO_4Cl, MoO_2Cl_2 y $MoO_2Cl_3^-$. Junto con estas especies monoméricas, los complejos diméricos de Mo(VI), $H_2Mo_2O_4^{2+}$, $H_3Mo_4O_4^{3+-}$ y $H_3Mo_4O_4Cl_2^{2+}$, se vuelven más frecuentes a concentraciones más altas de cloruro. Aunque las proporciones de molibdato a cloruro utilizadas en este estudio son significativamente inferiores a las del presente trabajo, los datos demuestran claramente la complejidad de las mezclas de Mo(VI)-Cl^- a bajo pH, incluso sin considerar la reducción del molibdato. La concentración de cloruro influye significativamente en la especiación de Mo(VI), mostrando comportamientos distintos a los de otros inhibidores, como el sulfato y el nitrato. Los resultados de esta tesis sugieren que el aumento de la concentración de cloruro, para R constante ($R = [MoO_4^{2-}/Cl^-]$), conduce a la formación de especies con una menor eficiencia inhibidora dentro de la rendija. La compleja química de la CR en estas condiciones dificulta la comprensión del mecanismo subyacente, que requiere mayor investigación.

En síntesis, los resultados confirman que los tres inhibidores analizados operan mediante mecanismos diferenciados: el sulfato principalmente por adsorción competitiva y estabilización de la película, el nitrato a través de un efecto combinado de reducción catódica, aumento del pH y aceleración de la repasivación, y el molibdato mediante procesos de reducción dependientes del pH y la concentración de cloruros, que generan especies poliméricas u óxidos insolubles capaces de bloquear la disolución anódica. Sin embargo, mientras el sulfato y el nitrato muestran un comportamiento inhibidor relativamente invariante frente a la concentración de cloruros y la temperatura, la eficiencia del molibdato resulta fuertemente condicionada por la química local de la rendija y por la especiación en medios ricos en cloruros, lo que explica su desempeño dependiente del PRE y de las condiciones experimentales.

5.6. Explicación propuesta

En este trabajo se relacionó el pH de despasivación con el PRE de la aleaciones de Ni ensayadas de manera similar como lo han hecho otros autores con algunos tipos de aceros inoxidables [53,54].

La Figura 23 y la Figura 24, muestran un resumen del pH de despasivación (pHd) en función del PRE de las aleaciones estudiadas a distintas temperaturas y concentraciones de cloruro. Como se aprecia en estas figuras existe una dependencia inversa entre el pHd y el PRE.

En la Figura 23 se muestra que a una misma temperatura los valores del pHd se hacen mayores a mayor concentración de cloruro. La Figura 24 muestra que a una misma concentración de cloruro el pHd toma un mayor valor a mayor temperatura.

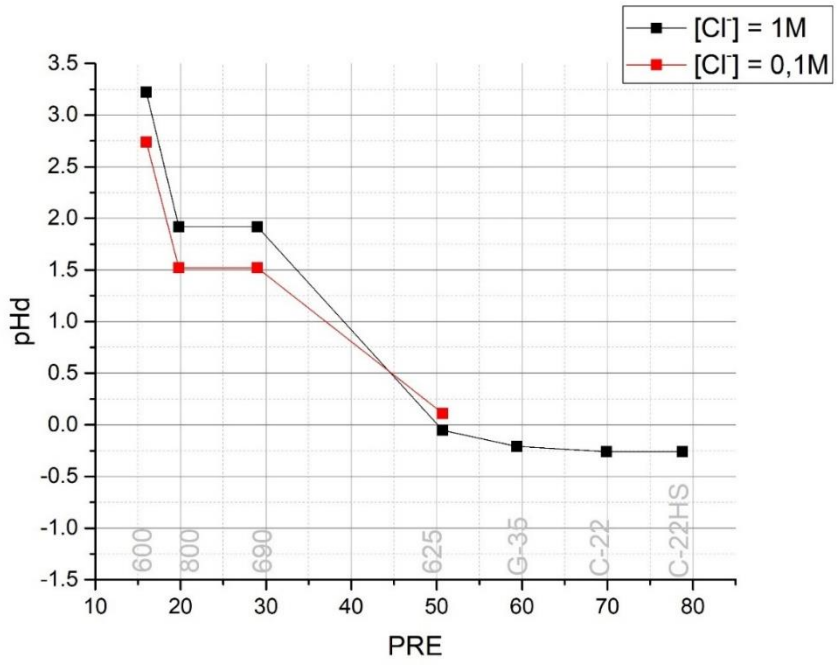


Figura 23. pH de despasivación (pHd) en función del PRE de la aleaciones de Ni ensayadas a 60 ºC, a distintas concentraciones de cloruro.

