



**INSTITUTO DE
TECNOLOGIA**

PROF. JORGE A. SABATO

**UNIVERSIDAD NACIONAL
DE GENERAL SAN MARTIN**

**COMISION NACIONAL
DE ENERGIA ATOMICA**

**MAESTRIA EN
CIENCIA Y
TECNOLOGIA
DE MATERIALES**

**RESISTENCIA A LA CORROSIÓN
DE ALEACIONES Ni-CR-Mo EN
DIFERENTES CONDICIONES
METALÚRGICAS**

Natalia Silvina Zadorozne

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

Resistencia a la corrosión de aleaciones Ni-Cr-Mo en diferentes condiciones metalúrgicas ^(*)

Por Ing. Natalia S. Zadorozne

Directores:

Dr. Ricardo M. Carranza

Dr. Martín A. Rodríguez



(*) Tesis para optar al título de *Magíster en Ciencias y Tecnología de Materiales*

República Argentina

2010

Agradecimientos

Deseo expresar mi agradecimiento:

- ⇒ Al Instituto de Tecnología Sabato.
- ⇒ A la Comisión Nacional de Energía Atómica por la beca otorgada para realizar la Maestría.
- ⇒ A mis Directores, el Dr. Ricardo Carranza y el Dr. Martín Rodríguez, por el apoyo recibido durante la realización de esta tesis.
- ⇒ A Mabel Giordano por la colaboración recibida durante la realización de esta tesis.
- ⇒ Al Dr. Raúl Rebak y a la Dra. Nacéra Sabrina Meck, que facilitaron gran parte del material utilizado en los ensayos de esta tesis, brindando su apoyo a la realización de este proyecto.
- ⇒ A todo el personal del Instituto Sabato y del Departamento Materiales del Centro Atómico Constituyentes por la colaboración recibida a lo largo del desarrollo de esta tesis.
- ⇒ A mi Familia y a mi novio Carlos por el apoyo constante recibido a lo largo de todo este proyecto.
- ⇒ A Bochi y a Claudia.
- ⇒ A todas mis amigas, a mis compañeros de la Maestría, del Laboratorio Corrosión y del Departamento de Materiales por la colaboración y aguante recibido durante el trabajo en esta tesis.

Resumen

La aleación C-22 (Ni-22Cr-13Mo-3W), presenta excelentes propiedades frente a la corrosión en medios oxidantes y reductores; y gracias a éstas es una de las candidatas para la fabricación de contenedores de residuos nucleares de alto nivel. Recientemente, se han introducido nuevas aleaciones a la familia Ni-Cr-Mo. Una de ellas es la aleación C-22HS (Ni-21Cr-17Mo), que posee una mayor resistencia mecánica, preservando las excelentes propiedades frente a la corrosión. La otra es la aleación HYBRID-BC1 (Ni-22Mo-15Cr), la cual presenta una mayor resistencia en medios reductores, como ácido clorhídrico y sulfúrico, incluso en presencia de oxígeno y otros oxidantes en el medio corrosivo. La microestructura original de las aleaciones Ni-Cr-Mo es una solución sólida con estructura cristalina fcc (MA: *Mill Annealing*). Cuando estas aleaciones se exponen a temperaturas de 350 a 600°C, ocurre una transformación de ordenamiento de largo alcance (LRO: *Long Range Ordering*). Esta reacción genera una fase ordenada de forma homogénea y de composición química similar a la de la matriz. Esta nueva fase no modifica las propiedades frente a la corrosión, pero sí origina un aumento de la resistencia mecánica. En el intervalo de temperaturas de 600 a 1000°C, se presenta la precipitación de intermetálicos (fases μ , σ y P) denominados fases topológicamente compactas (TCP: *Topologically* ó *Tetrahedrally Closed Packed*). Este proceso es heterogéneo y comienza en los bordes de grano. La precipitación de estas fases TCP vuelve a la aleación susceptible a la corrosión intergranular en ciertos medios.

En este trabajo se aplicaron técnicas electroquímicas para evaluar en forma comparativa, el comportamiento frente a la corrosión general y localizada de las aleaciones C-22, C-22HS y HYBRID-BC1, en soluciones de NaCl 1 mol/L y HCl 1 mol/L, a 90°C. Se utilizaron probetas de las aleaciones C-22 y C-22HS con diferentes tratamientos térmicos. Se determinaron la velocidad de corrosión generalizada, y el potencial de repasivación de la corrosión en rendijas. Se evaluaron los efectos del envejecido térmico y de la composición química en el sistema Ni-Cr-Mo.

Se hallaron velocidades de corrosión generalizada del orden de 0,1 $\mu\text{m/año}$, en NaCl y de 1 a 3 mm/año en HCl, luego de 24 horas de inmersión, para las aleaciones C-22 y C-22HS. La aleación HYBRID-BC1 presentó velocidades del mismo orden en NaCl, pero en HCl exhibió un mejor comportamiento, presentando velocidades de corrosión hasta dos órdenes de magnitud menores. El comportamiento frente a la corrosión generalizada en NaCl fue similar para las tres aleaciones, independientemente de la composición química y de la microestructura. En HCl, la aleación HYBRID-BC1 presentó un mejor desempeño que las aleaciones C-22 y C-22HS. La aleación HYBRID-BC1 también presentó una menor susceptibilidad a la corrosión en rendijas que las aleaciones C-22 y C-22HS. Los distintos tratamientos térmicos realizados a la aleación C-22 no disminuyeron su susceptibilidad a la corrosión en rendijas; mientras que el envejecido térmico realizado a la aleación C-22HS sí disminuyó su resistencia a este tipo de corrosión. Las diferencias halladas entre la aleación HYBRID-BC1 y las otras dos aleaciones se atribuyeron a su mayor contenido de molibdeno.

Abstract

Alloy C-22 (Ni-22Cr-13Mo-3W) shows an outstanding corrosion resistance in a wide variety of highly-corrosive environments. Due to its excellent corrosion resistance in oxidizing and reducing environments, Alloy C-22 has been selected as a candidate for the fabrication of the corrosion-resistant outer shell of the high-level nuclear waste containers. New Ni-Cr-Mo alloys have been developed due to the increasing demand of the industry for corrosion resistant alloys with particular properties. Alloy C-22HS (Ni-21%Cr-17%Mo) is a new high-strength corrosion resistant material which provides an excellent corrosion resistance and improved mechanical properties. Alloy HYBRID-BC1 (Ni-22%Mo-15%Cr) is intended for filling the gap between Ni-Mo and Ni-Cr-Mo alloys. This novel alloy is able to withstand HCl and H₂SO₄, even in the presence of dissolved oxygen and other oxidizing species in the environment.

The Mill Annealed condition (MA) of the Ni-Cr-Mo alloys is an fcc solid solution. Thermal aging of Ni-Cr-Mo alloys leads to microstructure changes depending on the temperature range and exposure time at temperature. A Long Range Ordering (LRO) reaction can occur in the range of 350°C to 600°C. This homogeneous ordering reaction does not seem to affect the corrosion resistance and produces only a slight loss in ductility. Topologically or Tetrahedrally Closed Packed (TCP) phases, like μ , σ and P, may form when Ni-Cr-Mo alloys are exposed in the range of 600°C to 1100 °C. These phases could have a detrimental effect upon corrosion resistance and cause a loss of mechanical ductility. The precipitation of TCP phases is heterogeneous and starts at grain boundaries. The sensitized alloy is prone to intergranular attack in certain environments.

The aim of the present work was to compare the general corrosion rate and the crevice corrosion susceptibility of alloys C-22, C-22HS and HYBRID-BC1 in different metallurgical conditions when exposed to 1 mol/L NaCl and 1 mol/L HCl at 90°C. The effects of the alloy composition and different heat treatments were assessed.

Corrosion rates of approximately 0.1 $\mu\text{m}/\text{yr}$ were found in 1 mol/L NaCl for all the tested alloys in the studied metallurgical conditions. In 1 mol/L HCl, alloys C-22 and C-22HS showed corrosion rates in the range of 1 to 3 mm/yr, while alloy HYBRID-BC1 showed corrosion rates of *ca* 10 $\mu\text{m}/\text{yr}$. None of the performed thermal aging treatments affected the corrosion rate of the tested alloys in the studied conditions. Alloy HYBRID-BC1 showed lower crevice corrosion susceptibility than alloys C-22 and C-22HS in 1 mol/L NaCl at 90°C. Thermal aging treatments performed to alloy C-22 did not affect its crevice corrosion resistance, while the age hardening treatment performed to alloy C-22HS slightly reduced its crevice corrosion resistance. The better performance of alloy HYBRID-BC1 in 1 mol/L HCl and its higher crevice corrosion resistance in 1 mol/L NaCl were attributed to its higher molybdenum content.

Glosario

AGP: Almacenamiento Geológico Profundo.

APF: Atomic Percent Factor.

BWR: Boiling Water Reactor.

CAREM: Central Argentina de Elementos Modulares.

CBT: Corrosión Bajo Tensión.

CCT: Critical Crevice Temperatura.

CG: Combustible Gastado.

CNA: Central Nuclear Atucha.

CNE: Central Nuclear Embalse.

CNEA: Comisión Nacional de Energía Atómica.

CPP: Cyclic Potentiodynamic Polarization.

CRA: Corrosion Resistant Alloys.

DOE: Department Of Energy.

E: Potencial.

E_c^* : Potencial de corrosión del metal en la solución dentro de la picadura.

E_{CO} : Potencial Cross Over.

E_{CORR} : Potencial de Corrosión.

E^*_{CORR} : Potencial de corrosión en el medio acidificado dentro de la rendija.

ECS: Electrodo de Calomel Saturado.

E_{inh} : Efecto de inhibidores en la solución que se manifiesta en el potencial.

EIS: Espectroscopia de Impedancia Electroquímica.

ENH: Electrodo Normal de Hidrógeno.

E_p : Potencial de Picado.

E_R : Potencial de Repasivación.

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

ESS: Electrodo de Sulfato Saturado.

ETT: Envejecido por Tratamiento Térmico.

E_{R1} : Potencial correspondiente cuando la densidad de corriente alcanza un valor 1 mA/cm².

E_{R10} : Potencial correspondiente cuando la densidad de corriente alcanza un valor de 10 mA/cm².

E_{20} : Potencial correspondiente cuando la densidad de corriente alcanza un valor de 20 μ A/cm².

FCC: Cúbica centrada en las caras (Face Centered Cubic).

GBq: Giga Becquerel.

GTAW: Gas Tungsten Arc Welding.

HRA: Heat Resistant Alloys.

I: Corriente.

I_p: Densidad de corriente de pico.

LRO: Long Range Ordering.

MA: Mill Annealing.

MBq: Mega Becquerel.

MCM: Mixed-Conduction Model.

Md: Energía promedio de electrones d sobre el nivel de Fermi.

MEB: Microscopio Electrónico de Barrido.

MtHM: Mega toneladas de metales pesados.

MWe: MegaWatts eléctricos.

NG: Grado Nuclear.

NRC: Comisión Regulatoria Nuclear.

N_v: Concentración de vacancias electrónicas promedio.

n_v: Concentración de vacancias electrónicas del elemento.

PCA: Prism Crevice Assembly.

PD-GS-PD: Potenciodinámico – Galvanostático – Potenciodinámico.

PDM: Point Defect Model.

PE: Peso Equivalente.

PNGRR: Programa Nacional de Gestión de Residuos Radiactivos.

PREN: Pitting Resistance Equivalent Number.

PTFE: Politetrafluoretileno.

PWR: Pressurized Water Reactor.

SMAW: Shielded Metal Arc Welding.

TCP: Topologically ó Tetrahedrally Closed Packed.

THE: Tsujikawa-Hisamatsu-Electrochemical Method.

tHM: Toneladas de metales pesados.

TIG: Tungsten Inert Gas.

TTT: Tiempo – Temperatura - Transformación.

V_{CORR}: Velocidad de corrosión generalizada.

X.i: X la profundidad de la picadura e i la densidad de corriente de la misma.

η: Polarización necesaria para obtener la una densidad de corriente lo suficientemente alta para mantener una acidificación crítica dentro de la rendija.

ΔΦ= RI: es la caída de potencial dentro de la rendija (I es la corriente circulante y R la resistencia óhmica).

1	Introducción.....	1
1.1	Residuos radiactivos.....	1
1.2	Gestión de residuos radiactivos de nivel alto de radiactividad.....	2
1.2.1	Almacenamiento geológico profundo (AGP).....	5
1.2.2	Yucca Mountain.....	8
1.2.2.1	Degradación de los contenedores.....	10
1.3	Aleaciones de níquel.....	12
1.3.1	Aleaciones Ni-Cr-Mo.....	15
1.3.1.1	Aleación C-22.....	18
1.3.2	Nuevas aleaciones Ni-Cr-Mo.....	20
1.3.2.1	Aleación C-22HS.....	21
1.3.2.2	Aleación HYBRID-BC1.....	23
1.4	Transformaciones de Fase en el Sistema Ni-Cr-Mo.....	26
1.5	La corrosión y las aleaciones Ni-Cr-Mo.....	33
1.5.1	Corrosión general o uniforme.....	34
1.5.2	Pasividad.....	35
1.5.2.1	Pasividad del Níquel y sus aleaciones.....	37
1.5.3	Corrosión localizada.....	40
1.5.3.1	Picado y corrosión en rendijas.....	41
1.5.3.2	Mecanismo de acidificación localizada.....	43
1.5.3.3	Determinación de la susceptibilidad a la corrosión en rendijas.....	46
1.5.3.4	Corrosión bajo tensión.....	49
2	Objetivo.....	50
3	Desarrollo experimental.....	51
3.1	Materiales.....	51
3.1.1	Probetas Prismáticas.....	53
3.1.2	Probetas PCA.....	53
3.2	Equipamiento utilizado.....	55
3.2.1	Celda electroquímica.....	55
3.3	Soluciones.....	56
3.4	Técnicas aplicadas.....	57
3.4.1	Seguimiento del potencial de corrosión en el tiempo.....	57
3.4.2	Curvas de polarización.....	57

3.4.3	Espectroscopia de Impedancia Electroquímica (EIS).....	58
3.4.3.1	Cálculo de velocidad de corrosión	60
3.4.4	Determinación del potencial de repasivación: Método PD-GS-PD. .	61
4	Resultados	63
4.1	Corrosión generalizada	63
4.1.1	Seguimiento del potencial de corrosión.....	63
4.1.2	Espectroscopia de Impedancia Electroquímica (EIS).....	73
4.1.3	Curvas de polarización.....	84
4.2	Corrosión localizada	89
4.2.1	Determinación del potencial de repasivación.....	89
5	Discusión	101
5.1	Efectos de los tratamientos térmicos	101
5.2	Efectos de la composición química de las aleaciones	102
6	Conclusiones	109
7	Recomendaciones para trabajos futuros.....	110
8	Referencias	111
9	Producción Científica.....	116
10	APÉNDICE.....	117
10.1	Sección 1: Seguimiento del potencial de corrosión	117
10.2	Sección 2: Espectroscopia de Impedancia Electroquímica (EIS)	122
10.3	Sección 2: Curvas de polarización	141
10.4	Sección 4: Determinación del potencial de repasivación	146

1 Introducción

En este capítulo se realizará una introducción al tema de estudio de esta tesis. Se hará referencia a la motivación, los fundamentos y los antecedentes del presente trabajo.

1.1 Residuos radiactivos

La generación nucleoelectrónica, junto con el total de las demás disciplinas nucleares, producen residuos radiactivos que son estrictamente gestionados. Los residuos radiactivos son todo material conteniendo o contaminado con radionucleidos, con valores de actividad tales que exceden las restricciones establecidas por la Autoridad Regulatoria Nuclear para su descarga en el ambiente; y para el cual no se prevé ningún uso ulterior. En la Argentina se ha optado por la siguiente clasificación general de los residuos radiactivos [1]:

Residuo Radiactivo CLASE B, nivel bajo de actividad: aquellos materiales tratados y acondicionados, conteniendo emisores β/γ con períodos de semidesintegración de hasta 30 años y cuya concentración de actividad resultante es inferior a 37 GBq/t¹ y concentraciones menores que 370 MBq/t de emisores α .

Residuo Radiactivo CLASE M, nivel medio de actividad: a aquellos materiales tratados y acondicionados conteniendo emisores β/γ con períodos de semidesintegración de hasta 30 años y cuya concentración de actividad resultante es superior a 37 GBq/t e inferior a 3,7 TBq/t y concentraciones menores que 370 MBq/t de emisores α .

Residuo Radiactivo CLASE A, nivel alto de actividad: a aquellos materiales conteniendo emisores β/γ con períodos de semidesintegración superiores a 30 años y/o cuya actividad sobrepasa los 3,7 TBq/t y/o cuya concentración de emisores α supera 370 MBq/t.

Los residuos de clase B son residuos de baja actividad, originados en las centrales nucleoelectrificadas, en plantas de producción de radioisótopos, en reactores de investigación y producción de radioisótopos y en las instalaciones correspondientes al ciclo de combustible. También incluyen los residuos biológicos líquidos y sólidos generados en centros de investigación, aplicaciones médicas, etc., tratados y acondicionados mediante técnicas específicas adecuadas al tipo de residuo. Los residuos clase M, están representados por las resinas de intercambio agotadas y filtros de limpieza del circuito primario de las centrales nucleares, materiales estructurales acondicionados originados en el desmantelamiento parcial de un reactor de producción de radioisótopos y algunos materiales estructurales generados durante la producción industrial de ⁶⁰Co. Los residuos de alto nivel o clase A son los productos de fisión contenidos en el

¹ La unidad internacional de actividad es 1 transformación por segundo, y se denomina becquerel o becquerelio, Bq, en homenaje al descubridor de la radiactividad, Henri Becquerel (1895). 1 GBq/t = 1 Giga Bq por tonelada.

combustible gastado (CG) originado en la operación de las centrales nucleares y el CG utilizado en los reactores de investigación y producción. También componen esta clase de residuos, los alfa emisores provenientes del desarrollo experimental de óxidos mixtos y otros materiales diversos conteniendo isótopos de período de semidesintegración largo, como los utilizados en medicina (tubos, celdas y agujas de Ra, marcapasos de Pu, etc.) y en la industria (fuentes de neutrones) [1]. En la figura 1 se presenta esquemáticamente la clasificación de residuos radiactivos adoptado en Argentina.

Nivel	Tipo	Característica	Aislamiento	Tecnología
B	Baja actividad. ($\tau < 30$ años)	Concentración de actividad $< 37\text{GBq/t}$. Concentración de emisores $\alpha < 370\text{MBq/t}$	50 años	Sistema Superficial con mejoras de ingeniería
M	Media actividad. ($\tau < 30$ años)	Concentración de actividad $> 37\text{GBq/t}$ pero $< 3,7\text{TBq/t}$ Concentración de emisores $\alpha < 370\text{MBq/t}$	300 años	Repositorio monolítico cercano a la superficie
A	Alta actividad. ($\tau > 30$ años)	Concentración de actividad $> 3,7\text{TBq/t}$. Concentración de emisores $\alpha > 370\text{MBq/t}$	> 300 años	Repositorio Geológico Profundo

Figura 1: Clasificación de residuos radiactivos adoptada en Argentina [2,3].

1.2 Gestión de residuos radiactivos de nivel alto de radiactividad

Se define como “Gestión” al conjunto de actividades para aislar los residuos radiactivos de la biósfera el tiempo necesario para que la radiactividad haya decaído a un nivel tal que su eventual reintegro a la misma no represente ningún peligro para el hombre y su entorno [2].

Los residuos radiactivos de alto nivel se caracterizan por contener una gran concentración de radionucleídos de largo periodo de semidesintegración y una alta potencia térmica. Se producen dentro de los combustibles gastados durante la operación de los reactores nucleares, como consecuencia de los procesos de fisión y de captura neutrónica. El combustible nuclear gastado (también llamado irradiado o quemado) una vez que alcanza un grado de quemado determinado, es retirado del reactor y es almacenado temporalmente en piletas con agua tratada (almacenamiento húmedo) para su decaimiento y su consecuente pérdida de calor [2, 4].

Algunos países han adoptado el almacenamiento temporal en seco, después de enfriarlos por vía húmeda. Este tipo de almacenamiento implica contenedores metálicos blindados, silos o bóvedas de hormigón enfriados por circulación forzada de aire o por convección natural.

La etapa siguiente al almacenamiento temporal es decidir la estrategia a seguir, disponiendo de las siguientes posibilidades [2]:

- Reprocesamiento: como el elemento combustible gastado es un recurso energético potencial, una opción es reprocesarlo para extraer los materiales físi les generados durante la operación del reactor para ser reciclados en los reactores en forma de nuevos elementos combustibles. Los residuos resultantes son principalmente los residuos líquidos de alto nivel (ciclo cerrado).
- Disposición final directa: cuando el combustible no va a ser reprocesado se lo declara en un todo como residuo de alto nivel (ciclo del combustible abierto).
- Separación y transmutación: consiste en la separación de actínidos y productos de fisión de periodo largo para luego ser transmutados en radionucleídos de periodos más cortos o en nucleidos estables. Es complementaria al reprocesamiento (ciclo de combustible cerrado avanzado).
- Disposición final: repositorio geológico profundo

En la figura 2 se muestra las diferentes etapas que involucra la gestión de combustibles gastados de centrales nucleares.

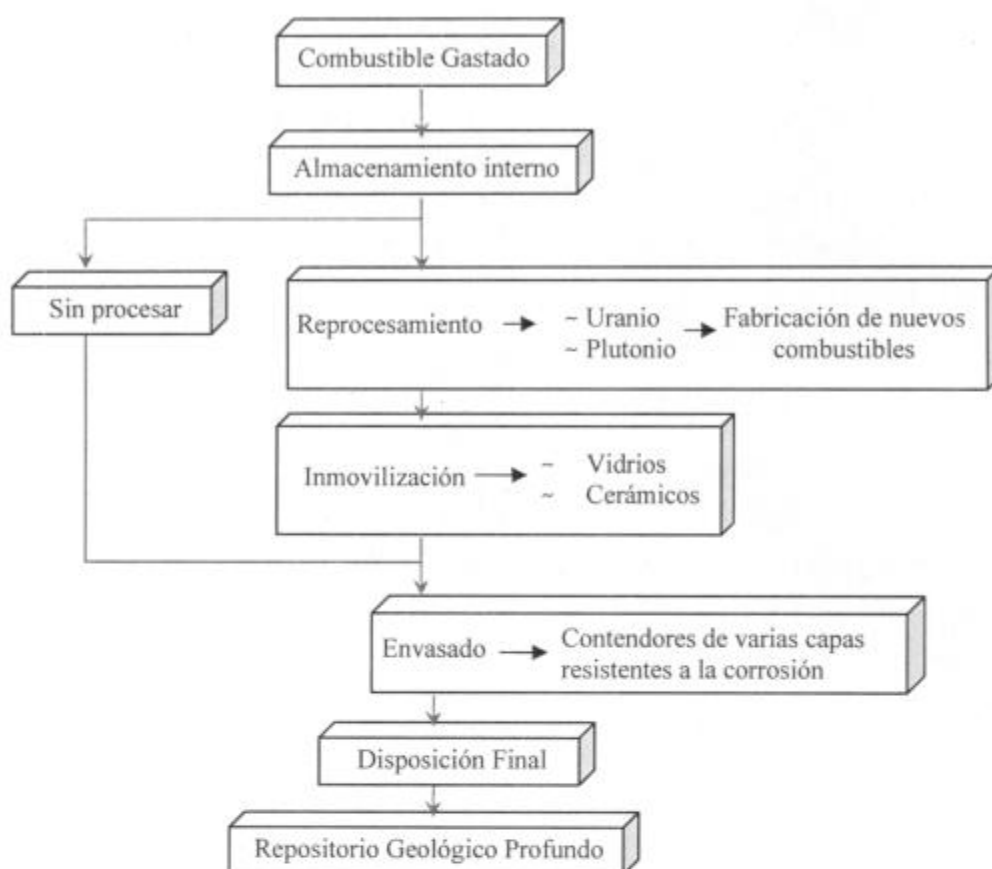


Figura 2: Gestión de combustible gastado de las centrales nucleares

Actualmente cerca de 10500 tHM (tHM: toneladas de metales pesados) de combustible gastado son descargados de reactores nucleares de potencia en el mundo cada año. Ésta es la fuente más importante de generación de materiales radiactivos civiles y por lo tanto hay que gestionarlos adecuadamente. Para el 2020, cuando la mayor parte de los reactores de potencia actuales estén cerca de finalizar su vida útil, la cantidad total de combustible gastado será de alrededor de 445000 tHM [5].

Argentina tiene en operación dos centrales nucleares, Atucha I (CNA I), de 360 MWe (MWe: MegaWatts eléctricos) y Embalse (CNE), de 640 MWe, las cuales aportan el 8 % de la energía eléctrica total producida. Una tercera central, Atucha II (CNA II), de 720 MWe, está en construcción y se espera su puesta en marcha para mediados del 2011. Por otra parte se ha dispuesto la extensión de vida de la CNE, el estudio de factibilidad de dos nuevas unidades CANDU y el estudio de viabilidad de otra nueva central de tercera generación. A su vez se ha reactivado el proyecto Central Modular Argentina (CAREM) para construir un prototipo. Actualmente, los elementos combustibles gastados generados se almacenan temporalmente en piletas en ambas centrales y, además, por vía seca en silos en la CNE. A éstos hay que agregarles los provenientes de los reactores de experimentación y producción y los que serán producidos por la CNA II a lo largo de su vida útil y por las otras futuras centrales nucleares [1,5].

La gestión de los residuos radiactivos generados en todo el territorio nacional ha estado a cargo de la Comisión Nacional de Energía Atómica (CNEA) desde su creación, 1950 [1,5].

En febrero de 2003, en cumplimiento de la Ley N° 25.018 de "Régimen de Gestión de Residuos Radiactivos", se creó en el ámbito de CNEA el Programa Nacional de Gestión de Residuos Radiactivos (PNGRR), cuya principal responsabilidad es la gestión de los residuos radiactivos provenientes de la actividad nuclear nacional, sea ésta de carácter privado o estatal [5]. El PNGRR prevé realizar estudios para el emplazamiento, construcción y operación de un Repositorio Geológico Profundo. Además, CNEA deberá tomar una decisión sobre el eventual reprocesamiento o disposición directa del CG, estudios que habrán de estar concluidos a más tardar en el año 2030 [1]. En la actualidad los residuos de alto nivel contenidos en los CG permanecen en las centrales nucleares que los generan. En una primera etapa, son descargados en piletas especiales que las centrales poseen para ese fin y luego son almacenados en seco, en silos ubicados en los mismos predios [1, 5].

1.2.1 Almacenamiento geológico profundo (AGP)

El almacenamiento geológico profundo es la opción más razonable y fundamentada para mantener aislados los residuos de alto nivel y por eso esta estrategia es adoptada por consenso internacional. Los repositorios geológicos se basan en el principio multibarrera, que consiste en interponer una serie de barreras, naturales e ingenieriles entre los residuos y la biosfera. Estas barreras deben asegurar que el tiempo de tránsito hasta la biosfera de cualquier radionucleído potencialmente liberado sea lo suficientemente prolongado para que, al alcanzarla, su actividad haya decaído hasta un valor que no modifique los intervalos del fondo radiactivo natural ni supere los valores aceptados de dosis de exposición para personas [2-7]. El resultado final de este sistema redundante debe ser la ausencia de impacto no deseable sobre el hombre y el medio ambiente. Las barreras naturales deben contribuir al aislamiento de los residuos minimizando la cantidad de agua entrante al emplazamiento, y limitando el transporte de los residuos a través del sistema natural. Las formaciones geológicas donde se ubica el repositorio, las aguas y gases que contienen, como así también el conjunto de ecosistemas que recibirán el impacto del repositorio, constituyen los componentes de las barreras naturales. Las barreras ingenieriles son diseñadas específicamente para prolongar el aislamiento de los residuos dentro del depósito y limitar su potencial liberación. La principal barrera ingenieril es el contenedor dentro del cual se alojan los residuos [3,7].

Se puede realizar una clasificación, en cuanto a la concepción del modelo del repositorio, considerando las características electroquímicas del medio ambiente al que estarán sometidos los contenedores [7]:

- I- Ambientes reductor, debajo de la napa de agua: se refiere a la ausencia de oxígeno. En este grupo se encuentran prácticamente todos los países europeos, asiáticos y Canadá.

- II- Ambiente oxidante, sobre la napa de agua: se refiere a la presencia de oxígeno. A este grupo sólo pertenece el modelo norteamericano de Yucca Mountain.

Los contenedores deben cumplir una serie de requisitos para ser considerados barreras ingenieriles: deben aislar a los residuos del agua (humedad) procedente de la formación geológica, aportar protección mecánica frente a posibles eventos sísmicos y disruptivos, y retardar la salida de los radionucleídos almacenados. Las barreras ingenieriles también incluyen a la propia forma química de los residuos acondicionados, y los materiales de relleno y sellado [7]. Para la construcción del contenedor se seleccionan materiales metálicos que deben cumplir con los requisitos de resistencia a la corrosión, resistencia mecánica, buena disipación del calor y estabilidad frente al calor y la radiación [7,8]. Desde el punto de vista de la resistencia a la corrosión, los materiales para la construcción de los contenedores pueden dividirse en dos grupos: materiales consumibles y no consumibles. En la tabla 1 se presenta cada grupo junto con una breve definición de cada uno y sus correspondientes ejemplos.

I - Materiales consumibles	Materiales para los que una larga vida útil es lograda gracias a elevados espesores de pared.		Aceros al carbono Aceros de baja aleación Fundiciones de hierro Cobre (en ambientes oxidantes)
II- Materiales no consumibles	Materiales muy resistentes a la corrosión o inmunes a ella. Se distinguen dos subgrupos:	II.1- Estables termodinámicamente	Cobre en medios reductores y libres de agentes complejantes
		II.2 -Materiales pasivos: termodinámicamente inestables pero cinéticamente estables.	Aceros inoxidables austeníticos Aleaciones Ni-Cr-Mo Titanio y sus aleaciones

Tabla 1: Clasificación de materiales para la construcción de contenedores en función a la resistencia de la corrosión [7, 8].

Gras [8] clasificó los materiales optados por diferentes países para la construcción de los contenedores en función de los posibles tipos de corrosión que pueden sufrir y que limitan la vida útil de los mismos. Esta clasificación se encuentra en la tabla 2.

Materiales	País	Posibles formas de ataque
Aceros al carbono Aceros de baja aleación Fundiciones de hierro Cobre (en ambientes oxidantes)	Francia Alemania España, Japón, Suiza	Corrosión general Picado y corrosión en rendijas Corrosión bajo tensión Corrosión microbiana
Cobre	Canadá Finlandia Suecia	Corrosión general Picado y corrosión en rendijas Corrosión bajo tensión
Titanio y sus aleaciones	Canadá Japón	Corrosión en rendijas Fragilización por Hidrógeno
Aceros inoxidables austeníticos Aleaciones Ni-Cr-Mo	Bélgica Francia EE.UU.	Picado y corrosión en rendijas Corrosión bajo tensión Corrosión microbiana

Tabla 2: Materiales considerados en la construcción de la barrera ingenieril agrupados de acuerdo a los posibles modos de ataque [8].

Son varios los factores que pueden influir en la resistencia a la corrosión de los contenedores: temperatura y decaimiento de la dosis de radiación del residuo radiactivo, el diseño ingenieril del contenedor, la química y el caudal de las aguas subterráneas. Sin embargo, los parámetros más importantes para la corrosión son el pH, las condiciones redox y las concentración de especies agresivas e inhibidoras en las aguas subterráneas [8]. Es importante señalar que la radiación puede causar la formación de peróxidos por radiólisis del agua. En estas condiciones el medio en contacto con el contenedor no sería reductor sino moderadamente oxidante, con las consecuentes implicancias en los mecanismos de deterioro de los materiales [3].

La expectativa de vida de los contenedores se proyecta entre 10^5 y 10^6 años para el cobre y, 500 a 10000 años para los demás materiales [8]. Cada material presenta ventajas y desventajas. Por ejemplo, el acero al carbono tiene la ventaja de proveer tanto la resistencia a la corrosión como la resistencia mecánica. El cobre posee mayor resistencia a la corrosión pero tiene la desventaja de tener baja resistencia mecánica. El uso de grandes espesores de aleaciones de titanio o de Ni-Cr-Mo está condicionado por factores económicos, por lo que las mismas son generalmente soportadas por otros materiales [7].

Todo lo expresado anteriormente deja ver la importancia de evaluar la factibilidad del uso de las diferentes aleaciones candidatas para la construcción de los contenedores de residuos, especialmente en lo que respecta a su resistencia a la corrosión en aguas subterráneas. Este trabajo buscará comparar entre sí el comportamiento frente a la corrosión de diversas aleaciones Ni-Cr-Mo.

1.2.2 Yucca Mountain

Yucca Mountain era el emplazamiento designado para la construcción del primer repositorio geológico profundo de residuos de alto nivel en los Estados Unidos. Basados en resultados de 20 años de estudios científicos intensivos y de ingeniería en el emplazamiento de Yucca Mountain, el presidente de este país firmó la Resolución de la Junta Parlamentaria de Julio del 2002, en la cual se designó el emplazamiento de Yucca Mountain para su licenciamiento. El 3 de junio de 2008, el Departamento de Energía (DOE) entregó la solicitud de licencia a la Comisión Regulatoria Nuclear (NRC) para la construcción del primer repositorio de residuos de alto nivel en Yucca Mountain. Se contemplaba el año 2017 como fecha probable para el comienzo de la operación [5]. El proyecto se vio obstaculizado a principios del año 2009 cuando la nueva administración del gobierno de Estados Unidos no consideró al mismo dentro de sus prioridades [9,10]. Recientemente, el presidente de los Estados Unidos acaba de cerrar definitivamente Yucca Mountain y nombró una comisión de expertos para que emita una opinión sobre el tratamiento futuro de los residuos de alto nivel. La mayor crítica al proyecto de Yucca Mountain fue que la selección del sitio estuvo determinada por los políticos, en lugar de la población local y los científicos [11]. Este proyecto ha vuelto a foja cero en cuanto al lugar en donde estará ubicado el repositorio. Sin embargo, la necesidad de gestionar los residuos radiactivos de alto nivel a largo plazo sigue vigente, y los repositorios geológicos profundos siguen siendo la mejor opción. Todos los estudios básicos relacionados con el almacenamiento geológico profundo y con las barreras ingenieriles resistentes a la corrosión siguen siendo válidos.

Yucca Mountain está localizada a 160 km al noroeste de las Vegas, en una zona semidesértica. Es una formación del tipo volcánico por encima de la capa freática y con un considerable contenido de zeolitas. Allí se pensaba emplazar los elementos combustibles gastados de las centrales nucleares comerciales, productos vítreos de reprocesamiento de actividades de defensa y elementos combustibles gastados del DOE de origen naval [5 - 12].

El diseño permite que pueda mantenerse abierto y monitoreado durante un tiempo o bien cerrado y sellado tan pronto como la regulación establecida lo permita. Su objetivo era comprometer a las generaciones futuras en el monitoreo, la recuperación de los elementos combustibles gastados o el cierre del repositorio geológico profundo, permitiendo, sin embargo, un periodo de hasta 300 años antes de la decisión del cierre definitivo. Concede importancia a la recuperabilidad y a la flexibilidad en diversos aspectos. La disposición de los contenedores conteniendo elementos combustibles gastados y/o productos vítreos sería horizontal sobre unos soportes de acero dispuestos a los largo de las galerías de unos 5 metros de diámetro, a unos 300 metros debajo de la superficie y 300 metros sobre la capa freática. Bajo los soportes de los contenedores también posiblemente en las galerías, se pensaba colocar toba volcánica granulada con el objetivo de retardar la migración de los radionucleídos que pudieran liberarse por la degradación del contenedor. En la figura 3 se muestra un esquema del diseño del repositorio geológico profundo. Como no se espera que se acumule agua bajo

estos contenedores, la forma más plausible de migración de eventuales radionucleídos sería por difusión a través de finas capas de agua presentes en el material granulado [5 - 12].

Los contenedores se cubrirían, previamente al cierre definitivo, con una protección contra el goteo, en forma de U invertida, a lo largo de la galería. Estaba pensado que la misma fuera de titanio, aunque se contemplaba la posibilidad de un recubrimiento impermeable de tipo cerámico menos costoso. El objetivo es desviar, hacia el suelo la humedad que pueda gotear de las paredes de la galería, así como el vapor de agua condensado. Se prevé una vida útil de miles de años (alrededor de 10^4 años). La cápsula estaría construida externamente por dos cilindros metálicos concéntricos. El interior de acero inoxidable tipo 316 NG (Grado Nuclear) de 5 cm de espesor, proporciona la resistencia estructural. El externo proporciona protección contra la corrosión y sería de una aleación de níquel, cromo y molibdeno (Aleación 22) [5 - 12].

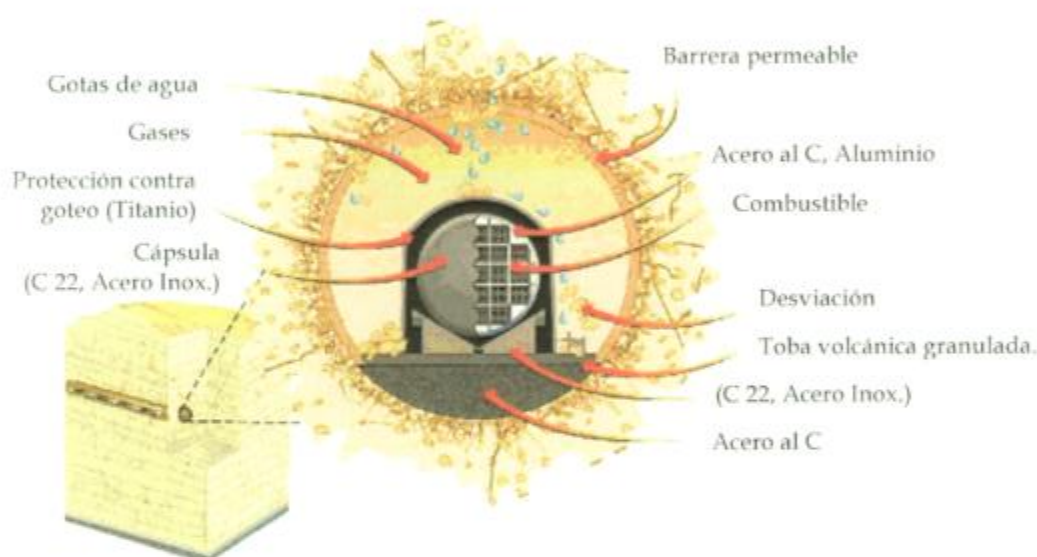


Figura 3: Diseño general del repositorio geológico profundo de Yucca Mountain [12].

Un aspecto importante es la soldadura del conjunto y para mejorar la confiabilidad se ha considerado una tercera tapa de Aleación 22 (Ni-22Cr-13Mo) entre las tapas internas y externa, constituyendo una barrera contra roturas o corrosión en las áreas soldadas (Figura 4). Las dimensiones de los contenedores son variables, con longitudes entre 3,590 y 6,065 metros y diámetros entre 1,316 y 2,110 metros. La capacidad varía según su contenido, 21 elementos PWR, 44 BWR o 5 cápsulas de productos vítreos. La carga térmica máxima en cada contenedor será de 11,8 kW. Se estima que solo el 1 % de ellos habrá perdido su integridad a los 8×10^4 años. El bastidor interno incorpora láminas absorbentes (una aleación de acero y boro) para evitar la criticidad y proporcionar una resistencia estructural al bastidor; tubos largos (de acero al carbono) de sección cuadrada que encajan en

los compartimientos del bastidor, rodeando al elemento combustible gastado para lograr un posicionamiento correcto y aumentar la resistencia estructural del conjunto; derivados térmicos de una aleación de aluminio distribuidos a lo largo y a los lados de las láminas absorbentes para disipar el calor; guías y contra-fuentes de acero al carbono para mantener la integridad estructural del bastidor interno y, por último, gas helio para la atmósfera interna con una presión de llenado de 1 atmósfera [5 - 12].

El repositorio estaba limitado a una capacidad de 70000 MTHM (Mega Toneladas de Metales Pesados) de elementos combustibles gastados y residuos de alto nivel, que serían transportados a Yucca Mountain en camiones y trenes, en contenedores de transporte (*casks*) especialmente diseñados, aprobados por la NRC. A su arribo, el material sería finalmente transferido a sus contenedores resistentes a la corrosión para la disposición final [5].

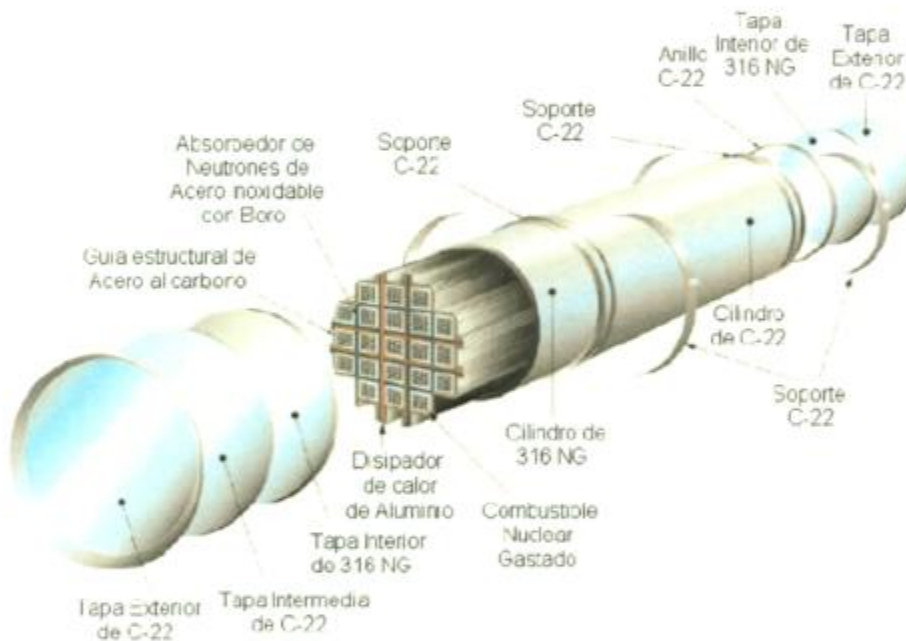


Figura 4: Esquema del contenedor de residuos de Yucca Mountain [13].