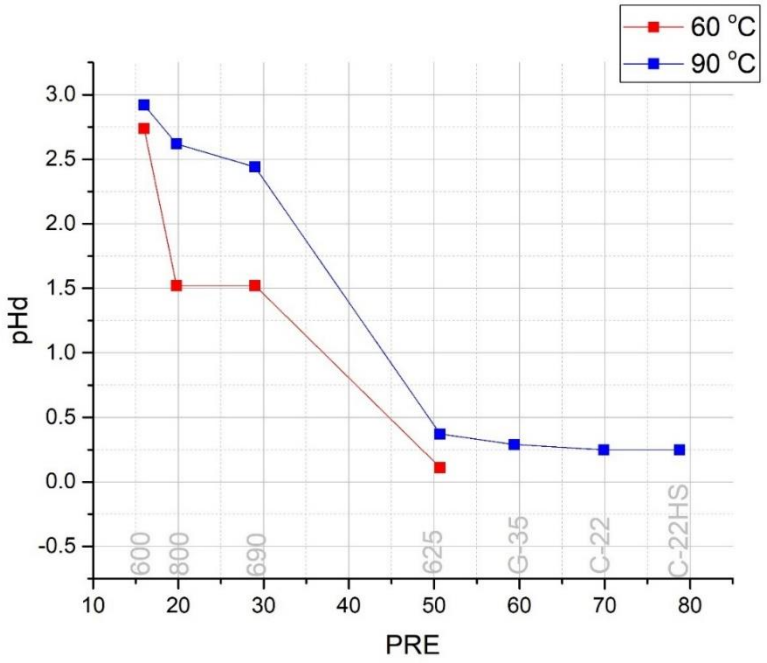


Figura 24. pH de despasivación (pHd) en función del PRE de las aleaciones de Ni ensayadas en soluciones de cloruro 0,1M, a distintas temperaturas.

Se observó que tanto el pHd como R_{CRIT} presentaron una buena correlación con PRE en soluciones de NaCl 0,1 M + $NaMoO_4$. Teniendo en cuenta lo anterior, se relacionó el pHd de las aleaciones estudiadas con los valores de R_{CRIT} para el molibdato como inhibidor en las concentraciones de cloruro y temperaturas que mostraron R_{CRIT}. Esto se hizo solo para molibdato ya que la relación hallada entre R_{CRIT} y el PRE (Figura 13) no se observó para el sulfato (Figura 11) y el nitrato (Figura 12). Tampoco se encontró relación con alguna de las variables estudiadas: $E_{R,CREV}$, E_{inh}, o algún elemento en específico de la aleación. Por limitaciones experimentales no se pudieron preparar soluciones con pH muy bajos, ya que la concentración de cloruro aumenta con el agregado de HCl y se necesitarían celdas muy grandes para lograr que la concentración de H^+ sea muy alta (y el pH muy bajo) sin variar la concentración de cloruro. Por este motivo no se ensayaron las aleaciones de alto PRE a 60 ºC, en las soluciones de cloruro 0,1 M, ni la aleación HYBRID-BC1, a 90 ºC.

La Figura 25 muestra un buen ajuste lineal entre log (R_{CRIT}) y el pHd, según la ecuación (25). Esta figura sugiere una relación lineal entre log (R_{CRIT}) y el pHd, a pesar que solo se visualizan tres puntos, se consideraron 4 puntos en el ajuste. Es de destacar que las aleaciones C-22 y C-22HS mostraron igual R_{CRIT} en molibdato e igual pHd a 60 y 90 ºC, y por esta razón solo aparecen 3 puntos en esta figura. A la aleación HYBRID-BC1 no se le pudo medir el pHd por las limitaciones experimentales antes mostradas.

$$\log(R_{CRIT}) = A + B * pHd \qquad (25)$$

Donde A y B son la pendiente y la ordenada al origen, respectivamente.

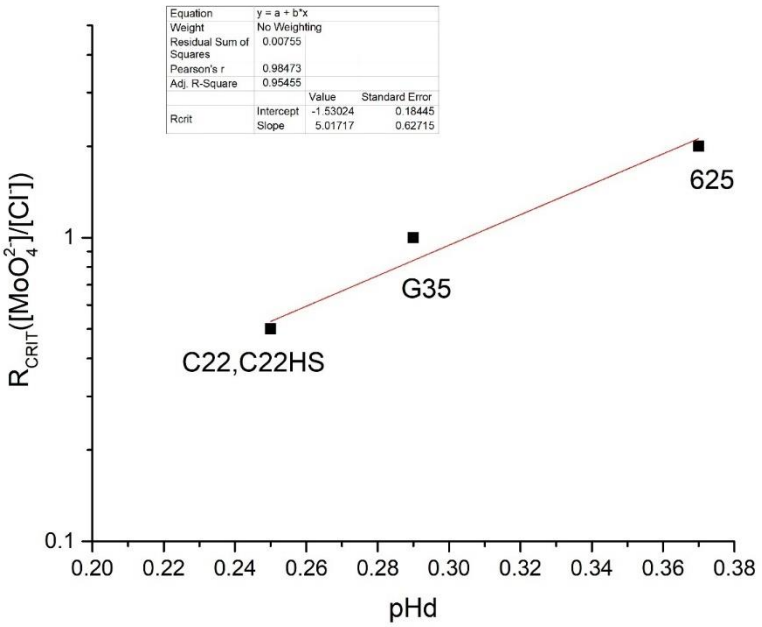


Figura 25. R_{CRIT} en función del pHd para las aleaciones con Mo en su composición en soluciones de NaCl 0,1M +Na_2MoO_4 a 90 ºC.

Los datos de R_{CRIT} obtenidos para las aleaciones de Ni-Cr-Mo en soluciones de NaCl 0,1 M + Na_2MoO_4, a 60 ºC , muestran menores valores de R_{CRIT} que los medidos a 90 ºC (Figura 13). Los valores de pHd fueron mayores a mayor temperatura, esto indica que los parámetros A y B de la ecuación (25) son dependientes de la temperatura. Por otro lado, el pHd medido en [Cl^-] = 1 M fueron mayores a los medidos a [Cl^-] = 0,1 M a 60 ºC, lo que nos indicó que los parámetros A y B también dependen la concentración de cloruro de la solución. Por ejemplo, el pHd determinado para la aleación C-22 en [Cl^-] = 1 M a 90 ºC fue de 1,5 [55], si lo compramos con el pHd medido a la misma temperatura, pero [Cl^-] = 0,1 M que fue de 0,25 (Tabla 14 capítulo de resultados) y con [Cl^-] = 1 M a 60 ºC que fue - 0,26 (Tabla 15 capítulo de resultados). En el primer caso a igual temperatura (90 ºC) y mayor concentración de Cl: $pHd^{90C}_{Cl=0,1M} < pHd^{90C}_{Cl=1M}$. y en el segundo caso misma concentración de Cl (1M) y menor temperatura: $pHd^{60C}_{Cl=1M} < pHd^{90C}_{Cl=1M}$.

La ecuación (25) es similar a la ecuación (4) encontrada y sugiere cierta correlación entre log(R_{CRIT}) y el pHd en las aleaciones con Mo en su composición en soluciones de NaCl 0,1 M + Na_2MoO_4, y esta correlación depende de la temperatura y de la concentración de cloruro de la solución.

En este trabajo se encontró que las aleaciones de Ni-Cr-Mo tienen un pHd muy bajo, por lo que podemos suponer que, debido a esto, logran precipitar, con mayor

facilidad, molibdatos poliméricos, por la diminución del pH en la rendija y reducción del molibdato a otras especies de molibdatos, antes de alcanzar el pH de despasivación. Todo esto ayuda a la repasivación de la aleación. Sin embargo, depende de la temperatura y de la concentración de cloruro en la solución.

En cuanto a las aleaciones que no tienen Mo en su composición (Ni-Cr-Fe) proponemos que éstas siguen la mima correlación presentada, actuando el Cr en vez del Mo, pero para altas concentraciones de molibdato y bajas concentraciones de cloruro. De igual forma, la ecuación (25) predice que para pHd alto, como los medidos en esta investigación para estas aleaciones, los valores de R_{CRIT} deben ser altos y por lo tanto no se logra inhibir la CR, por ejemplo a 90 ºC. Se puede afirmar que al tener un pHd relativamente alto estas aleaciones no logran la precipitación de las especies poliméricas propuestas, por diminución de pH en la rendija y por esta razón en estas aleaciones no se logra inhibir el ataque por CR con molibdato.