1.2.2.1 Degradación de los contenedores

Se requiere que los contenedores no liberen material radiactivo en su entorno durante el paso del tiempo. Debido al decaimiento de la radiación de los combustibles gastados, la temperatura de los contenedores puede aumentar hasta aproximadamente 160°C durante el primer periodo de establecimiento (aproximadamente 1000 años). Los contenedores pueden corroerse únicamente en presencia de agua; la corrosión seca no se considera como un factor limitante de su vida útil. El clima de Yucca Mountain es seco y la cantidad de agua que puede llegar a la superficie de los contenedores de residuos es limitada. En el caso de que el contenedor entre en contacto con agua, ésta se presentará como una solución multi-iónica. Las aguas que podrían entrar en contacto con los contenedores han

sido bien caracterizadas. En la tabla 3 se muestra la composición del agua subterránea de las napas (J-13) y del agua proveniente de los poros de las rocas de la zona insaturada. La composición de estos medios podría alterarse por la actividad microbiana y por el efecto de la radiación que podría causar la radiólisis del agua (formación de peróxidos) [14,15].

Ion	Agua de pozo (J-13)	Agua de la zona insaturada pH 5.6	Agua concentrada simulada (SCW) pH 10.3	Agua concentrada acidificada (SAW) pH 2.8	Agua concentrada de la zona insaturada pH 6.3
K ⁺	5,04	0,01	3400	3400	661
Na ⁺	45,8	9	40900	40900	727
Mg ²⁺	2,01	12	< 1	1000	470
Ca ²⁺	13	65	< 1	1000	273
F ⁻	2,18	0	1400	0	< 251
Cl ⁻	7,14	77	6700	24250	681
NO ₃ ⁻	8,78	12	6400	23000	501
SO ₄ ⁼	18,4	79	16700	38600	25
HCO ₃ ⁻	128,9	66	70000	0	< 2.2
SiO ₂ (aq)	61,1	46	~ 40	~ 40	52

Tabla 3: Composición de soluciones relevantes para el contenedor en mg/L [15].

La degradación del contenedor puede ocurrir por distintos tipos de corrosión. En la figura 5 se presenta los modos de corrosión que pueden influir sobre la integridad del contenedor y los factores que los afectan.

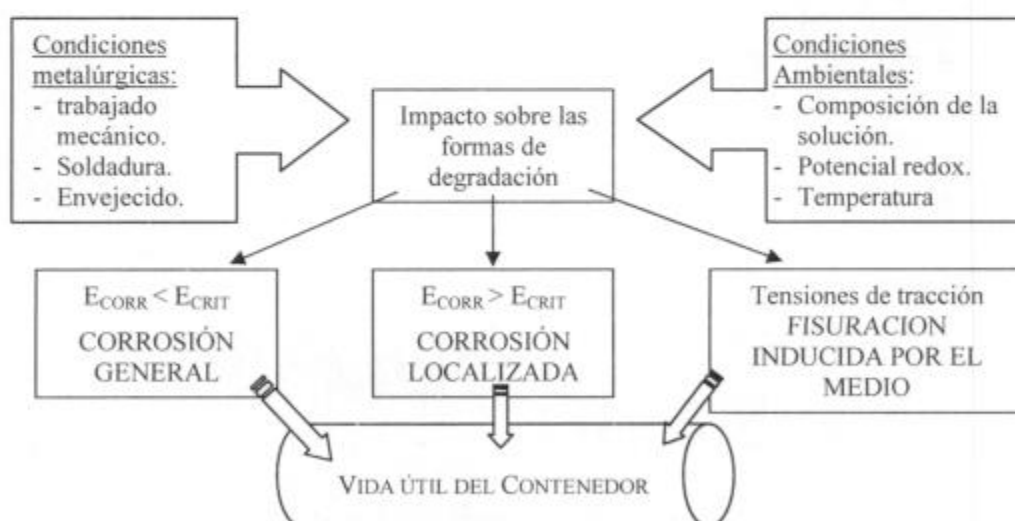


Figura 5: Factores que influyen en la degradación del contenedor de residuos [15].

1.3 Aleaciones de níquel

Las aleaciones de base níquel son soluciones sólidas de níquel, como elemento mayoritario, y una gran cantidad de elementos aleantes. Estas aleaciones poseen muy buena ductilidad, maleabilidad y son fácilmente soldables. Presentan excelente resistencia a diversos medios corrosivos. Son superiores a los aceros inoxidable frente a la corrosión bajo tensión, al picado y a la corrosión en rendijas en soluciones de cloruro a alta temperatura. Las aleaciones de níquel se encuentran entre los pocos materiales capaces de soportar ácido fluorhídrico [16 - 18].

Siguiendo la misma línea de comportamiento frente a la corrosión se encuentran junto a las aleaciones de níquel, las aleaciones de titanio y de circonio. Sin embargo, estas dos últimas (también llamadas “metales reactivos”) no toleran la presencia de ciertos iones, como los fluoruros [19]. De forma esquemática, se muestra en la figura 6 una comparación del comportamiento de las aleaciones de níquel frente a la corrosión con respecto a otras familias de aleaciones.



Figura 6: Comparación de la resistencia frente a la corrosión de las diferentes familias de aleaciones [19]. La resistencia a la corrosión desciende hacia abajo.

Comercialmente, las aleaciones de níquel se dividen en dos grandes grupos. En un primer grupo se encuentran las que pueden soportar altas temperaturas y ambientes secos o gaseosos, mientras que en el segundo grupo se encuentran las diseñadas para bajas temperaturas y ambientes húmedos. Las aleaciones de níquel diseñadas para bajas temperaturas se conocen como CRA (*Corrosion Resistant Alloys*) y, aquellas que pueden trabajar a altas temperaturas son conocidas como HRA (*Heat Resistant Alloys*). El límite entre las de bajas y altas temperaturas es del orden de 500°C. A diferencia de las CRA, la mayoría de las HRA necesitan desempeñar una doble función: resistir a la corrosión de ambientes muy corrosivos y mantener sus propiedades mecánicas a temperaturas elevadas [18].

Desde el punto de vista de la composición química, las aleaciones de níquel pueden dividirse en seis grandes grupos, que a su vez determinan el medio en el

cual pueden utilizarse. En la tabla 4 se ejemplifican los distintos tipos de aleaciones de base níquel y en la tabla 5 el medio en cual pueden emplearse.

Grupo	Aleación	Ni	Cu	Mo	Fe	Cr	Otros
Ni	200	99,5	-	-	-	-	-
Ni-Cu	400	67	31,5	-	1,5	-	3 W
Ni-Mo	B-3	65	-	28,5	1,5	1,5	-
Ni-Fe-Cr	825	43	2,2	3	30	21,5	0,9 Ti
Ni-Cr-Si	D-205	65	2	2,5	6	20	5 Si
Ni-Cr-Mo	C-276	57	-	16	5	16	4 W
Ni-Cr-Mo	C-4	68	-	16	-	16	-
Ni-Cr-Mo	C-22	56	-	13	3	22	3W

Tabla 4: Grupos y composiciones de las aleaciones de níquel [17]

Grupo	Medios
Ni	Alcalinos (soluciones cáusticas)
Ni-Cu (Aleaciones Monel)	Ácidos reductores (HF y HCl)
Ni-Mo (Hastelloy B)	Ácidos reductores (HF y HCl)
Ni-Fe-Cr (Hastelloy C)	Ácidos oxidantes (HNO ₃)
Ni-Cr-Si	Ácidos súperoxidantes (H ₂ SO ₄ concentrado)
Ni-Cr-Mo	Ácidos oxidantes y reductores (muy versátiles)

Tabla 5: Clasificación de las aleaciones de níquel según la composición [18, 19]

La superioridad de las aleaciones de níquel frente a la corrosión se debe, en gran medida, a la capacidad de aceptar una cantidad importante de elementos aleantes en solución sólida. Cada elemento en la aleación cumple las funciones que se enumeran a continuación [3, 20 - 26]:

Cr

Mejora la resistencia a la corrosión localizada en ácidos oxidantes y a elevada temperatura por formación de una película rica en cromo. Las aleaciones de base níquel poseen no menos del 14% de cromo y no más del 22%. Desafortunadamente, se debe tener en cuenta a la hora de diseñar una aleación de base níquel, que el mejoramiento de la resistencia mecánica de las aleaciones se logra reduciendo la cantidad de cromo.

Cu	El cobre fue uno de los primeros elementos que se aleó con el níquel debido a que estos dos elementos son solubles uno en otro. Cada uno posee buena ductibilidad y buena resistencia a la corrosión, juntamente con la habilidad de ser endurecido por envejecimiento. La adición de cobre produce el ennoblecimiento del níquel en condiciones activas. Degrada la estabilidad térmica de las aleaciones base níquel a temperaturas elevadas. La adición de 2 a 3% de cobre es suficiente para proveer resistencia en ácido clorhídrico y fosfórico a las aleaciones Ni-Cr-Mo.
Mo	Provee: resistencia a la corrosión en medios reductores, ennoblecimiento del níquel en condiciones activas y endurecimiento por solución sólida debido a su mayor tamaño atómico. Mejora la resistencia a la corrosión localizada y a la corrosión bajo tensión en cloruros. Puede estabilizar la formación de intermetálicos.
W	El tungsteno posee un comportamiento similar al del molibdeno. No es normalmente usado a menos que sea absolutamente necesario, debido a que incrementa significativamente la densidad de la aleación y con ello el costo de la misma. La adición de 3 a 4 % de tungsteno conjuntamente con 13 a 16% de molibdeno ha dado como resultado aleaciones con excelentes propiedades frente a la corrosión localizada.
Fe	Se adiciona para reducir costos. Degrada la resistencia a la corrosión. Promueve la formación de las fases μ y σ que degradan las propiedades mecánicas. Provee compatibilidad metalúrgica con algunos aleantes. Influye en la formación de la película pasiva
Si	Se presenta en muy pequeñas cantidades o como un elemento residual. En medios súperoxidantes en los cuales las películas ricas en cromo no pueden mantener la pasividad, la adición de Si promueve la formación de una película pseudopasiva rica en silicio. Se requiere un contenido mayor al 4%. Puede deteriorar la resistencia a la corrosión en determinados medios.
Co	Mejora la resistencia mecánica por lo que se lo adiciona a aleaciones para alta temperatura. Mejora la trabajabilidad. Presente como impureza en algunas aleaciones. Como sus propiedades son similares a las del níquel se puede tolerar un importante contenido de Cobalto como impureza.

Al	Es incorporado principalmente para lograr el endurecimiento a elevada temperatura a través de la precipitación de un intermetálico en la matriz Ni-Cr. Un inesperado beneficio de la adición de aluminio es la formación de una película de óxido protector cuando este aleante se presenta en cantidades superiores al 4%. Uno de los principales problemas del aluminio es que este óxido protector se forma únicamente a temperaturas elevadas (superiores a 870°C). Para temperaturas inferiores, el cromo provee una mejor protección.
Nb, Ta, Ti	Endurecimiento por solución sólida debido a su mayor tamaño atómico. Se adicionan como estabilizadores de carburos. Mejoran la resistencia a la corrosión intergranular y al ataque preferencial en la zona afectada por el calor en procesos de soldadura.
N	Mejora la resistencia a la corrosión localizada, la estabilidad térmica y las propiedades metalúrgicas. Estabiliza la fase austenítica, siendo un económico sustituto del níquel. Su uso en aleaciones de níquel no es tan frecuente como en aceros inoxidable
C	Mejora las propiedades mecánicas a altas temperaturas. Sin embargo cuando se halla en concentraciones mayores a 0,02% disminuye la resistencia a la corrosión localizada y la estabilidad térmica.

De todas las familias de aleaciones de níquel, la familia Ni-Cr-Mo ha resultado ser la más versátil [3,16,17,20].

1.3.1 Aleaciones Ni-Cr-Mo

Las aleaciones binarias Ni-Mo se conocen desde 1921 por su elevada resistencia a la corrosión en ambientes extremadamente reductores como el ácido clorhídrico. Aproximadamente al mismo tiempo, las aleaciones binarias Ni-Cr se daban a conocer por su buen comportamiento en medios oxidantes. El concepto de combinar ambas aleaciones binarias para obtener un sistema ternario Ni-Cr-Mo (Aleaciones C)² que pudiera proveer excelente combinación de propiedades en medios oxidantes y reductores data del año 1931. Se agregó tungsteno para brindarle resistencia a la corrosión en ciertos medios como así también para mejorar las propiedades mecánicas. Estas aleaciones contenían una cierta cantidad de hierro en lugar de molibdeno, ya que reducía los costos de producción. Comercialmente, la composición inicial de las aleaciones C contenían (en % en peso) 16,5-17,5 Mo, 13,5-15 Cr, 4,5-5 W, 5,5-6,5 Fe, 0,25-0,75 Mn, 0,25-0,75 Si, 0,12 C máximo y en balance con Ni. La microestructura de las aleaciones C fue identificada por Forgeng en 1946, quien reconoció una solución sólida fcc con carburos de la forma M_6C . Con esta identificación, el máximo de cromo en la

² La designación de las aleaciones Ni-Cr-Mo como aleaciones de Tipo C corresponden a una denominación utilizada por la empresa Haynes International.

aleación fue de 14,5% en 1946, y se llevo a una concentración de 15,5 a 17,5 % en 1948 para reducir el ataque intergranular [16].

Con los avances en la ciencia de la corrosión se ha logrado entender el rol específico que juegan el Cr, Mo y W en la resistencia a la corrosión, y con ello se ha logrado desarrollar una nueva generación de aleaciones de la familia C [20].

Las aleaciones tipo C, contienen en general una gran cantidad de elementos aleantes que determinan la resistencia a la corrosión que las caracteriza y que determina su intervalo de aplicación en la industria. Estos elementos aleantes se disuelven dentro del metal líquido a alta temperatura y permanecen en solución sólida una vez que el metal solidifica. Este estado se denomina tratamiento térmico de fábrica (*Mill Annealing* o MA). A temperatura ambiente, estas aleaciones permanecen, microestructuralmente, en una única fase fcc, denominada frecuentemente "fase primaria". Sin embargo, la mayoría de las aleaciones Ni-Cr-Mo, son expuestas a temperaturas mucho más elevadas y pueden precipitar segundas fases cuando las temperaturas sobrepasan los 500°C y los periodos de exposición son prolongados. Este cambio microestructural provoca una variación en sus propiedades mecánicas y en la resistencia a la corrosión [16, 18, 20].

Hoy existen varias aleaciones comerciales del tipo C que poseen gran cantidad de aleantes para incrementar la resistencia a la corrosión (tabla 6). Sin embargo, esta gran cantidad de aleantes puede acarrear problemas con la fase estable de la aleación [16, 18, 20].

Aleaciones Ni - Cr - Mo						
Nombre	Número UNS	Ni	Cr	Mo	Fe	Otros
Hastelloy C-276	N10276	59	16	16	5	4W
Hastelloy C-4	N06455	65	16	16		
Hastelloy C-22	N06022	59	22	13	3	3W
Hastelloy C-2000	N06200	59	23	16	3	1,5Cu
Aleación 59	N06059	59	23	16	1	
Inconel 625	N06625	55	30	10	5	4,5 Ta
Inconel 725	N07725	57	21	8	7,5	3,5 Nb
Inconel 686	N06686	46	21	16	5	4W

Tabla 6: Nombres y composición de las aleaciones tipo C [20].

Otra forma de inestabilidad de la fase primaria es la formación de carburos. En la mayoría de las aleaciones de hoy, este problema se soluciona manteniendo un bajo contenido de carbono en la aleación [18]. Los avances en la ciencia de la corrosión permitieron un mejor entendimiento de los roles específicos del cromo, del molibdeno y del tungsteno en la resistencia a la corrosión de las aleaciones de base níquel.

El rol del cromo en la aleación es exactamente el opuesto al del Mo y W. El cromo no es efectivo en ácidos reductores y es muy beneficioso en ácidos

oxidantes. Sobre la base del concepto anterior, para balancear la cantidad de Cr, Mo y W, y obtener una buena resistencia a la corrosión, tanto en medios reductores como oxidantes se propuso el factor APF (*Atomic Percent Factor*), el cual se expresa mediante la ecuación 1 [20].

$$APF = \frac{4Cr}{(2Mo + 1W)} \quad (1)$$

En medios oxidantes como ácido nítrico, cuanto mayor sea el contenido de Cr, mayor será el factor APF y menor será la velocidad de corrosión. Por otro lado, en medios reductores, velocidades de corrosión bajas se conseguirá con mayor contenido de W y Mo y por lo tanto el factor APF será menor.

En la figura 7 se puede ver que en el intervalo de 2,5 a 3,3 de APF se encuentra el mejor balance para obtener bajas velocidades de corrosión en medios oxidantes y en medios reductores [20].

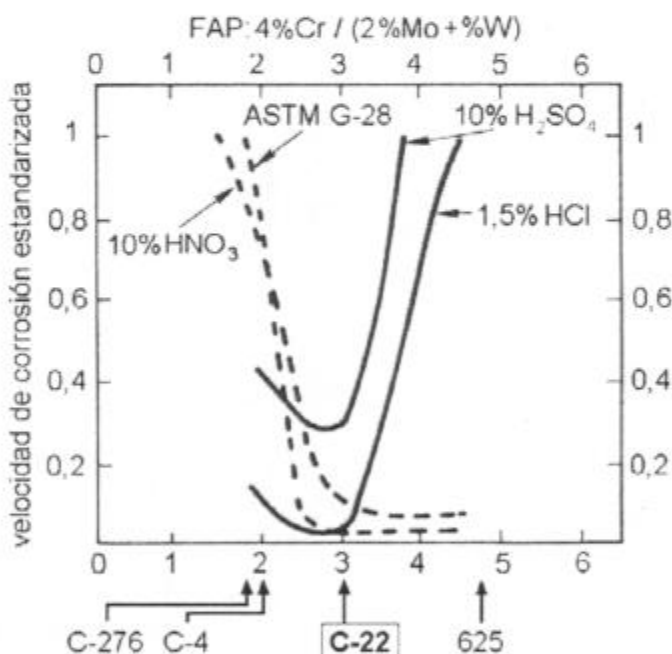


Figura 7: Velocidad de corrosión en unidades arbitrarias, de aleaciones del sistema Ni-Cr-Mo en diferentes medios, en función del Factor Atómico Porcentual (FAP) [20]

Gracias a estos avances se ha desarrollado una nueva generación de aleaciones de la familia C, dentro de éstas se encuentra la aleación C-22 [3, 17, 19, 20].

1.3.1.1 Aleación C-22

HASTELLOY® C-22® o UNS N06022 es una aleación Ni-Cr-Mo que contiene aproximadamente 22% Cr, 13% Mo, 3% W y 3% Fe. La combinación de sus elementos aleantes proporciona a la aleación C-22 excelentes propiedades. La aleación C-22 posee bajas velocidades de corrosión generalizada en medios oxidantes y reductores. Además, presenta una excelente resistencia a la corrosión por picado, en rendijas y bajo tensión. Esta versatilidad le permite ser usada en muchos tipos de ambientes que se pueden presentar en la industria, como cloruro férrico, cloruro cúprico, soluciones orgánicas e inorgánicas a altas temperaturas, ácidos fórmico y acético, entre otros [27].

La aleación C-22 presentó un excelente comportamiento frente a la corrosión. Desde su inserción en el mercado, ha estado sometida a una gran variedad de ensayos de laboratorio, lo que permitió visualizar su superioridad en la resistencia a la corrosión, sobrepasando a otras aleaciones de la familia C. Al estudiar su comportamiento frente a la corrosión generalizada, la aleación C-22 exhibió menor velocidad de corrosión que las aleaciones C-276, C-4 y 625, en una variedad de ácidos oxidantes y reductores como también en mezclas de ambos (tabla 7) [18, 20].

Medio (% en peso)	Temp (°C)	C-22	C-276	C-4	625
5% HNO ₃ + 6% HF	60	67	207	204	73
5% HNO ₃ + 1% HF	Ebullición	0,5	8	11	1
5% HNO ₃ + 25% H ₂ SO ₄ + 4% NaCl	Ebullición	12	64	97	713
23% H ₂ SO ₄ + 1,2% HCl + 1% FeCl ₃ + 1% CuCl ₂	Ebullición	7	55	2294	3847
65% HNO ₃	Ebullición	5,5	22,6	1,35	-
10% FeCl ₃	Ebullición	0,02	0,1	6,8	-
1.5% HCl	Ebullición	11	29	64	353
10% H ₂ SO ₄	70	0,5	11	24	121

Tabla 7: Velocidad de corrosión en mm/año de las aleaciones C-22, C-276, C-4 y 625 en diferentes medios y temperaturas [18,20].

En un primer momento, se pensó que las excelentes propiedades frente a la corrosión generalizada se obtenían a expensas de una menor resistencia frente a la corrosión por picado y en rendijas [20]. Sin embargo, la resistencia a estos tipos de corrosión localizada fue mejorada. La aleación C-22 muestra una mejor resistencia frente al picado y a la corrosión en rendijas que otras aleaciones de la familia C (tabla 8). Este mejoramiento se observó en las temperaturas críticas, por debajo de las cuales no se presenta ataque localizado, que son más elevadas si se las compara con otras aleaciones de esta serie [16, 18, 20].

Aleación	7*% H ₂ SO ₄ + 3*% HCl + 1% FeCl ₃ + 1% CuCl ₂		
	70 °C	102 °C	110 °C
C-276	No atacado	No atacado	Picado
C-4	No atacado	Picado	Picado
C-22	No atacado	No atacado	No atacado
(*) Concentración expresada en % Vol			

Tabla 8: Resistencia al picado de aleaciones Ni-Cr-Mo luego de 24 horas de inmersión [16].

El ataque preferencial de la zona afectada por el calor en soldaduras, cuando éstas son expuestas en medios agresivos, es causado por la disolución selectiva de los intermetálicos ricos en molibdeno y tungsteno, y de carburos (o bien las zonas aledañas empobrecidas en estos aleantes) [3, 18, 20, 27, 28]. La reducción del contenido de tungsteno y molibdeno de la aleación C-22 con respecto a la aleación C-276 es el factor responsable de la mayor estabilidad térmica y, como consecuencia de ello, de la mejor respuesta a la corrosión de las soldaduras de la aleación. Aunque los contenidos de cobalto, vanadio y titanio, están bien controlados como en la aleación C-4, la reducción en el porcentaje en peso de molibdeno de 16% al 13% en la aleación C-22 le otorga una estabilidad térmica equivalente a aquella para varios tipos de soldadura (tablas 9 y 10) [20, 28]. Los procesos de soldadura utilizados para estudiar a la aleación C-22 fueron el GTAW (*Gas Tungsten Arc Welding*) o TIG (*Tungsten Inert Gas*) y el SMAW (*Shielded Metal Arc Welding*). En el primero se utiliza un electrodo no consumible de tungsteno sólido, el cual se protege de la atmósfera, junto con el arco y el área que rodea el baño de fusión, por un gas inerte. El SMAW se caracteriza por producir un arco eléctrico entre la pieza a soldar y el electrodo manual revestido, con el calor suficiente para fundir el extremo del electrodo y quemar el revestimiento, produciéndose la atmósfera adecuada para la transferencia de las gotas del metal fundido desde el alma del electrodo hasta el baño de fusión en el material de base.

Cieslak y col. [29, 30] estudiaron la solidificación de aleaciones comerciales Ni-Cr-Mo en los procesos de soldadura TIG. Establecieron un ranking de soldabilidad de aleaciones: C-4 > C-22 > C-276. Todas ellas son más soldables que las aleaciones 625 y 718.

3 mol/L NaCl + 0,1 mol/L FeCl ₃ + 0,1 mol/L NaF 75°C, pH = 1			
Aleación		V _{CORR} (mm/año)	Imagen
Material Base	Material de aporte		
625	625	100	
625	C-22	94	
C-22	C-22	0,17	

Tabla 9: Velocidad de corrosión del material base y material de aporte, medidas por pérdida de peso, de las aleación C-22 y 625 [28].

		Temperatura del ensayo (°C)							
Aleación	Proceso de soldadura	85	90	95	100	105	110	115	120
C-276	Material Base	-	-	-	-	SA	Pit		
	GTAW			SA	Pit				
	SMAW	SA	Pit						
C-22	Material Base	-	-	-	-	-	-	SA	Pit
	GTAW	-	-	SA	Pit				
	SMAW	-	SA	SA	Pit				
SA: no presenta ataque localizado Pit: picado									
Condiciones del ensayo: 11% H ₂ SO ₄ + 1.2% HCl + 1% FeCl ₃ + 1% CuCl ₂ – 24 horas.									

Tabla 10: Comparación de la resistencia al ataque localizado de las aleaciones C-276 y C-22 [28].

Debido a las excelentes propiedades que presenta la esta aleación frente a la corrosión, la aleación C-22 es una de las candidatas a ser utilizadas en la construcción de contenedores de residuos radiactivos de alta actividad [12, 13, 18].

1.3.2 Nuevas aleaciones Ni-Cr-Mo

Recientemente se han introducido dos nuevas aleaciones a la familia Ni-Cr-Mo, la aleación C-22HS y la aleación HYBRID-BC1.

1.3.2.1 Aleación C-22HS

En la mayoría de las aplicaciones, la resistencia mecánica de las aleaciones Ni-Cr-Mo es más que suficiente, sin embargo en ciertos usos se requiere que sea superior. Una de las posibilidades de lograr un aumento de la resistencia mecánica es a través del proceso de trabajado en frío [22, 31].

Si bien éste es un método viable para endurecer materiales en muchas aplicaciones, posee una serie de inconvenientes que ponen límites a su utilización. Por ejemplo, el tamaño o la forma final de la pieza están limitados. La eliminación de partes con gran espesor o con gran sección transversal, es también parte de las complicaciones geométricas que presenta este método de endurecimiento. Además, si las partes deben ser soldadas, se pueden presentar dificultades debido a que la resistencia lograda por trabajado en frío puede disminuir en la zona soldada como en las zonas afectadas por el calor. Finalmente, estos inconvenientes hacen que, en la mayoría de los casos, el trabajado en frío sea inadecuado para brindarle a un material mayor resistencia mecánica [22, 31].

Una nueva aleación con mayor resistencia mecánica y excelentes propiedades frente a la corrosión fue recientemente desarrollada para evitar los problemas descritos anteriormente con el trabajado en frío. Esta aleación es la aleación HASTELLOY® C-22HS® (Ni-21% Cr-17% Mo). Posee una resistencia a la corrosión similar a la de la familia C, pero puede ser endurecida a través de un tratamiento térmico recientemente desarrollado que le brinda el doble de resistencia mecánica [31-33]. Este tratamiento térmico se desarrollará más adelante como así también las transformaciones de fase sufridas por el material. En la tabla 11 se muestran las propiedades mecánicas de la aleación C-22HS luego de ser envejecida por tratamiento térmico.

	Temperatura °C	Tensión de fluencia 0.2% (MPa)	Tensión de Ruptura (MPa)	Elongación (%)
C-22HS	Temp. Ambiente	406	822	61
	595	222	64	72
C-22HS envejecida	Temp. Ambiente	742	1232	40
	595	542	934	48

Tabla 11: Propiedades mecánicas de la aleación C-22HS en ambas condiciones metalúrgicas [22, 33].

El motivo por el cual ha sido diseñada esta aleación es para cumplir dos requisitos básicos: lograr una elevada resistencia mecánica por medio de un tratamiento térmico simple y mantener sus excelentes propiedades frente a la corrosión luego de este tratamiento. Requisitos que se han logrado cumplir satisfactoriamente [33]. En la figura 8 se observa el comportamiento de la aleación en comparación con otras aleaciones de la familia C.

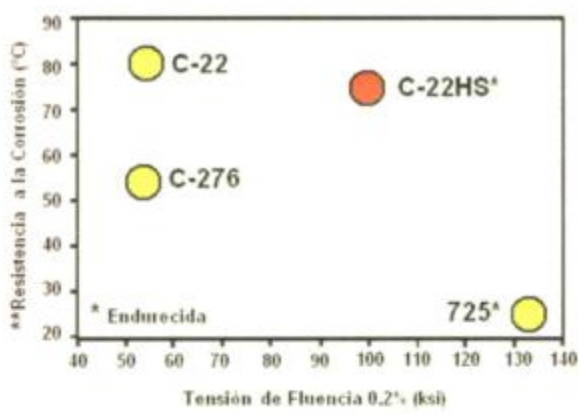


Figura 8: Resistencia a la corrosión de aleaciones Ni-Cr-Mo en función de la tensión de fluencia. [33].

* Endurecida por tratamiento térmico.

** Resistencia a la corrosión medida a través de la temperatura crítica de corrosión en rendija.

En general, el comportamiento de la aleación C-22HS frente a la corrosión uniforme es similar a la de la aleación C-22, ya sea tanto en medios reductores como oxidantes [22, 31]. En la tabla 12 se puede observar este comportamiento a través de las velocidades de corrosión de las aleaciones C-22 y C-22HS con y sin tratamiento térmico, y frente a otras aleaciones Ni-Cr-Mo [22, 31].

Medio	Concentración % en peso	Temp. °C	C-22HS	C-22HS envejecida	C-22	C-276	625
HCl	5	79	0,78	2,41	1,44	0,33	0,23
	20	38	0,15	0,22	0,20	0,14	0,36
HBr	5	93	0,01	0,01	0,01	0,15	0,60
	10	79	< 0,01	< 0,01	0,01	0,73	0,93
HF	5	52	0,19	0,20	0,15	0,34	0,70
	20	52	0,45	0,59	0,53	0,48	4,33
H ₂ SO ₄	20	93	0,06	0,05	0,28	0,40	0,58
	50	66	0,01	0,01	0,4	0,26	0,89
	90	66	0,03	0,21	0,34	0,03	-
HNO ₃	40	79	0,06	0,06	0,03	0,38	-
	60	79	0,11	0,41	0,08	0,82	-

Tabla 12: Velocidades de corrosión en mm/año de aleaciones Ni-Cr-Mo [33]

Frente a la corrosión localizada (corrosión en rendijas y picado) se observa el mismo comportamiento que frente a la corrosión uniforme. Se encontró que la aleación C-22HS es tan resistente frente a la corrosión localizada como la aleación C-22 y superior a las aleaciones C-276 e Inconel 725, más allá de la influencia del tratamiento térmico (tabla 13) [22, 31]

Aleación	Temperatura Crítica de Picado (°C)	Temperatura Crítica de ataque en rendijas (°C)
C-22	>120	80
C-22HS	>120	100
C-22HS envejecida	110	75
C-276	>120	55
725 envejecida	>120	25

Tabla 13: Temperaturas críticas para la corrosión localizada de aleaciones de níquel en 6% FeCl_3 +1% HCl , 72 horas de exposición [22, 31].

Esta nueva aleación está disponible en muchas formas, incluyendo láminas, chapas, barras y alambre. Las posibles aplicaciones para esta aleación incluyen todos aquellos usos en donde se requiere una combinación de excelentes propiedades frente a la corrosión con una elevada resistencia mecánica. Dentro de estas aplicaciones, se puede nombrar agitadores y mezcladores, válvulas, matrices, tornillos, anillos, juntas, cables, entre otras [22, 31-33].

1.3.2.2 Aleación HYBRID-BC1

En las industrias farmacéuticas y de procesos químicos, las aleaciones de níquel se han convertido en un material indispensable a la hora de manejar y transportar sus efluentes. Comercialmente, el níquel puro es el material por elección para manejar soluciones cáusticas, las aleaciones Ni-Cu son unas de las mejores aleaciones capaces de manejar ácido fluorhídrico a elevadas temperaturas y las aleaciones Ni-Mo son excelentes para manejar dos de los más importantes medios en la industria de los procesos químicos, el ácido clorhídrico y el sulfúrico, siempre y cuando no contengan oxidantes [34].

Como se ha nombrado anteriormente, las aleaciones de níquel más versátiles y con un uso más amplio que las demás, son las Ni-Cr-Mo. Sin embargo, no son tan resistentes al HCl y al H_2SO_4 como las Ni-Mo, pero pueden tolerar impurezas de naturaleza oxidante, como también oxígeno disuelto [34].

La aleación HASTELLOY® HYBRID-BC1® (Ni-15Cr-22Mo) ha sido diseñada para unir la brecha entre las aleaciones Ni-Mo y las de tipo C. 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 [34,35].

El comportamiento frente a la corrosión de esta nueva aleación es similar al de las aleaciones de Ni-Cr-Mo y, en ciertos medios, superior (tabla 14). Algunos ensayos realizados en HCl a 79°C y en concentraciones que van desde el 5 al 20% en peso, indican que esta aleación puede ser usada en estructuras en donde se requieran velocidades de corrosión límites de 0,5 mm/año [34]. En general, en esas condiciones de trabajo, las demás aleaciones Ni-Cr-Mo se corroen a velocidades mucho más elevadas. La misma ventaja se observa a 52°C, 66°C y 93°C [34]. La aleación HYBRID-BC1 posee además excelente resistencia en HBr [34, 35]. En la figura 9 (a) y (b) se muestra el comportamiento de la aleación frente a la corrosión en comparación con otras aleaciones base níquel.

Aleación	Número UNS	Ni	Cr	Mo	2,5% HCl, 121°C Sin presencia de oxígeno	2,5% HCl, 121°C En presencia de oxígeno
		% en peso				
HYBRID-BC1		Bal	15	22	0,27	0,37
B-3	N10675	65	1,5	28,5	<0,01	4,58
B-10	N10624	62	8	24	0,09	4,45
Haynes 242	N10242	65	8	25	0,04	4,31
Hastelloy C-4	N06455	65	16	16	8,75	16,52
Hastelloy C-22	N06022	56	22	13	4,13	0,02
Hastelloy C-276	N10276	57	16	16	2,52	4,17
Hastelloy C-2000	N06200	59	23	16	3,99	0,02
Aleación 59	N06059	Bal	23	16	5,65	0,08
Inconel 686	N06686	Bal	21	16	8,23	8,68
MAT21	N06210	Bal	19	19	5,98	1,27

Tabla 14: Velocidades de corrosión en mm/año de aleaciones de níquel en HCl [34].

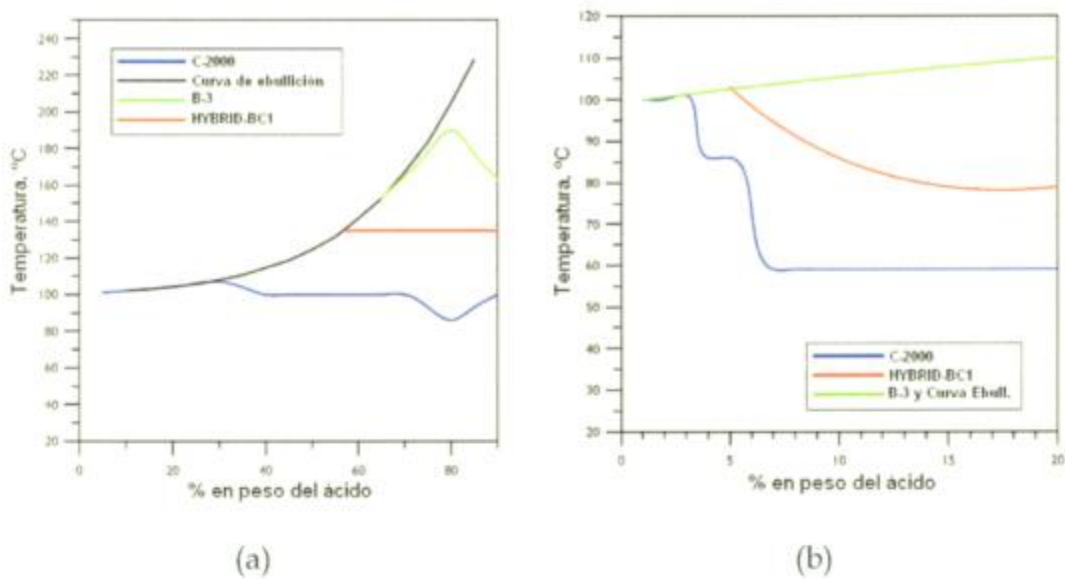


Figura 9: Curvas de 0,5 mm/año de velocidad de corrosión para las aleaciones B-3, C-2000 y HYBRID-BC1. a) En ácido sulfúrico, b) En ácido clorhídrico [35].

Al igual que el resto de las aleaciones de la familia Ni-Cr-Mo, la aleación HYBRID-BC1 presenta excelentes propiedades frente a la corrosión por picado y en rendijas en medios que contiene cloruros (tabla 15) , como así también frente a la corrosión bajo tensión [34, 35].

Resistencia a la corrosión en rendijas en 6% FeCl ₃ + 1% HCl			
Temperatura	HYBRID-BC1	B-3	C-2000
80 °C	0,04 mm/año No presentó corrosión en rendijas	30,40 mm/año Atacado en su totalidad	<0,01 mm/año Presentó corrosión en rendijas

Tabla 15: Comparación de la resistencia a la corrosión en rendijas de las aleaciones base níquel por medio de medidas de pérdida de peso [35].

Generalmente, la aleación se utiliza en su condición metalúrgica de recocido. Sin embargo, la aleación presenta las transformaciones de fase características de las aleaciones de la familia C [34,35].

La aleación HYBRID-BC1 puede ser forjada, soldada y puede ser elaborada de manera similar a las aleaciones de la familia C. Los usos principales incluyen intercambiadores de calor (plato o tubular), válvulas y tuberías. La aleación está disponible en distintas formas: placa, alambre, tubos, entre otros [34,35].

1.4 Transformaciones de Fase en el Sistema Ni-Cr-Mo

Las destacadas propiedades que presentan las aleaciones de la familia C frente a la corrosión han derivado su uso en un gran número de aplicaciones muy importantes. Un ejemplo de esto es la aleación C-22. Esta aleación es una de las candidatas para la construcción de contenedores de residuos radiactivos de alta actividad. De acuerdo a los estudios realizados, durante los primeros 1000 años del emplazamiento de un repositorio geológico profundo, el contenedor estará sometido a temperaturas que no superan los 180°C por el efecto del decaimiento radiactivo de los residuos. No obstante, se consideran picos de temperaturas de hasta 350 °C. Estas temperaturas, sostenidas a lo largo del tiempo, podrían ser suficientemente altas para producir transformaciones de fase en la aleación [12, 13,18]. Las transformaciones de fase en el sistema Ni-Cr-Mo son, sin duda, un factor importante debido a la influencia que puede tener frente a la resistencia a la corrosión [18].

La estabilidad microestructural que se obtiene a largo plazo es uno de los parámetros más importantes que determinan el excelente comportamiento de estas aleaciones a altas temperaturas. Sin embargo, esta característica está limitada por la precipitación de fases secundarias que degradan tanto el comportamiento mecánico de la aleación como la resistencia a ambientes corrosivos. Este comportamiento se visualiza en la figura 10 (a), (b) y (c) [24].

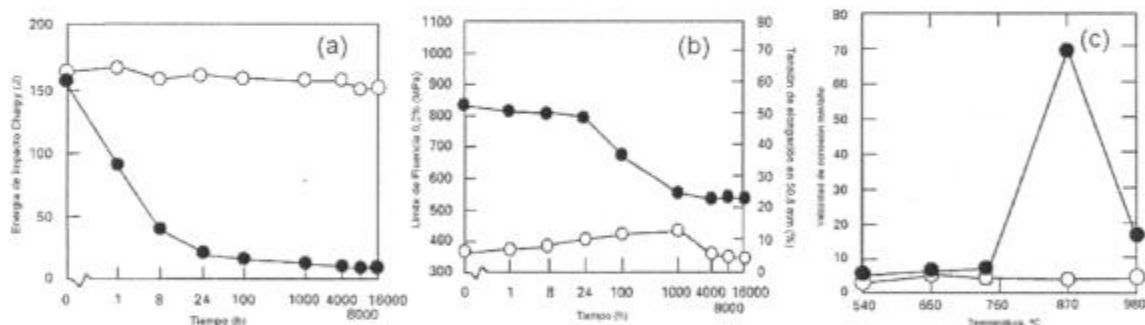


Figura 10: Comportamiento de las aleaciones base níquel con presencia de la fase μ [24]. (a): variación de la energía de impacto con el tiempo de envejecido a una temperatura de 870 °C, de las aleaciones C-276 (●) y C-4 (○). (b): variación del límite de fluencia 0.2% (○) y la tensión de elongación (●), con el tiempo de envejecido a una temperatura de 870 °C, para la aleación Ni 21,09Cr 8,75Mo. (c): variación de las propiedades frente a la corrosión con la aparición de la fase μ , en función de la temperatura de envejecido, C-276 (●) y C-4 (○).

Es por eso que es importante entender las transformaciones de fase que pueden llegar a sufrir las aleaciones de la familia C en función a la temperatura a la cual se expone la aleación.

La microestructura original de estas aleaciones consiste en una solución sólida con estructura cristalina fcc, obtenida por tratamiento térmico de solubilizado en fábrica (*Solution Annealing* ó MA: *Mill Annealing*). Las temperaturas de solubilizado se hallan en el intervalo de 1050-1200°C, de acuerdo a la composición de cada aleación en particular [3,16,18]

Turchi y col. [36] utilizaron un software denominado CALPHAD (*CAL*culation of *PH*ase *D*iagrams) para el estudio de la estabilidad de fases de las aleaciones base níquel. A partir de una base de datos validada mediante los diagramas de fase binarios correspondientes y modificada para obtener el diagrama ternario, lograron obtener los diagramas de fase del sistema Ni, Cr y Mo para distintas temperaturas. Algunos de los diagramas que obtuvieron se muestran en la figura 11.

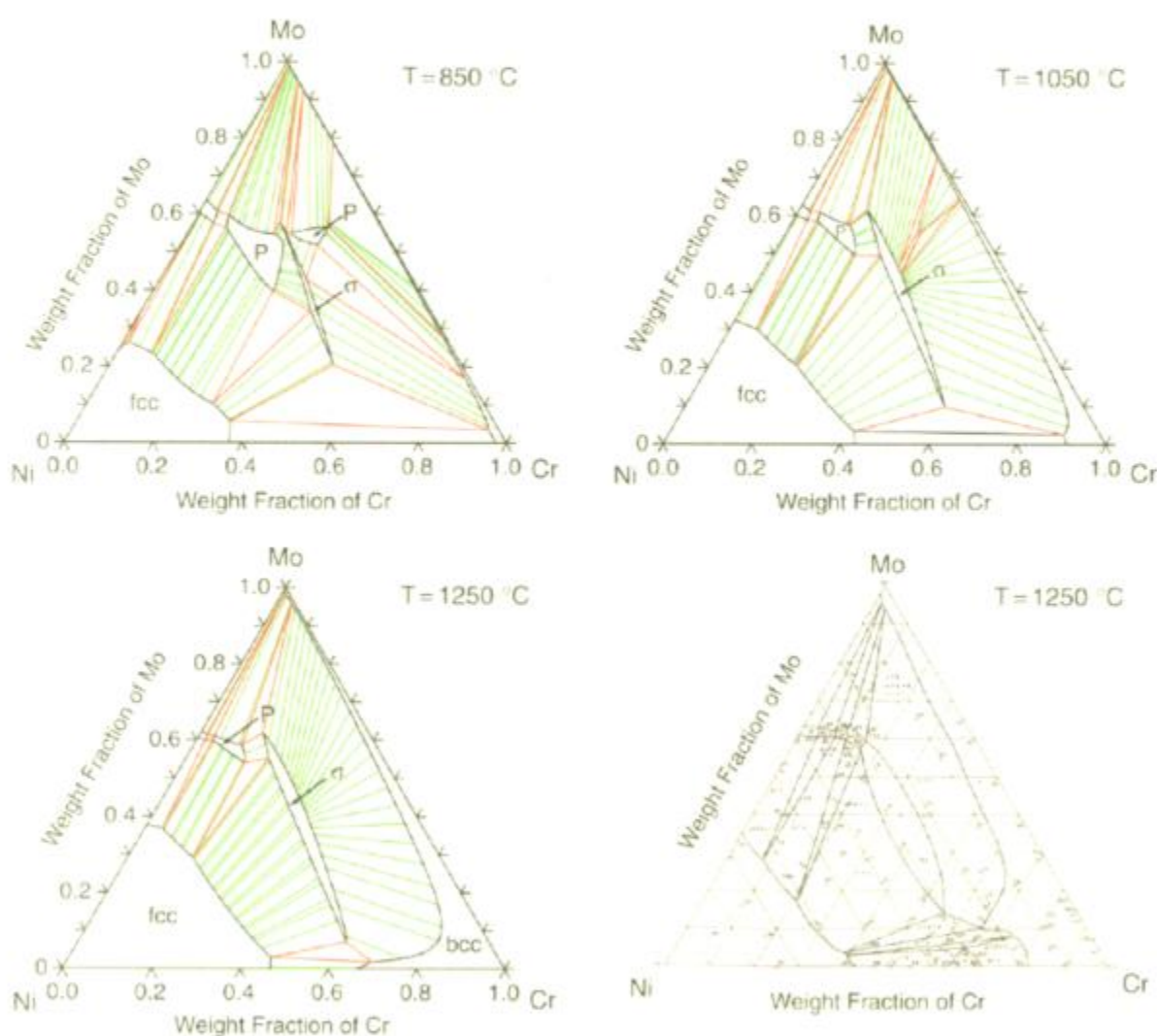


Figura 11: Diagramas de fase terciarios (Ni-Cr-Mo), obtenidos a partir del Software CALPHAD para las temperaturas de 850°C, 1050°C y 1250°C. Diagrama inferior derecho muestra el diagrama terciario evaluado experimentalmente a 1250°C, obtenido del trabajo de D.S.Bloom, N.J.Grant, J.Met., Trans. AIME 1954 [36].

Se puede observar como, a medida que aumenta la temperatura, el intervalo de estabilidad de la fase fcc se incrementa. Además, se pueden observar la estabilidad de las fases P y σ en función de los tres elementos y de la temperatura. Cabe destacar la similitud del diagrama realizado con el software con el obtenido a partir de datos experimentales para la temperatura de 1250°C [36].

Si bien las gráficas obtenidas a partir del Software permiten tener una idea de lo que ocurre con las transformaciones de fase de las aleaciones de base níquel, se debe tener en cuenta que estos diagramas dan información del sistema en equilibrio, es decir, de lo que ocurre cuando se varía la temperatura de forma muy lenta. Esta situación es muy inusual en la práctica. Además, estos gráficos no consideran los demás aleantes de las aleaciones como el W, Fe, Si, entre otros [36].

Es de muchísima mayor utilidad conocer los diagramas empíricos temperatura-tiempo-transformación (TTT), los cuales brindan una información más realista. En la figura 12 se presenta un diagrama temperatura-tiempo-transformación para la aleación C-22.

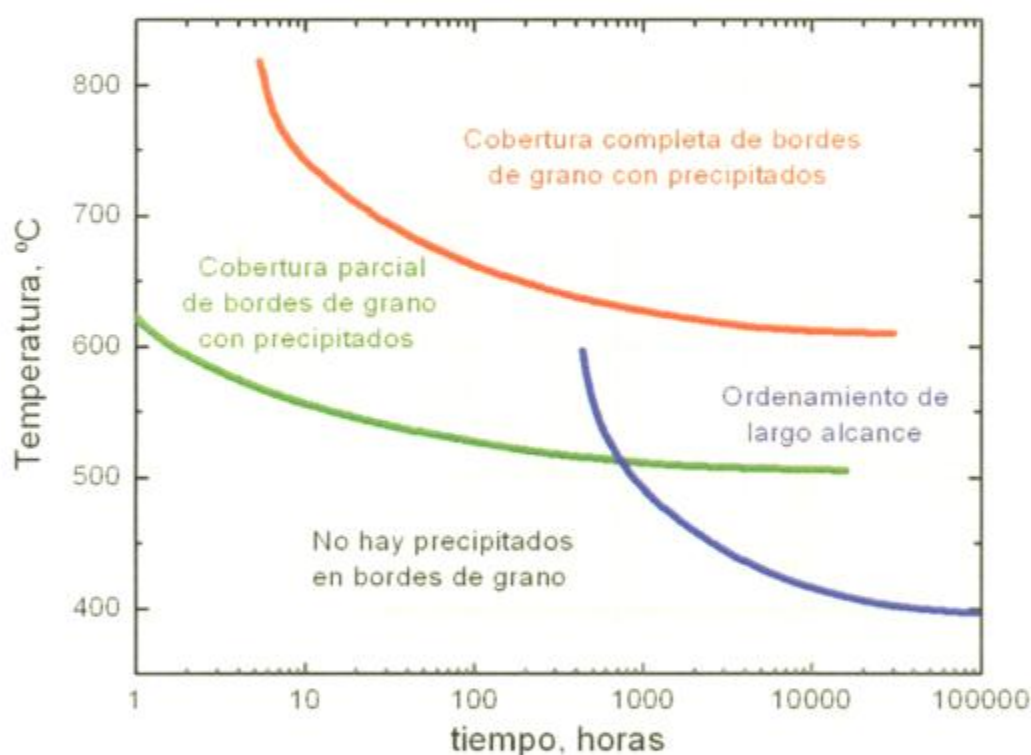


Figura 12: Diagrama temperatura-tiempo-transformación (TTT) para la aleación C-22 [13].

Ya sea a partir de los diagramas o de datos experimentales, es evidente que cuando las aleaciones de la familia Ni-Cr-Mo se someten a tratamientos térmicos, ocurren diferentes transformaciones de fase, de acuerdo al intervalo de temperaturas considerado [3,16,18].

En el intervalo de temperaturas de 300-650°C ocurre una transformación de ordenamiento de largo alcance (LRO: *Long Range Ordering*) [3,16, 18]. Esta reacción es de tipo homogénea, sin una nucleación preferencial en bordes de grano o de

maclas. La red fcc original se transforma en una superred ortorrómbica del tipo A_2B ó Pt_2Mo (también llamada oP6 y C11b), con una composición aproximada $Ni_2(Cr,Mo)$ [3, 16, 36]. Una microestructura típica de la fase ordenada consiste en dominios elipsoidales de un tamaño de 100 Å [16]. Una representación de esta fase se presenta en la figura 13.

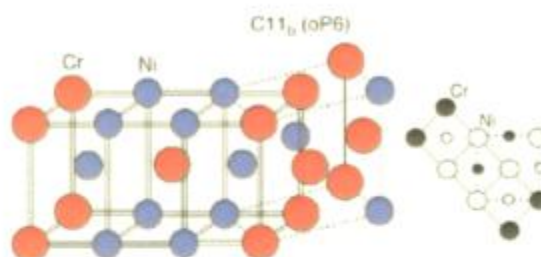


Figura 13: Representación de la fase tipo- Pt_2Mo ó C11b (oP6), con una composición aproximada de $Ni_2(Cr,Mo)$ [36].

La composición química de la fase ordenada es similar a la composición de la matriz, por lo cual no se espera una disminución de las propiedades frente a la corrosión [16]. La presencia de la fase ordenada produce un aumento de la resistencia mecánica y una moderada pérdida de la ductilidad de la aleación. El maclado es el mecanismo de deformación plástica predominante en las aleaciones envejecidas, sobre el deslizamiento de dislocaciones. El trabajado en frío previo acelera la cinética de esta transformación de ordenamiento de largo alcance [16].

Para la aleación C-22, este tipo de transformación se completa luego de aproximadamente 1000 horas de envejecido a temperaturas cercanas a los 538°C [16]. En cambio, a la aleación C-22HS se le realiza una serie de tratamientos térmicos que en total duran sólo 48 horas [31-33].

El tratamiento de envejecido de la aleación C-22HS consta de dos pasos. Primero se expone el material a una temperatura de 705°C por 16 horas. Dejando la pieza en el horno, se deja que llegue a los 605°C, y se mantiene a esa temperatura por el lapso de 32 horas. Luego se retira y se deja enfriar al aire. El tiempo total del tratamiento es de 48 horas, más el tiempo necesario para bajar la temperatura entre los dos pasos que, usualmente, es de 2 horas [22,31]. Este tratamiento es suficiente para que la aleación duplique su resistencia mecánica sin perder su resistencia frente a la corrosión, mediante la formación de precipitados uniformemente distribuidos tipo $Ni_2(Mo,Cr)$ [32, 33].

Si las aleaciones Ni-Cr-Mo son sometidas a temperaturas del orden de 600-1100°C se produce la precipitación de carburos e intermetálicos [16, 18, 24, 37 - 44]. Este proceso es heterogéneo, comienza en los bordes de grano, y para mayores tiempos de exposición, continúa en los bordes de maclas y dentro de los granos [18]. La cinética de precipitación de carburos es más rápida que la de intermetálicos [37, 45]. La precipitación de carburos depende del contenido de C y Si de la aleación. La solubilidad de C en las aleaciones de Ni es relativamente baja y su actividad es mayor que en los aceros inoxidable. Para minimizar la

precipitación de carburos se reduce la cantidad de C y Si en la colada, o se recurre a la adición de Ti como estabilizante [16, 41]. La precipitación de intermetálicos requiere de la difusión de Mo y W, que poseen una baja movilidad en las aleaciones de Ni. [24]. Generalmente, la misma se produce en forma adyacente a los carburos preexistentes. Algunos autores han relacionado este hecho con la similitud en sus estructuras cristalinas [24]. La precipitación de carburos reduce la resistencia a la corrosión intergranular, en rendijas y bajo tensión. En cambio, la precipitación de intermetálicos sólo reduce la resistencia a la corrosión intergranular [40].

La temperatura que produce la mayor pérdida de resistencia frente a la corrosión en medios reductores es de 760°C. Esto se debe a la presencia de zonas empobrecidas en Mo en regiones adyacentes a carburos o intermetálicos. A esta temperatura se produce la mayor precipitación de carburos. La temperatura que produce la mayor pérdida de resistencia frente a la corrosión en medios oxidantes es de 870°C. Esto se debe a la presencia de zonas enriquecidas en Mo o empobrecidas en Cr. A esta temperatura se produce la mayor precipitación de intermetálicos [16, 37].

La determinación de la estructura cristalina de los carburos y de los intermetálicos es necesaria para diferenciarlos debido que poseen una composición química similar [29, 42, 43].

La susceptibilidad a la corrosión intergranular de los aceros inoxidable austeníticos está determinada por la precipitación de carburos ricos en Cr, del tipo $M_{23}C_6$. Este tipo de carburo no se presenta en aleaciones de níquel con contenidos de Mo mayores de 5%, siendo más frecuentes los carburos del tipo M_6C ó $M_{12}C$ [39]. Los carburos M_6C son ricos en Mo y W y poseen una estructura cristalina fcc. Son partículas generalmente elongadas que no contienen fallas [45]. Existen discrepancias sobre cuales son los carburos primarios y cuales son los secundarios. De acuerdo a Tawancy y col. [16] los carburos secundarios precipitados son del tipo $M_{12}C$, mientras que los primarios son del tipo M_6C . Otros autores han reportado la precipitación de carburos secundarios M_6C . [38,45]

En las aleaciones de la familia C se ha reportado la precipitación de diferentes intermetálicos denominados fases topológicamente compactas (TCP: *Topologically ó Tetrahedrally Closed Packed*). Dentro de este grupo se hallan las fases μ , σ , P y Laves [29,30,45]. Para predecir la tendencia a la precipitación de fases TCP en aleaciones austeníticas se desarrolló el algoritmo "PHACOMP" (*PHase COMPutation*) [41]. La precipitación de fases TCP se puede evitar balanceando la composición química de la aleación, de modo tal de obtener una baja concentración de vacancias electrónicas promedio (N_V). Este parámetro se puede obtener a través de la Ecuación 2.

$$\bar{N}_V = \sum_{i=1}^n a_i(n_V)_i \quad (2)$$

Donde a_i es la fracción atómica del elemento i ; n_v es la concentración de vacancias electrónicas del elemento i y n es la cantidad de elementos en la matriz.

En el sistema Ni-Cr-Mo se ha observado empíricamente que las aleaciones con $N_v > 2,4$ presentan precipitación de fase μ cuando son envejecidas en el intervalo de temperaturas 650-1090°C. Este concepto se utilizó en el diseño de la aleación C-4 [41]. Posteriormente se definió otro algoritmo denominado "Nuevo PHACOMP" [30]. Este nuevo criterio reemplaza el concepto de N_v por el de energía promedio de electrones d sobre el nivel de Fermi (M_d). El parámetro M_d se define en forma análoga a N_v (ecuación 2). Los valores críticos de M_d por encima de los cuales ocurre la precipitación de fases TCP son dependientes de la temperatura.

Leonard [37] reportó la presencia de las fases P y μ en la aleación C-276. Sugirió que la fase μ , descrita como Ni_7Mo_6 , se forma a partir de la fase P. Hodge [38] observó la precipitación de fase μ en la misma aleación luego de ser envejecida por períodos prolongados a temperaturas de 760-1094°C. Informó que la fase μ posee una composición aproximada $(Ni,Co,Fe)_3(Mo,W,Cr)_2$. No observó ninguna relación de orientación cristalográfica entre la fase μ y la matriz. En la aleación C-276, se ha reportado la presencia de precipitados de fases σ , fase Ni_7Mo_6 ó $(Ni,Cr)_7Mo_6$ y fase $(Co,Fe,Ni)_7(Mo,W)_6$ [39].

Raghavan y col. [45] realizaron tratamientos térmicos de hasta 1000 horas a temperaturas de 650-900°C en la aleación C-276. Observaron que el precipitado intermetálico más abundante es la fase μ , cuya composición aproximada es $(Ni_{0,36}Cr_{0,16}Fe_{0,04}Co_{0,02})(Mo_{0,39}W_{0,03})$, indicando una significativa sustitución de Ni y Cr por Fe y Co. Con mucha menor frecuencia, reportaron la presencia de una fase identificada tentativamente como fase P. Tawancy [24] estudió la precipitación de la fase μ en una amplia variedad de aleaciones en base Ni, en el intervalo de temperaturas 540-870°C. Estableció que en la familia de aleaciones Ni-Cr-Mo la precipitación de fase μ se produce en todo el intervalo de temperaturas estudiado, pero es más rápido a 870°C. En la aleación C-276, la fase μ sería del tipo $(Mo,W)_6(Ni,Co)_7$ con una pequeña cantidad de Cr. La fase μ es de tipo A_6B_7 , con una estructura cristalina hexagonal compacta. Posee la característica de tener fallas de apilamiento y maclas. Aparece en los sistemas binarios Fe-Mo y Fe-W. En el sistema Ni-Cr-Mo, es un compuesto ternario que no aparece en ninguno de los diagramas de equilibrio binario de los elementos. Se forma cuando la relación de electrones por átomo se halla en el intervalo $e/a = 7,1-8,0$. El Ni posee una relación $e/a = 10$, por lo que las fases μ de tipo Mo_6Ni_7 y W_6Ni_7 ($e/a = 8,15$) no serían estables. Sin embargo, la fase Mo_6Ni_7 se halla estabilizada por la presencia de Co y Fe en concentraciones críticas [24,42,45].

La fase μ es dura y frágil, particularmente a temperatura ambiente. Su precipitación produce una moderada pérdida de la ductilidad a temperatura ambiente y una considerable disminución de la resistencia al impacto [16, 24].

La fase P fue originalmente identificada en el sistema Ni-Cr-Mo, coexistiendo con la fase σ , y con las fases μ y δ en el sistema Fe-Ni-Mo. La fase P presenta una estructura ortorrómbica y no poseen fallas [29, 45]. La misma podría ser una fase

transitoria que finalmente se descompone en fase μ , más estable, para mayores periodos de envejecido [37, 45].

La fase σ posee una estructura cristalina tetragonal, con un intervalo de composiciones muy amplio, de acuerdo a cada sistema de aleaciones en particular. En el sistema Ni-Cr-Mo, la fase σ posee una composición similar a la del resto de las fases TCP [29].

Raghavan y col. [42] estudiaron la zona rica en Ni del sistema Ni-Cr-Mo a 1250°C y a 850°C mediante microscopía electrónica analítica (AEM). A 1250°C, se hallan presentes la fase γ (austenita) y los intermetálicos δ , P y σ . A 850°C, disminuye la solubilidad de Cr y Mo en la fase γ , y aparece la fase μ , además de las fases μ , P y σ .

Cieslak y col. [29, 30] estudiaron la solidificación de aleaciones comerciales Ni-Cr-Mo en los procesos de soldadura TIG. A diferencia de la aleación C-4, las aleaciones C-22 y C-276 finalizan su solidificación con la formación de intermetálicos tipo TCP. La precipitación de estos intermetálicos está asociada con la susceptibilidad a la fisuración en caliente de las soldaduras. En la aleación C-4, sólo se observa la formación de fase austenítica y TiC. En la aleación C-276 precipitan las fases P y μ ; mientras que en la aleación C-22 precipitan las fases σ , P y μ . La segregación de estas fases se produce en las regiones interdendríticas. En la tabla 16 se presenta la composición de las fases halladas en la aleación C-22.

Fase	Ni	Mo	Cr	W	Fe	Co
Nominal	56,96	13,43	21,22	3,29	3,17	0,84
Matriz (γ)	58,5	12,7	21,6	2,9	3,4	0,9
μ	33,1	38,7	19,3	6,3	2,1	0,6
P	32,6	37,4	21,7	5,3	2,1	0,9
σ	34,5	34,9	23,4	4,2	2,2	0,9

Tabla 16: Composición de las fases halladas en la aleación C-22 sometida a un proceso de soldadura TIG (Cieslak y col. [29]).

La importancia de las transformaciones de fase de las aleaciones Ni-Cr-Mo depende del uso que se le dará al material. Por ejemplo, para los construcción de los contenedores de residuos radiactivos de alto nivel se utilizará posiblemente la aleación C-22. Estos contenedores serán sellados con tapas mediante un procedimiento de soldadura con electrodo de tungsteno protegido por gas inerte (GTWA) [12,13]. Probablemente se realice un tratamiento térmico localizado pos-soldadura para relevar las tensiones de tracción en la zona afectada por el calor. Por ello, es importante evaluar el efecto de los tratamientos térmicos cortos a temperaturas elevadas, como así también su influencia en el desempeño de la aleación frente a los distintos tipos de corrosión [21].

1.5 La corrosión y las aleaciones Ni-Cr-Mo

La corrosión metálica se define como el deterioro de un material a consecuencia de un ataque electroquímico por su entorno [46]. El estudio de la corrosión consiste en la investigación del deterioro de los materiales por su interacción con el medio en que son usados. Los procesos de la corrosión pueden ser clasificados para su estudio según el medio en el que se desarrollan o según su morfología. Una posible clasificación se presenta en las figuras 14 y 15 [46].

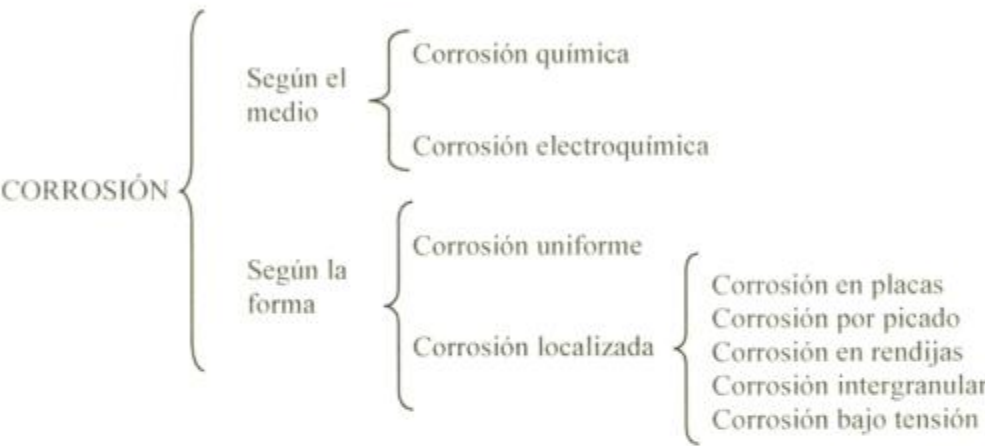


Figura 14: Clasificación de los procesos de la corrosión según el medio o su morfología [46].

Corrosión Uniforme	Corrosión por Picado	Corrosión en rendijas	Corrosión Intergranular	Corrosión bajo tensión

Figura 15: Tipos de corrosión [46, 47]

Bajo la denominación de Corrosión Química se estudian todos aquellos procesos en los que el metal reacciona con un medio no-iónico, por ejemplo la oxidación metálica en aire a alta temperatura. En cambio, bajo la denominación de

Corrosión Electroquímica, se estudian todos aquellos procesos que involucran la participación de un medio iónico y un transporte simultáneo de electricidad a través del electrolito [46].

1.5.1 Corrosión general o uniforme

La corrosión uniforme es la forma más benigna en la que puede presentarse la corrosión. Un ataque de este tipo permite calcular fácilmente la vida útil del material corroído. El ataque se extiende de forma homogénea sobre toda la superficie metálica y la penetración media es igual en todos los puntos [46]. De esta forma, se puede calcular el espesor de penetración (medido en nm) como la velocidad de corrosión (nm/año) multiplicado por el tiempo (en años) durante el cual el material está expuesto al medio corrosivo (ecuación 3) [15].

$$x = v_{CORR} \cdot t \quad (3)$$

Para poder determinar la velocidad de corrosión de un metal o aleación se puede recurrir a dos tipos de métodos [49]:

- Los métodos directos: pérdida de peso y análisis del metal disuelto en la solución.
- Los métodos electroquímicos o rápidos.

En los métodos directos se obtiene una velocidad promedio en el tiempo, mientras que en los métodos electroquímicos la velocidad hallada será un valor instantáneo promediado sobre toda la superficie de la muestra [49]. Los métodos rápidos y exactos para medir velocidades de corrosión son de gran importancia, especialmente para las aplicaciones prácticas. Los métodos analíticos directos como la pérdida de peso o el análisis de la solución electrolítica por medios espectroscópicos necesitan tiempos largos de exposición en el sistema corrosivo. Además, estos métodos están restringidos en general para sistemas que no forman capas adherentes de productos de corrosión [49].

La gran ventaja de los métodos electroquímicos es su sensibilidad práctica ilimitada, gracias a la gran cantidad de electricidad que se necesita para disolver un equivalente químico. Se debe considerar además, que los procedimientos gravimétricos clásicos precisan al menos, para poder utilizarse, variaciones del peso del orden del miligramo, mientras que la instrumentación electrónica actual permite acceder a intensidades del orden del nA (10^{-9} A) y que, para el caso del hierro, por ejemplo, una densidad de corriente del 10 nA/cm², fácilmente mensurable, circulando durante una hora, produce una pérdida de peso de 1,04. 10⁻⁵ mg de Fe, de cuyos datos se infiere que los métodos electroquímicos son unas 10⁺⁶ veces más sensibles que los tradicionales, permitiendo evaluar ataques muy inferiores a los admitidos frecuentemente en la práctica [49].

1.5.2 Pasividad

La pasividad de los metales es un fenómeno que se conoce desde hace más de un siglo y medio. La pasividad se debe a la formación de una película (generalmente un óxido) sobre la superficie de un material que lo protege de la acción de agentes externos agresivos. Este fenómeno aparece siempre a partir de un potencial definido, el potencial de Flade, para aquellos metales que presentan una transición activo / pasiva. Este potencial varía según el metal y el medio corrosivo considerados [3, 21, 46].

En la figura 16 se presenta una curva de polarización anódica genérica de un metal que presenta una transición activo / pasiva.

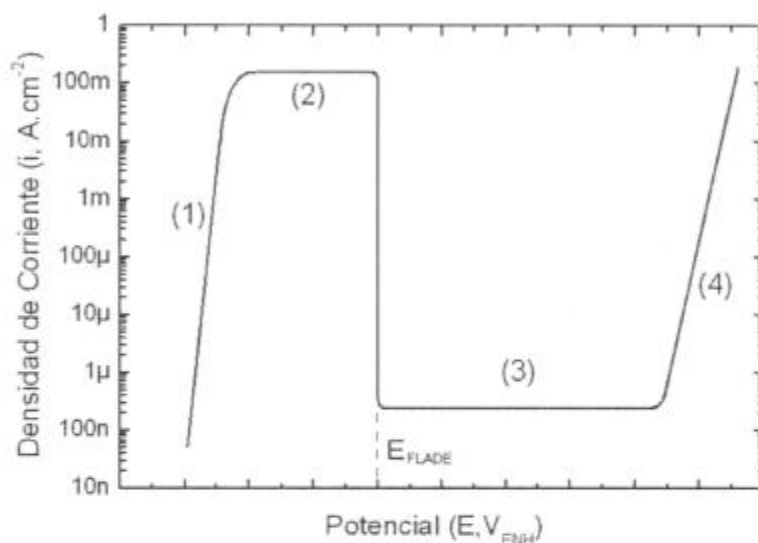


Figura 16: Curva de polarización genérica de un metal que presenta transición activo/pasiva [3, 21].

En la curva de polarización de la figura 16 se visualiza en primera instancia un brusco aumento de la densidad corriente con respecto a una variación leve en el potencial (zona 1). Esto corresponde a la disolución activa del metal en el medio. Seguido, se observa un pico denominado transición activo/pasiva (zona 2). A partir del potencial de Flade (E_{FLADE}), la densidad de corriente y por consecuencia, la velocidad de corrosión, disminuye varios órdenes de magnitud y el metal se pasiva. La zona (3) corresponde al intervalo de potenciales de pasividad, en el cual se observa que la densidad de corriente es aproximadamente constante. La última zona presenta un aumento de la densidad de corriente. De acuerdo a las características del sistema metal/electrolito estudiado, la pasividad se podrá mantener en un intervalo de potenciales más o menos amplio. Si el óxido pasivo formado permite el paso de electrones (hierro, níquel, cromo, etc.), se registrará un aumento en la corriente debido a la reacción de oxidación del solvente (evolución de oxígeno). En algunos casos (Cr, Ni, etc.) antes de la oxidación del solvente puede ocurrir la disolución transpasiva del óxido con un consecuente aumento de la corriente y destrucción de la pasividad. En el caso de los metales válvula

(aluminio, titanio, zirconio, hafnio, etc.) la pasividad se puede extender por varios volts hasta la ruptura del dieléctrico. En algunos sistemas es posible que se presente un aumento de la corriente debido a la ruptura de la pasividad, en forma localizada (corrosión por picado o en rendijas). El aumento de corriente posterior a la pasividad suele denominarse genéricamente transpasividad [3, 21, 46].

La utilización de los diagramas de Pourbaix para predecir la estabilidad de los metales en diferentes medios ha sido una de las herramientas más utilizadas en los últimos 40 años. Estos diagramas resultan extremadamente útiles para determinar las regiones de inmunidad de los metales y, cuando es posible, las zonas de corrosión activa y pasividad. Sin embargo cabe destacar, que la información es puramente termodinámica. La cinética de corrosión y la extensión de las regiones de pasividad no pueden obtenerse a partir de estos diagramas [50]

Una vez formada una película continua de óxido, el engrosamiento de ésta sólo puede ocurrir por transporte de iones a través de ella [46]. El crecimiento del óxido en las primeras etapas es un tema complejo. Existen varios modelos dedicados a explicar y predecir el crecimiento de la película pasiva. Un modelo que merece una atención especial, dado que es el utilizado por el Departamento de Energía de los Estados Unidos (DOE) en el estudio teórico de la oxidación anódica de la aleación C-22, es el modelo de defectos puntuales (PDM: *Point Defect Model*) [3, 21]. Este modelo describe los procesos involucrados en el crecimiento y disolución de óxidos pasivos en una estructura bicapa consistente en un óxido con defectos (capa barrera) adyacente la metal y una capa externa que se forma por reacción de los cationes metálicos con las especies en solución. En el PDM, cuando la película pasiva crece a un potencial constante, la caída de potencial en la interfaz metal/capa barrera disminuye. Esto reduce la fuerza impulsora de los procesos que conducen al engrosamiento de la película: la inyección de cationes desde el metal la película pasiva y la generación de vacancias aniónicas. Durante el crecimiento de la película, las vacancias catiónicas ($V_M^{\times-}$) se producen en la interfase película/electrolito y se consumen en la interfase metal/película, mientras que las vacancias aniónicas ($Vo^=$) se producen en la interfase metal/película y se consumen en la interfase película/electrolito [3, 21, 51]. En la figura 17 se muestran en forma esquemática los procesos fisicoquímicos que ocurren de acuerdo a este modelo [51]. El PDM provee expresiones matemáticas teóricas para el cálculo del espesor de la capa barrera (x) y la densidad de corrientes de pasividad (i_{PAS}) en el estado estacionario. Estas ecuaciones complejas plantean una dependencia del espesor y de la densidad de corrientes con varias variables. El PDM establece que el espesor de la capa barrera y la densidad de corriente de pasividad en el estado estacionario, presentan una dependencia con respecto a la polarizabilidad de la interfase película/solución, los coeficientes de transferencias y las constantes de reacción estándar de las diferentes reacciones (1 a 5 Figura 17), el campo eléctrico, el pH, la temperatura, los estados de oxidación de los cationes metálicos en la capa barrera y en la solución, etc. Se predice una variación lineal del espesor del film con el potencial aplicado. No es objetivo de este trabajo dar una explicación más detallada del PDM [3, 21, 51].

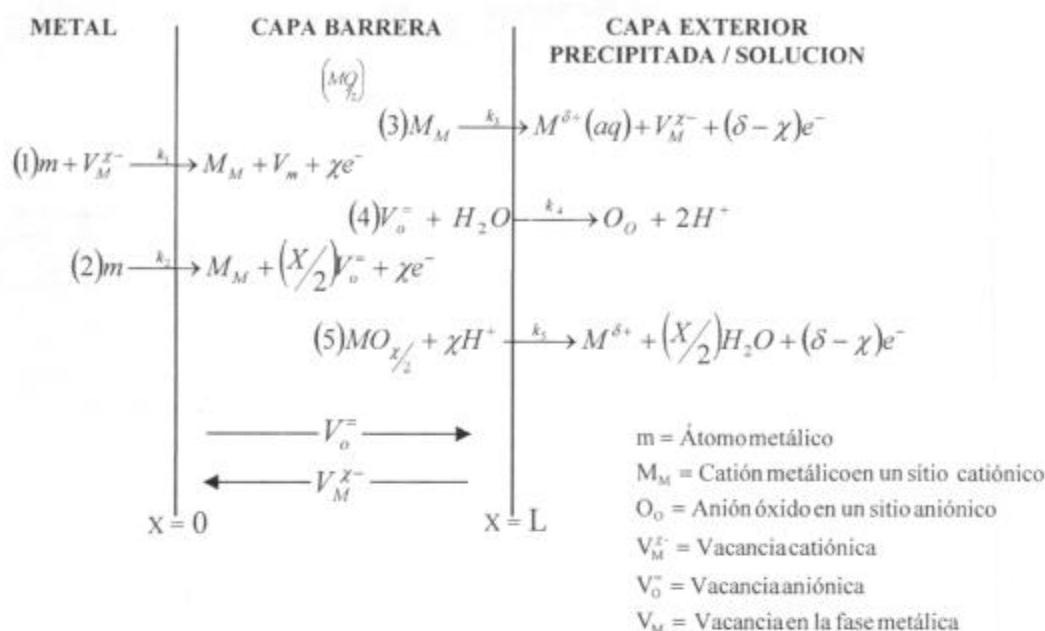


Figura 17: Esquema de los procesos fisicoquímicos que ocurren en la película pasiva de acuerdo al modelo de defectos puntuales (PDM).

Otro de los modelos que ayuda a explicar y predecir el crecimiento de la película es el Modelo de Conducción Mixta (MCM: *Mixed-Conduction Model*). Este modelo se basa en el acoplamiento de la distribución espacial de los defectos puntuales iónicos de la película pasiva y su conductividad electrónica; describe las relaciones que existen entre el transporte de masa y de carga, y la concentración de defectos iónicos puntuales en la película. Los defectos actúan como especiesceptoras o donoras, contribuyendo a la conductividad electrónica. Las propiedades eléctricas y electroquímicas de la película pasiva están determinadas por las tasas de generación y transporte de defectos puntuales iónicos. El modelo es válido para estado estacionario [52].

1.5.2.1 Pasividad del Níquel y sus aleaciones

El níquel es capaz de alcanzar una buena pasividad en una gran variedad de soluciones y en un amplio intervalo de valores de pH, siendo superior a la del hierro. La composición exacta del óxido pasivo es aun materia de discusión. Existe un acuerdo general en que el espesor de la película es de entre 0,9 nm y 1,2 nm y no está influenciada mayormente por el potencial anódico. Contrariamente, el espesor de la película pasiva formado sobre el hierro varía entre 1,5 nm y 4,5 nm dependiendo del potencial [50].

Es generalmente aceptado que el Ni^{+2} y el óxido NiO son los principales componentes de la película pasiva que se forma en el níquel, tanto en medios ácidos como alcalinos [53]. Sin embargo, hay quienes proponen que la película pasiva del níquel está compuesta enteramente por un óxido apenas no estequiométrico de NiO con Ni^{+3} y vacancias catiónicas como defectos. Estudios

in-situ y *ex-situ*, realizados mediante STM (*Scanning Tunnel Microcopy*) indicaron una estructura altamente cristalina de la película pasiva formada sobre níquel en H_2SO_4 0,05M. Se determinó la presencia de escalones, *kinks* y defectos puntuales tales como vacancias [50].

Okuyama y Haruyama [54] estudiaron la película pasiva sobre el níquel en una solución buffer de borato (pH 8,4) y concluyeron que el NiO era el responsable del estado pasivo. Sin embargo, estos análisis fueron basados en cálculos termodinámicos y ensayos de polarización, los cuales, por sí solos, no pueden distinguir entre el NiO y Ni(OH)_2 . También concluyeron que el Ni_2O_3 se formó conjuntamente con el NiO , creando así una estructura de óxido mixta [53, 54]. El origen de las corrientes de pasividad ha sido objeto de considerable atención. Se trató de establecer si corrientes de pasividad menores siempre indican mayor resistencia a la ruptura. Estudios realizados sobre níquel indicaron que la corriente de pasividad está determinada por el carácter de los defectos presentes en el óxido en conjunto con la agresividad de la solución. Por lo tanto, para el níquel, la corriente de pasividad es una buena medida de la resistencia a la corrosión [3, 21, 50, 51, 53].

Si bien el Ni es el elemento mayoritario de las aleaciones tipo C, no se debe dejar el lado la importancia y la influencia de los demás aleantes. Varios autores han investigado como se modifica la película pasiva al agregar cromo como aleante. Todos coinciden en que la estructura de la película pasiva que se forma en aleaciones de níquel - cromo, consiste en una estructura duplex o bicapa, formada por una capa interna de óxido, principalmente Cr_2O_3 , y una capa de externa de oxi-hidróxidos de níquel y minoritariamente cromo [3, 55, 56].

La estructura bicapa se encontró en las aleaciones Ni-20Cr y Ni-34Cr en NaOH 1 mol/L y H_2SO_4 0,5M [55]. El máximo espesor de la película que se logró es de 6 nm en NaOH 1 mol/L y de 3,5 nm en H_2SO_4 0,5 mol/L. La capa de óxido está formada casi en su totalidad por Cr_2O_3 , en NaOH 1 mol/L su espesor es menor a 1 nm. El espesor de la película se incrementa a 5nm/V. La cantidad de Cr en la capa interna aumenta linealmente con el potencial. En H_2SO_4 0,5 mol/L, el espesor total de la película aumenta a 2,5 nm/V. Los autores de este trabajo proponen un modelo de película pasiva para las aleaciones Ni-Cr, consistente en una capa interna de óxido formada por los iones Cr^{3+} (mayoritariamente), Ni^{2+} y O^{2-} , y una capa externa de hidróxido formada por los iones Ni^{2+} , Cr^{3+} , OH^- y H_2O [55].

Bojinov [52] analizó el comportamiento frente a la pasividad de las aleaciones Ni-Cr, más específicamente en las aleaciones no comerciales Ni-20Cr y Ni-15Cr, en $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$, pH 7. Los resultados obtenidos indicaron que la conductividad de la película pasiva formada en aleaciones Ni-Cr depende de la distribución espacial de los distintos estados de oxidación del Ni y del Cr presentes en la película.

Boudin y col. [55] realizaron estudios sobre una aleación no comercial de Ni-30Cr, en una solución buffer de borato, pH 9,2 en donde, luego de 2 horas de polarización, obtuvo una película pasiva delgada (< 2,5 nm) con las características de la estructura duplex. Observaron que para que se formen capas completas de

Cr_2O_3 en la interfase metal/película, es necesario un contenido de $\text{Cr} > 15\%$. Este porcentaje es suficiente para que se formen 4-5 monocapas de Cr_2O_3 puro (1 monocapa = 0,211 nm). El níquel se halla enriquecido debajo de la película. Esto se relaciona con la oxidación preferencial del cromo en las primeras etapas del crecimiento de la película, induciendo su segregación a la interfase [55].

Oblonsky y col. [57] estudiaron la pasividad de las aleaciones no comerciales Ni, Ni-9Cr y Ni 18%Cr a través de la técnica de XANES (*X-ray Absorption Near Edge Structure*), en H_2SO_4 0,1 mol/L, pH 2. Informaron que el Cr de Ni-xCr no sufre disolución activa a pH 2 y que la transpasividad del Ni comienza a potenciales mayores a 0,4 V_{ESS} y para las aleaciones Ni-Cr comienza a potenciales mayores a 0,3 V_{ESS} ([Hg/Hg₂SO₄/KSO₄ sat.], Electrodo Sulfato Saturado = 652 + Electroneo normal de Hidrógeno) [57]. El cromo provee una protección al níquel de la disolución activa y pasiva. En función de la cantidad de cromo de la aleación, esta protección puede ser parcial o total [57].

Con el agregado de Mo, la película pasiva de las aleaciones Ni-Cr-Mo, comienza a tener otras características. Según el estudio de Hashimoto y col., el molibdeno contribuye a la película a partir de su óxido MoO_2 [58].

En la aleación C-4 (Ni-18,4Cr-9,9Mo), la película pasiva se forma a partir del óxido de cromo principalmente. El óxido de cromo está cubierto por óxidos de níquel, con muy poco molibdeno. La película pasiva está formada por 5-11 monocapas (monocapa: 0,2 nm). Al aumentar el potencial de pasivación o la temperatura, también aumenta el espesor de la película [59].

En cambio, en la aleación 59 (59Ni-23Cr-16Mo) se reportó que el film pasivo posee una capa interna rica en Cr_2O_3 y una capa externa rica en $\text{Cr}(\text{OH})_3$. El molibdeno fue detectado como Mo, MoO_2 , MoO_4^- y MoNi_4 . El níquel y el molibdeno se hallaron enriquecidos debajo de la película. Se reportó que el níquel puede contribuir a la pasividad creando fuertes enlaces intermetálicos con el cromo y el molibdeno [60].

Lloyd y col. [61] estudiaron el efecto de la temperatura y del potencial sobre la película pasiva en las aleaciones C-22 y C-276, y encontraron que la película pasiva formada sobre ambas aleaciones está compuesta por Cr, Ni y Mo. El cromo se halla presente como Cr^{+3} . El molibdeno se halla en varios estados de oxidación (Mo^0 , Mo^{4+} , Mo^{5+} y Mo^{+6}), siendo el Mo^{+6} la especie dominante al aumentar el potencial. El níquel se halla enriquecido debajo de la película. La aleación C-22 presentó una estructura bicapa, consistente en una capa interna rica en Cr y Ni, y una capa externa rica en Cr y Mo. La segregación de Cr en la capa interna aumenta con el potencial. La concentración de Mo en la capa externa aumenta con el potencial, disminuyendo la del Cr. La aleación C-276 no presentó una clara distinción entre capas y su contenido de Cr fue menor. El espesor de la película y su contenido de Cr no cambiaron con el potencial [61].

Las aleaciones de la familia C se caracterizan por sus excelentes propiedades frente a la corrosión. Este comportamiento se debe a la película pasiva que se forma sobre la aleación y a la capacidad que posee ésta de mantenerse intacta frente a distintos cambios de factores como la temperatura, el potencial o la

concentración del medio que lo rodea. El deterioro de la aleación comienza por la disolución de esta película protectora, por eso es importante entender cómo está formada y cómo se comporta en distintos medios.

1.5.3 Corrosión localizada

Es la forma más peligrosa bajo la cual puede presentarse la corrosión. La corrosión localizada es el resultado directo de la ruptura permanente de la pasividad del material en sitios aislados sobre su superficie pasivada. En todos los casos de ataque localizado, la cantidad de material corroído no guarda relación con la magnitud de los inconvenientes que puede causar [46, 47].

Existe una gran variedad de tipos de corrosión localizada (corrosión por picado, corrosión en rendija, corrosión intergranular, etc.). Algunas de las formas en la cual se presenta la corrosión localizada se describen en la figura 15.

Se ha vuelto cada vez más evidente que se puede entender más sobre los distintos tipos de corrosión localizada si se los considera como manifestaciones de la misma serie de fenómenos básicos. Por ejemplo, a la corrosión por picado se la puede considerar como corrosión en rendijas a baja escala, en donde un poro o una heterogeneidad de la superficie actúan como grieta [47].