En conclusión, la correlación establecida entre el pH_d y R_{CRIT} permite proponer un modelo unificado para explicar la acción inhibidora del molibdato en la corrosión en rendijas de las aleaciones de níquel. En las aleaciones Ni-Cr-Mo, el bajo pH_d favorece la formación de especies poliméricas de Mo a pH ácido, que precipitan dentro de la rendija y facilitan la repasivación, lo que se traduce en menores valores de R_{CRIT}. En cambio, en las aleaciones Ni-Cr-Fe, los altos valores de pH_d dificultan la formación de estos productos poliméricos, lo que explica la menor eficacia del molibdato en inhibir la CR, especialmente a temperaturas elevadas. Este marco conceptual relaciona la susceptibilidad a la CR con parámetros simples (PRE y pH_d), y resalta el papel combinado de la temperatura y la concentración de cloruros en determinar la eficiencia inhibidora del molibdato.

5.7. Referencias

1. H. G. Maristany, Corrosión en aleaciones de níquel para generadores de vapor de reactores nucleares de potencia. Tesis de Maestría, Instituto Sabato, Universidad Nacional de General San Martín, Argentina (2016).

2. J.R. Galvele y G.S. Duffó, “Degradación de Materiales –I. Corrosión”, Primera Edición, Jorge Baudino Ediciones, Instituto Sabato, UNSAM-CNEA, Buenos Aires, (2006).

3. E. C. Hornus, Efecto de la temperatura sobre la corrosión localizada de aleaciones de interés nuclear. Tesis de Doctorado, Instituto Sabato, Universidad Nacional de General San Martín, Argentina (2018).

4. S. Sosa Haudet, M. A. Rodríguez, R. M. Carranza, Effect of alloy composition on the localized corrosion of nickel alloys, in: R.M. Carranza, G.S. Duffó, R.B. Rebak (Eds.), MRS Symposium Proceedings Vol. 1475, Scientific Basis for Nuclear Waste Management XXXV, Cambridge University Press, New York, NY, USA, (2012).

5. E. C. Hornus, Efecto de la Temperatura sobre la Corrosión en Rendija de Aleaciones de Níquel para Repositorios Nucleares. Tesis de Maestría, Instituto Sabato, Universidad Nacional de General San Martín, Argentina (2012).

6. M. A. Rodríguez, Aleación C-22: una barrera resistente a la corrosión en contenedores de residuos nucleares de alta actividad. Tesis de Doctorado, Instituto Sabato, Universidad Nacional de General San Martín, Argentina, (2008).

7. G. O. Ilevbare, K. J. King, S. R. Gordon, H. A. Elayat, G. E. Gdowski and T. S. E. Gdowski, Effect of Nitrate on the Repassivation Potential of Alloy 22 in Chloride-Containing Environments, Journal of The Electrochemical Society, Vol. 152, Nº12, (2005).

8. T. S. Lee, A Method for Quantifying the Initiation and Propagation Stages of Crevice Corrosion, ASTM Selected Technical Papers. Electrochemical Corrosion Testing (1981).

9. R. M. Carranza and M. A. Rodríguez, Crevice corrosion of nickel-based alloys considered as engineering barriers of geological repositories. REVIEW ARTICLE OPEN, npj Materials Degradation 1:9, (2017).

10. M. Rincón O., Corrosión de una superaleación de níquel en componentes de aguas subterráneas. Tesis de Doctorado, Instituto Sabato, Universidad Nacional de General San Martín, Argentina (2011).

11. M. A. Streicher, Pitting Corrosion of 18Cr-8Ni Stainless Steel. JOURNAL OF THE Electrochemical Society. (1956).

12. Z., Ahmad. Principios de ingeniería de corrosión y control de la corrosión, Elsevier Ltd. (2006).

13. OLI Systems Inc. Corrosion Analyzer Software, version 6.4, Morris Plains, New Jersey (2001).

14. S. Xiang, H. Dong, Y. Li, J .Xiao, Q. Dong, X . Hou. Novel flower-like Fe-Mo composite for peroxydisulfate activation toward efficient degradation of carbamazepine, Elsevier, (2023).

15. L. Chang, X. Xie, X. Zhang, H. Chai, Y. Huang. Overlooked key role of Mo (VI) in Fe_2 $(MoO_4)_3$ for peroxymonosulfate activation with $^1O_2$ dominated degradation pathway, Elsevier, (2023).

16. B. Wu, Z. Wang, Y. Jia, N. Xu, L. Liao, C. Zhang, Z. Wang, Y. Shan, W., Feng, H., Xue. MoO_2-enhanced Fe-loaded biochar promotes Fe^{2+}/Fe^{3+} cycling for activation of peroxydisulfate to degrade organic pollutants. Environmental Technology & Innovation 35, Elsevier (2024).