El ataque localizado se presenta en metales que normalmente están pasivados. Para que ocurra la corrosión localizada se debe presentar una acidificación localizada de la interfase metal-solución y para que eso ocurra, se necesita que el medio corrosivo contenga ciertos aniones que suelen calificarse como "agresivos". En la tabla 17 se muestran los aniones caracterizados como agresivos para distintos materiales. El anión que con mayor frecuencia aparece como causante de la corrosión localizada es el cloruro [46].

Metal	Ion agresivo
Aluminio	Cl^- , Br^- , I^- , ClO_4^- , NO_3^- , SCN^- (Tiocianato)
Cadmio	Cl^- , Br^- , ClO_4^- , SO_4^{2-}
Hierro	Cl^- , Br^- , I^- , ClO_4^- , SO_4^{2-}
Magnesio	Cl^- , Br^-
Manganeso	Cl^- , Br^- , ClO_4^- , NO_3^- , SO_4^{2-} , CH_3COO^- (Acetato).
Níquel	Cl^- , Br^- , I^-
Aceros Inoxidables	Cl^- , Br^- , SCN^- (Tiocianato).
Tantalio	Cl^- , I^-
Estaño	Cl^- , ClO_4^- , SO_4^{2-} , NO_3^-
Titanio	Cl^- , Br^- , I^-
Cinc	Cl^- , Br^- , I^- , ClO_4^- , NO_3^- , SO_4^{2-} , ClO_3^- , BrO_3^- , HCOO^- (Formiato), CH_3COO^-
Circonio	Cl^- , Br^- , I^- , ClO_4^-

Tabla 17: Aniones que pueden producir picado [46].

1.5.3.1 Picado y corrosión en rendijas

El ataque por picado se presenta como un ataque muy intenso en áreas pequeñas, del orden del mm^2 , en tanto que el resto del metal permanece pasivo [21, 46]. La forma más común, y desde el punto de vista práctico, la forma más relevante de picado se denomina **depasivación electroquímica** [46, 48]. Esta forma de picado se observa en soluciones neutras o alcalinas. Se desarrolla sobre metales pasivos y se caracteriza por tener asociado un **potencial de picado** (E_P). El picado sólo se observa por encima de este potencial, mientras que la aleación permanece pasiva por debajo de él, independientemente del tiempo de exposición de la aleación a dicho potencial. Este potencial de picado es función de la composición del medio, de la temperatura, de la composición de la aleación, etc. [46].

Se ha observado que, prácticamente en todos los metales, el potencial de picado disminuye cuando se aumenta la concentración del ion agresivo presente en el medio. Esta disminución viene expresada en la ecuación 4:

$$E_P = A - B \cdot \log C_X \quad (4)$$

Donde A y B son constantes, E_P es el potencial de picado y C_X es la concentración del ion agresivo [46].

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 sea disminuido hasta llegar a un valor determinado, que se denominó potencial de repasivación. Este potencial está relacionado con el grado de oclusión de la picadura: cuanto más profundas sean las mismas, menor será el potencial de repasivación [46].

Los primeros trabajos sobre picado se concentraron en el estudio de la composición de la solución dentro de la picadura. De estos trabajos puede concluirse que la disolución activa del metal en la picadura sería el resultado de la composición de la solución del interior de la misma, observándose en todos los casos que la solución dentro de la picadura se acidifica, cuando en el exterior la solución es neutra o alcalina [46]. La presencia de aberturas estrechas o de espacios entre dos componentes metálicos, o entre uno metálico y otro no metálico, y que contienen un líquido corrosivo, puede dar lugar a un ataque localizado que se denomina corrosión en rendijas. Para funcionar como un sitio de corrosión, la rendija debe ser lo suficientemente ancha como para permitir el ingreso de la solución, pero lo suficientemente pequeña para establecer condiciones de estanqueidad. Con la solución estanca dentro de la rendija y, en presencia de un medio corrosivo, se produce la acidificación de la solución dentro de la rendija y por consiguiente, se produce el ataque localizado [46].

Galvele ha desarrollado un modelo basado en el mecanismo de acidificación localizada, que ha sido capaz de explicar numerosas observaciones experimentales. El modelo permite evaluar si se produce la acidificación localizada necesaria para sostener el ataque localizado. Para ello, el parámetro fundamental a analizar es el producto $X \cdot i$ (siendo X el camino medio de difusión e i la densidad de corriente de corrosión) [3, 21, 46].

Si se comparan los procesos de transporte iónico en el picado y en la corrosión en rendijas (Figura 18) se notará que la única diferencia radica en el camino de difusión. En otras palabras, la corrosión en rendijas y el picado son el mismo fenómeno desde el punto de vista electroquímico y sólo difieren en el aspecto geométrico [3, 21, 46].

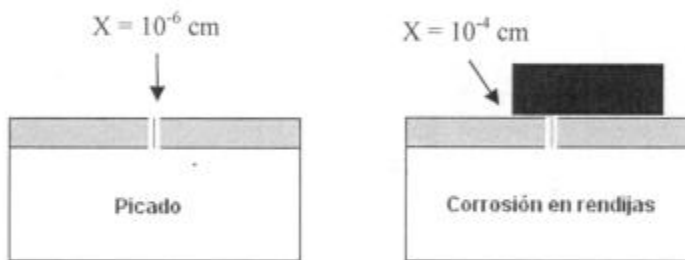
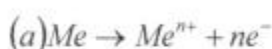


Figura 18: Esquema que muestra la diferencia geométrica entre los fenómenos de picado y corrosión en rendijas [3, 21, 46].

Para que ocurra la corrosión localizada se debe alcanzar un valor crítico de $X \cdot i$. En el picado el valor de X es varios órdenes de magnitud más pequeño que en la corrosión en rendijas. El valor de X para una superficie libre de rendijas estará dado por las irregularidades superficiales, mientras que para una superficie cubierta será mucho mayor debido a que el camino de difusión producido por la rendija es más largo. Como $X \cdot i$ es una constante, se deduce que habrá una diferencia equivalente entre la corriente necesaria para iniciar picado y la necesaria para iniciar corrosión en rendijas. Así, la corriente para iniciar el picado será varios órdenes de magnitud mayor que la necesaria para iniciar la corrosión en rendijas [46]. Por lo tanto la acidificación localizada necesaria para que se produzca el ataque localizado se alcanzará a menores valores de i para el metal cubierto por la rendija. Dado que i es una función, en general creciente del potencial, se concluye que la corrosión localizada se producirá a menores potenciales en la superficie ocluida que en la superficie libre. De acuerdo a lo expresado, el parámetro más conservador para establecer un potencial crítico de diseño para la corrosión localizada es el potencial de repasivación (E_R) de una probeta que ha sufrido corrosión en rendijas [3, 21, 46].

1.5.3.2 Mecanismo de acidificación localizada

Galvele y col. presentaron un mecanismo de acidificación localizada que permitía explicar lo observado experimentalmente con los metales frente al picado, y además explicaba la existencia de un potencial por encima del cual se producía el picado [46,62-67]. Galvele notó que, para la mayoría de los metales, el potencial de equilibrio de la reacción de disolución del metal (reacción a) se encontraba por encima del potencial de la reacción de desprendimiento de hidrógeno (reacción b). Por esta razón mecanismos anteriores tenían la restricción de cumplirse sólo para una serie de metales, y no para todos [46,62-67].



Para Galvele y col., dentro de la picadura ocurren una serie de reacciones, las cuales se ven esquematizadas en la figura 19 [46,62-67].

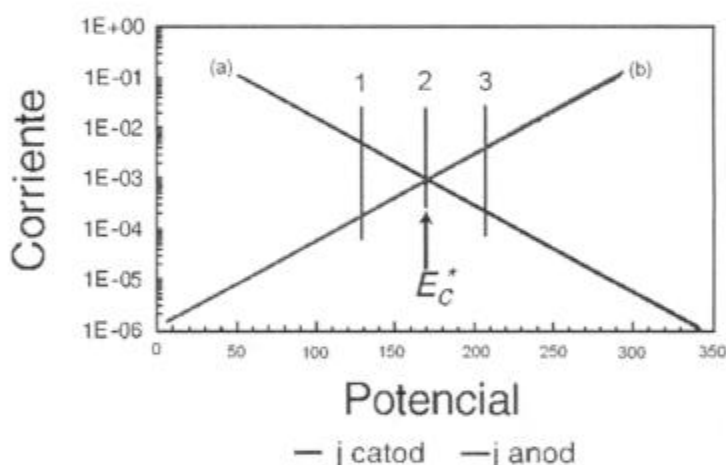


Figura 19: Representación esquemática de las reacciones electroquímicas catódica (a) y anódica (b) que se desarrollan dentro de la picadura. Se supone que la reacción anódica es la disolución del metal, en tanto que la catódica está dada por la reacción de desprendimiento de hidrógeno. Los valores de las escalas son arbitrarios.

Si el potencial está en el punto 1, la reacción catódica predominará sobre la anódica, los protones se consumirán y se producirá una solución alcalina dentro de la picadura y la misma se pasivará. Si el potencial está en el punto 3, la reacción de producción de protones superará a la de consumo de los mismos y se tendrá una acidificación dentro de la picadura. Finalmente, en el punto 2, la producción de protones será igual a su consumo. Este potencial es el potencial de corrosión del metal en la solución dentro de la picadura (E_c^*). Es el potencial mínimo al que se puede mantener una solución ácida dentro de la picadura [46,62-67].

Galvele y col. concluyeron que el E_p no está relacionado con ningún equilibrio termodinámico, sino que está determinado por las condiciones cinéticas dentro de la picadura y será igual o levemente superior al potencial de corrosión del metal en la solución ácida dentro de la picadura (ecuación 5)[46,62-67]:

$$E_p \geq E_c^* \quad (5)$$

El mecanismo de acidificación localizada presupone que el medio corrosivo puede alcanzar fácilmente al metal. Se considera actualmente que el sistema metal-óxido pasivante-solución no es un sistema inerte, sino que la película pasivante se está rompiendo y reformando continuamente [46,68].

La acidificación localizada como causa del picado permitió explicar una importante serie de observaciones experimentales y recibió aceptación generalizada. Sin embargo, Vetter y Strehblow objetaron todo mecanismo que se basara en cambios de composición dentro de la picadura. Fundamentaron sus conclusiones en la observación de picaduras muy pequeñas [46]. Galvele [66,67] replanteó el problema basando los cálculos de transporte dentro de la picadura en un modelo monodimensional.

Del resultado de estos cálculos se obtuvo una representación de las concentraciones de los iones en función del parámetro $X.i$. Siendo X la profundidad de la picadura e i la densidad de corriente de la misma. De este modo, las figuras que se obtuvieron son válidas para cualquier tamaño de picadura y cualquier densidad de corriente [46,66,67]. De estas figuras se observa que la concentración de H^+ aumenta bruscamente al acercarse a un valor de $X.i = 10^{-6}$ A/cm. Como la densidad de corriente en una picadura que inicia puede superar valores de 1 A/cm², se encuentra que, contrariamente a lo sugerido por Vetter y Strehblow, el cambio de pH se vuelve significativo para picaduras de tan solo 10^{-6} cm. En otras palabras, una falla en el óxido pasivante es un camino de difusión lo suficientemente largo como para producir cambios importantes en el pH [46,66,67].

El estudio de los procesos de transporte iónico y los equilibrios de hidrólisis dentro de una picadura indican que hay un valor crítico de $X.i$ por encima del cual el metal deja de permanecer pasivo. El modelo de acidificación localizada permitió explicar las variaciones del E_p con la concentración del anión agresivo, el aumento del E_p con el pH, la influencia de ácidos débiles, la existencia del potencial de repasivación (E_R), etc [46,66,67]. La existencia de un potencial de repasivación (E_R), inferior al potencial de picado nos permite relacionar el proceso de picado con el de corrosión en rendijas. La existencia de un valor crítico de $X.i$ es la razón de la diferencia entre E_R y E_p [46]. La figura 20 nos ayuda a entender la situación.

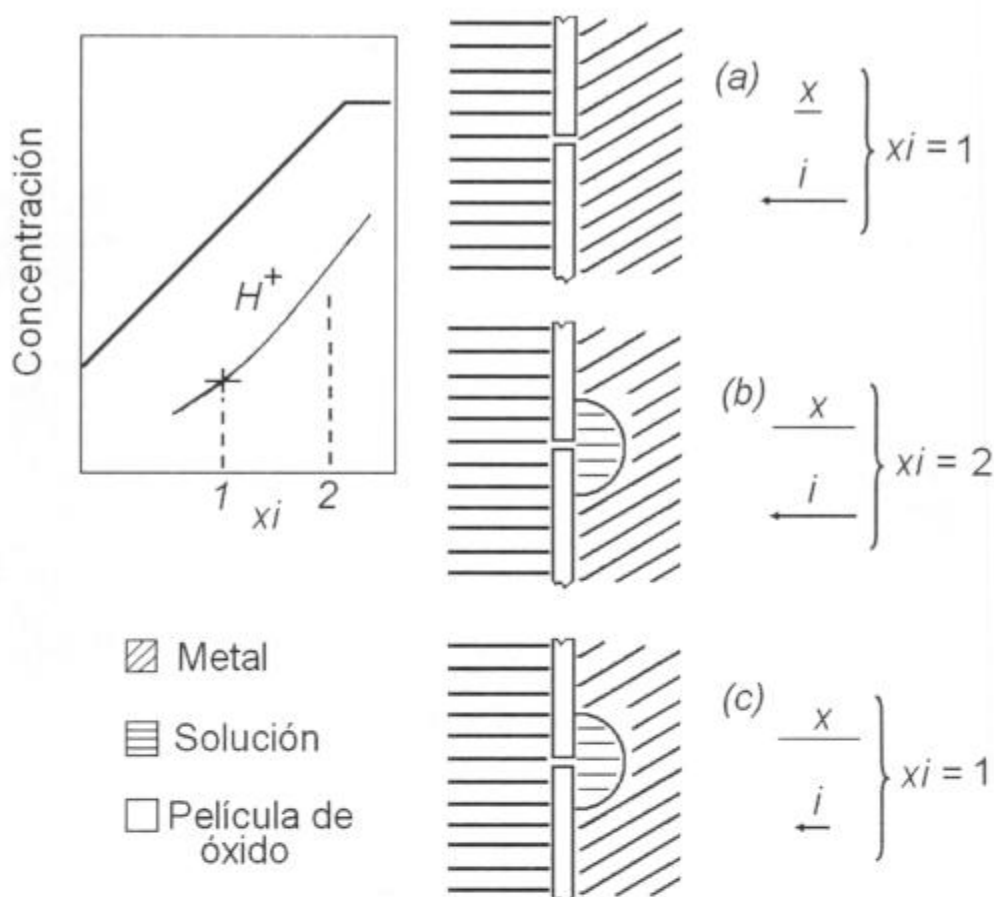


Figura 20: Eventos que conducen a la aparición de un potencial de repasivación diferente del potencial de picado [46,66,67].

Si el sistema sobrepasa el valor crítico de $X.i$, la picadura comenzará a crecer (figura 20 a). Si el potencial permanece constante, también lo hará la densidad de corriente, pero el valor de X aumentará con el tiempo (figura 20 b). Si el potencial disminuye, la densidad de corriente i también lo hará, pero la picadura seguirá creciendo puesto que el valor de $X.i$ sigue siendo superior al crítico. Llegará un momento en que la picadura dejará de crecer puesto que al disminuir el valor de i , el parámetro $X.i$ alcanzará un valor inferior al crítico (figura 20 c) [46,66,67].

Como se señaló anteriormente, hay un potencial por debajo del cual no es posible mantener la acidificación localizada en la interfaz metal-solución, siendo éste el de corrosión del metal en la solución dentro de la picadura (E_c^*). Al determinar los potenciales de picado, se debe adicionar una polarización positiva (η) a efecto de imponer circulación de corriente dentro de la picadura y asegurar el mínimo valor de $X.i$ necesario para la acidificación localizada. Debido a estos valores de densidad de corriente altos, aparece una contribución debida al campo eléctrico dentro de la picadura (Φ), que es función de la concentración del ion agresivo. Además, debe tenerse en cuenta el efecto de inhibidores en la solución, que se manifiesta como un aumento en el potencial (E_{inh}) que permite alcanzar valores mayores de $X.i$. De esta forma E_p vendrá dada por la ecuación 6 [46,66,67].

$$E_p = E_c^* + \eta + \phi + E_{inh} \quad (6)$$

Los aleantes modifican los valores de E_p actuando sobre E_c^* y η . Esta ecuación ha sido verificada para diversos metales y aleaciones, encontrándose muy buena correlación entre los valores calculados y los experimentales [46,66,67].

1.5.3.3 Determinación de la susceptibilidad a la corrosión en rendijas.

Precedentemente se ha explicado porqué el parámetro más conservador para medir la susceptibilidad a la corrosión localizada es el potencial de repasivación. Es por esta razón que su determinación es de suma importancia.

Son varios los métodos electroquímicos que se emplean para evaluar la susceptibilidad a la corrosión en rendijas (tabla 18). La mayoría de ellos, excepto el test de inmersión el cual es utilizado para hallar la temperatura crítica a la que ocurre la corrosión en rendijas (CCT), utilizan al potencial de repasivación como el parámetro clave para la evaluar la resistencia de un material frente a este tipo de corrosión localizada.

Método	Parámetro	ASTM STANDARD
Inmersión	CCT	ASTM G 48
CPP	E_{CO} , E_{R1} , E_{R10}	ASTM G 61
THE	$E_{R,CREV}$	ASTM G 192
PD-GS-PD	E_{R1} , E_{CO}	Sin ASTM

Tabla 18: Diferentes métodos para evaluar la susceptibilidad a la corrosión en rendijas [69-71]

El método más común se basa en una curva de polarización a la cual, una vez alcanzado un cierto valor de densidad de corriente (comúnmente $5\text{mA}/\text{cm}^2$), se invierte el sentido del barrido (CPP: *Cyclic Potentiodynamic Polarization*) [69,70]. En la figura 21 se muestra una curva típica obtenida a partir del método CPP.

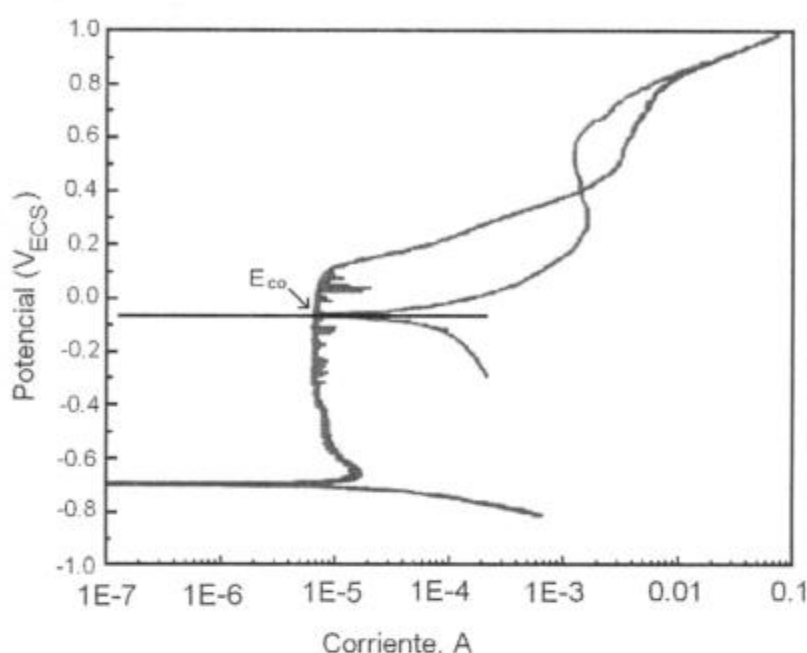


Figura 21: Método CPP para la determinación del potencial de repasivación [70].

Existen dos formas de cuantificar el valor del potencial de repasivación a partir del método CPP: el potencial al cual la curva de polarización de barrido inverso alcanza un cierto valor de densidad de corriente (E_{R1} : 1 mA/cm², E_{R10} : 10mA/cm², etc.) o el potencial en el cual se cruzan las curvas potenciodinámicas (E_{CO} : *Cross-Over*).

Otro método consiste en realizar paradas de potencial por cierto período de tiempo por encima del potencial de inicio de la corrosión en rendijas. Sin embargo, bajo el control potencioestático, la corriente aplicada puede variar con el tiempo ya que no se obtiene fácil control al realizar los cambios potenciodinámico-potencioestático-potenciodinámico [69].

Para solucionar este problema, se utiliza el método desarrollado por Tsujikawa y Hisamatsu (THE). El mismo ha sido normalizado recientemente (ASTM G 192) [69- 71]. El método THE se presenta esquemáticamente en la figura 22 y consta de una serie de tres etapas:

1. Polarización potenciodinámica lenta hasta alcanzar un valor de corriente anódica preestablecido.
2. Polarización galvanostática al mismo valor de corriente alcanzada durante 2 horas.
3. Polarización potencioestática en escalones de 10 mV en el sentido catódico, durante 2 horas por cada escalón, hasta que la corriente registrada no se incremente en el tiempo.

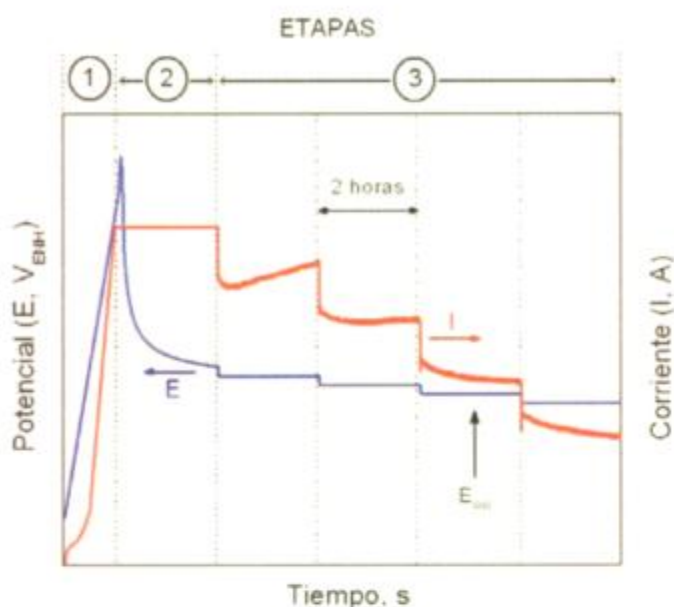


Figura 22: Esquema del método de THE para la determinación de E_R de la corrosión en rendijas [69,71].

Según el método THE, el potencial de repasivación se define como el mayor potencial al cual la densidad de corriente no se incrementa con el tiempo. Sin embargo en ciertos casos, la densidad de corriente no se incrementa durante un periodo de tiempo a un potencial constante elevado, pero se observa que la corriente aumenta en un periodo subsiguiente de potencial constante menor, indicando que continúa la corrosión localizada. Esto llevó a redefinir el potencial de repasivación como el mayor potencial al cual la densidad de corriente no aumenta con el tiempo, ni tampoco lo hace a menores potenciales [69].

Con esta nueva definición del potencial de repasivación y con el inconveniente de que la duración del ensayo para determinar E_R a través del método THE es elevado, Mishra y Frankel [69] propusieron una modificación en la tercera parte del método anterior. Estos autores proponen el método PD-GS-PD para determinar el potencial de repasivación. Este método consta de tres partes:

1. Polarización potenciodinámica lenta hasta alcanzar un valor de corriente anódica preestablecido.
2. Polarización galvanostática al mismo valor de corriente alcanzada durante 2 horas.
3. Polarización potenciodinámica en barrido inverso hasta alcanzar una corriente negativa.

Para este método, el potencial de repasivación será el potencial al cual el material vuelve a pasivarse, es decir, será el potencial al cual la curva potenciodinámica de barrido inverso alcance la zona de pasividad dada por la curva potenciodinámica en el primer paso de este método. En otras palabras, el E_R será el correspondiente al cruce de las curvas potenciodinámicas [69]. La figura 23 nos muestra esquemáticamente el método desarrollado por Mishra y Frankel.

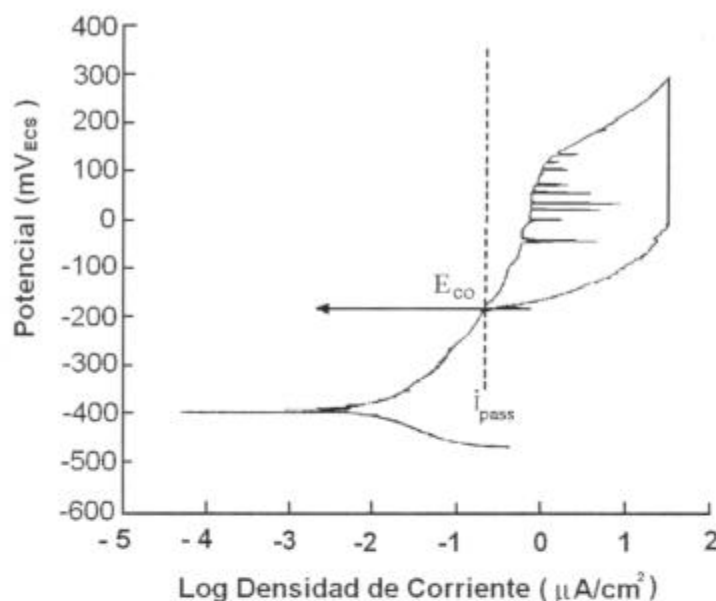


Figura 23: Gráfico representativo del método PD-GS-PD para la determinación del E_R de la corrosión en rendijas [69].

Con este método se ha estudiado la corrosión en rendijas de la aleación C-22 y se han alcanzado resultados similares a los obtenidos a partir del método THE, con la ventaja de que este método es más simple y el tiempo de experimentación es mucho menor [69].

1.5.3.4 Corrosión bajo tensión

La corrosión bajo tensión (CBT) o fisuración inducida por el medio ambiente, es un fenómeno por el cual materiales dúctiles, sometidos a tracción y expuestos a ciertos medios corrosivos, se comportan como materiales frágiles, presentando fisuras a tensiones muy inferiores a las de ruptura. Para que este fenómeno ocurra, se necesita la presencia simultánea de tres factores: una microestructura susceptible, tensiones de tracción y un ambiente agresivo (figura 24) [46].



Figura 24: Condiciones en las que aparece la corrosión bajo tensión [46].

No se hará referencia a este tipo de degradación en este trabajo.

2 Objetivo

Desde el punto de vista de la resistencia a la corrosión, las aleaciones Ni-Cr-Mo se encuentran dentro del grupo de los materiales pasivos o cinéticamente estables, considerados para la construcción de contenedores de residuos radiactivos de alto nivel. La aleación C-22 es una de las candidatas para construir esta importante barrera ingenieril que mantendrá aislados los residuos de alto nivel del medio ambiente. A partir de avances recientes, se han introducido al mercado nuevos materiales que nos permiten analizar otras alternativas, dentro de la misma familia de aleaciones. La aleación C-22HS presenta la característica de poder duplicar su resistencia mecánica a través de una serie de tratamientos térmicos que en total duran 48 horas. De esta forma, la aleación C-22HS podría hacer innecesario el uso del acero inoxidable 316, que se utiliza en el contenedor con el único objetivo de brindar al mismo resistencia mecánica. Se debe tener en cuenta que la elección del lugar en donde se construirá el repositorio geológico profundo debe cumplir una serie de requisitos, algunos de los cuales están relacionados con las características de las barreras ingenieriles como el contenedor metálico. Cuanto más versátiles y resistentes sean los materiales propuestos, tendrán mayor flexibilidad para adaptarse a los potenciales sitios de disposición final de los residuos de alto nivel. Uno de estos requisitos es el ambiente al cual estará sometido el contenedor. La aleación HYBRID-BC1, que presenta muy buen comportamiento en ambientes reductores, puede utilizarse en sitios en los que el ambiente en contacto con el contenedor presente estas características.

El objetivo de este trabajo es utilizar métodos y parámetros electroquímicos para evaluar, en forma comparativa, el comportamiento frente a la corrosión general y localizada, de las aleaciones C-22, C-22HS y HYBRID-BC1, de uso potencial como barreras ingenieriles. Los medios seleccionados son NaCl 1 mol/L y HCl 1 mol/L, a 90 °C. La molaridad de las soluciones asegura una concentración muy por encima de las generalmente halladas en las aguas subterráneas de los lugares que puede elegirse como repositorio geológico profundo, en donde se colocarán los contenedores. La temperatura de trabajo permite que las aleaciones se expongan a las condiciones más severas en las cuales existe la humedad necesaria para que ocurran los procesos de corrosión. Estos medios asegurarán que las aleaciones se expongan a condiciones agresivas y permitirán la comparación de los resultados de esta tesis con otros trabajos, debido a que son medios frecuentemente utilizados en la investigación de corrosión de aleaciones Ni-Cr-Mo, propuestas como barrera resistente a la corrosión de contenedores de residuos radiactivos de alto nivel. Se intentará establecer el efecto de la composición química de las aleaciones y de las diferentes transformaciones de fase que presenta el sistema.

3 Desarrollo experimental

Para caracterizar el comportamiento de las aleaciones C-22, C-22HS y HYBRID-BC1, en diferentes medios, se utilizarán diversas técnicas electroquímicas (curvas de polarización potenciodinámica, monitoreo del potencial de corrosión, espectroscopia de impedancia electroquímica, determinación del potencial de repasivación). Se evaluarán la resistencia a la corrosión general (ó uniforme) y localizada de las aleaciones en diferentes condiciones metalúrgicas, para lo cual se realizarán tratamientos térmicos a diferentes temperaturas y tiempos de envejecido. Se utilizarán condiciones ambientales agresivas tales como alta temperatura y alta concentración de cloruros.

Estos estudios se complementarán con la observación de las probetas en el microscopio electrónico de barrido (MEB).

3.1 Materiales

Se realizaron probetas a partir de las aleaciones C-22, C-22HS y HYBRID-BC1. La composición química de cada aleación se encuentra en la tabla 19.

Aleación	Composición nominal en peso (%)											
	Ni	Cr	Mo	W	Fe	Co	Si	Mn	C	V	Al	B
C-22	56	22	13	3	3	2,5*	0,08*	0,5*	0,01*	0,35*	-	-
C-22HS	61	21	17	1*	2*	1*	0,08*	0,8*	0,01*	-	0,5*	0,006*
HYBRID-BC1	62	15	22	-	2*	-	0,08	0,25	0,01*	-	0,5*	-
* Valores Máximos												

Tabla 19: Composición nominal en % en peso de las aleaciones C-22, C-22HS y HYBRID-BC1 [27,32,35]

En el presente trabajo, se utilizaron distintas condiciones metalúrgicas para cada aleación. Lo que se busca es evaluar los efectos de las diferentes transformaciones de fase del sistema. En la tabla 20 se especifican las condiciones metalúrgicas utilizadas por cada material y los tratamientos térmicos utilizados.

Aleación	Probeta	Tratamiento térmico	Microestructura obtenida
C-22	MA (<i>Mill Annealing</i>)	Poseen el tratamiento térmico de solubilizado en fábrica. No se les realizó ningún otro tratamiento térmico posterior.	Matriz FCC
	TCP (<i>Topologically Close-Packed phases</i>)	10 horas a 760°C	Cobertura completa de bordes de grano con precipitados de fases TCP
	TCP (<i>Topologically Close-Packed phases</i>)	5 minutos a 870°C	Posible precipitación de fases TCP en bordes de grano
	TCP (<i>Topologically Close-Packed phases</i>)	30 minutos a 870°C	Precipitación de fases TCP en bordes de grano
	LRO (<i>Long Range Ordering</i>)	1000 horas a 538°C	Ordenamiento de largo alcance
C-22HS	MA (<i>Mill Annealing</i>)	Poseen el tratamiento térmico de solubilizado en fábrica. No se les realizó ningún otro tratamiento térmico posterior.	Matriz FCC
	ETT (Envejecida por Tratamiento Térmico)	16 horas a 705°C, enfriamiento en horno hasta 605°C y 32 horas a 605°C.	Ordenamiento de largo alcance (LRO) Posible precipitación de fases TCP en bordes de grano
HYBRID-BC1	MA (<i>Mill Annealing</i>)	Poseen el tratamiento térmico de solubilizado en fábrica. No se les realizó ningún otro tratamiento térmico posterior.	Matriz FCC

Tabla 20: Tratamientos térmicos realizados a las aleaciones C-22, C-22HS y HYBRID-BC1.

Las probetas fueron pulidas con papel abrasivo de carburo de silicio, finalizándose el acabado superficial con papel número 600. Esta operación se realizó dentro de la hora previa al comienzo de cada ensayo electroquímico.

3.1.1 Probetas Prismáticas

La probeta prismática consiste en un paralelepípedo de dimensiones aproximadas 12 mm x 12 mm x 15 mm (figura 25), esta probeta es una variación de la que se encuentra en la norma ASTM G5-94 [72]. La misma se rosca a una varilla metálica que se utiliza como contacto eléctrico, la cual se introduce en un portaprobeta de vidrio y es aislada de la solución con una junta de PTFE (Politetrafluoretileno). Esta junta determina una rendija de aproximadamente 0,75 cm² de superficie. Se aplica un torque adecuado a la rosca para evitar el pasaje de solución hacia la zona del contacto eléctrico con la varilla roscada. El área de la muestra expuesta a la solución es de 10 cm² aproximadamente. En la figura 27 se presenta el dispositivo experimental armado, junto con todos sus componentes.

Las probetas prismáticas resultan adecuadas para el estudio de la corrosión general de las aleaciones, en los estados activo y pasivo. Experiencia previa indica que no son adecuadas para el estudio de la corrosión en rendijas. La rendija determinada por la junta de PTFE no es lo suficientemente severa como para inducir la corrosión localizada de la aleación de base níquel en forma reproducible, aun en condiciones moderadamente agresivas [3,21]

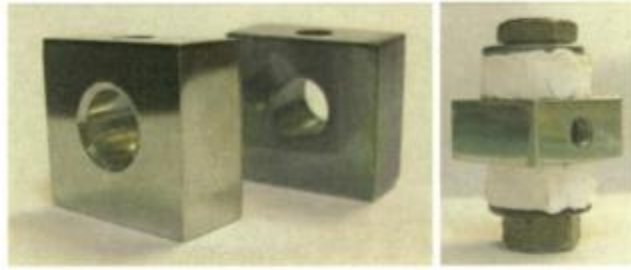
3.1.2 Probetas PCA

La probeta PCA (*Prism Crevice Assembly*), fabricada con base en la norma ASTM G192-08 [73] (figura 26), consiste en un paralelepípedo de dimensiones aproximadas 19 mm x 19 mm x 9,5 mm, con un orificio central circular de 7 mm de diámetro. Dos formadores de rendijas de material cerámico cubierto con cinta de PTFE (Politetrafluoretileno ó Teflon) se ajustan contra las caras de la probeta con un torque de 5 N.m, mediante un tornillo de titanio introducido a través del orificio central. Los formadores de rendija utilizados se basan en la geometría descrita en la norma ASTM G 48 [74]. El formador de rendija utilizado en los ensayos posee un diámetro externo de 16 mm y un diámetro interno de 7 mm. Cada formador de rendija posee un total de 12 dientes. De esta forma, el material entra en contacto con el formador de rendijas a través de 24 dientes (12 dientes de cada lado). El tornillo se envuelve con cinta de PTFE para evitar el contacto eléctrico con la probeta. Cada probeta se rosca a una varilla metálica que se utiliza como contacto eléctrico y se introduce en un portaprobetas. Esta varilla se aísla de la solución mediante una junta de PTFE que determina otra rendija sobre la probeta en la parte superior (similar a la rendija de la probeta prismática). Se aplica un torque adecuado sobre la tuerca para evitar el pasaje de solución hacia la zona del contacto eléctrico con la varilla roscada. El área de la muestra expuesta a la solución es de 14 cm² aproximadamente (área ocluida aproximada: 2,0 cm²). En la figura 27 se presenta el dispositivo experimental armado, junto con todos sus componentes. El portaprobetas utilizado es similar al descrito para la probeta prismática.

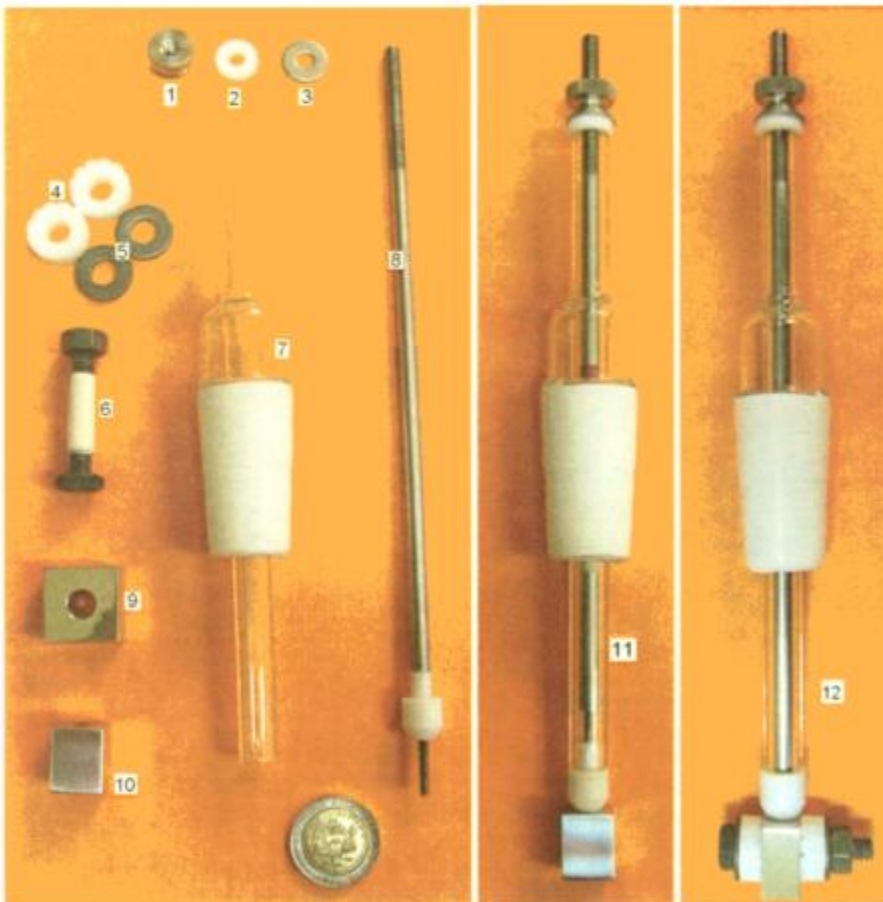
Las probetas PCA se han diseñado especialmente para el estudio de la corrosión en rendijas y resultan adecuadas para el estudio de las aleaciones Ni-Cr-Mo [3,21, 75].



Figura 25: Probeta prismática



(a) (b)
Figura 26: (a) Probetas PCA; (b) Probeta PCA armada con los formadores de rendijas.



- | | |
|---|---|
| 1-Tuerca | 7- Portaprobeta |
| 2-Arandela de PTFE | 8-Varilla de acero inoxidable |
| 3-Arandela de metal | 9- Probeta PCA |
| 4-Formadores de rendijas cerámicos | 10-Probeta prismática |
| 5-Arandelas para formadores de rendijas | 11- Dispositivo armado con probeta prismática |
| 6-Tornillo de titanio | 12- Dispositivo armado con probeta PCA |

Figura 27: Dispositivo experimental armado y sus componentes

3.2 Equipamiento utilizado

Los ensayos electroquímicos se realizaron utilizando un potenciostato AUTOLAB® PGSTAT30. Para la adquisición de los datos y para el ajuste de circuitos de los ensayos de Espectroscopia de Impedancia Electroquímica se utilizó el software NOVA 1.4.

3.2.1 Celda electroquímica

Se utilizó una celda electroquímica convencional de tres electrodos. Junto con el electrodo de trabajo (probeta) se colocó el contraelectrodo de platino y el electrodo de referencia. El electrodo de referencia utilizado fue de calomel saturado ($V_{ECS} = 0,244 V_{ENH}$). Todos los valores de potencial mencionados en el presente texto se darán con respecto a éste (V_{ECS}). El electrodo de referencia, refrigerado por agua, se montó en un compartimiento exterior a la celda. El mismo se conectó con la solución mediante un capilar de Luggin. La celda fue sumergida en un baño termostático de agua. La solución dentro de la celda se mantuvo a una temperatura constante de $90 \pm 1^\circ\text{C}$ durante cada ensayo. Con esta temperatura lo que se busca es obtener condiciones severas para los ensayos. Temperaturas cercanas a la temperatura de ebullición del agua a presión atmosférica son las máximas temperaturas a las cuales se obtiene la humedad necesaria para que se produzcan los procesos de corrosión. Se dispuso de un condensador refrigerado por agua para evitar la concentración de la solución debido a la evaporación del solvente. Se realizaron ensayos en condiciones de aireación natural y en condiciones desaireadas. En el primer caso se permitió el libre ingreso de aire a la celda electroquímica. En el segundo caso, se desplazó el oxígeno disuelto en la solución mediante burbujeo de nitrógeno de alta pureza durante 60 minutos previos al ensayo y a lo largo de todo el mismo. Para el estudio de la corrosión general se utilizó una celda electroquímica de 500 cm^3 de volumen, en la cual se introdujeron 250 cm^3 de solución. Para el estudio de la corrosión en rendijas se utilizó una celda electroquímica de 1000 cm^3 de volumen, en la cual se introdujeron 500 cm^3 de solución. La mayor parte de los ensayos se realizaron en celdas electroquímicas convencionales con cuerpo de vidrio Pyrex® y tapa de PTFE. En la Figura 28 se presenta el sistema experimental utilizado. La celda electroquímica se halla inmersa en el baño termostático. El control de temperatura se realizó utilizando un termostato THERMO® *Electron Corporation HAAKE C10*. Este equipo mantiene constante la temperatura del baño termostático en el cual se sumerge la celda electroquímica.

- 1- Electrodo de trabajo.
- 2- Contraelectrodo de platino.
- 3- Electrodo de referencia.
- 4- Termómetro.
- 5- Condensador.
- 6- Ingreso de nitrógeno.
- 7- Capilar de Luggin
- 8- Termostato.

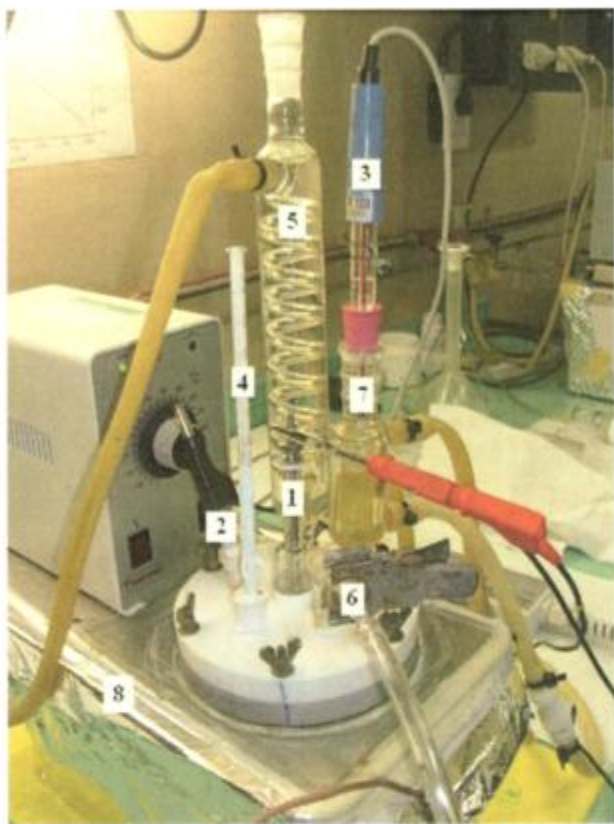


Figura 28: Celda electroquímica sumergida en el termostato.

3.3 Soluciones

En la tabla 21 se muestran las soluciones utilizadas en función de cada técnica electroquímica.

Estudio de corrosión:	Técnica electroquímica	Medios
Generalizada	Seguimiento del potencial de corrosión	NaCl 1 mol/L, pH= 6, 90°C HCl 1 mol/L, 90°C
	Curvas de polarización	
	Espectroscopia de impedancia electroquímica (EIS)	
Localizada	Determinación del potencial de repasivación (PD-GS-PD)	NaCl 1 mol/L, pH= 6, 90°C

Tabla 21: Soluciones utilizadas para el estudio de la corrosión general y localizada de las aleaciones de base níquel.

Lo que se busca obtener con la selección de estas condiciones, es exponer a las aleaciones a los ambiente más severos posibles. Con la concentración 1 mol/L de las soluciones se asegura obtener un medio agresivo. Esta concentración se encuentra muy por encima de las concentraciones generalmente halladas de las aguas subterráneas, de los lugares donde se pueden colocar los contenedores de residuos radiactivos de alto nivel [15]. El pH 6, es la acidez que se logra naturalmente al preparar la solución a 1 mol/L y no se la modificó debido a que la corrosión localizada de las aleaciones Ni-Cr-Mo en este medio es independiente del valor del pH en un amplio intervalo [25]. La solución de HCl 1 mol/L se utiliza para evaluar la cinética de corrosión en condiciones similares a las que existen en una rendija activa. La temperatura de 90°C, es cercana a la temperatura de ebullición del agua a presión atmosférica la cual es la máxima temperatura a la cuales se obtiene la humedad necesaria para que se produzcan los procesos de corrosión. Además se debe tener en cuenta que estas condiciones son ampliamente usadas en la investigación de la resistencia a la corrosión de las aleaciones Ni-Cr-Mo, lo que permitirá obtener una comparación con trabajos publicados en la literatura científica.

3.4 Técnicas aplicadas

El estudio de la corrosión general y localizada de las aleaciones base níquel, estudiadas en este trabajo, requiere la utilización de diversas técnicas electroquímicas. Para el estudio de la corrosión uniforme se realizó un seguimiento del potencial de corrosión en el tiempo, curvas de polarización potenciodinámica y espectroscopia de impedancia electroquímica. Para el estudio de la corrosión localizada, se evaluó la susceptibilidad a la corrosión en rendijas a partir de la determinación del potencial de repasivación.

3.4.1 Seguimiento del potencial de corrosión en el tiempo

Esta técnica consiste en el registro del potencial de corrosión (E_{CORR}) para evaluar su comportamiento en el tiempo, en diferentes condiciones experimentales por períodos de hasta 24 horas. En algunos casos, durante este período, se realizaron mediciones de EIS a diferentes tiempos de inmersión. En este ensayo se utilizaron las probetas prismáticas, al igual que para todas las técnicas utilizadas para evaluar la corrosión generalizada. El registro del potencial de corrosión se realizó sobre la aleación C-22 en las condiciones metalúrgicas MA y LRO, sobre la aleación C-22HS en las condiciones MA y ETT, y sobre la aleación HYBRID-BC1 MA.

3.4.2 Curvas de polarización

Se realizaron curvas de polarización potenciodinámica sobre la aleación C-22 en las condiciones metalúrgicas MA y LRO, sobre la aleación C-22HS en las condiciones MA y ETT, y sobre la aleación HYBRID-BC1 MA. Para este ensayo se

burbujeó nitrógeno en la celda electroquímica, para obtener un ambiente libre de oxígeno, durante una hora previa al mismo, y se continuó haciéndolo durante todo el ensayo.

La aplicación de este método conlleva los siguientes pasos:

1. Registro de E_{CORR} por 15 minutos
2. Aplicación de una densidad de corriente catódica constante de $50 \mu A/cm^2$ por 5 minutos. Este pretratamiento tiene como objetivo lograr una superficie libre de óxidos termodinámica y cinéticamente reducibles por el mismo y hacer más reproducible el estado superficial de inicio de estas curvas.
3. Aplicación de una rampa de potencial en el sentido anódico, a partir del potencial final del paso previo con una velocidad de barrido de $0,167 mV/s$.
4. Finalización del barrido cuando se alcanzan valores de densidad de corriente anódica de $1-10 mA/cm^2$, según el caso.

A partir de estas curvas se obtuvo información sobre el comportamiento activo, pasivo y transpasivo de cada aleación, en cada condición metalúrgica y en cada medio.

3.4.3 Espectroscopia de Impedancia Electroquímica (EIS)

A partir de este método se puede calcular la velocidad de corrosión generalizada de un material en un determinado medio. Es útil para distinguir los fenómenos de relajación propios del sistema en estudio que presentan diferentes constantes de tiempo. La aplicación de EIS a los procesos de corrosión de metales posibilita obtener información cinética sobre los mismos, estudiar sus mecanismos y evaluar la velocidad a la que ocurren.

Esta técnica se basa en la comparación de las señales de entrada y de salida de un sistema electroquímico. Esto se logra mediante la aplicación de un estímulo eléctrico controlado (potencial o corriente) a un sistema, estudiando la señal de salida (corriente o potencial). La magnitud de la perturbación debe ser pequeña para que el sistema se mantenga dentro del intervalo de comportamiento lineal. La señal eléctrica aplicada como perturbación es comúnmente una onda sinusoidal de potencial (E). De este modo, se obtiene como señal de salida una onda sinusoidal de corriente (I) cuya amplitud y fase son funciones de la frecuencia de la perturbación impuesta. La función de transferencia es la transformada de Fourier del transitorio-respuesta de un impulso unidad. Esta función de transferencia se denomina *impedancia* y se define de acuerdo a la ecuación 7:

$$Z(j\omega) = \frac{E(j\omega)}{I(j\omega)} \quad (7)$$

Donde $Z(j\omega)$ es la impedancia, $E(j\omega)$ es el potencial, e $I(j\omega)$ es la corriente. Todos ellos son números complejos. La unidad imaginaria es $j = \sqrt{-1}$, y ω es la frecuencia angular ($\omega = 2\pi f$).

La aplicación de perturbaciones en un intervalo amplio de frecuencias permite obtener un espectro de la impedancia en función de la frecuencia. El sistema en estudio puede ser descrito mediante circuitos eléctricos equivalentes simples. Esta analogía permite establecer correlaciones entre los parámetros del sistema electroquímico y los elementos característicos de la impedancia. Los elementos de circuitos eléctricos tales como resistencias, capacitores e inductancias se utilizan para describir matemáticamente el modelo. Esto no implica que necesariamente dichos elementos estén físicamente presentes. Por esta razón se los denomina análogos eléctricos. Los sistemas lineales pueden ser descritos por una combinación de resistencias, capacitores e inductancias. Los parámetros de los circuitos equivalentes se ajustan a los datos experimentales de EIS. Este ajuste se realiza usualmente mediante el método de cuadrados mínimos no lineales.

El circuito equivalente más sencillo que describe la impedancia de la interfase metal-solución es el circuito $R_0\Sigma(R//C)$. El mismo se representa en la tabla 22, junto con su correspondiente función de transferencia. En muchas ocasiones, el circuito $R_0\Sigma(R//C)$ 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 22). 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. [76].

En este trabajo se aplicó una onda de potencial sinusoidal de amplitud igual a 10 mV. El intervalo de barrido de frecuencias fue de 10kHz a 1 mHz, tomando cinco frecuencias por década logarítmica. Se utilizaron modelos matemáticos de circuitos equivalentes que se ajustaron a los datos experimentales de EIS con el objeto de calcular el valor de R_p (resistencia de polarización) de cada probeta. Los ajustes se realizaron utilizando el software NOVA® 1.4 de AUTOLAB. Los circuitos equivalentes utilizados en los ajustes, junto con su función de transferencia se muestran en la tabla 22 (b), (c) y (d).

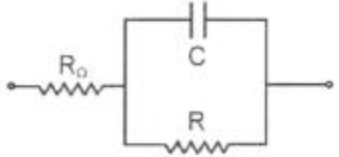
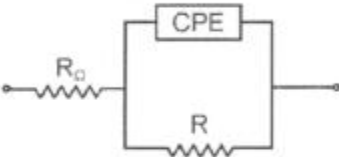
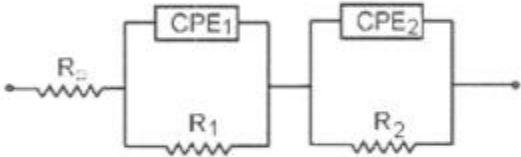
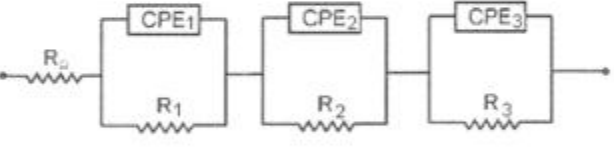
Circuito equivalente	Función de transferencia
 (a)	$Z = R_{\Omega} + \frac{R}{1 + j\omega RC}$
 (b)	$Z = R_{\Omega} + \frac{R}{1 + (j\omega RC)^n}$
 (c)	$Z = R_{\Omega} + \frac{R_1}{1 + (j\omega R_1 C_1)^{n_1}} + \frac{R_2}{1 + (j\omega R_2 C_2)^{n_2}}$
 (d)	$Z = R_{\Omega} + \frac{R_1}{1 + (j\omega R_1 C_1)^{n_1}} + \frac{R_2}{1 + (j\omega R_2 C_2)^{n_2}} + \frac{R_3}{1 + (j\omega R_3 C_3)^{n_3}}$

Tabla 22: Circuitos equivalentes y las funciones de transferencias correspondientes utilizadas en la técnica de EIS.

3.4.3.1 Cálculo de velocidad de corrosión

La velocidad de corrosión general (V_{CORR}) de un material metálico puede estimarse, a partir de ensayos electroquímicos, utilizando las ecuaciones 8 y 9.

$$i_{\text{CORR}} = \frac{B}{R_p} = \frac{\beta_A \cdot \beta_C}{2.303(\beta_A + \beta_C)} \cdot \frac{1}{R_p} \quad (8)$$

$$v_{\text{CORR}} = k \frac{i_{\text{CORR}}}{\rho} PE \quad (9)$$

B es la constante de Stern-Geary, β_A y β_C son las pendientes de Tafel anódica y catódica, i_{CORR} es la densidad de corriente de corrosión, R_p es la resistencia de

polarización, k es la constante faradaica, PE y ρ son el peso equivalente y la densidad de la aleación respectivamente.

En la tabla 23 se exponen los valores de estas constantes para cada aleación.

Aleación	Pendientes de Tafel (β_A y β_C)	Peso Equiv. (PE)	Densidad (ρ) [g/cm ³]	Constante faradaica (k)
C-22	$\pm 0,12$ V/década	23,28	8,68	$3,27 \frac{\mu m \cdot g}{año \cdot cm \cdot \mu A}$
C-22HS		22,78	8,60	
HYBRID-BC1		22,77	8,83	

Tabla 23: Constantes utilizadas para el cálculo de V_{CORR} correspondientes a las aleaciones de níquel [27,32,35].

El valor del peso equivalente para cada material fue calculado tomando sólo los elementos mayoritarios con los siguientes estados de oxidación Ni^{2+} , Cr^{3+} , Mo^{6+} , Fe^{2+} , y W^{6+} (ASTM G 102) [77]. Para los valores de las pendientes de Tafel anódica y catódica, se utilizó el valor 0,12 V/década. Estos son valores medios, recomendados en la bibliografía, los cuales, en el presente trabajo, no implican ninguna suposición sobre el mecanismo del proceso corrosivo [3,21,78].

El parámetro R_P puede obtenerse a partir de un ensayo de EIS al potencial de corrosión. En general, los procesos de corrosión controlados por transferencia de carga pueden representarse por el circuito equivalente $R_0\Sigma(R//CPE)$ (Tabla 2(b)). En este caso, la resistencia de polarización es $R_P = R$. El circuito equivalente representativo del sistema en estudio puede ser más complejo. En tal caso, R_P se calculará como la suma de todas la R de cada sección del circuito, esto se corresponde con la definición de Resistencia de Polarización [76]. Cabe destacar que, en la presente tesis, la técnica EIS se utilizó únicamente para el cálculo de la velocidad de corrosión. Sin embargo esta técnica permite, a través del análisis de los espectros, obtener una gran cantidad de información cinética.

Esta técnica se aplicó a las aleaciones C-22 MA y LRO, C-22HS MA y ETT, y HYBRID-BC1 MA en NaCl 1 mol/L y HCl 1 mol/L, a 90°C, en condiciones de aireación natural.

3.4.4 Determinación del potencial de repasivación: Método PD-GS-PD.

Como se expresó anteriormente, existen varios métodos que permiten cuantificar el valor del potencial de repasivación (E_R). En este trabajo se utilizó el método PD-GS-PD, desarrollado por Mishra y Frankel [69]. Los pasos de este método son los siguientes:

1. Registro de E_{CORR} por 15 minutos.
2. Aplicación de densidad de corriente catódica constante de $50 \mu A/cm^2$ por 5 minutos.
3. Aplicación de una rampa de potencial en el sentido anódico, a partir del potencial final del paso previo, con una velocidad de barrido de 0,167 mV/s y hasta un valor de corriente anódica igual a $30 \mu A$.

4. Aplicación de esta misma corriente ($30 \mu\text{A}$) durante 2 horas (modo galvanostático).

5. Barrido de potenciales (velocidad de barrido: $0,167 \text{ mV/s}$) en el sentido catódico hasta alcanzar una corriente negativa.

A partir de estas curvas se obtiene el valor de $E_R=E_{CO}$ (*Cross Over*). En la tabla 24 se exponen los diferentes tratamientos térmicos aplicados a las diferentes aleaciones de níquel para realizar este ensayo. Se mantuvo un ambiente desaireado durante todo el ensayo mediante el burbujeo de nitrógeno, necesario para una correcta determinación del potencial de repasivación.

Aleación	Probeta
C-22	MA
	10 h. a 760°C
	5 min. a 870°C
	30 min. a 870°C
	LRO
C-22HS	MA
	ETT
HYBRID-BC1	MA

Tabla 24: Tratamientos térmicos realizados a las aleaciones de base níquel que se utilizaron para la determinación del potencial de repasivación.

4 Resultados

En este capítulo se presentarán los resultados obtenidos en este trabajo de tesis. Estos se dividirán en dos secciones, los correspondientes al estudio de la corrosión generalizada y los correspondientes al estudio de la corrosión localizada. El detalle de todos los resultados obtenidos se encuentra en el Apéndice ubicado al final del documento.

4.1 Corrosión generalizada

En este segmento se presentan los resultados de las técnicas utilizadas para evaluar el comportamiento de las aleaciones frente a la corrosión generalizada. Los resultados presentados corresponden a las técnicas: seguimiento del potencial de corrosión, curvas de polarización potenciodinámica y medidas de impedancia electroquímica con el correspondiente cálculo de la velocidad de corrosión generalizada.

4.1.1 Seguimiento del potencial de corrosión

Se registró la variación del potencial de corrosión (E_{CORR}) en el tiempo de las aleaciones C-22 en las condiciones metalúrgicas MA y LRO, C-22HS MA y ETT, y HYBRID-BC1 MA. El tiempo de seguimiento fue de 24 horas y los medios utilizados fueron NaCl 1 mol/L a 90°C y HCl 1 mol/L a la misma temperatura. El medio se mantuvo naturalmente aireado. Se realizaron todas las medidas por duplicado. Mientras se realizaba el seguimiento del potencial de corrosión se realizó, a la primera hora y a la hora 24 de sumergida la probeta en el medio, medidas de EIS a partir de las cuales se obtuvo el valor de la resistencia de polarización utilizado para el cálculo de la velocidad de corrosión generalizada. Estas medidas se describen en la sección 4.1.3.

Las figuras 29 a 31 representan la variación del potencial de corrosión en el tiempo de las aleaciones estudiadas en este trabajo en NaCl 1 mol/L, a 90°C. En cada gráfica se destaca los periodos de tiempo en los cuales se realizaron las medidas de EIS.

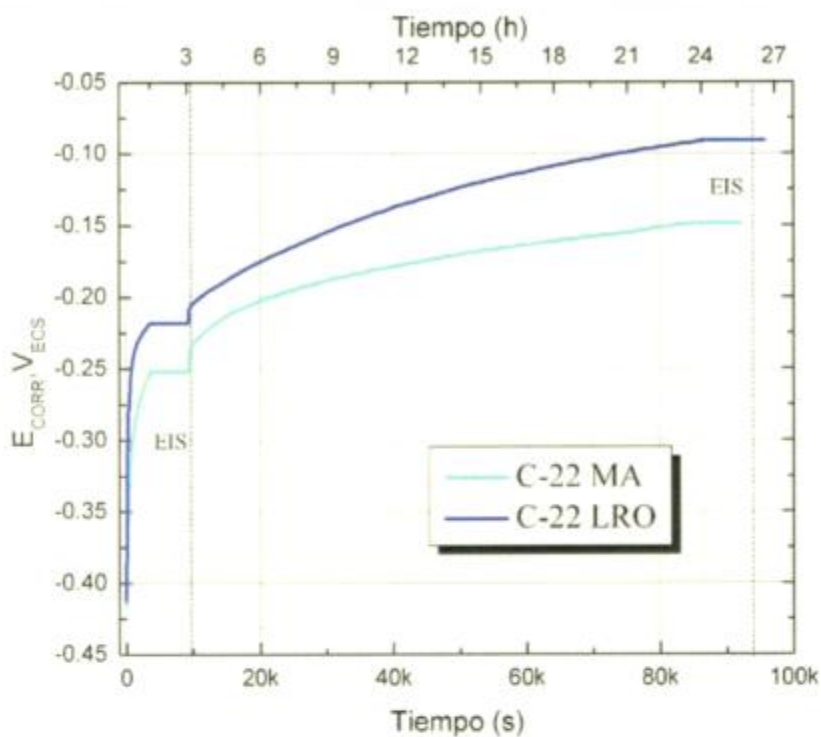


Figura 29: Variación del E_{CORR} en el tiempo para la aleación C-22, en condiciones metalúrgicas MA y LRO, en NaCl 1 mol/L a 90°C, aireado.

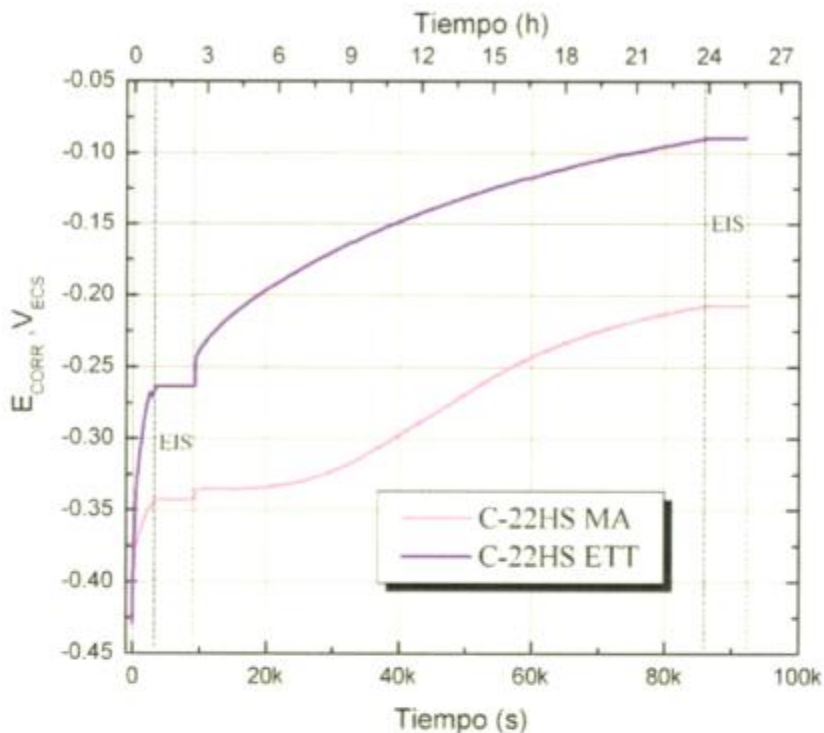


Figura 30: Variación del E_{CORR} en el tiempo para la aleación C-22HS en condiciones metalúrgicas MA y ETT, en NaCl 1 mol/L a 90°C, aireado.

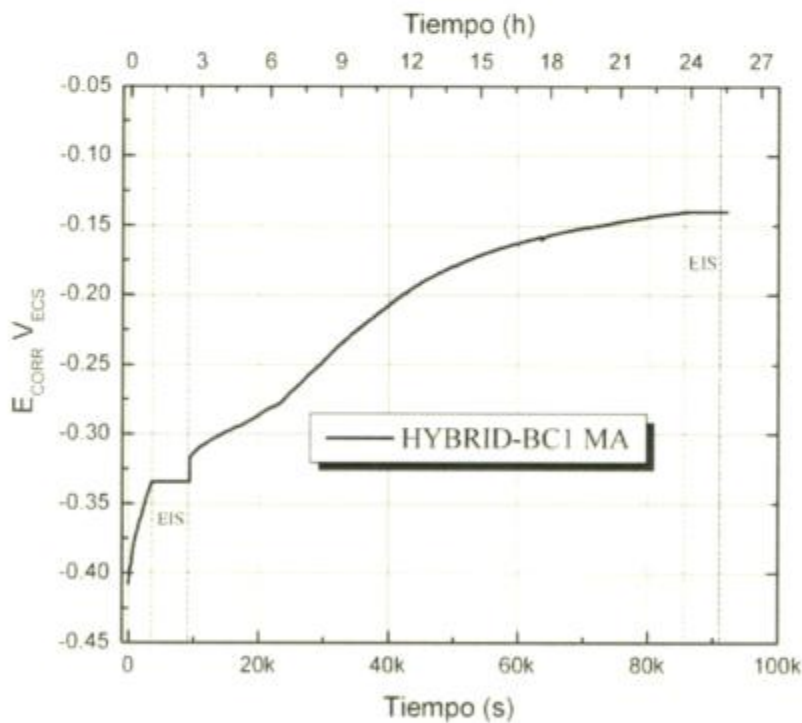


Figura 31: Variación del potencial de corrosión en el tiempo para la aleación HYBRID-BC1 en condición metalúrgica MA, en NaCl 1 mol/L a 90°C, aireado.

En las mediciones registradas en NaCl, todas las aleaciones mostraron un aumento significativo del potencial de corrosión en el tiempo. La mayor parte de esta variación se produjo en las primeras horas. No se observaron grandes diferencias de comportamiento entre las distintas microestructuras de las aleaciones C-22 y C-22HS. Sin embargo las aleaciones tratadas térmicamente (C-22 LRO y C-22HS ETT) presentaron valores de potencial de corrosión más elevados en comparación con su correspondiente microestructura MA. La aleación C-22HS fue la que presentó mayor diferencia entre microestructuras.

Considerando la diferencia entre los valores del potencial de corrosión a 1 hora y a 24 horas de sumergida la muestra en el medio, se observó que para la aleación C-22, los potenciales se mantuvieron en el intervalo de $-0,252$ a $-0,091$ V_{ECS} , para la aleación C-22HS, el intervalo de potencial fue de $-0,343$ a $-0,091$ V_{ECS} ; y para la aleación HYBRID-BC1 los potenciales permanecieron dentro de los valores de $-0,335$ a $-0,140$ V_{ECS} . Estos valores se presentan en la tabla 25.

Como se contó con la probeta de la aleación C-22HS tratada térmicamente que contenía el óxido original del envejecido, se ensayó esta probeta midiendo la variación del potencial de corrosión en el tiempo y, como a todas las demás probetas, se le realizaron las medidas de impedancia a 1 y a 24 horas de sumergida la muestra en NaCl 1 mol/L. Como se contaba con sólo una probeta tratada, no se pudo realizar el duplicado. La gráfica obtenida para la aleación C-22HS tratada térmicamente, sin remover el óxido nativo del tratamiento térmico se muestra en la figura 32.

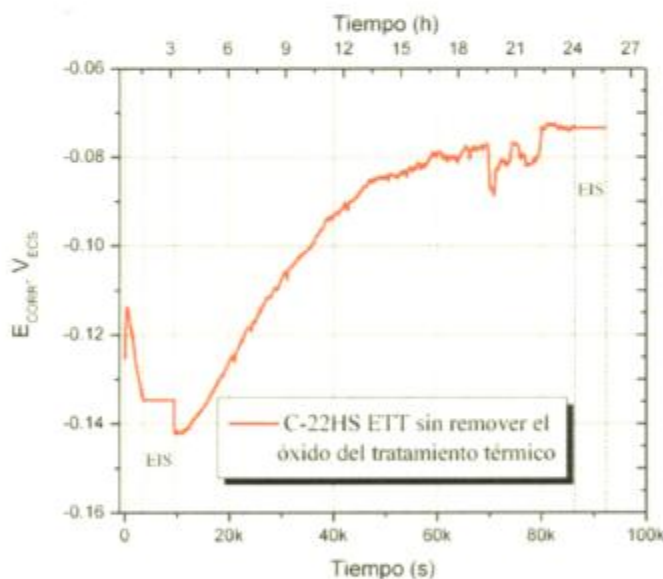


Figura 32: Variación del E_{CORR} en el tiempo para la aleación C-22HS ETT sin remover el óxido producido durante el tratamiento térmico, en NaCl 1 mol/L a 90°C , aireado.

En la figura 33 se observa la comparación entre los comportamientos de la probeta de C-22HS ETT con el óxido producido durante el tratamiento térmico con los de las probetas de C-22HS MA y C-22HS ETT sin el óxido. La muestra C-22HS ETT sin remover el óxido del tratamiento térmico comenzó con un potencial de corrosión mucho mayor, presentó muchas más fluctuaciones, pero transcurrido el

tiempo, el potencial de corrosión llegó a tomar valores cercanos a los de la probeta envejecida por tratamiento térmico (ETT) sin el óxido.

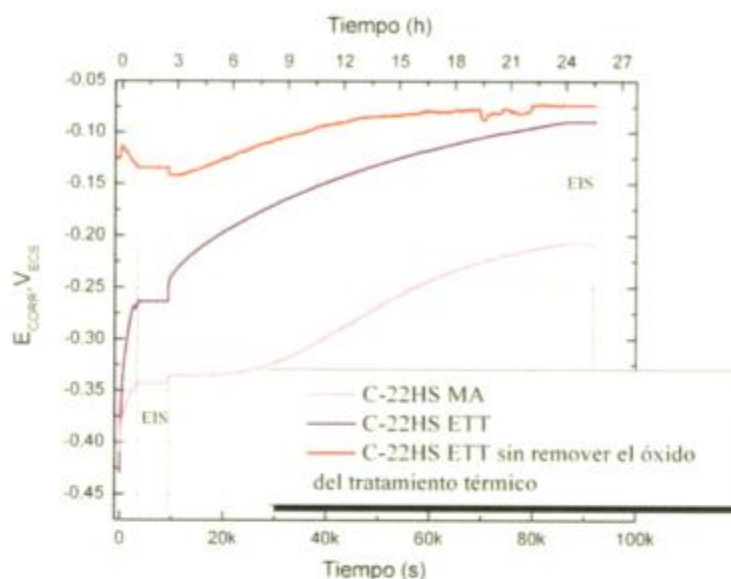


Figura 33: Variación de E_{CORR} en el tiempo para las aleación C-22HS MA, C-22HS ETT y C-22HS ETT sin remover el óxido producido durante el tratamiento térmico, en NaCl 1 mol/L a 90°C, aireado.

El ensayo con la probeta sin remover el óxido se realizó con el fin de evaluar los comportamientos del material con y sin el óxido del envejecido. De esta manera se puede saber si existen diferencias significativas entre ambos. Esto es importante dado que en aplicaciones prácticas el material puede prestar servicio con el óxido del envejecido.

Como resumen se presenta en la figura 34 la variación del E_{CORR} en el tiempo de todas las aleaciones estudiadas en este trabajo, en NaCl 1 mol/L a 90°C. Se puede observar como todas siguen la misma tendencia, variando entre cada una los valores de potencial final y las diferencias pueden superar apenas los 100mV en las presentes condiciones.

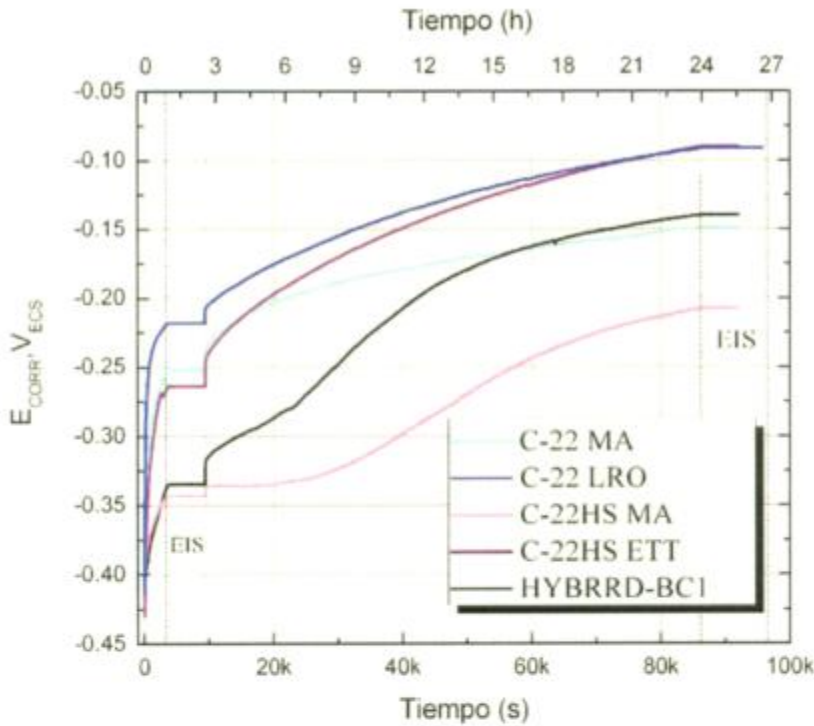


Figura 34: Variación de E_{CORR} en el tiempo para las aleaciones Ni-Cr-Mo estudiadas, en NaCl 1 mol/L, a 90°C, aireado.

El comportamiento del potencial de corrosión en el tiempo de las aleaciones Ni-Cr-Mo en HCl 1 mol/L a 90°C, fue distinto. En las figuras 35 al 37 se presentan las curvas de la variación del potencial de corrosión en el tiempo de las aleaciones estudiadas en este trabajo y sus distintas microestructuras en HCl 1 mol/L a 90 °C. Se pueden observar que entre las distintas microestructuras de las aleaciones C-22 y C-22HS no se presentaron diferencias en el comportamiento. La mayor diferencia entre microestructuras la presentó la aleación C-22HS, en la cual la aleación tratada térmicamente presentó menores valores de potencial.

Se observó, en las primeras horas de medición, que todas las probetas mostraron una disminución del potencial de corrosión. Luego, las aleaciones C-22 y C-22HS mostraron variaciones muy pequeñas en el tiempo, permaneciendo el potencial de corrosión en un valor prácticamente constante. En cambio la aleación HYBRID-BCI, mostró un aumento del potencial, acompañado de pequeñas fluctuaciones.

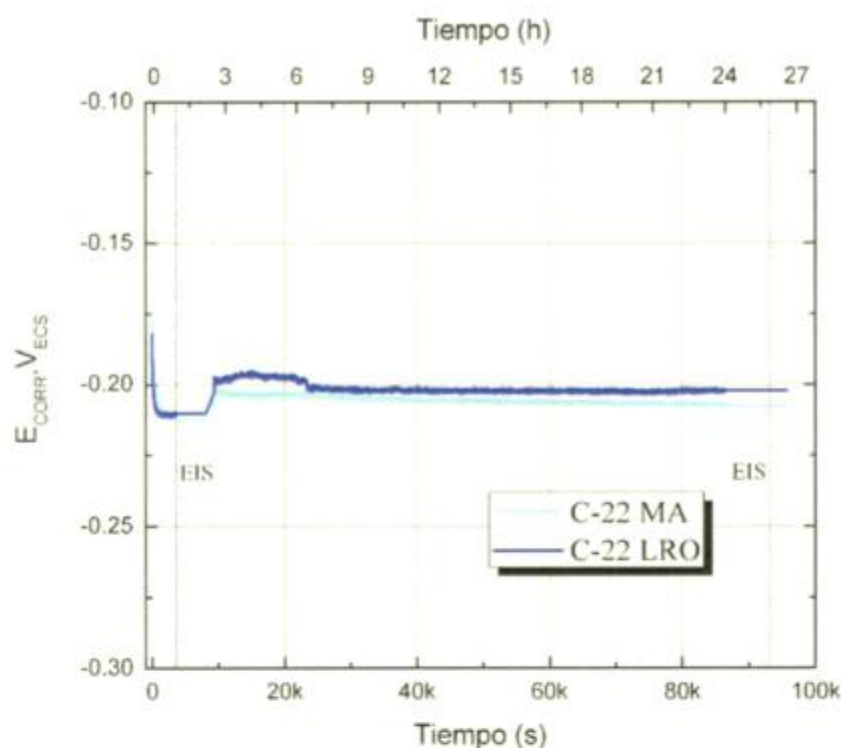


Figura 35: Variación del E_{CORR} en el tiempo para la aleación C-22, en condiciones metalúrgicas MA y LRO en HCl 1 mol/L a 90°C, aireado.

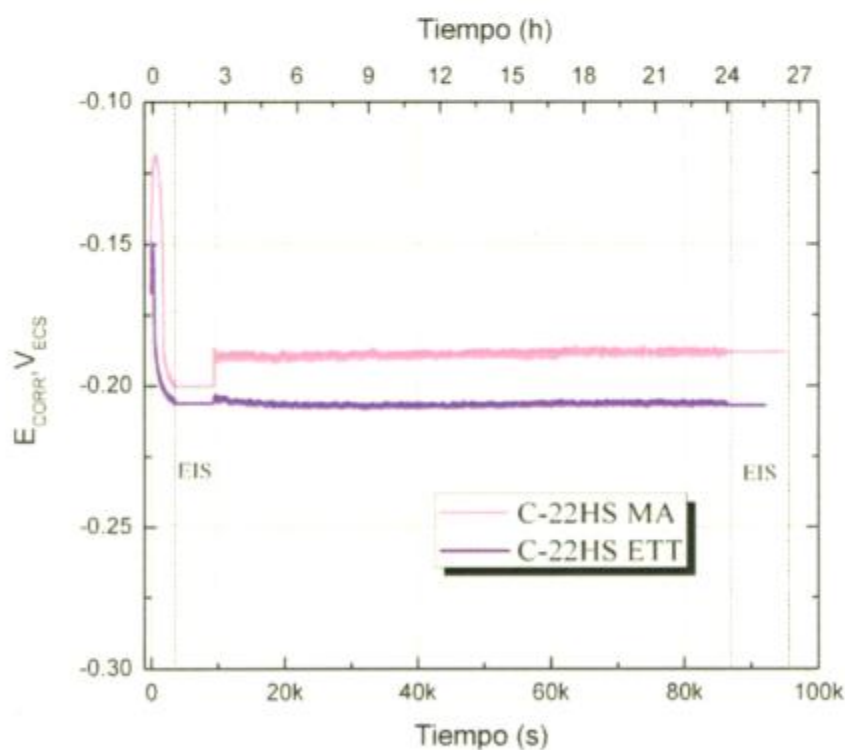


Figura 36: Variación del E_{CORR} en el tiempo para la aleación C-22HS, en condiciones metalúrgicas MA y ETT en HCl 1 mol/L a 90°C, aireado.

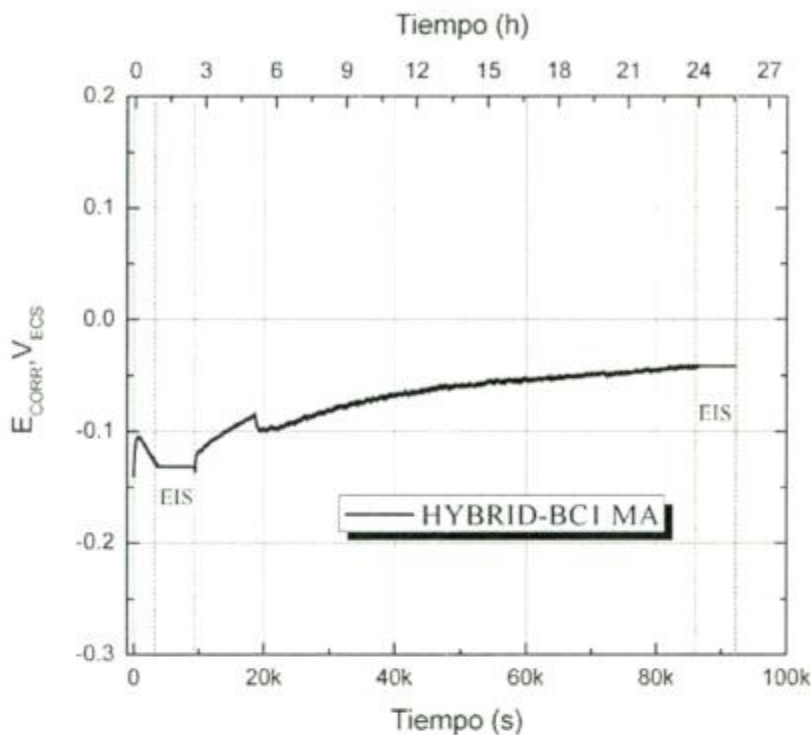


Figura 37: Variación del E_{CORR} en el tiempo de la aleación HYBRID-BCI, en condición metalúrgica MA en HCl 1 mol/L a 90°C, aireado.

En la figura 38 se presentan las curvas obtenidas en HCl 1 mol/L de las aleaciones Ni-Cr-Mo estudiadas en esta tesis. Se puede observar que las aleaciones C-22 y C-22HS no presentaron diferencias significativas en su comportamiento, mientras que la aleación HYBRID-BCI, presentó un aumento de hasta 90 mV con respecto a los valores presentados en la primera hora de la medición. Considerando los valores del E_{CORR} medidos a 24 horas de sumergida la probeta en el medio, el potencial de corrosión de la aleación HYBRID-BCI supera al de las otras dos aleaciones en un intervalo de 170 mV.

Por último, se presenta la tabla 25 en la cual se exponen los valores del potencial de corrosión a 1 y a 24 horas, de las aleaciones Ni-Cr-Mo, en sus distintas condiciones metalúrgicas y en los distintos medios.

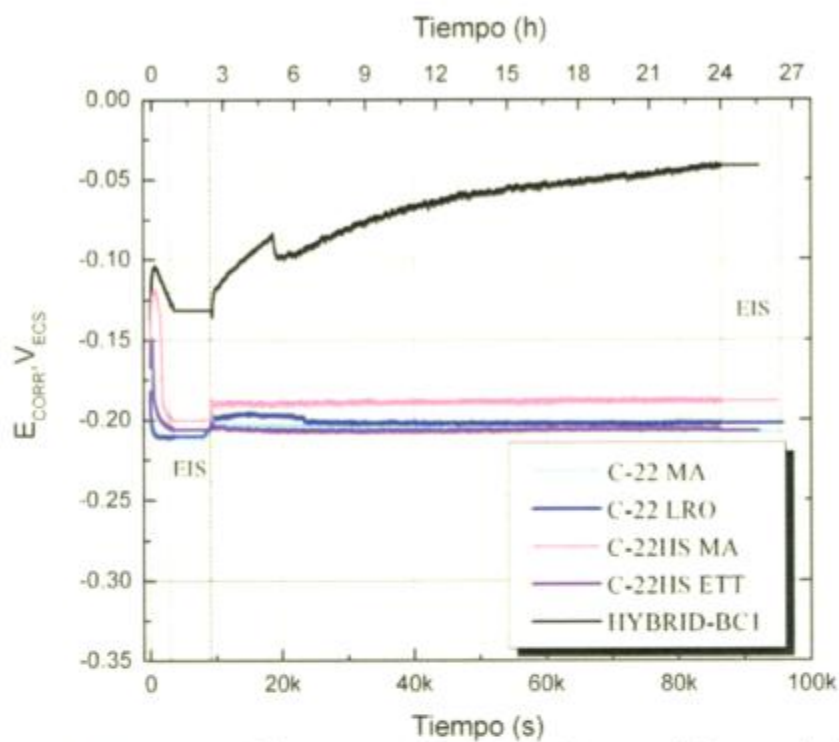


Figura 38: Variación del potencial de corrosión en el tiempo de las aleaciones Ni-Cr-Mo en HCl 1 mol/L, 90°C, aireado.

Material	Medio	Microestructura	Hora	E_{CORR} (V_{ECS})
C-22	NaCl	MA 1	1	-0,252
			24	-0,148
		MA 2	1	-0,226
			24	-0,136
		LRO 1	1	-0,218
			24	-0,091
		LRO 2	1	-0,224
			24	-0,124
	HCl	MA 1	1	-0,215
			24	-0,221
		MA 2	1	-0,212
			24	-0,208
		LRO 1	1	-0,210
			24	-0,202
		LRO 2	1	-0,212
			24	-0,204
C-22HS	NaCl	MA 1	1	-0,343
			24	-0,207
		MA 2	1	-0,286
			24	-0,152
		LRO 1	1	-0,325
			24	-0,117
		LRO 2	1	-0,264
			24	-0,090
	HCl	MA 1	1	-0,207
			24	-0,186
		MA 2	1	-0,200
			24	-0,188
		ETT 1	1	-0,198
			24	-0,210
		ETT 2	1	-0,206
			24	-0,207
HYBRID-BC1	NaCl	MA 1	1	-0,323
			24	-0,215
		MA 2	1	-0,335
			24	-0,140
	HCl	MA 1	1	-0,132
			24	-0,042
		MA 2	1	-0,121
			24	-0,035

Tabla 25: Valores del potencial de corrosión de las aleaciones C-22 MA y LRO, C-22HS MA y ETT, y HYBRID-BC1 MA, en soluciones aireadas de NaCl 1 mol/L y HCl 1 mol/L, a 90°C, a 1 y 24 horas de sumergida la probeta en el medio.