17. R. B. Rebak, Mechanisms of Inhibition of Crevice Corrosion in Alloy 22, Paper 0985-NN08- 04, Scientific Basis for Nuclear Waste Management XXX in Boston, (Materials Research Society) 27 November to 01 December, (2006).

18. G. Cragnolino, N. Sridhar, Localized corrosion of a candidate container material for high-level nuclear waste disposal. Corrosion 47,(1991).

19. E. A. Abd El Meguid, A. A. Abd El Latif, Electrochemical and SEM study on type 254 SMO stainless steel in chloride solutions. Corros. Sci.46, (2004).

20. C. S. Brossia, R. G. Kelly, Influence of alloy sulfur content and bulk electrolyte composition on crevice corrosion initiation of austenitic stainless steel. Corrosion 54, (1998).

21. M. Urgen, A. F. Çakir, The effect of molybdate ions on the temperature dependent pitting potential of austenitic stainless steels in neutral chloride solutions. Corros. Sci. 32, (1991).

22. Ilevbare, G. O. Effect of Sulfate on the Passive and Crevice Corrosion Properties of Alloy 22 in 4 M Sodium Chloride. Corrosion, 62(4), (2006).

23. Yashiro H, Oyama A, Tanno K. Effects of temperature and potential on the inhibitive action of oxoacid salts for pitting in high temperature chloride solutions. Corrosion 53, (1997).

24. Pistorius PC, Burstein GT. Growth of corrosion pits on stainless steel in chloride solution containing dilute sulph. Corros Sci 33, (1992).

25. Newman RC, Ajjawi MAA. A micro-electrode study of the nitrate effect on pitting of stainless steels. Corros Sci 26, (1986).

26. Galvele JR. Transport processes and the mechanism of pitting of metals. J Electrochem Soc 123, (1976).

27. Keitelman, A. D., & Galvele, J. R. Pitting and pitting inhibition of iron in sodium sulphate solutions. Corrosion Science, 22(8), (1982).

28. Beck, T. R. Formation of Salt Films during Passivation of Iron. Journal of The Electrochemical Society, 129(11), (1982).

29. Newman, R. C., & Shahrabi, T. The effect of alloyed nitrogen or dissolved nitrate ions on the anodic behaviour of austenitic stainless steel in hydrochloric acid. Corrosion Science, 27(8), (1987).

30. Zuo, Y., Wang, H., Zhao, J., & Xiong, J. The effects of some anions on metastable pitting of 316L stainless steel. Corrosion Science, 44(1), (2002).

31. Brossia, C. S., & Kelly, R. G. Occluded solution chemistry control and the role of alloy sulfur on the initiation of crevice corrosion in type 304ss. Corrosion Science, 40(11), (1998).

32. Lillard, R. S., Vasquez, G., & Bahr, D. F. The Kinetics of Anodic Dissolution and Repassivation on Stainless Steel 304L in Solutions Containing Nitrate. Journal of The Electrochemical Society, 158(6), (2011).

33. Rodríguez, M. A. Inhibition of localized corrosion in chromium containing stainless alloys. Corros. Rev. 30, (2012).

34. Weichen Xu, Binbin Zhang , Yu Deng, Lihui Yang and, Jie Zhang. Nitrate on localized corrosion of carbon steel and stainless steel in aqueous solutions. Electrochimica Acta 369 (2021)

35. P. Jakupi, F. Wang, J.J. Noël, D.W. Shoesmith, Corrosion product analysis on crevice corroded Alloy-22 specimens, Corrosion Science. 53, (2011).

36. N. Ebrahimi, J.J. Noël, M.A. Rodríguez, D.W. Shoesmith. The self-sustaining propagation of crevice corrosion on the hybridBC1 Ni–Cr–Mo alloy in hot saline solutions. Corrosion Science 105, (2016) .

37. M. Pourbaix, Atlas of Electrochemical equilibria in aqueous solutions. NACE Intl., (1974).

38. Pavel Anatolyevich Nikolaychuk and Aleksandr Georgievich Tyurin. The Revised Pourbaix Diagram for Molybdenum. English translation of original Russian article Николайчук П. А., Тюрин А. Г. “Уточнѐнная диаграмма Пурбе для молибдена”. Бутлеровские сообщения,. Vol. 24. No. 2. (2011). Original Russian text is available at http://butlerov.com/files/reports/2011/vol24/2/101/101-105.pdf

39. Manseung Lee, Seongho Sohn, and Myungho Lee. Ionic Equilibria and Ion Exchange of Molybdenum(VI) from Strong Acid Solution Bull. Korean Chem. Soc. Vol. 32, No. 10, (2011).

40. Ruijini, G., & Ives, M. B. The Influence of Addition of Molybdate Ions on Pit Growth in UNS S30100 Stainless Steel in Chloride Solution. Corrosion, 45(7), (1989).

41. Rokni, A., Zakeralhosseini, R., & Moayed, M. H. An investigation on the effect of molybdenum alloy element and molybdate inhibitor on the stable and metastable pits and its correlation with the pit morphology. Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers, 153, (2023).

42. Eghbali, F., Moayed, M. H., Davoodi, A., & Ebrahimi, N. Critical pitting temperature (CPT) assessment of 2205 duplex stainless steel in 0.1M NaCl at various molybdate concentrations. Corrosion Science, 53(1), (2011).

43. Wanklyn, J. N. The role of molybdenum in the crevice corrosion of stainless steels. Corrosion Science, 21(3), (1981).

44. Kodama, T., & Ambrose, J. R. Effect of Molybdate Ion on the Repassivation Kinetics of Iron in Solutions Containing Chloride Ions. Corrosion, 33(5), (1977).

45. Schneider, A., Kuron, D., Hofmann, S., & Kirchheim, R. AES analysis of pits and passive films formed on Fe-Cr Fe-Mo and Fe-Cr-Mo alloys. Corrosion Science, 31, (1990).

46. Bard, Allen J.; Larry R. Faulkner. Electrochemical Methods: Fundamentals and Applications (2 edición). Wiley, (2001).

47. J.D. Henderson, N. Ebrahimi, V. Dehnavi, M. Guo, D.W. Shoesmith, J.J. Noël, The role of internal cathodic support during the crevice corrosion of Ni-Cr-Mo alloys, Electrochimica Acta, (2018).

48. Donghua Suo, Jinming Zhang, Wenbo Wu, Longlin Lei, Yangting Sun, Yiming Jiang, Jin Li. Effect of molybdate on crevice corrosion initiation of hydrogen-charged duplex stainless steel. Journal of materials research and technology. 23, (2023).

49. Upadhyay, N., Pujar, M. G., Singh, S. S., Krishna, N. G., Mallika, C., & Kamachi Mudali, U. Evaluation of the Effect of Molybdenum on the Pitting Corrosion Behavior of Austenitic Stainless Steels Using Electrochemical Noise Technique. Corrosion, 73(11), (2017).

50. M. Urgen and A. F. Cakir, The effect of molybdate ions on the temperature dependent pitting potential of austenitic stainless steels in neutral chloride solutions. Corrosion Science, Vol. 32, No. 8. Great Britain, (1991).

51. R.S. Lillard, M. P. Jurinski and J. R. Scully, Crevice Corrosion of Alloy 625in Chlorinated ASTM Artificial Ocean Water Corrosion, 50, (1994).

52. Bettinardi, D. J., Paulenova, A., & Tkac, P. Speciation of Molybdenum(VI) in Chloride Media at Elevated Mo Concentrations. ACS Omega, 5(37), (2020).

53.Malik, A.U., et al., “The Effect of Dominant Alloy Additions on the Corrosion Behavior of Some Conventional and High-Alloy Stainless-Steels in Seawater,” Corrosion Science, Vol. 37, No. 10, (1995).

54.Okayama, S., S. Tsujikawa, and K. Kikuchi, “The Effect of Alloying Elements on Depassivation pH for Stainless Steels,” Corrosion Engineering (Jpn.), Vol. 36, No. 11, (1987).

55. Rodriguez, M.A., Carranza, R. y Rebak, R.B. Passivation and Depassivation of Alloy 22 in Acidic Chloride Solutions. Journal of The Electrochemical Society, **157** (1), (2010).

CAPÍTULO 6

CONCLUSIONES

6. CONCLUSIONES

En esta tesis se evaluó la eficiencia de los aniones sulfato, nitrato y molibdato, como inhibidores de la corrosión en rendijas de una variedad de aleaciones de níquel incluyendo a las familias Ni-Cr-Fe y Ni-Cr-Mo. Se realizó una investigación exhaustiva sobre la interacción entre los tres inhibidores y la composición química de las aleaciones.