4.1.2 Espectroscopia de Impedancia Electroquímica (EIS)

Como se mencionó en el punto anterior (4.1.1) y puede observarse en las figuras 29 al 31, mientras se registraba la variación del potencial de corrosión con el tiempo, se realizaron medidas de impedancia electroquímica a 1 y 24 horas de sumergida la probeta en el medio.

A partir de las mediciones de EIS, se obtuvieron valores de la resistencia de polarización (R_p). Para ello se realizaron ajustes de circuitos equivalentes sencillos mediante el software NOVA® 1.4 de AUTOLAB. Se utilizaron circuitos eléctricos con una a tres constantes de tiempo, de acuerdo a las características de cada diagrama de impedancia. Los circuitos equivalentes utilizados para el ajuste de los datos experimentales se muestran en la tabla 22. Cabe destacar que a partir del análisis de los datos de EIS se pueden obtener diversos datos cinéticos importantes, sin embargo es de interés en este trabajo solamente obtener la resistencia de polarización para el cálculo de la velocidad de corrosión generalizada.

En las figuras 39 al 43 se muestran los diagramas de Bode y de Plano Complejo para ensayos de EIS (símbolos: datos experimentales; líneas: ajustes) para las aleaciones estudiadas en esta tesis en solución aireada de NaCl 1 mol/L a 90°C a 24 horas de sumergida la probeta en el medio. Los detalles de los ajustes de los circuitos se encuentran en la Sección 3 del Apéndice ubicado al final del trabajo.

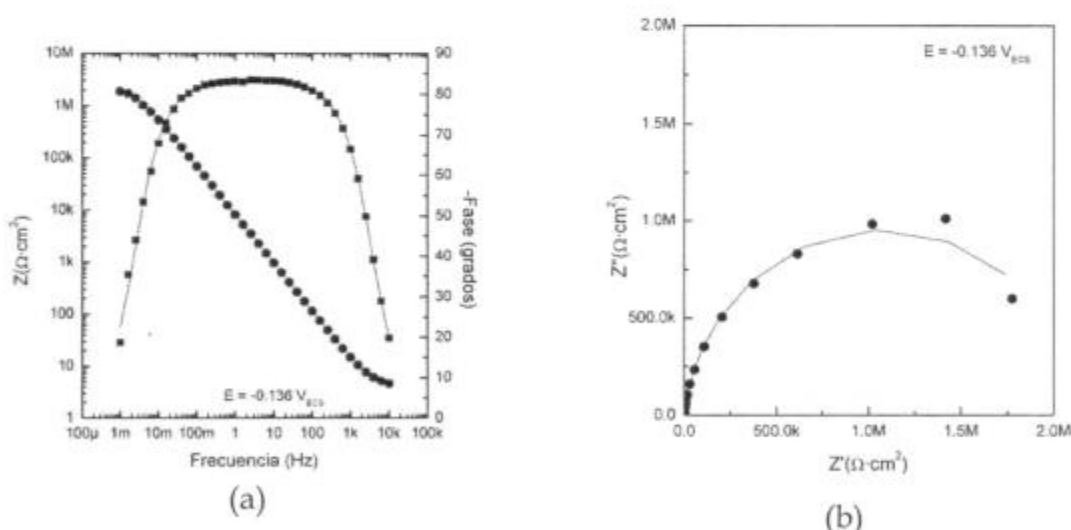


Figura 39: Medidas de EIS para una probeta de C-22 MA, a 24 horas de exposición en NaCl 1 mol/L a 90 °C, aireado. (a) Diagrama de Bode, (b) Diagrama de Plano Complejo. Símbolos: experimental. Líneas: ajuste de circuito equivalente.

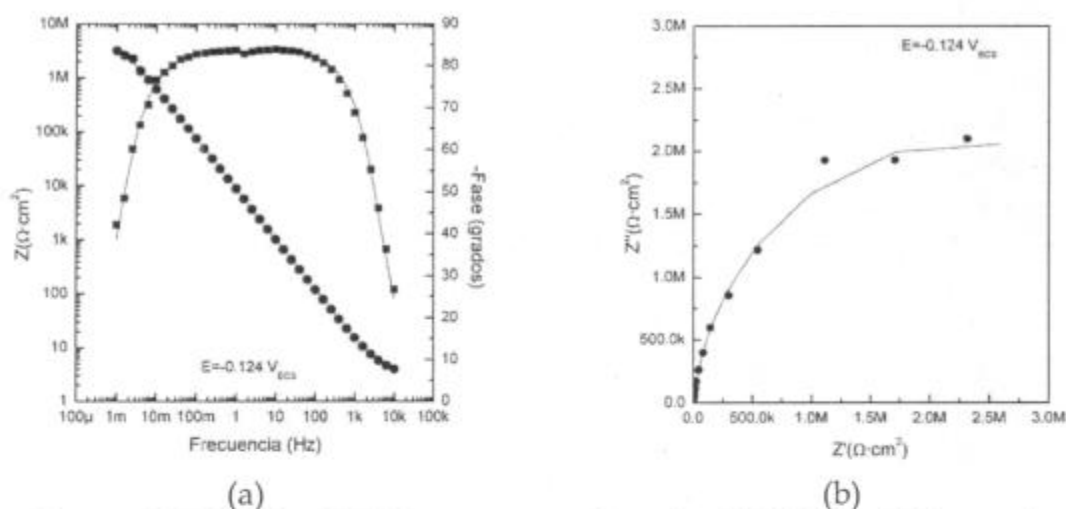


Figura 40: Medidas de EIS para una probeta de C-22 LRO, a 24 horas de exposición en NaCl 1 mol/L a 90 °C, aireado. (a) Diagrama de Bode, (b) Diagrama de Plano Complejo. Símbolos: experimental. Líneas: ajuste de circuito equivalente.

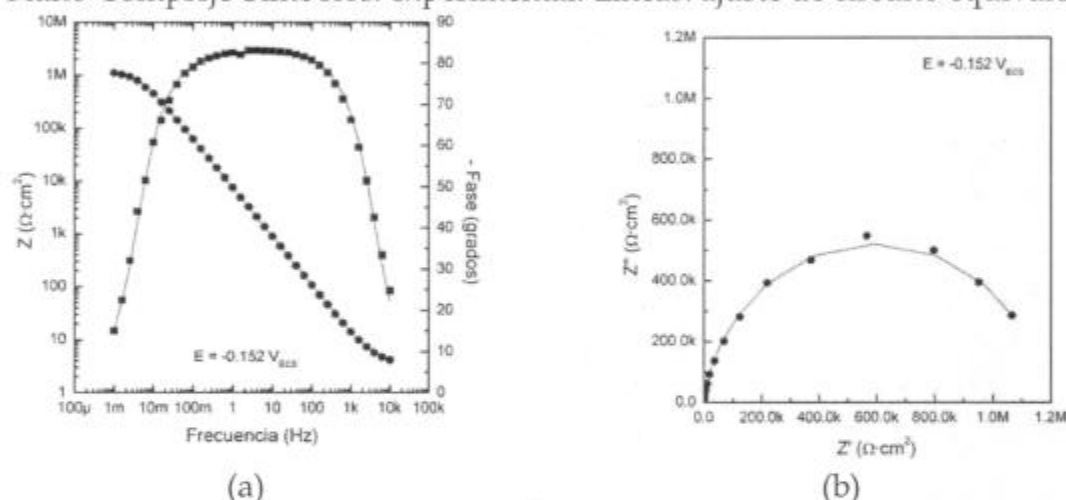


Figura 41: Medidas de EIS para una probeta de C-22HS MA, a 24 horas de exposición en NaCl 1 mol/L a 90 °C, aireado. (a) Diagrama de Bode, (b) Diagrama de Plano Complejo. Símbolos: experimental. Líneas: ajuste de circuito equivalente.

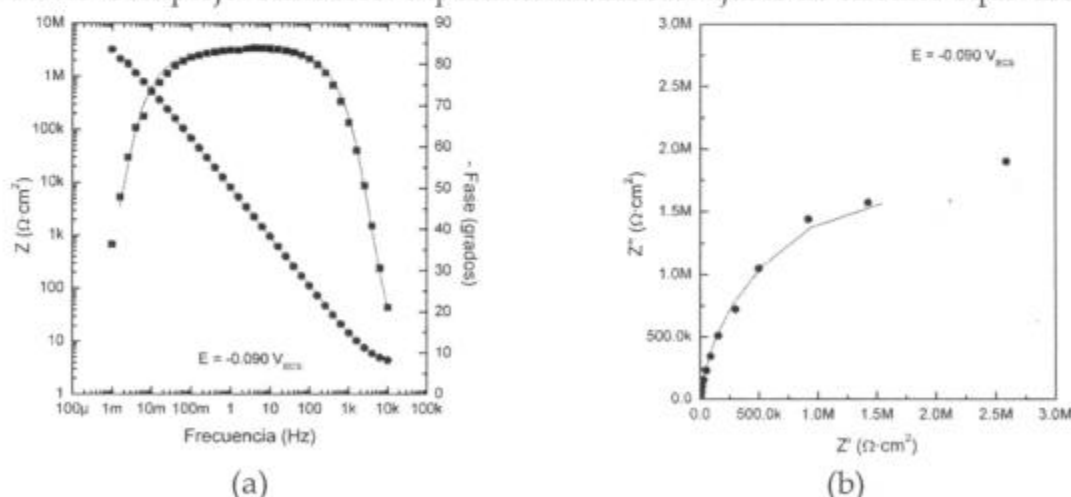


Figura 42: Medidas de EIS para una probeta de C-22HS ETT, a 24 horas de exposición en NaCl 1 mol/L a 90 °C, aireado. (a) Diagrama de Bode, (b) Diagrama de Plano Complejo. Símbolos: experimental. Líneas: ajuste de circuito equivalente.

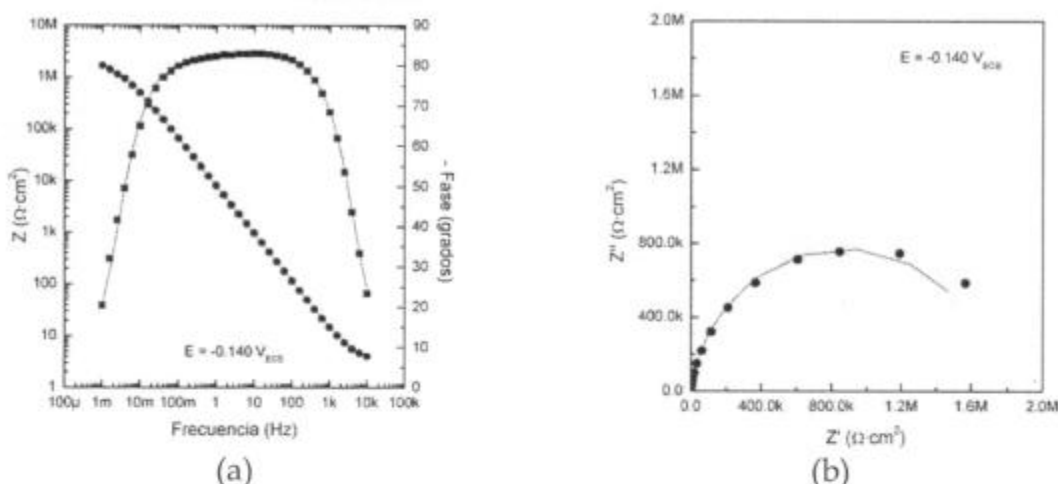


Figura 43: Medidas de EIS para una probeta de HYBRID-BC1 MA, a 24 horas de exposición en NaCl 1 mol/L a 90 °C, aireado. (a) Diagrama de Bode, (b) Diagrama de Plano Complejo. Símbolos: experimental. Líneas: ajuste de circuito equivalente.

La figura 44 muestra los diagramas de Bode y Plano Complejo obtenidos para la probeta de C-22HS tratada térmicamente, sin retirarle el óxido nativo del envejecido, a 24 horas de exposición de la misma en solución aireada de NaCl 1 mol/L a 90°C. Este ensayo no pudo realizarse por duplicado debido a que sólo se contaba con una probeta en estas condiciones.

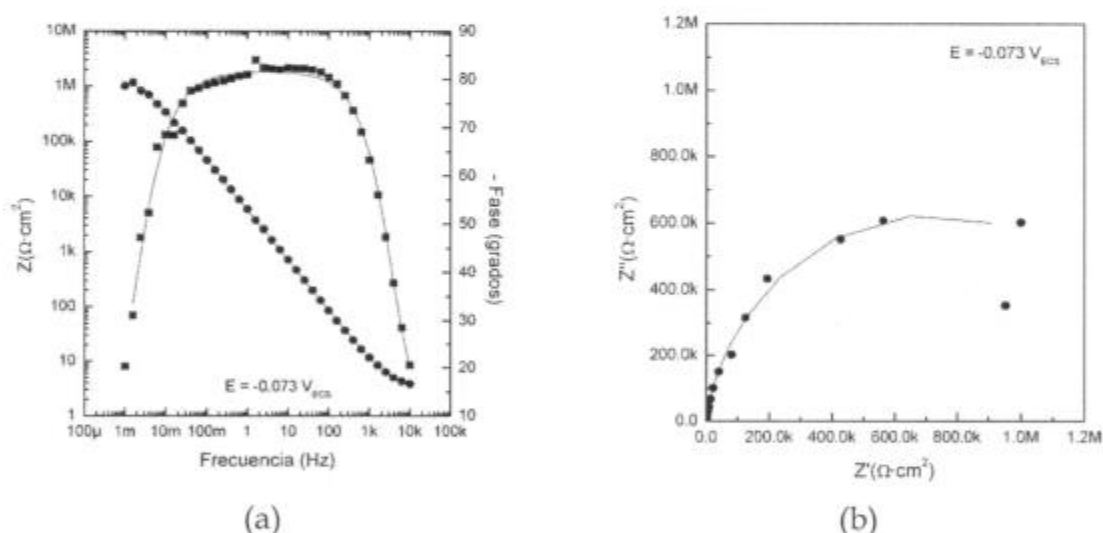


Figura 44: Medidas de EIS para una probeta de C-22HS ETT sin remover el óxido de envejecido, a 24 horas de exposición en NaCl 1 mol/L a 90 °C, aireado.

(a) Diagrama de Bode, (b) Diagrama de Plano Complejo. Símbolos: experimental. Líneas: ajuste de circuito equivalente.

Las figuras 45 al 49 muestran los diagramas de Bode y de Plano Complejo para ensayos de EIS de las aleaciones estudiadas en esta tesis en solución aireada HCl 1 mol/L a 90°C a 24 horas de sumergida la probeta en el medio. Los detalles de los ajustes de los circuitos se encuentran en la Sección 3 del Apéndice ubicado al final del trabajo.

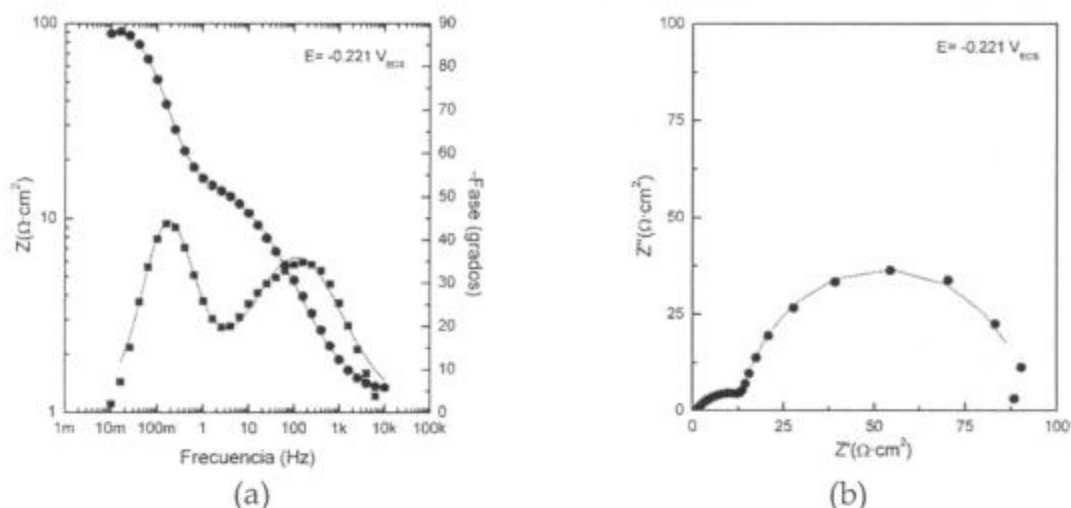


Figura 45: Medidas de EIS para una probeta de C-22 MA, a 24 horas de exposición en HCl 1 mol/L a 90 °C, aireado. (a) Diagrama de Bode, (b) Diagrama de Plano Complejo. Símbolos: experimental. Líneas: ajuste de circuito equivalente.

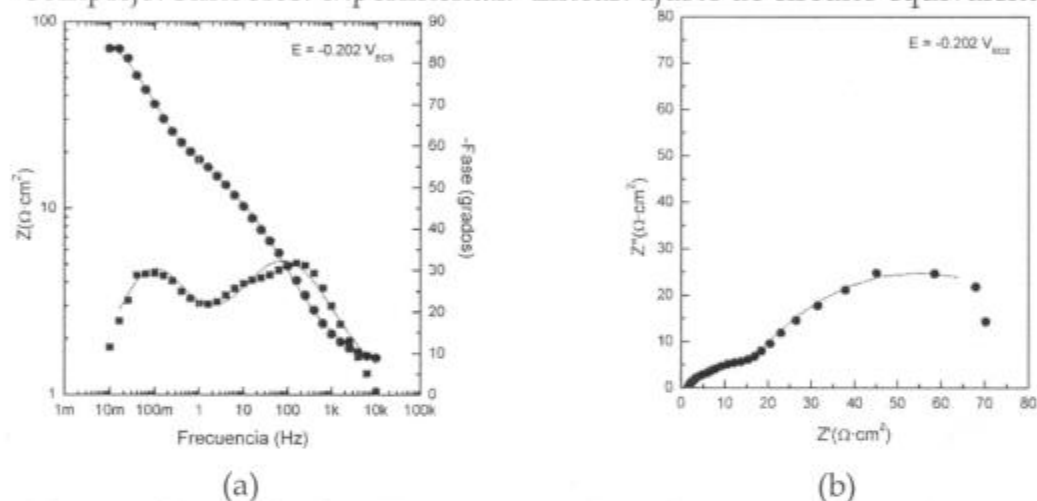


Figura 46: Medidas de EIS para una probeta de C-22 LRO, a 24 horas de exposición en HCl 1 mol/L a 90 °C, aireado. (a) Diagrama de Bode, (b) Diagrama de Plano Complejo. Símbolos: experimental. Líneas: ajuste de circuito equivalente.

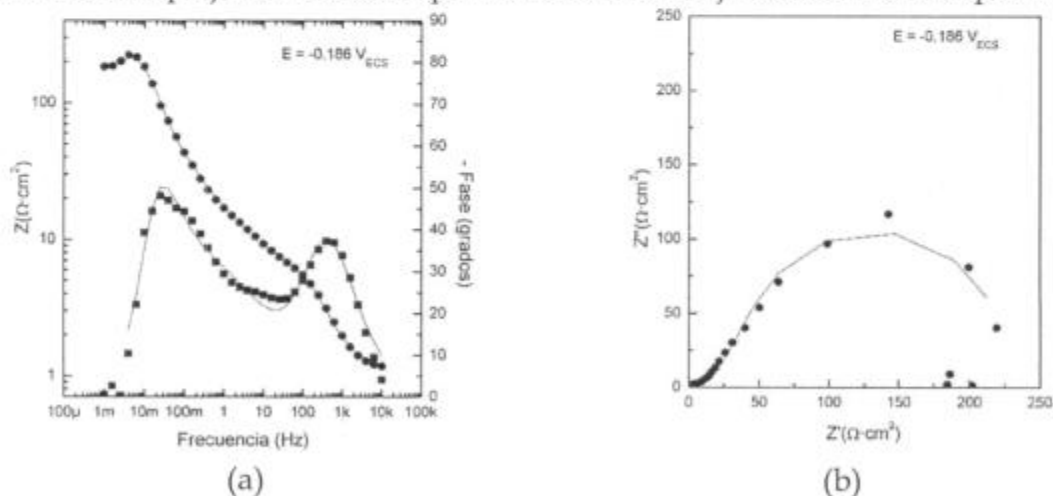


Figura 47: Medidas de EIS para una probeta de C-22HS MA, a 24 horas de exposición en HCl 1 mol/L a 90 °C, aireado. (a) Diagrama de Bode, (b) Diagrama de Plano Complejo. Símbolos: experimental. Líneas: ajuste de circuito equivalente.

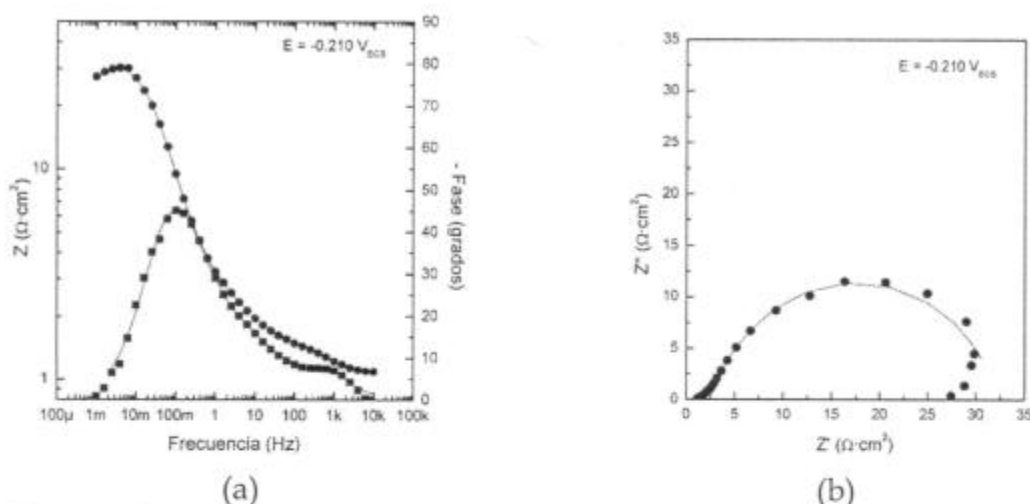


Figura 48: Medidas de EIS para una probeta de C-22HS ETT, a 24 horas de exposición en HCl 1 mol/L a 90 °C, aireado. (a) Diagrama de Bode, (b) Diagrama de Plano Complejo. Símbolos: experimental. Líneas: ajuste de circuito equivalente.

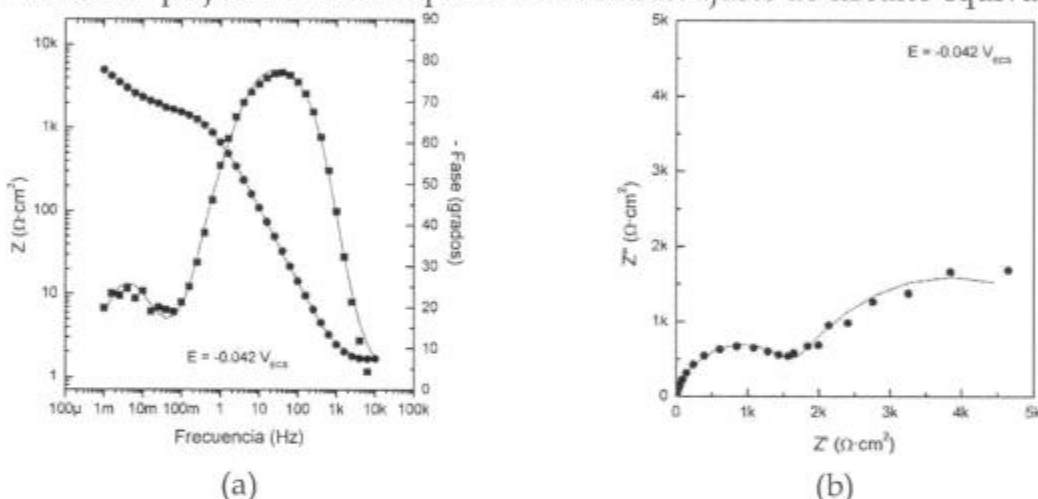


Figura 49: Medidas de EIS para una probeta de HYBRID-BC1 MA, a 24 horas de exposición en HCl 1 mol/L a 90 °C, aireado. (a) Diagrama de Bode, (b) Diagrama de Plano Complejo. Símbolos: experimental. Líneas: ajuste de circuito equivalente.

A partir de los ajustes realizados se obtuvieron los valores de R_p . Obtenida la magnitud de la resistencia de polarización, se calcularon las velocidades de corrosión para las distintas aleaciones de níquel en diferentes condiciones metalúrgicas, en los medios NaCl 1 mol/L y HCl 1 mol/L naturalmente aireados, a 90°C (ver sección 3.4.3.1 - Cálculo de velocidad de corrosión). Las velocidades de corrosión se presentan en las figuras 50 y 51. Se hallaron las velocidades de corrosión a 1 hora y a 24 horas de inmersión en los medios correspondientes.

En NaCl, la velocidad de corrosión de las aleaciones disminuyó en el tiempo en todos los casos. No se observaron grandes diferencias entre las distintas aleaciones, ni entre las distintas microestructuras (figura 50).

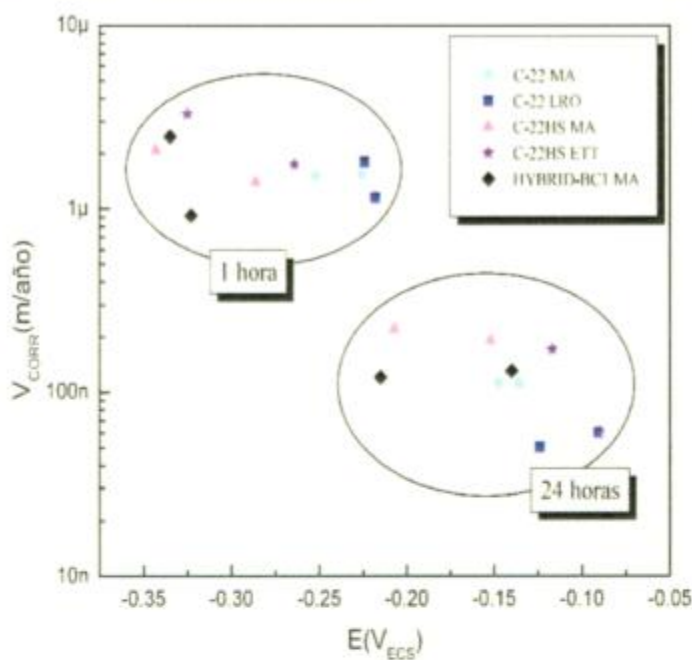


Figura 50: Velocidad de corrosión de las aleaciones Ni-Cr-Mo obtenidas a 1 hora y a 24 horas de exposición en NaCl 1 mol/L, 90°C.

La velocidad de corrosión de las aleaciones en HCl 1 mol/L se mantuvo aproximadamente constante en el tiempo. El desempeño de la aleación HYBRYD-BC1 resultó ampliamente superior al de las aleaciones C-22 y C-22HS. La aleación HYBRID-BC1 presentó velocidades de corrosión hasta dos órdenes de magnitud menores que las demás aleaciones (figura 51).

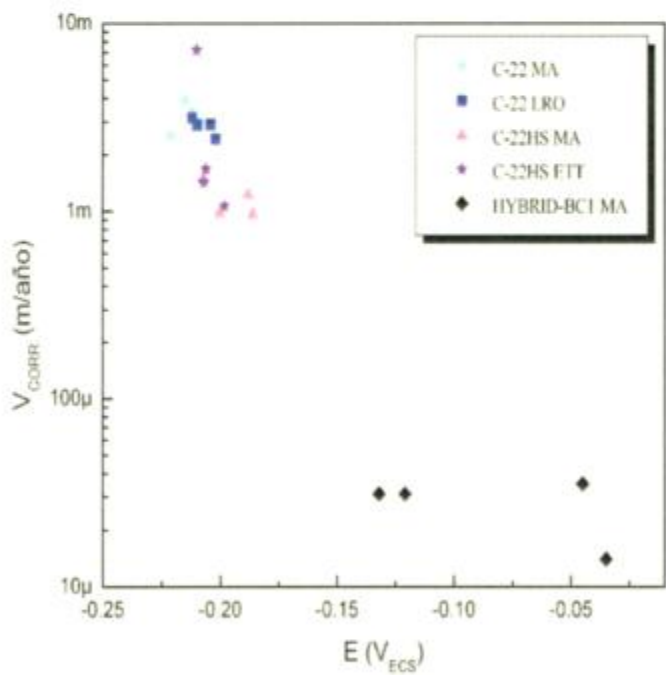


Figura 51: Velocidad de corrosión de las aleaciones Ni-Cr-Mo obtenidas a 1 hora y a 24 horas de exposición en HCl 1 mol/L, 90°C.

En la tabla 26 se presentan los valores de las velocidades halladas para las aleaciones Ni-Cr-Mo estudiadas en este trabajo.

Material	Medio	Microestructura	Hora	V _{CORR} (µm/año)
C-22	NaCl	MA 1	1	1,51
			24	0,11
		MA 2	1	1,53
			24	0,11
		LRO 1	1	1,15
			24	0,06
		LRO 2	1	1,79
			24	0,05
	HCl	MA 1	1	3890
			24	2520
		MA 2	1	3310
			24	2860
		LRO 1	1	2890
			24	2430
		LRO 2	1	3140
			24	2910
C-22HS	NaCl	MA 1	1	2,08
			24	0,22
		MA 2	1	1,39
			24	0,19
		ETT 1	1	3,28
			24	0,17
		ETT 2	1	1,74
			24	0,06
		ETT sin retirar óxido	1	1,73
			24	0,16
	HCl	MA 1	1	1490
			24	960
		MA 2	1	980
			24	1230
		ETT 1	1	1070
			24	7210
		ETT 2	1	1680
			24	1430

(Continúa)

Material	Medio	Microestructura	Hora	V _{CORR} (μm/año)
HYBRID-BC1	NaCl	MA 1	1	0,92
			24	0,12
		MA 2	1	2,47
			24	0,13
	HCl	MA 1	1	31
			24	35
		MA 2	1	32
			24	14

Tabla 26: Valores de las velocidades corrosión generalizada de las aleaciones C-22 MA y LRO, C-22HS MA y ETT, y HYBRID-BC1 MA, en soluciones aireadas de NaCl 1 mol/L y HCl 1 mol/L, a 90°C, calculadas a partir de los valores de Rp obtenidos a 1 y 24 horas de sumergida la probeta en el medio.

Las figuras 52-69 muestran las imágenes obtenidas en el microscopio de barrido de las aleaciones C-22, C-22HS y HYBRID-BC1 luego del ensayo de EIS en HCl 1 mol/L, 90°C. La superficie de la aleación C-22 MA y LRO se observó cubierta de productos de corrosión que se presentaron de forma quebrada sobre la superficie del material, se pueden llegar a observar de forma muy leve algunos bordes de grano debajo del óxido (figuras 52-55). La aleación C-22HS MA y ETT presentó ataque intergranular (figuras 56-65). Este ataque es producido por la presencia de fases TCP en los bordes de grano. Esto indica que el tratamiento de solubilizado en fábrica (MA) de las probetas de la aleación C-22HS, no eliminó los precipitados TCP. Ambas microestructuras (MA y ETT) presentaron ataque no solo en el borde de grano, sino también dentro del cuerpo de los mismos. En la microestructura MA se observó la presencia de granos no completamente definidos por el ataque intergranular. La microestructura ETT presentó un ataque más severo, con granos muy bien determinados y se observó la presencia de picaduras en la unión de los bordes de granos (figura 65). El tamaño de grano que presentó la microestructura MA fue más pequeño que la aleación envejecida. Además, la distribución de tamaño de grano que presentó la aleación C-22HS MA fue mucho más homogénea que la aleación C-22HS ETT.

La aleación HYBRID-BC1 mostró una superficie limpia donde se observaron levemente bordes de grano, se pudo distinguir la presencia de maclas dentro del cuerpo de los mismos (figuras 66-69). No se presentó ataque intergranular ni la presencia de óxido quebrado sobre la superficie, demostrando su mejor comportamiento frente a las otras dos aleaciones estudiadas (C-22 y C-22HS) en ambientes reductores.

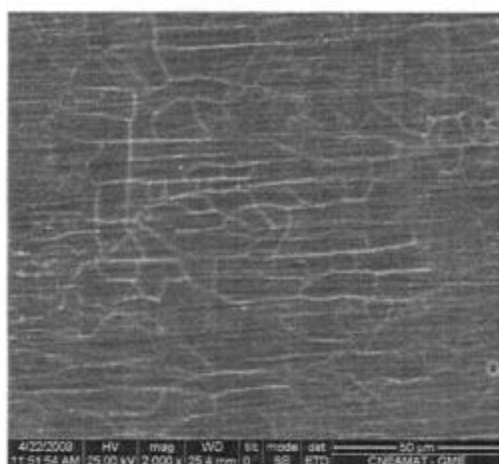


Figura 52: Micrografía de la probeta prismática C-22 MA, sumergida 24 horas en HCl 1 mol/L a 90°C, desaireado.

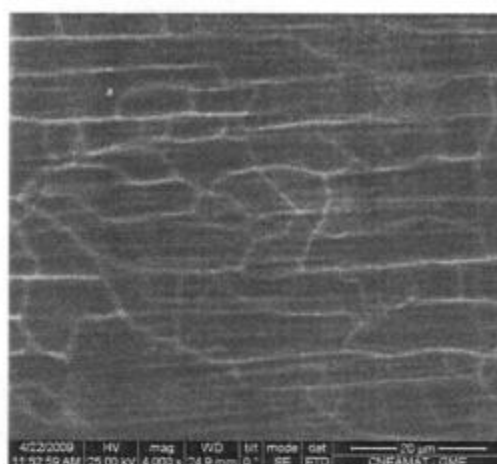


Figura 53: Micrografía de la probeta prismática C-22 MA, sumergida 24 horas en HCl 1 mol/L a 90°C, desaireado.

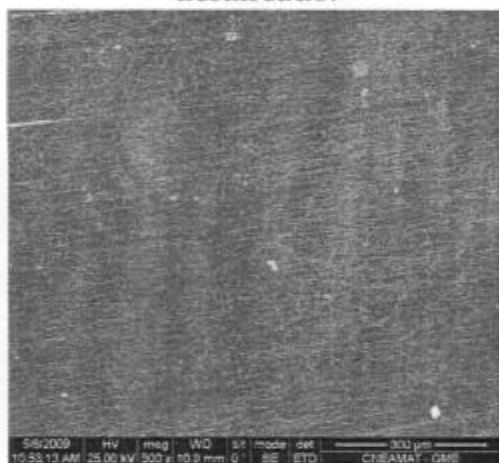


Figura 54: Micrografía de la probeta prismática C-22 LRO, sumergida 24 horas en HCl 1 mol/L a 90°C, desaireado.

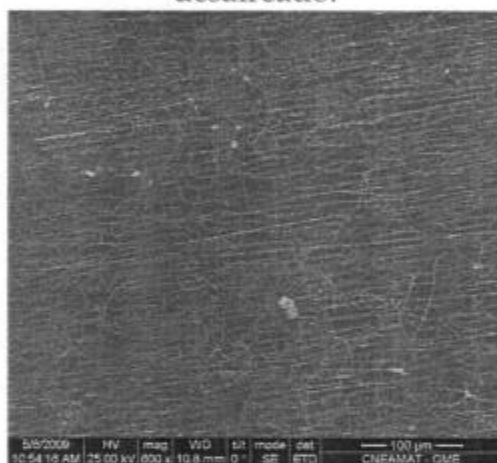


Figura 55: Micrografía de la probeta prismática C-22 LRO, sumergida 24 horas en HCl 1 mol/L a 90°C, desaireado.

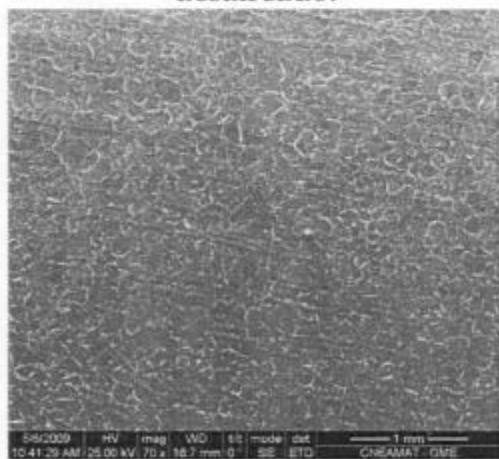


Figura 56: Micrografía de la probeta prismática C-22HS MA, sumergida 24 horas en HCl 1 mol/L a 90°C, desaireado.

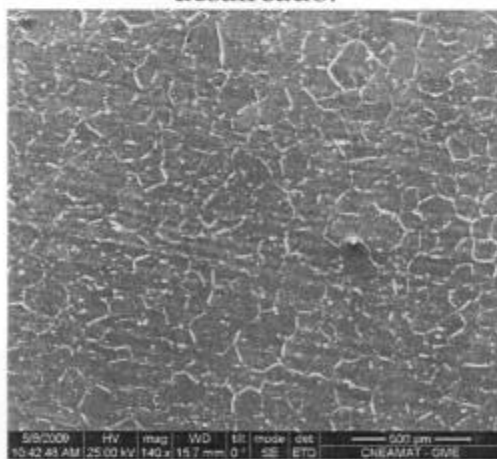


Figura 57: Micrografía de la probeta prismática C-22HS MA, sumergida 24 horas en HCl 1 mol/L a 90°C, desaireado.

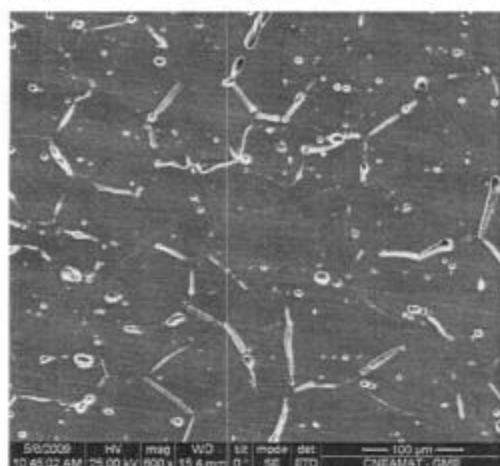


Figura 58: Micrografía de la probeta prismática C-22HS MA, sumergida 24 horas en HCl 1 mol/L a 90°C, desaireado.

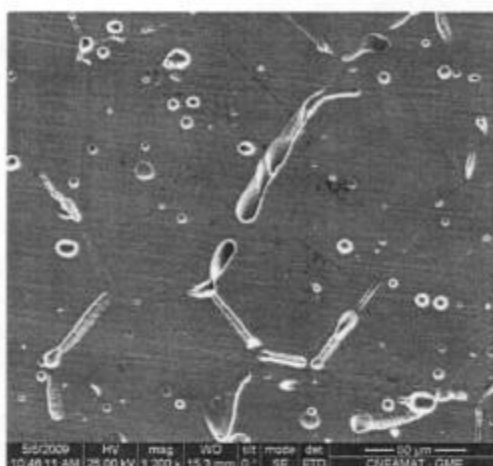


Figura 59: Micrografía de la probeta prismática C-22HS MA, sumergida 24 horas en HCl 1 mol/L a 90°C, desaireado.

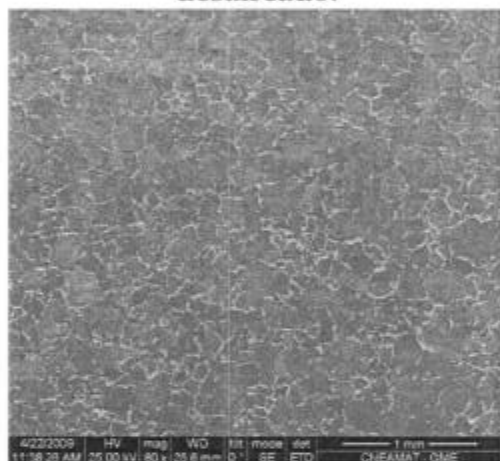


Figura 60: Micrografía de la probeta prismática C-22HS ETT, sumergida 24 horas en HCl 1 mol/L a 90°C, desaireado.

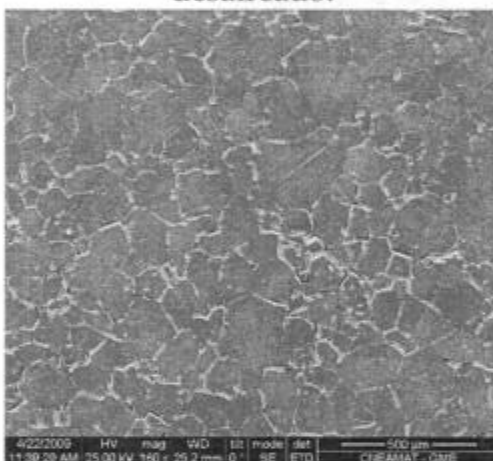


Figura 61: Micrografía de la probeta prismática C-22HS ETT, sumergida 24 horas en HCl 1 mol/L a 90°C, desaireado.

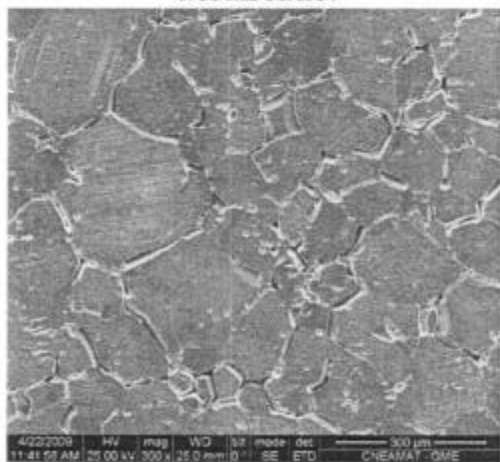


Figura 62: Micrografía de la probeta prismática C-22HS ETT, sumergida 24 horas en HCl 1 mol/L a 90°C, desaireado.