De este trabajo podemos extraer las siguientes conclusiones:

- Se determinó el potencial de repasivación de la corrosión en rendijas, $E_{R,CREV}$, de las aleaciones mediante el método PD-GS-PD. Se observó una disminución de $E_{R,CREV}$ al incrementarse la temperatura y la concentración de cloruros del medio. La adición de inhibidor produjo un incremento pequeño o moderado de $E_{R,CREV}$, hasta que se alcanzó una concentración crítica de inhibidor por encima de la cual no se observó corrosión en rendijas.
- Se identificó un valor crítico de la relación molar R = [Inhibidor]/[Cl^-], denominado R_{CRIT}, por debajo del cual la inhibición fue parcial o inexistente, y por encima del cual se logró la inhibición completa. R_{CRIT} fue el principal parámetro para evaluar la eficiencia de los inhibidores estudiados. El valor R_{CRIT} de cada inhibidor estuvo influenciado por la temperatura, la concentración de cloruros y la composición de la aleación, representada por el PRE (*Pitting Resistant Equivalent*). Las aleaciones Ni-Cr-Mo mostraron una resistencia a la corrosión en rendijas significativamente superior a la de las aleaciones Ni-Cr-Fe.
- El sulfato fue el inhibidor menos eficiente en la mayoría de los casos. Su eficiencia estuvo fuertemente influenciada por la temperatura, y presentó una dependencia limitada con el PRE y la concentración de cloruros. Estas observaciones son consistentes con un mecanismo de inhibición como electrolito de soporte.
- El nitrato fue el inhibidor más eficiente para la mayoría de las aleaciones y condiciones ensayadas, con baja sensibilidad a la temperatura, la concentración de cloruros y el PRE de las aleaciones (dentro de cada grupo de aleaciones). Su mecanismo de inhibición se atribuyó a una reacción de reducción acoplada con el consumo de protones, lo que favorece la pasivación dentro de las rendijas.
- El molibdato presentó una eficiencia inhibidora que se incrementó para las aleaciones más resistentes a la corrosión, es decir que mejoró al aumentar el PRE de las aleaciones. Esta observación es consistente con un incremento en la cinética de reducción del molibdato y la precipitación de molibdatos poliméricos en los ambientes cada vez más ácidos de las rendijas, a medida que se incrementa el PRE de las aleaciones. El desempeño del molibdato disminuyó significativamente al incrementarse la concentración de cloruros, lo que sugiere que un exceso de

cloruros puede dificultar la formación de precipitados inhibidores dentro de la rendija. Se encontró una relación lineal bien definida entre R_{CRIT} y PRE en las aleaciones Ni-Cr-Mo y Ni-Cr-Fe, lo que revela una sinergia entre el cromo y molibdeno de las aleaciones y el molibdato en solución.

- Los ensayos a circuito abierto confirmaron que los valores de R_{CRIT} determinados en ausencia de oxígeno son, en general, aplicables en condiciones más cercanas a las de servicio de estos materiales, con oxígeno disuelto e, incluso, en presencia de especies oxidantes adicionales como Fe^{3+}. No obstante, se observó que la temperatura, el tiempo de inducción de la corrosión en rendijas y fenómenos de precipitación de especies (particularmente en soluciones ácidas) pueden modificar la respuesta de las aleaciones, limitando en algunos casos la efectividad esperada del molibdato. En conjunto, los resultados demuestran que nitrato y molibdato mantienen su capacidad de inhibición en condiciones de circuito abierto, aunque la confiabilidad de su efecto para el molibdato depende tanto de la composición de la aleación como de la química específica del medio.
- El análisis termodinámico mostró que la interacción del molibdato con especies férricas en medios oxidantes puede comprometer su capacidad inhibitoria, ya que la formación de complejos de Mo y su participación en las reacciones de reducción Fe^{3+}/Fe^{2+} favorecen la disolución anódica y reducen la disponibilidad del inhibidor. Por el contrario, el nitrato no interactúa con el Fe^{3+} en un rango amplio de pH, lo que preserva sus mecanismos de inhibición y confirma su mayor confiabilidad en ambientes donde participan agentes oxidantes adicionales.

Estos hallazgos destacan que la eficacia de los inhibidores está gobernada por una interacción compleja entre las condiciones ambientales y la composición de la aleación. Comprender estas interacciones es esencial para seleccionar inhibidores apropiados que mitiguen la corrosión por rendijas en aleaciones a base de níquel.

Los resultados de esta tesis confirman que los tres inhibidores analizados operan mediante mecanismos diferenciados: el sulfato principalmente por adsorción competitiva y estabilización de la película, el nitrato a través de un efecto combinado de reducción, aumento del pH y aceleración de la repasivación, y el molibdato mediante procesos de reducción dependientes del pH y la concentración de cloruros, que generan especies poliméricas u óxidos insolubles capaces de bloquear la disolución anódica. Sin embargo, mientras el sulfato y el nitrato muestran un comportamiento inhibidor relativamente invariante frente a la concentración de cloruros y la temperatura, la eficiencia del molibdato resulta fuertemente condicionada por la química local de la rendija y por la especiación en medios ricos en cloruros, lo que explica su desempeño dependiente del PRE y de las condiciones experimentales.

La correlación encontrada entre el pHd y R_{CRIT} permitió proponer una explicación unificada de la acción inhibidora del molibdato, en la corrosión en rendijas de las

aleaciones de níquel. En las aleaciones Ni-Cr-Mo, el bajo pHd favorece la formación de especies poliméricas de Mo a pH ácido, que precipitan dentro de la rendija y facilitan la repasivación, lo que se traduce en menores valores de R_{CRIT}. En cambio, en las aleaciones Ni-Cr-Fe, los valores más altos de pHd dificultan la formación de estos productos poliméricos, lo que explica la menor eficiencia del molibdato en inhibir la corrosión en rendijas, especialmente a temperaturas elevadas. Este marco conceptual relaciona la susceptibilidad a la corrosión en rendijas con parámetros simples (PRE y pHd), y resalta el papel combinado de la temperatura y la concentración de cloruros en determinar la eficiencia inhibidora del molibdato.

Esta investigación estableció una base cuantitativa y mecanística para comprender la acción de tres importantes especies inhibidoras en la corrosión en rendijas de aleaciones de níquel. Los resultados permitieron racionalizar la selección de inhibidores y predecir su desempeño en función del PRE, la temperatura y la concentración de cloruros, aportando criterios útiles para el control de la corrosión en rendijas.

CAPÍTULO 7

TRABAJO A FUTURO

7. TRABAJO A FUTURO

- Evaluación de mezclas sinérgicas de inhibidores: investigar combinaciones binarias o ternarias de aniones inhibidores (nitrato–molibdato y nitrato–sulfato) para determinar posibles efectos sinérgicos o competitivos en la mitigación de la corrosión en rendijas, especialmente en condiciones de alta temperatura y concentración de cloruros.
- Modelado termodinámico y cinético de la química local en rendijas en presencia de molibdato: desarrollar modelos computacionales acoplados (pH–E–especiación iónica) que integren transporte de masa, reacciones redox y formación de precipitados de molibdato, con el objetivo de predecir condiciones críticas de repasivación y despasivación.
- Validación en condiciones de servicio prolongado: realizar ensayos de exposición a largo plazo en medios que reproduzcan las condiciones reales de operación (agua del circuito secundario de centrales nucleares para aleaciones Ni-Cr-Fe, y soluciones salinas para aleaciones Ni-Cr-Mo), para evaluar la estabilidad temporal de los inhibidores y la evolución de los productos de corrosión.
- Interacción entre inhibidores y películas pasivas: analizar cómo los inhibidores modifican las películas pasivas de óxidos existentes sobre las aleaciones Ni-Cr-Fe y Ni-Cr-Mo, empleando espectroscopía de impedancia electroquímica (EIS).

CAPÍTULO 8

PRODUCCIÓN CIENTÍFICA

8. PRODUCCIÓN CIENTÍFICA

Publicaciones en revistas internacionales:

- Sáenz, E., Rodríguez, M. A. and Hornus, E. C. Inhibition of Crevice Corrosion of Ni-Cr-Mo Alloys by Sulfate, Nitrate and Molybdate. Paper 18936. AMPP, Denver, Colorado (2023).
- Sáenz, E., Rodríguez, M.A. and Hornus, E. C. Crevice corrosion inhibition by sulfate, nitrate, and molybdate in nickel-based alloys with varying composition. Materials Today Communication, (2025, enviado)

Presentaciones en congresos nacionales e internacionales:

- Sáenz, E., Rodríguez, M. A. y Hornus, E. C. Estudio del efecto inhibidor de nitrato, sulfato y molibdato sobre la corrosión en rendijas en las aleaciones 600, 690 y 800 en soluciones de cloruro. XLVII AATN, Buenos Aires, (2023).
- Sáenz, E., Rodríguez, M. A. y Hornus, E. C. Efecto inhibidor de nitrato, sulfato y molibdato sobre la corrosión en rendijas de aleaciones de níquel. SAM/CONAMET, Buenos Aires, (2024).