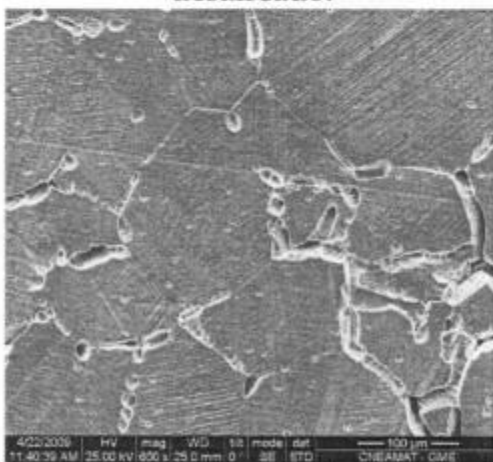


Figura 63: Micrografía de la probeta prismática C-22HS ETT, sumergida 24 horas en HCl 1 mol/L a 90°C, desaireado.

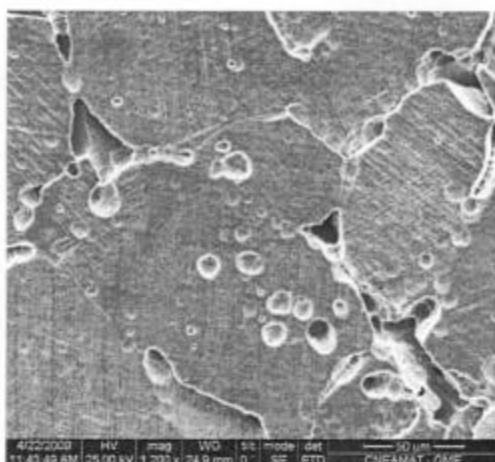


Figura 64: Micrografía de la probeta prismática C-22HS ETT, sumergida 24 horas en HCl 1 mol/L a 90°C, desaireado.

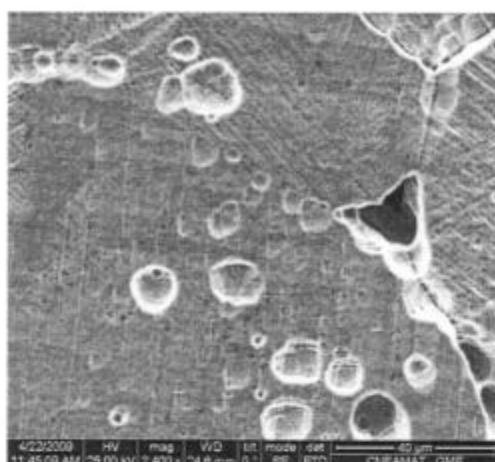


Figura 65: Micrografía de la probeta prismática C-22HS ETT, sumergida 24 horas en HCl 1 mol/L a 90°C, desaireado.

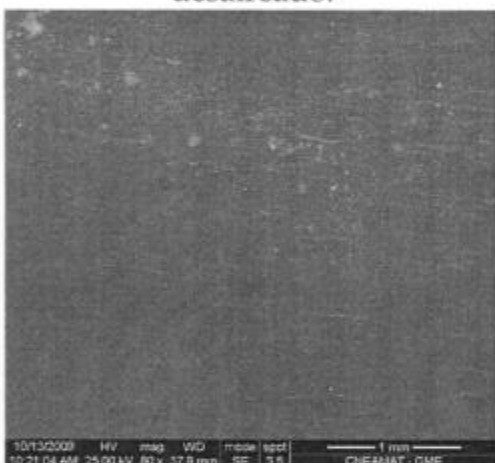


Figura 66: Micrografía de la probeta prismática HYBRID-BC1 MA, sumergida 24 horas en HCl 1 mol/L a 90°C, desaireado.

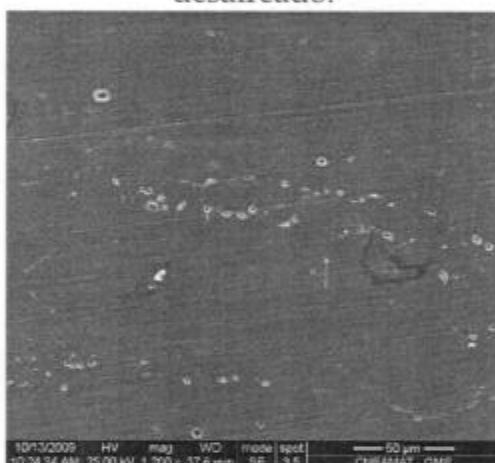


Figura 67: Micrografía de la probeta prismática HYBRID-BC1 MA, sumergida 24 horas en HCl 1 mol/L a 90°C, desaireado.

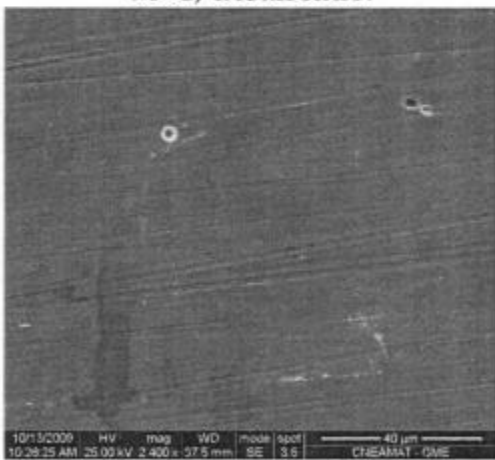


Figura 68: Micrografía de la probeta prismática HYBRID-BC1 MA, sumergida 24 horas en HCl 1 mol/L a 90°C, desaireado.

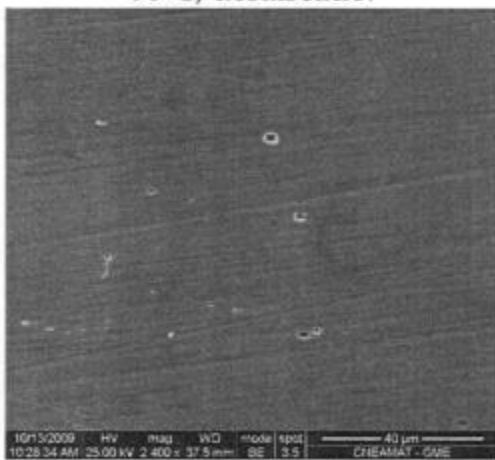


Figura 69: Micrografía de la probeta prismática HYBRID-BC1 MA, sumergida 24 horas en HCl 1 mol/L a 90°C, desaireado.

4.1.3 Curvas de polarización

Las curvas de polarización se realizaron en las aleaciones estudiadas en este trabajo utilizando un medio libre de oxígeno. De esta manera permitieron evaluar el comportamiento anódico, en un intervalo extendido de potenciales, que poseen las aleaciones en sus zonas activas (en ciertos casos), pasivas y transpasivas, en función del medio y de su condición metalúrgica. Cada curva se realizó por duplicado.

En las figuras 70 y 71 se presentan las curvas de polarización de las aleaciones C-22 MA y LRO; C-22HS MA y ETT; y HYBRID BC1 MA, realizadas en soluciones desaireadas de NaCl 1 mol/L y HCl 1 mol/L, a 90°C, respectivamente. Se observó que, para ambos medios, las curvas realizadas en probetas de aleaciones C-22 y C-22HS tratadas térmicamente (LRO y ETT) presentaron características similares a las respectivas probetas MA.

En NaCl, las tres aleaciones presentaron una amplia zona de pasividad, seguida de un incremento de la corriente atribuido a la disolución transpasiva de uno o más aleantes (Mo, Cr y/o Ni). La aleación con mayor contenido de molibdeno (HYBRID-BC1) presentó una disminución de la corriente en la zona de transpasividad (pico anódico).

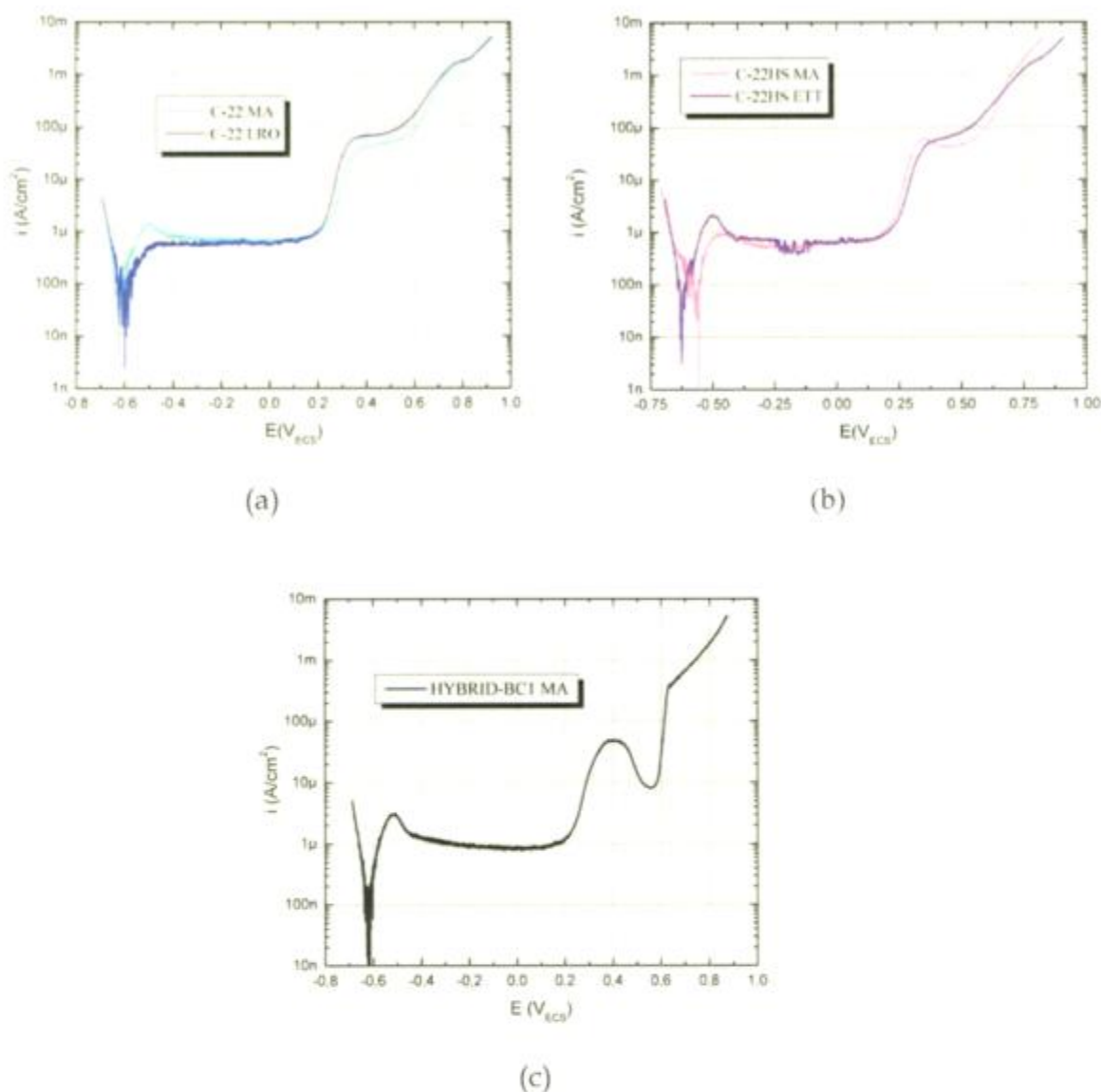


Figura 70: Curvas de polarización en NaCl 1 mol/L a 90°C, desaireado (a) C-22 MA y LRO; (b) C-22HS MA y ETT ; (c) HYBRID-BC1 MA

En HCl, las aleaciones C-22 y C-22HS presentaron un pico de transición activo/pasiva, seguido de una zona de pasividad, y un incremento abrupto de la corriente al superar los 0,8 V_{ECS}. En cambio, la aleación HYBRID-BC1 no presentó un pico anódico, sino una zona pseudo-pasiva con una densidad de corriente un orden de magnitud mayor a la observada para las otras aleaciones. La ausencia de un pico de transición activo/pasiva puede atribuirse al mayor contenido de molibdeno de la aleación HYBRID-BC1. La densidad de corriente de pasividad en HCl fue mayor para la aleación HYBRID-BC1, posiblemente debido a su menor contenido de cromo.

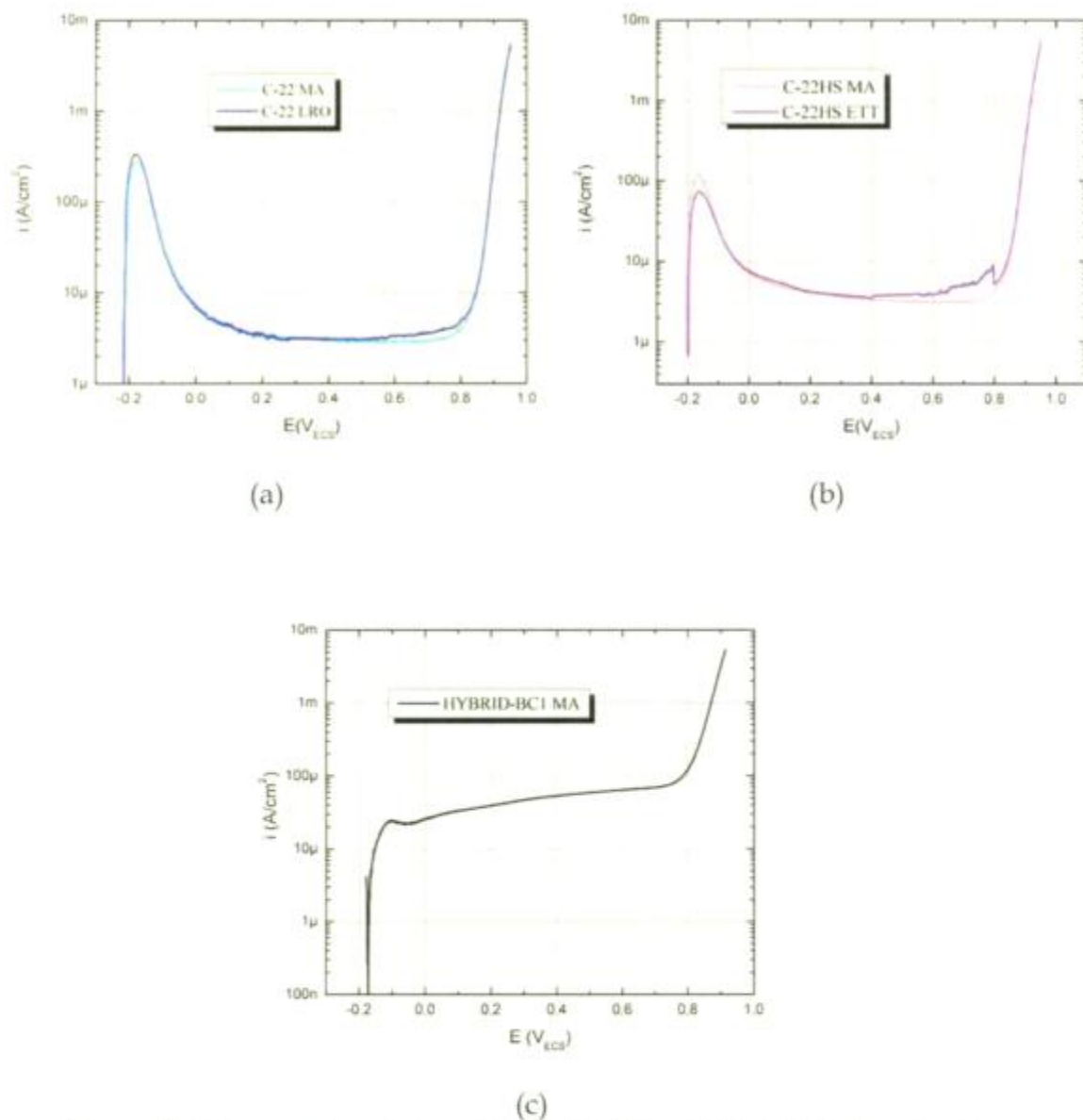


Figura 71: Curvas de polarización en HCl 1 mol/L a 90°C, desaireado
(a) C-22 MA y LRO (b); C-22HS MA y ETT (c); HYBRID-BC1 MA

Teniendo en cuenta que las probetas tratadas térmicamente no presentaron diferencias con las respectivas probetas MA, en las figuras 72 y 73 se presentan únicamente las curvas de las probetas MA de cada aleación para cada medio.

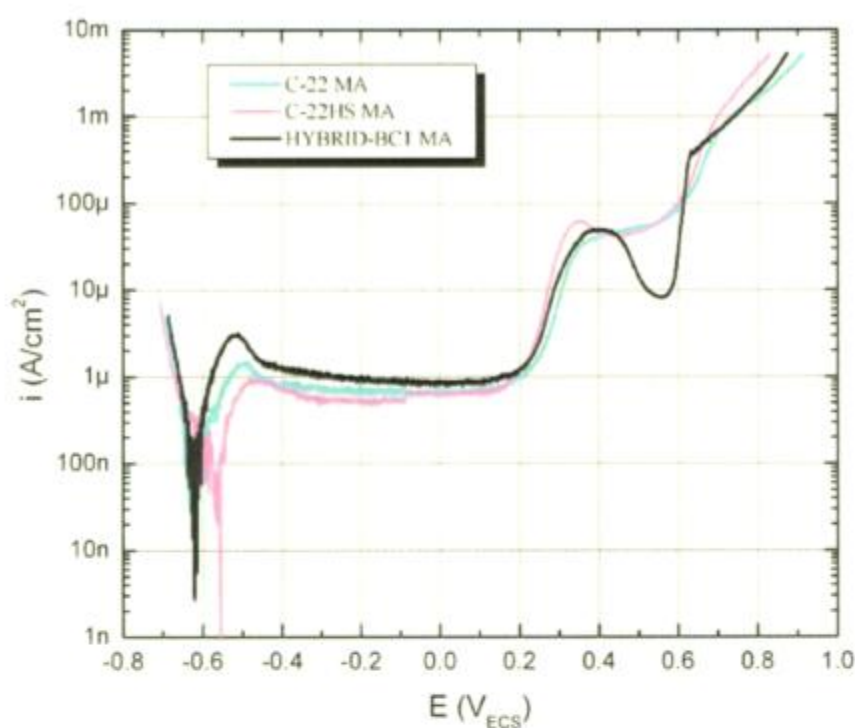


Figura 72: Curvas de polarización de las aleaciones Ni-Cr-Mo en condición metalúrgica MA, en NaCl 1 mol/L, 90°C, desaireado.

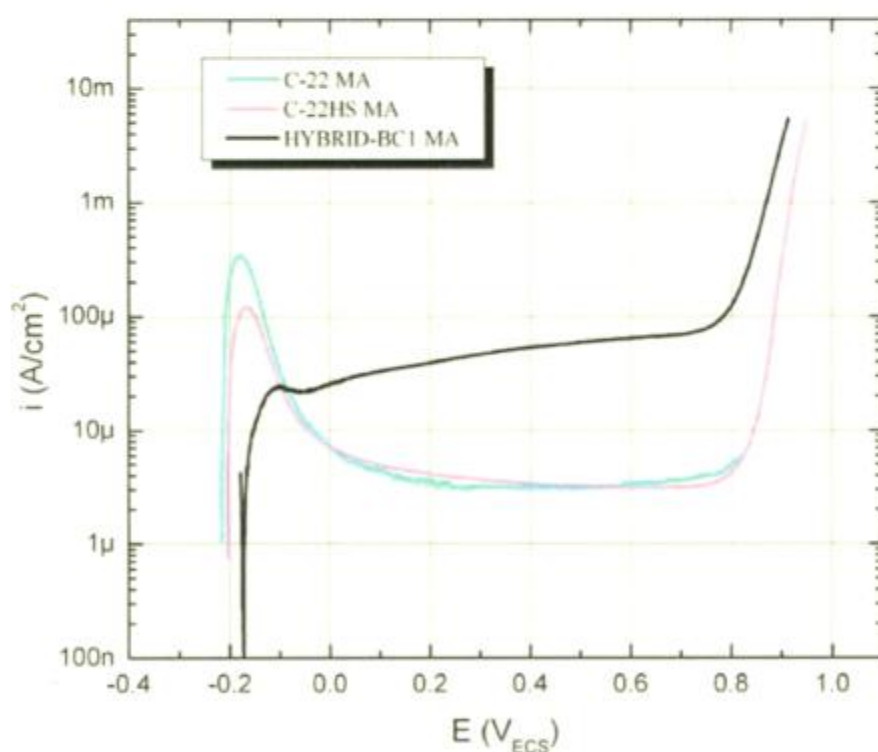


Figura 73: Curvas de polarización de las aleaciones Ni-Cr-Mo en condición metalúrgica MA, en HCl 1 mol/L, 90°C, desaireado.

En la tabla 27 se presentan los datos que se obtuvieron a partir de estas curvas en función de cada material, medio y microestructura: los valores del potencial de corrosión en el medio desaireado (E_{CORR}), la densidad de corriente de pico (I_p), la cual se refiere al máximo de la densidad de corriente que se presenta en la transición activo/pasiva, y el valor E_{20} , que corresponde al valor del potencial cuando la densidad de corriente alcanza un valor de $20 \mu A/cm^2$ y representa un valor a partir del cual se considera que comienza la disolución transpasiva.

Material	Medio	Microestructura	E_{CORR} (V _{ECS})	E_{20} (V _{ECS})	I_p (A/cm ²)
C-22	NaCl	MA 1	-0,603	0,328	$1,47 \cdot 10^{-6}$
		MA 2	-0,614	0,284	$4,96 \cdot 10^{-7}$
		LRO 1	-0,598	0,292	$6,38 \cdot 10^{-7}$
		LRO 2	-0,588	0,284	$4,13 \cdot 10^{-7}$
	HCl	MA 1	-0,215	0,863	$3,34 \cdot 10^{-4}$
		MA 2	-0,214	0,863	$3,14 \cdot 10^{-4}$
		LRO 1	-0,21	0,864	$2,81 \cdot 10^{-4}$
		LRO 2	-0,211	0,868	$4,02 \cdot 10^{-4}$
C-22HS	NaCl	MA 1	-0,554	0,289	$9,11 \cdot 10^{-7}$
		MA 2	-0,627	0,285	$6,73 \cdot 10^{-7}$
		LRO 1	-0,626	0,316	$2,03 \cdot 10^{-6}$
		LRO 2	-0,594	0,287	$6,50 \cdot 10^{-7}$
	HCl	MA 1	-0,203	0,862	$1,21 \cdot 10^{-4}$
		MA 2	-0,199	0,857	$8,97 \cdot 10^{-5}$
		ETT 1	-0,197	0,859	$7,26 \cdot 10^{-5}$
		ETT 2	-0,197	0,857	$8,20 \cdot 10^{-5}$
HYBRID-BC1	NaCl	MA 1	-0,619	0,314	
		MA 2	-0,631	0,31	
	HCl	MA 1	-0,172	-	-
		MA 2	-0,168	-	-

Tabla 27: Valores de E_{CORR} , I_p y E_{20} de las aleaciones C-22 MA y LRO, C-22HS MA y ETT, y HYBRID-BC1 MA, en NaCl 1 mol/L y HCl 1 mol/L, a 90°C, obtenidos a partir de las curvas de polarización.

En la tabla 27 se puede observar que para la aleación HYBRID-BC1 MA en HCl 1 mol/L no se obtuvieron valores precisos de I_p debido a que presenta una zona pseudopasiva y no una zona de transición activo/pasiva. Además no se presentan los valores de E_{20} , debido a que este valor de densidad de corriente

arbitrario fue estipulado para cuando la aleación presenta plena pasividad y no corresponde al inicio de la transpasividad de la aleación HYBRID-BC1 en ese medio.

Se debe destacar que las probetas prismáticas utilizadas en este ensayo fueron observadas con alto aumento y se corroboró que ninguna de ellas presentó señales de ataque localizado en la zona en donde se apoyó la junta de PTFE (figura 27). Esto garantiza que el valor de E_{20} presentado en la tabla 27 corresponde a un valor a partir del cual se inicia la disolución transpasiva del material y no una disolución debida a un ataque localizado.

4.2 Corrosión localizada

4.2.1 Determinación del potencial de repasivación

El potencial de repasivación (E_{CO}) se determinó en solución desaireada de NaCl 1 mol/L a 90°C, por duplicado. En la figura 74 se presenta el potencial y la densidad de corriente en función del tiempo para la aleación C-22 MA, correspondiente al método PD-GS-PD. Las tres etapas del método se pueden observar en esta gráfica.

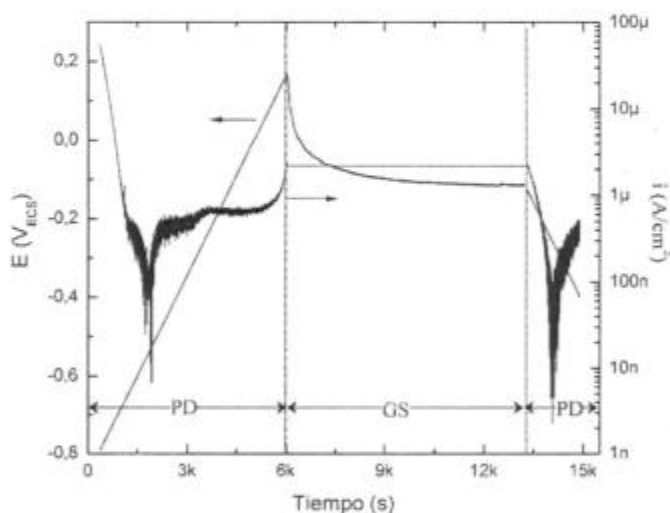


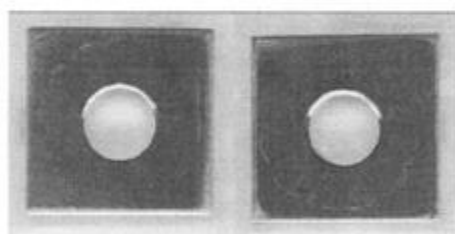
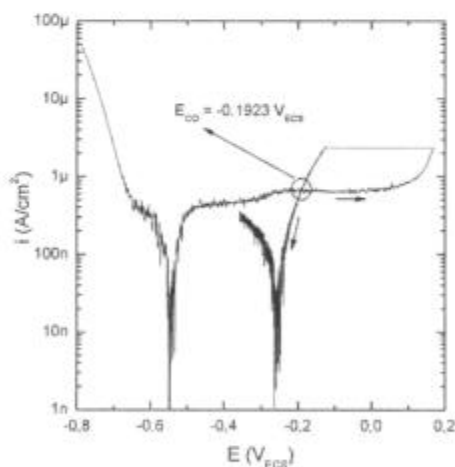
Figura 74: Método PD-GS-PD. Potencial y densidad de corriente en función del tiempo para una probeta de C-22 MA en solución de NaCl 1 mol/L desaireada, a 90°C. PD: Etapa potenciodinámica, GS: Etapa galvanostática.

La figura 75 muestra la determinación del potencial de repasivación para las probetas ensayadas; además se muestra la fotografía de las probetas una vez retirados los formadores de rendijas (las dos caras sobre las que se apoyaron los formadores de rendijas). El potencial de repasivación se establece a partir del cruce de la curva potenciodinámica de barrido inverso con la de barrido directo. La primera parte del método (la curva potenciodinámica de barrido directo) se realizó bajo las mismas condiciones con las que se realizaron las curvas de

polarización descriptas en la sección 4.1.3. En las curvas de la figura 75 se observaron valores característicos (E_{CORR} , I_p) similares a las curvas potenciodinámicas realizadas en los mismos medios con las probetas prismáticas.

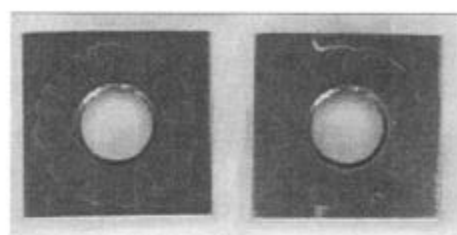
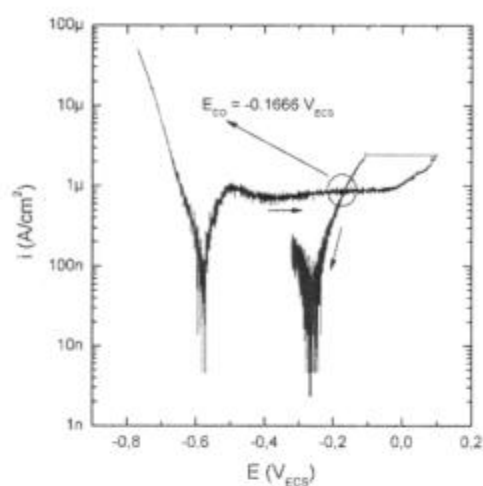
En las curvas realizadas para la determinación del E_{CO} , se observó histéresis entre los barridos de ida y de vuelta, para todas las aleaciones y para todas las condiciones metalúrgicas.

Las fotografías que se presentan al lado de cada curva corresponden a las dos caras de las probetas una vez retirados los formadores de rendija. Las imágenes nos ayudan a visualizar el ataque que han sufrido las aleaciones por la presencia de las rendijas. Si se comparan las fotografías de las distintas microestructuras de la aleación C-22, se puede observar que en ambos lados de las probetas, se dibujan casi todos los dientes de los formadores de rendijas debido al ataque localizado que se produjo debajo de éstos, y este ataque es similar, lo que nos puede llevar a estimar que los distintos tratamientos térmicos no modificaron la resistencia al ataque localizado en la aleación C-22. Caso contrario ocurre con la aleación C-22HS, en la cual la fotografía de la probeta envejecida se observa que el ataque no se formó bajo todos los dientes del formador de rendijas. Pero, en donde se presentó ataque localizado, éste fue mucho más profundo del que presenta la probeta C-22HS MA. En cuanto a la aleación HYBRID-BC1, la fotografía de la probeta muestra un ataque irregular y superficial sobre las caras de la probeta.

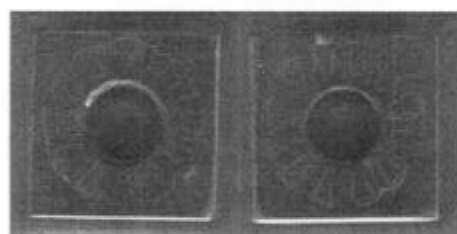
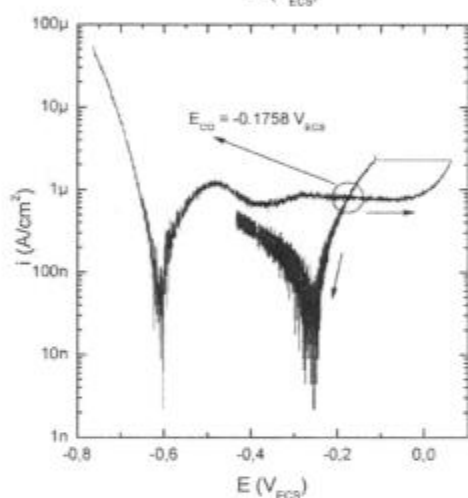


C-22 MA

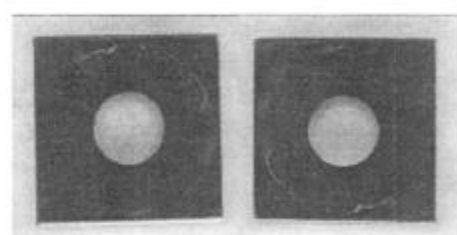
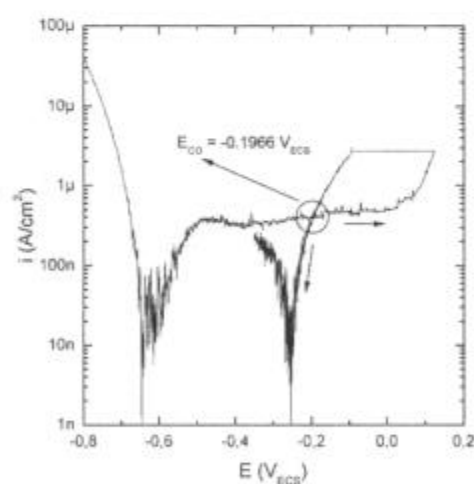
Figura 75: Determinación del potencial de repasivación en solución de NaCl 1 mol/L desaireada, a 90°C y fotografía de la probeta una vez retirados los formadores de rendijas.



C-22 5min a 870°C

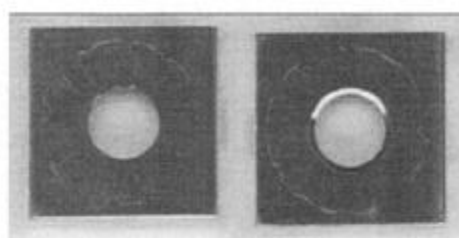
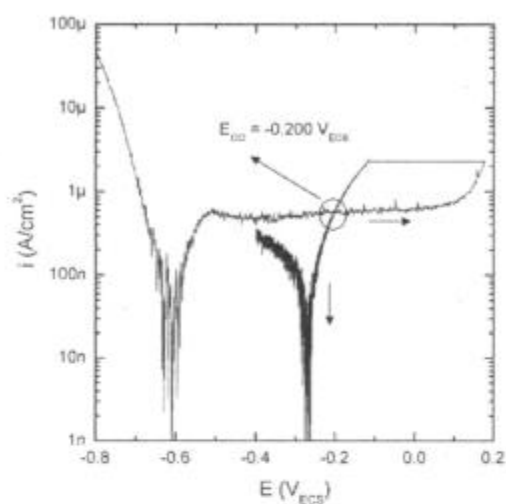


C-22 30 min a 870°C

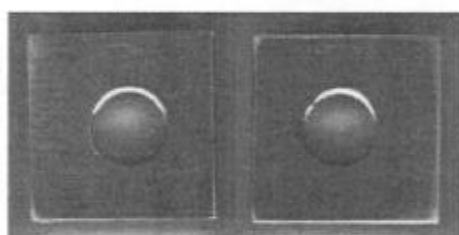
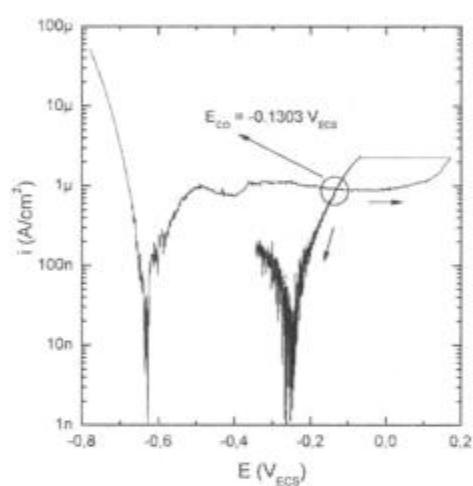


C-22 10 h a 760°C

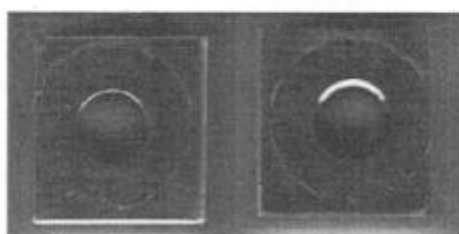
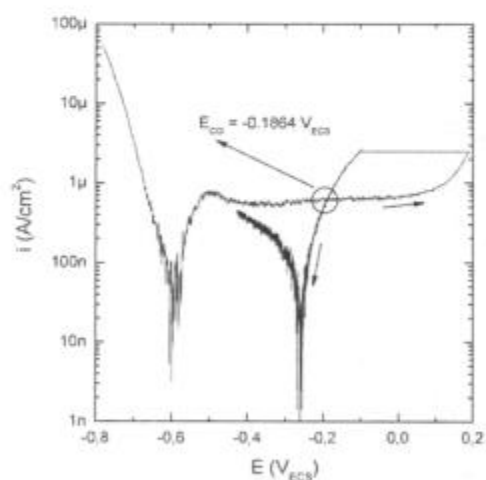
Figura 75: Determinación del potencial de repasivación en solución de NaCl 1 mol/L desaireada, a 90°C y fotografía de la probeta una vez retirados los formadores de rendijas. (Continuación)



C-22 LRO

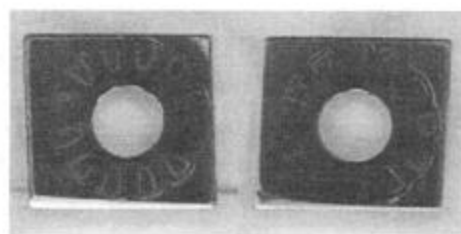
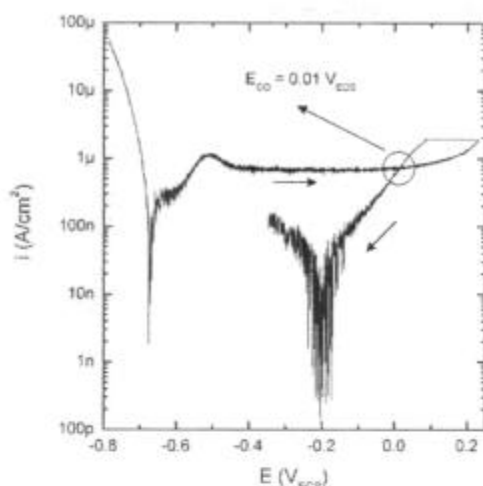


C-22HS MA



C-22HS ETT

Figura 75: Determinación del potencial de repasivación en solución de NaCl 1 mol/L desaireada, a 90°C y fotografía de la probeta una vez retirados los formadores de rendijas. (Continuación)



HYBRID-BC1 MA

Figura 75: Determinación del potencial de repasivación en solución de NaCl 1 mol/L desaireada, a 90°C y fotografía de la probeta una vez retirados los formadores de rendijas. (Continuación)

En la tabla 28 se presentan los valores de E_{CO} obtenidos para cada aleación en su correspondiente condición metalúrgica. El valor de este potencial (E_{CO}) es una medida de la susceptibilidad de la aleación frente a la corrosión en rendijas. Cuando más bajo es el valor del E_{CO} , más susceptible es la aleación a la corrosión en rendijas, en una condición metalúrgica y en un medio determinados [

79]. Los valores presentados son un promedio de los valores obtenidos en las repeticiones realizadas del ensayo. Estos ensayos se realizaron por duplicado, y en algunos casos, por triplicado. En el Apéndice se encuentran todas las mediciones obtenidas para cada aleación, en cada medio y en cada condición metalúrgica.

En la condición MA, la aleación HYBRID-BC1 presentó una menor susceptibilidad de la corrosión en rendijas que la C-22 y C-22HS (mayor E_{CO}). Los distintos tratamientos térmicos realizados a la aleación C-22 no produjeron una disminución de su resistencia a la corrosión en rendijas. En cambio, el envejecido realizado a aleación C-22HS (ETT) aumentó levemente su susceptibilidad a la corrosión en rendijas.

Aleación	Tratamiento térmico	$E_{CO} (V_{ECS})$
C-22	MA	-0,185
	10 horas a 760°C	-0,183
	5 minutos a 870°C	-0,171
	30 minutos a 870°C	-0,177
	LRO	-0,198
C-22HS	MA	-0,134
	ETT	-0,177
HYBRID-BC1	MA	+0,013

Tabla 28: Potenciales de repasivación de aleaciones de níquel en NaCl 1 mol/L, a 90°C.

El método PD-GS-PD fue aplicado satisfactoriamente tanto en la condición metalúrgica MA como en las probetas tratadas térmicamente. Sin embargo, este método aplicado a las probetas que contenían el óxido original formado en el tratamiento térmico, arrojó datos no concluyentes. Las figuras 76-79 muestran las gráficas obtenidas para las probetas con tratamiento térmico sin retirar el óxido formado durante el mismo. Se observó que todas las curvas realizadas a las aleaciones con el óxido original formado en el tratamiento térmico presentaron mucho ruido en la medida de la corriente. Además, todas presentan una histéresis inversa, en donde el potencial en lugar de disminuir en la segunda parte del método (galvanostática), aumentó, produciendo que el cruce de las curvas potenciodinámicas se dé en las zonas catódicas y no en las anódicas de las curvas de vuelta. En las fotografías que se presentan al lado de cada curva se puede observar la coloración que evidencia la presencia del óxido de los tratamientos térmicos. En todas las fotografías se puede ver la forma de los dientes de los formadores de rendija, lo cual llevaría a pensar que se produjo un ataque localizado. Sin embargo, cuando se observan las probetas con mayor aumento se distingue que no se debe a un ataque localizado, sino a la presión de los formadores de rendija sobre el óxido presente en la superficie de las probetas.

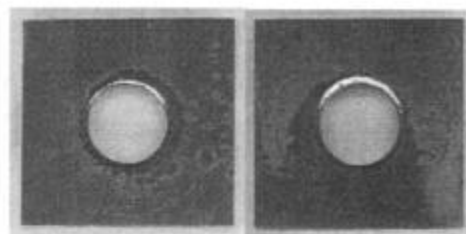
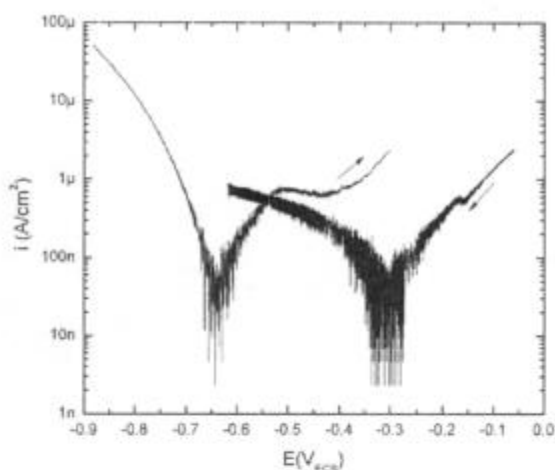


Figura 76: Determinación del potencial de repasivación de la aleación C-22 envejecida 5 minutos a 870°C con el óxido original del tratamiento, en NaCl 1 mol/L, a 90°C, desaireada.

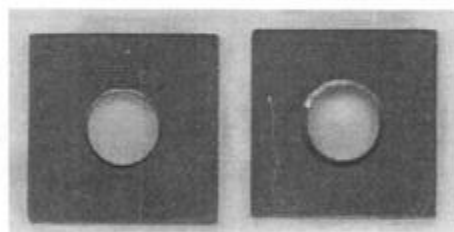
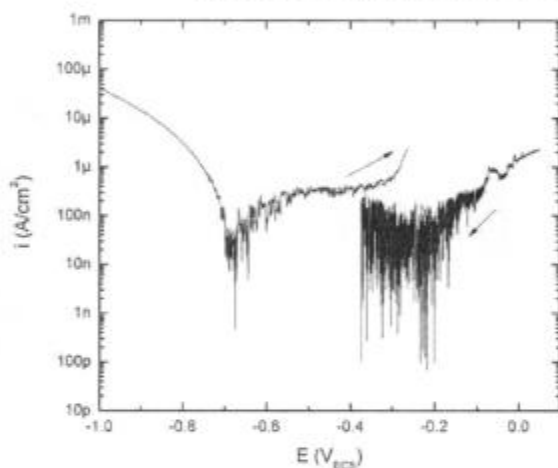


Figura 77: Determinación del potencial de repasivación de la aleación C-22 envejecida 30 minutos a 870°C con el óxido original del tratamiento, en NaCl 1 mol/L, a 90°C, desaireada.

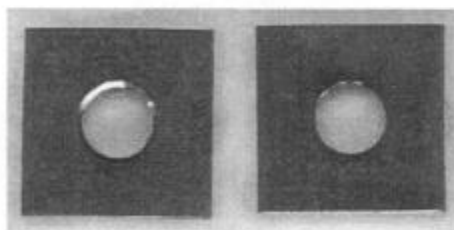
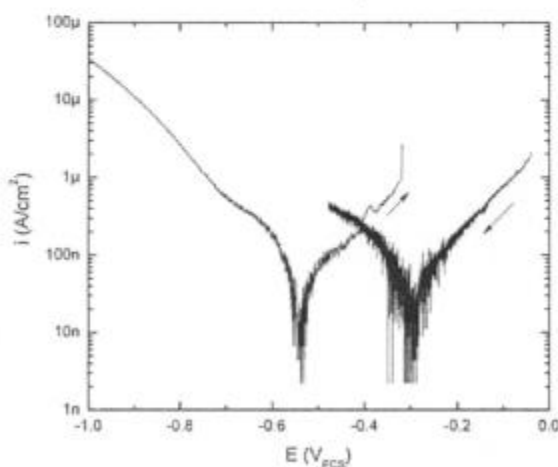


Figura 78: Determinación del potencial de repasivación de la aleación C-22 envejecida 1000 horas a 538°C (LRO) con el óxido original del tratamiento, en NaCl 1 mol/L, a 90°C, desaireada.

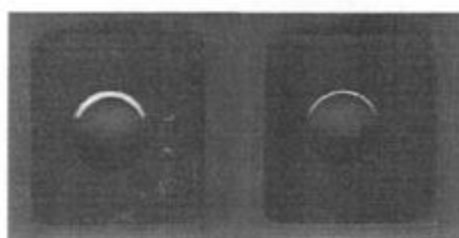
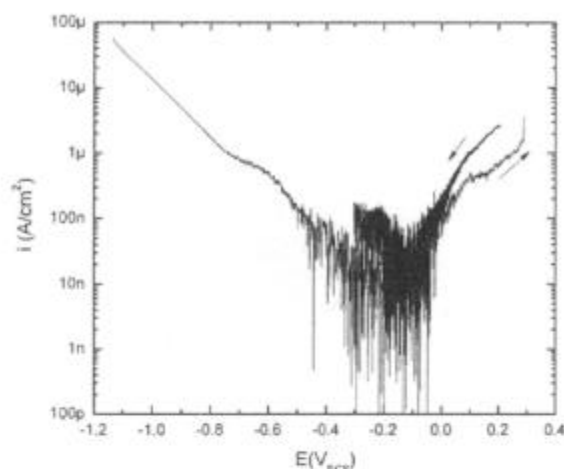


Figura 79: Determinación del potencial de repasivación de la aleación C-22HS envejecida por tratamiento térmico (ETT) con el óxido original del tratamiento, en NaCl 1 mol/L, a 90°C, desaireada.

Nuevamente, el objetivo de aplicar la técnica en probetas con el óxido proveniente de los tratamientos térmicos, es poder evaluar en forma comparativa el comportamiento del material con y sin el óxido de envejecido. Esto es importante dado que en determinadas aplicaciones, como un contenedor de residuos nucleares, el material puede prestar servicio con el óxido del envejecido.

Las figuras 80-99 muestran las observaciones en el microscopio electrónico de barrido de las probetas PCA, luego de los ensayos PD-GS-PD en solución desaireada de NaCl 1 mol/L a 90°C. Se pudieron observar productos de corrosión en las áreas atacadas debajo de los formadores de rendija. Se encontró corrosión intergranular en la probeta de aleación C-22 envejecida por 10 horas a 760°C (figuras 82-84) y en la probeta envejecida por 30 minutos a 870°C (figuras 87 y 88). Esto se debió a la presencia de fases TCP en los bordes de grano y al consecuente empobrecimiento de aleantes en las zonas adyacentes a los límites de grano [24]. En aleación C-22 LRO se observaron productos de corrosión y en ciertos lugares se pudieron distinguir algunos bordes de grano (figura 89 y 90). Se observaron los bordes de grano de la aleación C-22HS tanto en condición metalúrgica MA como en la condición envejecida (ETT) (Figuras 91-96). Este tipo de ataque ha sido descrito como cristalino, en donde diferentes planos cristalinos se corroen a diferentes velocidades, dependiendo de la energía superficial de cada uno [75]. La aleación HYBRID-BC1 se observó el producto de corrosión en las áreas atacadas debajo de los formadores de rendijas (figuras 97-99).

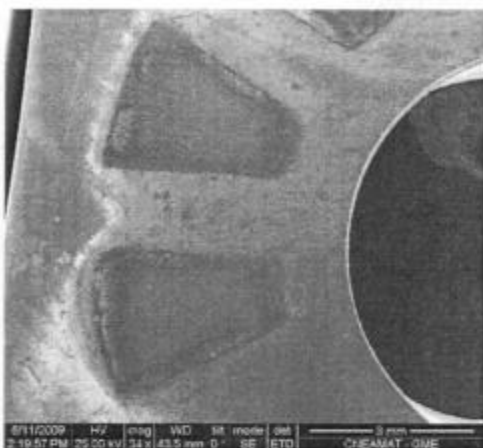


Figura 80: Micrografía probeta PCA C-22 MA después del ensayo PD-GS-PD en NaCl 1 mol/L, 90°C, desaireado.

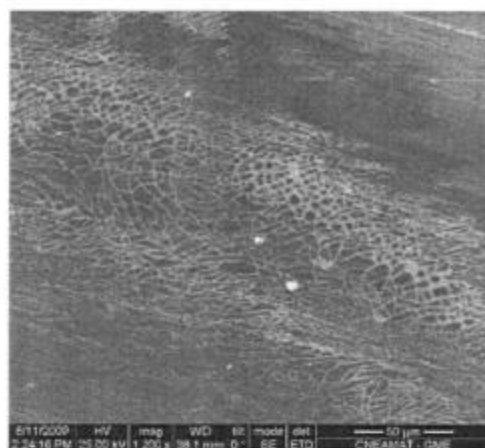


Figura 81: Micrografía probeta PCA C-22 MA después del ensayo PD-GS-PD en NaCl 1 mol/L, 90°C, desaireado.

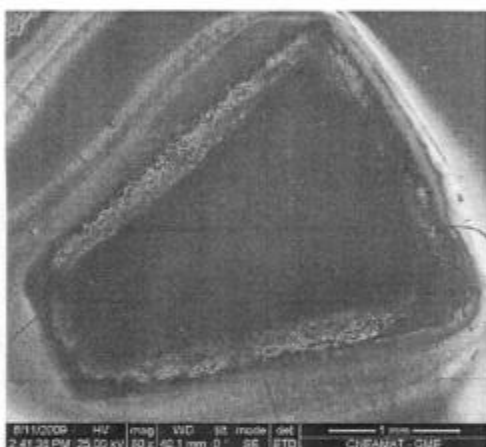


Figura 82: Micrografía probeta PCA C-22 (10h. a 760 °C) después del ensayo PD-GS-PD en NaCl 1 mol/L, 90°C, desaireado.

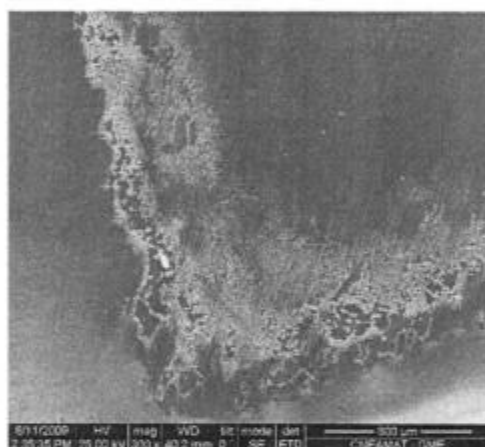


Figura 83: Micrografía probeta PCA C-22 (10h. a 760 °C) después del ensayo PD-GS-PD en NaCl 1 mol/L, 90°C, desaireado.

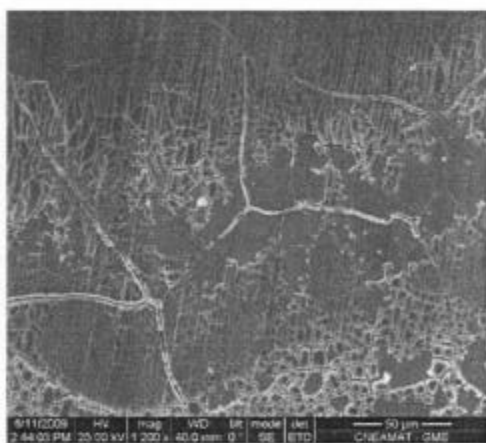


Figura 84: Micrografía probeta PCA C-22 (10h. a 760 °C) después del ensayo PD-GS-PD en NaCl 1 mol/L, 90°C, desaireado.

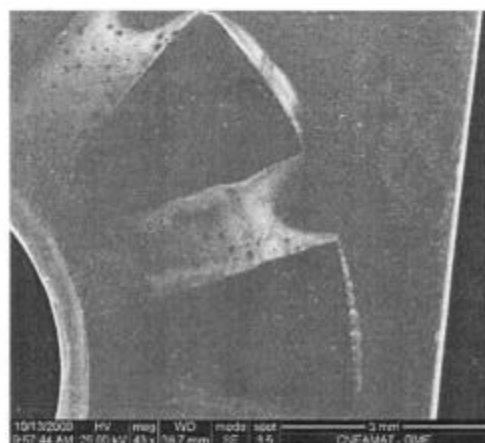


Figura 85: Micrografía probeta PCA C-22 (5 min. a 870 °C) después del ensayo PD-GS-PD en NaCl 1 mol/L, 90°C, desaireado.

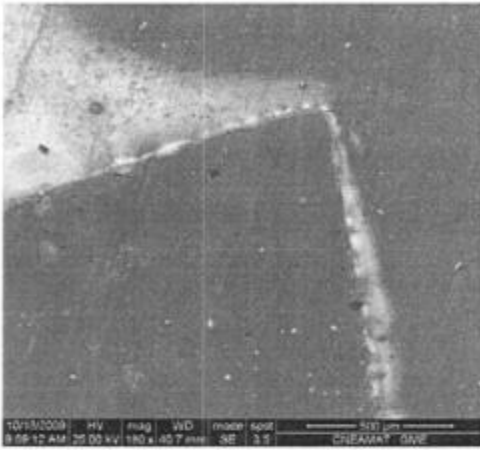


Figura 86: Micrografía probeta PCA C-22 (5 min. a 870 °C) después del ensayo PD-GS-PD en NaCl 1 mol/L, 90°C, desaireado.

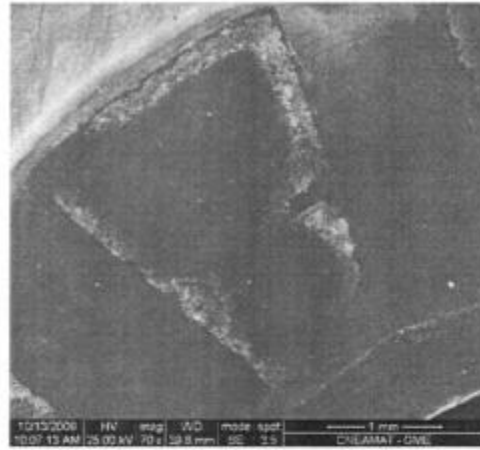


Figura 87: Micrografía probeta PCA C-22 (30 min. a 870 °C) después del ensayo PD-GS-PD en NaCl 1 mol/L, 90°C, desaireado.

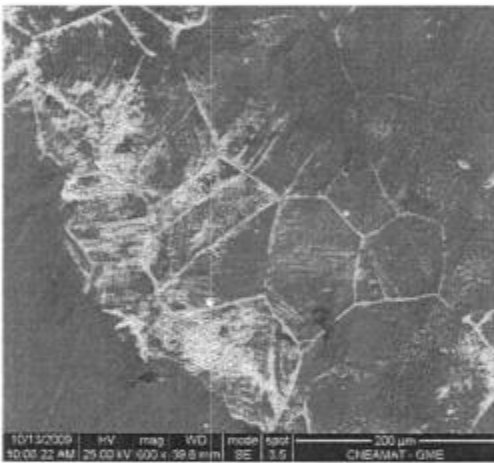


Figura 88: Micrografía probeta PCA C-22 (30 min. a 870 °C) después del ensayo PD-GS-PD en NaCl 1 mol/L, 90°C, desaireado.

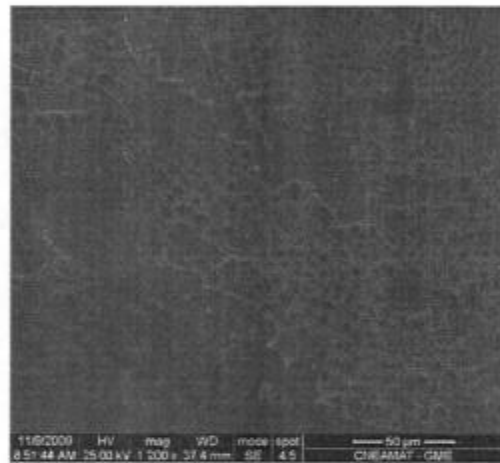


Figura 89: Micrografía probeta PCA C-22 LRO después del ensayo PD-GS-PD en NaCl 1 mol/L, 90°C, desaireado.

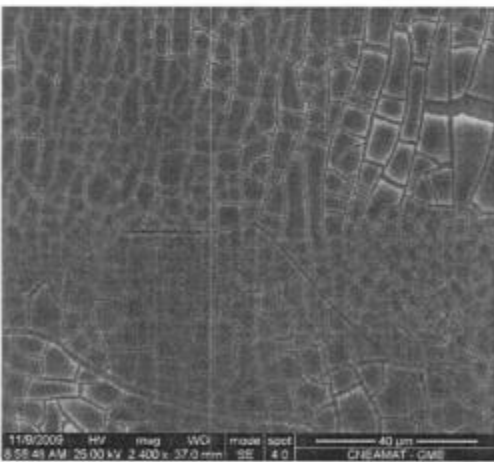


Figura 90: Micrografía probeta PCA C-22 LRO después del ensayo PD-GS-PD en NaCl 1 mol/L, 90°C, desaireado.

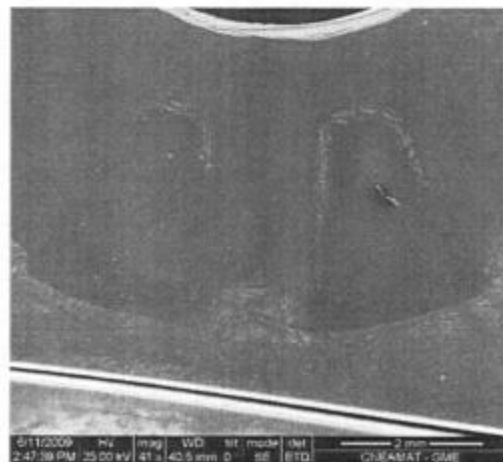


Figura 91: Micrografía probeta PCA C-22HS MA después del ensayo PD-GS-PD en NaCl 1 mol/L, 90°C, desaireado.

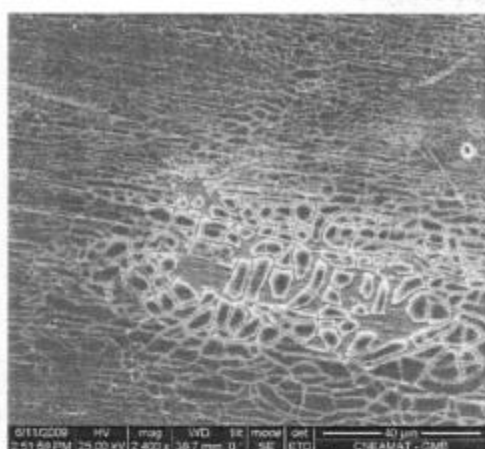


Figura 92: Micrografía probeta PCA C-22HS MA después del ensayo PD-GS-PD en NaCl 1 mol/L, 90°C, desaireado.

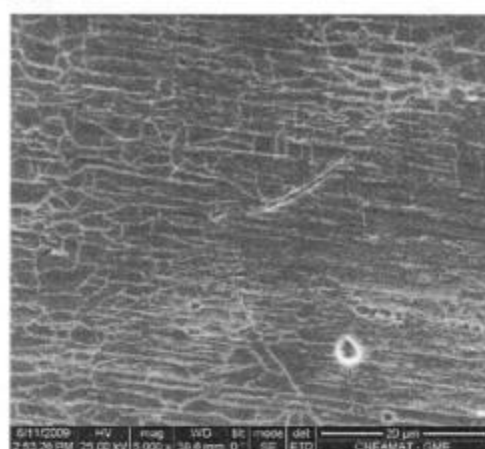


Figura 93: Micrografía probeta PCA C-22HS MA después del ensayo PD-GS-PD en NaCl 1 mol/L, 90°C, desaireado.

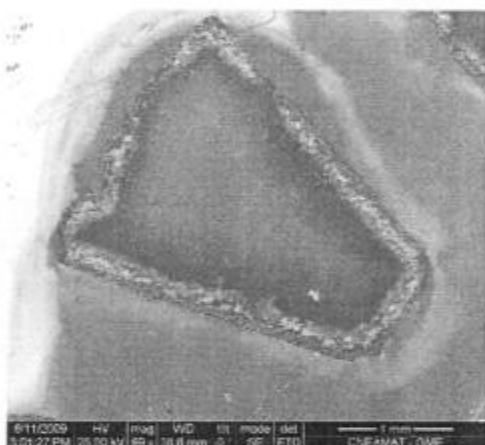


Figura 94: Micrografía probeta PCA C-22HS ETT después del ensayo PD-GS-PD en NaCl 1 mol/L, 90°C, desaireado.

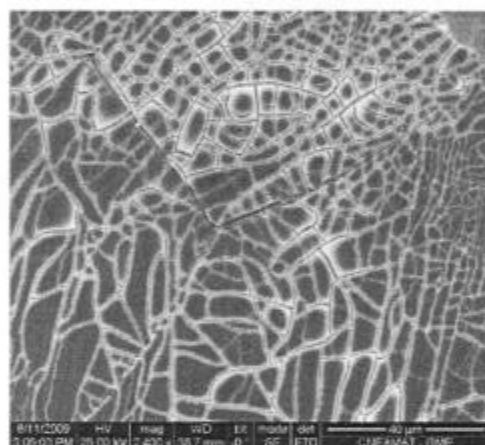


Figura 95: Micrografía probeta PCA C-22HS ETT después del ensayo PD-GS-PD en NaCl 1 mol/L, 90°C, desaireado.

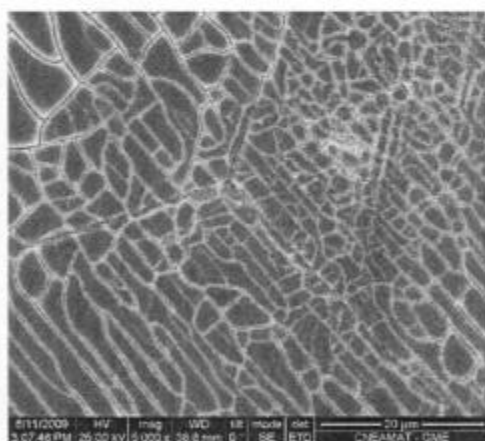


Figura 96: Micrografía probeta PCA C-22HS ETT después del ensayo PD-GS-PD en NaCl 1 mol/L, 90°C, desaireado.

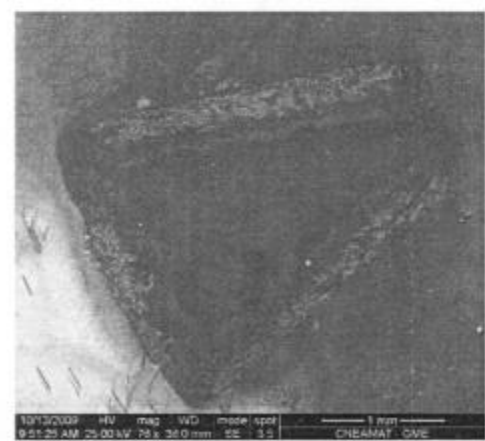


Figura 97: Micrografía probeta PCA HYBRID-BC1 MA después del ensayo PD-GS-PD en NaCl 1 mol/L, 90°C, desaireado.

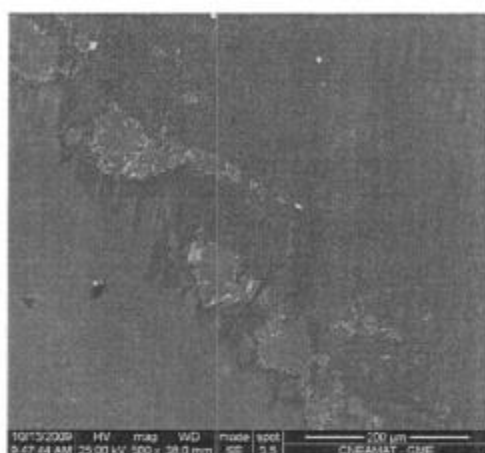


Figura 98: Micrografía probeta PCA HYBRID-BC1 MA después del ensayo PD-GS-PD en NaCl 1 mol/L, 90°C, desaireado.

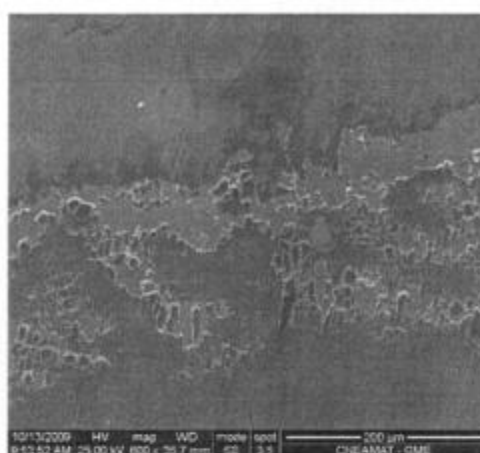


Figura 99: Micrografía probeta PCA HYBRID-BC1 MA después del ensayo PD-GS-PD en NaCl 1 mol/L, 90°C, desaireado.

5 Discusión

En este capítulo se discutirán los aportes realizados en la presente tesis referidos a los efectos de los tratamientos térmicos y de la composición química de las aleaciones Ni-Cr-Mo, sobre su resistencia a la corrosión general y localizada.

5.1 Efectos de los tratamientos térmicos

En cuanto al comportamiento frente a la corrosión generalizada, los tratamientos térmicos realizados a las aleaciones C-22 y C-22HS, no tuvieron influencia en el desempeño de las aleaciones en las distintas condiciones metalúrgicas estudiadas. En general, las velocidades de corrosión (V_{CORR}) de las probetas MA y las tratadas térmicamente de las aleaciones C-22 y C-22HS, en NaCl 1 mol/L y en HCl 1 mol/L, no presentaron grandes diferencias (figuras 50 y 51). Las V_{CORR} halladas para la aleación C-22 en condiciones metalúrgicas MA y LRO, en las condiciones estudiadas, son similares a las encontradas en la bibliografía [18,20,21,27].

Los tratamientos térmicos realizados en el presente trabajo a las aleaciones Ni-Cr-Mo, se clasificaron en tres diferentes grupos:

- Grupo I (Precipitados TCP): en este grupo se incluyó a los tratamientos térmicos que producen (o posiblemente producen) la precipitación de fases TCP en el borde de grano. Estos tratamientos se realizaron a la aleación C-22: 10 horas a 760°C, 5 y 30 minutos a 870°C (tabla 20).
- Grupo II (Precipitación LRO): en este grupo se incluyó al tratamiento térmico que produce la transformación de ordenamiento de largo alcance (1000 horas a 538°C) que se realizó a probetas de la aleación C-22.
- Grupo III (Precipitación LRO + TCP): en este grupo se incluyó al tratamiento térmico realizado a las probetas de la aleación C-22HS, en donde se produce la transformación de ordenamiento de largo alcance (LRO) con la posible precipitación de fases TCP en los bordes de grano (tabla 20).

El efecto de la presencia de fases TCP en los bordes de grano y en el material soldado ha sido estudiado detalladamente para la aleación C-22. Algunos autores refieren un efecto perjudicial sobre la resistencia a la corrosión [24,80-84], mientras que otros indican un efecto despreciable [82]. Dunn y col. señalan que tratamientos térmicos cortos a 870°C realizados a la aleación C-22, causan una disminución del potencial de repasivación en soluciones de cloruros a 95°C [81-84]. Las mismas condiciones metalúrgicas de la aleación C-22, fueron estudiadas en el presente trabajo. Los resultados indicaron que ninguno de los tratamientos térmicos del Grupo I produjo una disminución en la resistencia a la corrosión en rendijas de la aleación C-22 (tabla 28). Estos resultados derivados del método PD-GS-PD, fueron consistentes con los informados anteriormente, obtenidos a partir de las curvas de polarización cíclica (CPP) [81-84]. La precipitación de fases TCP a 760°C y 870°C no redujo la resistencia a la corrosión en rendijas de la aleación C-22, comparada con su condición metalúrgica MA. La diferencia entre los

resultados de Dunn y col. [81-84] y los presentados en este trabajo, se atribuyó a los distintos materiales utilizados en los formadores de rendijas. Los formadores de rendijas de cerámica (alúmina) recubiertos con cinta PTFE, conjuntamente con la aplicación de un torque de 5 N.m (presente trabajo) brindan condiciones de gran reproducibilidad en los ensayos para evaluar la susceptibilidad a la corrosión en rendijas [85,86]. Los formadores de rendijas hechos de PTFE (Dunn y col.) [81-84] no deben ser utilizados por su baja reproducibilidad de datos [87].

La transformación de ordenamiento de largo alcance LRO (Grupo II) no produjo ninguna modificación en la resistencia a la corrosión en rendijas de la aleación C-22, comparada con su condición metalúrgica MA (tabla 28). Este resultado es el esperado debido a que la fase ordenada es de similar composición química a la fase gama de la matriz [3, 16, 36].

El tratamiento térmico realizado a la aleación C-22HS (Grupo III) aumentó la susceptibilidad de la aleación frente a la corrosión en rendijas comparada con su condición metalúrgica MA (tabla 28). La probeta envejecida de la aleación C-22HS mostró una menor resistencia a la corrosión en rendijas que la probeta MA. Sin embargo, la susceptibilidad a la corrosión en rendijas de la aleación C-22HS envejecida resultó similar a la de la aleación C-22 MA, por lo cual puede considerarse muy buena.

El E_{CO} no pudo ser determinado en las probetas que contienen el óxido original producido durante el tratamiento térmico. Los barridos directo e inverso realizados para su determinación, nunca llegaron a cruzarse (figuras 76-79). Esto puede deberse a que la carga eléctrica en las etapas 1 y 2 del método PD-GS-PD, se consumió en otros procesos no relacionados con la iniciación y propagación de la corrosión en rendijas. Estos procesos pueden estar relacionados con la oxidación y/o disolución de la película de la superficie. Se observó un importante ennoblecimiento en el potencial de corrosión en las probetas con el óxido original. La señal de corriente registrada durante las distintas etapas del método PD-GS-PD presentó mucho ruido, en la mayoría de los casos. Rebak y col. [88] estudiaron el efecto de la capa de óxido formado al aire a alta temperatura (SHT) sobre la aleación C-22. Ellos utilizaron la técnica CPP y concluyeron que las probetas con el óxido mostraron la misma resistencia a la corrosión en rendijas que las probetas MA. Si bien los valores del potencial de repasivación hallados para las probetas MA y SHT fueron similares, la respuesta de la densidad de corriente versus potencial registrada fue muy diferente [88]. Es probable que la técnica PD-GS-PD pueda adaptarse para determinar E_{CO} . Establecer una corriente mayor en la etapa 2 del método (por ejemplo $I_{CS} = 3$ mA), o establecer mayores tiempos de espera en esa etapa galvanostática son soluciones propuestas para futuros ensayos.

5.2 Efectos de la composición química de las aleaciones

Como se ha expresado en la sección 1.4 - Aleaciones Ni-Cr-Mo, cada elemento aleante cumple una función determinada dentro de la familia Ni-Cr-Mo. Así, el Cr tiene como objetivo mejorar el comportamiento frente a la corrosión de la aleación en medios oxidantes, mientras que el Mo y el W lo hacen en medios reductores. Es decir, el rol del cromo en la aleación es exactamente el opuesto al

del Mo y W. También se ha presentado en la sección el concepto del factor APF (*Atomic Percent Factor*), el cual permite determinar una buena resistencia a la corrosión, sobre la base del correcto balance de los elementos aleantes. Si el valor del factor APF se encuentra en un cierto intervalo (2,5 a 3,3), se logra obtener en buen rendimiento de la aleación tanto en medios oxidantes como reductores. En la tabla 29 se encuentran los valores de APF calculados para las aleaciones estudiadas en el presente trabajo.

Aleación	Cr	Mo	W	$APF = \frac{4Cr}{(2Mo+1W)}$
C-22	22	13	3	3,26
C-22HS	21	15	1	2,71
HYBRID-BC1	15	22	-	1,36

Tabla 29: Valores calculados de APF para las aleaciones Ni-Cr-Mo.

Las aleaciones C-22 y C-22HS se encuentran dentro de este intervalo, con lo cual es de esperar que sus velocidades de corrosión sean bajas tanto en medios oxidantes como en medios reductores. La aleación HYBRID-BC1, presenta un valor de APF más bajo, lo que permite esperar que la aleación presente un mejor comportamiento en medios reductores.

De acuerdo a los resultados obtenidos en NaCl 1 mol/L, todas las aleaciones presentaron bajas velocidades de corrosión y no mostraron grandes diferencias entre las mismas (figura 50). El comportamiento pasivo de las tres aleaciones fue similar, pero en la zona transpasiva se observó que la aleación con mayor contenido de molibdeno (HYBRID-BC1) presentó una disminución de densidad de corriente (pico anódico). Miyagusuku y Devine [89] estudiaron el comportamiento electroquímico de la aleación C-22, y lo confrontaron con el comportamiento de los elementos mayoritarios puros, Cr y Mo. El trabajo de Miyagusuku y Devine [89] indica que la disolución transpasiva del Mo ocurre a menores potenciales que la del Cr. Considerando que esto se mantiene para mayores valores de pH, el pico anódico observado en la aleación HYBRID-BC1 podría atribuirse al Mo. Sin embargo, se requiere un estudio más profundo sobre el tema para establecerlo fehacientemente, lo cual está fuera del alcance del presente trabajo.

Por el contrario, se observaron diferencias en los comportamientos de las distintas aleaciones al estudiarlas en HCl. Las aleaciones C-22 y C-22HS presentaron un pico activo/pasivo (figura 73), mientras la aleación HYBRID-BC1 no presentó un pico de transición claro, sino una zona pseudopasiva con una densidad de corriente mucho mayor a las otras dos aleaciones. En este caso se pudo verificar claramente la influencia de los elementos aleantes. La aleación HYBRID-BC1 es la que contiene mayor porcentaje de Mo de las tres. Con el agregado creciente de Mo, la densidad de corriente crítica para la pasivación disminuye notablemente [

79]. Es por esa razón que se asumió que la ausencia de pico activo/pasivo y el comportamiento pseudopasivo que presentó la aleación HYBRID-BC1 es debido a

su alto contenido de Mo y su bajo contenido de Cr, respectivamente. El cromo mejora la resistencia a la corrosión en ácidos oxidantes por formación de una película rica en cromo. Su menor contenido en la aleación HYBRID-BC1, lleva a que ésta presente una densidad de corriente mucho mayor en la zona pseudopasiva. En cuanto a los velocidades de corrosión halladas en HCl, se observó que la aleación HYBRID-BC1 presentó un mejor desempeño frente a la C-22 y la C-22HS (figura 51). Esto se debió a que en la región de bajos potenciales, cuando las aleaciones se hallan en el estado activo, el molibdeno ejerce su efecto benéfico, lo cual se verificó en las menores velocidades de corrosión de la aleación HYBRID-BC1 con respecto a las otras dos (figura 51). Se encontró una dependencia de la velocidad de corrosión y del potencial de corrosión de la aleación en función del contenido de Mo, cuando están expuestas a HCl 1 mol/L. La V_{CORR} en HCl disminuyó con el aumento del contenido de Mo, y este comportamiento se asoció al ennoblecimiento del E_{CORR} (figura 100).

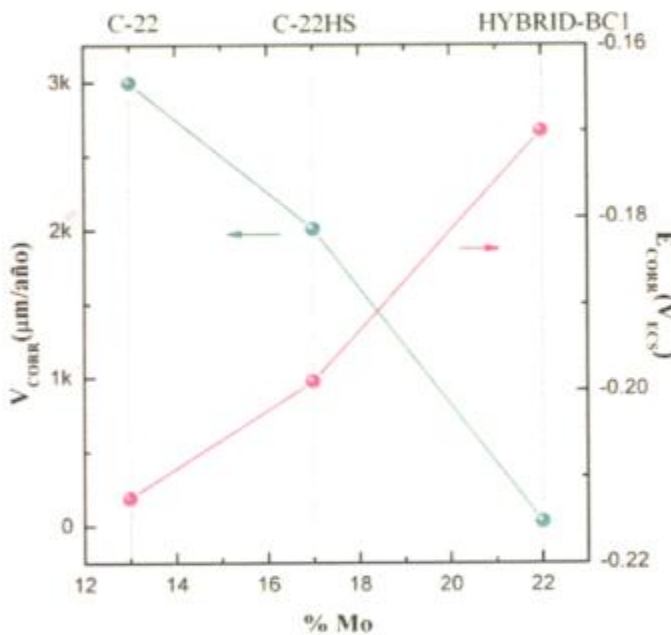


Figura 100: Velocidad de corrosión y potencial de corrosión en función del contenido de Mo para las aleaciones Ni-Cr-Mo en HCl 1 mol/L a 90°C.

El efecto del Mo en las aleaciones Ni-Cr-Mo, es similar al efecto en los aceros inoxidable [

79]. Varios autores dedicaron su trabajo a estudiar y a entender la causa del efecto beneficioso del Mo, y los resultados se pueden agrupar en dos grupos: los modelos que asumen que el Mo incorporado en la capa pasiva es el responsable de mejorar las propiedades protectoras, y los modelos que asumen que el Mo influye en la cinética de los procesos de activación dentro de la picadura. En el primer grupo, se sugiere que el molibdeno se incorpora en la película pasiva como Mo^{+4} ,

Mo^{+6} y Mo^0 . Esta película posee una estructura bicapa con una capa selectiva interna aniónica y una capa selectiva externa catiónica (figura 101) [79, 90].

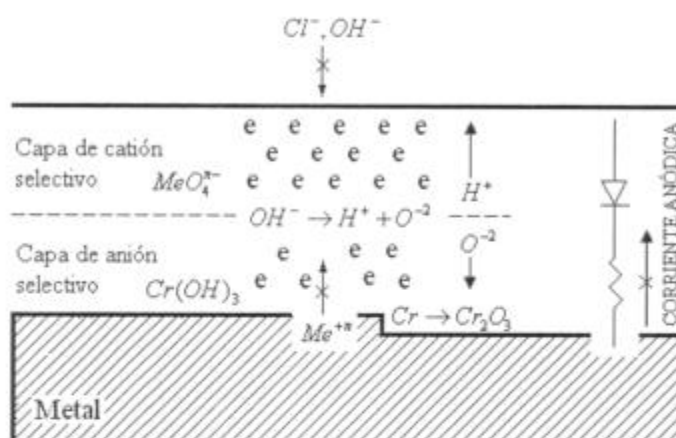
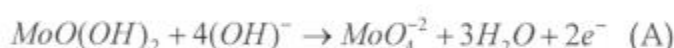


Figura 101: Película pasiva bicapa según los modelos que asumen que el Mo incorporado en la capa pasiva es la responsable de mejorar las propiedades protectoras [79, 90].

La capa selectiva catiónica de iones de Mo inhibe el egreso de cationes y el ingreso de iones Cl^- . Brooks y col. [

79, 91] remarcaron que, de acuerdo con la información termodinámica, esta clase de ión no puede ser producido a bajos potenciales en la región pasiva, y asumieron que el ión se forma en el estado sólido de acuerdo a la reacción A.



En el segundo grupo, el cual ha sido propuesto por varios autores, se postula que el Mo se involucra en los procesos de disolución y repasivación en la picadura (o rendija); es decir, el Mo reduce la velocidad de disolución anódica en el estado activo, incrementa el E_{CORR} en solución ácida y aumenta el potencial crítico para el inicio de la corrosión localizada [

79]. Lillard y col. [

79, 92] sugirieron que el MoO_4^{2-} formado durante los primeros estadios de la corrosión en rendijas, retarda y disminuye la propagación de la corrosión en la rendija. En un estadio posterior, se produce la acidificación dentro de la rendija, y el óxido no puede ser formado. Galvele [

79,93] propuso que el Mo reduce la velocidad de disolución en soluciones de HCl a través de la disminución de la velocidad de disolución de cloruros metálicos, tales como CrCl_3 . Similarmente, Schneider y col. [

79, 94] concluyeron en su trabajo, que la presencia de Mo conduce a la formación de un cloruro metálico insoluble que facilita la repasivación. En este trabajo de tesis no se intenta determinar cual es la razón por la cual el Mo posee un efecto beneficioso, pero sí se deja en claro que el aumento del contenido de este

elemento en las aleaciones estudiadas, produjo el ennoblecimiento del potencial de repasivación y con ello, el aumento de la resistencia a la corrosión localizada (tabla 28).

En la figura 102 se muestra el valor de E_{CO} en función del valor del PREN (*Pitting Resistance Equivalent Number*).

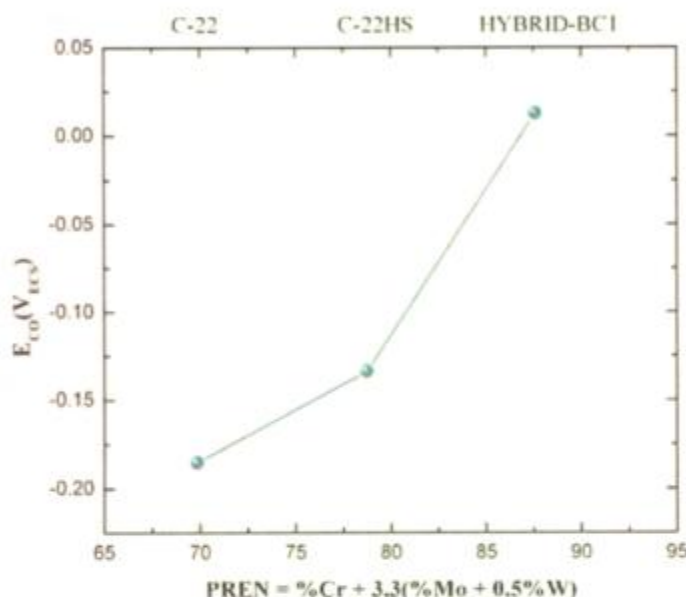


Figura 102: Potencial de repasivación en función del PREN (*Pitting Resistance Equivalent Number*)

El PREN es un índice establecido sobre la base de resultados experimentales y es frecuentemente usado como una medida de la resistencia a la corrosión localizada de la aleación en función de la composición de la misma. Cuando mayor es este valor, mayor resistencia tiene la aleación a la corrosión localizada [

79]. El PREN se determina a través de la ecuación 10. En la figura 102 se puede observar que el valor de E_{CO} se correlaciona muy bien con el valor hallado de PREN para cada aleación.

$$PREN = \%Cr + 3.3(\%Mo + 0.5\%W) \quad (10)$$

Es sabido que el comportamiento electroquímico de los metales en medios ácidos que contienen cloruros, determina su susceptibilidad a la corrosión localizada (picado y corrosión en rendijas) [

79]. El potencial de repasivación de la corrosión en rendijas ($E_{R,CREV}$) puede ser expresado, en términos del modelo de acidificación localizada, de acuerdo a la ecuación 11.

$$E_{R,CREV} = E_{CORR}^* + \eta + \Delta\phi \quad (11)$$

Donde E_{CORR}^* es el potencial de corrosión en el medio acidificado dentro de la rendija, η es la polarización necesaria para obtener la una densidad de corriente lo suficientemente alta para mantener una acidificación crítica dentro de la rendija, y $RI = \Delta\phi$ es la caída de potencial dentro de la rendija (I es la corriente circulante y R la resistencia óhmica) [46]. $E_{R,CREV}$ puede ser asimilado al E_{CO} determinado en el presente trabajo en NaCl 1 mol/L a 90°C. E_{CORR}^* puede asimilarse a E_{CORR} medido a 24 horas de inmersión en HCl 1 mol/L a 90°C.

Trabajos publicados previamente determinaron el valor del pH de despasivación (pH_D) para la aleación C-22 en condición metalúrgica MA, en soluciones conteniendo cloruros a 90°C. Este valor representa el valor de pH por debajo del cual se asegura la acidificación necesaria para la propagación de la corrosión localizada. Los valores hallados son $pH_D = 0,3$ [95] y $pH_D = 0,5$ [96], en condiciones aireadas. Se espera que el valor de pH_D disminuya con el aumento del contenido de Mo. La asociación de la solución utilizada en el presente trabajo de HCl 1 mol/L a la solución dentro de la rendija, es una hipótesis aceptable para fines de comparación. Así, teniendo en cuenta lo anterior, la ecuación 11 puede expresarse como:

$$E_{CO} = E_{CORR} + \eta + \Delta\phi \quad (12)$$

Si se representan los valores de E_{CO} en NaCl 1 mol/L a 90°C y E_{CORR} medido a 24 h en HCl 1 mol/L a 90°C, en función del valor de PREN (para poder representar las tres aleaciones estudiadas), se encuentra que ambos potenciales aumentan con el PREN indicando la correlación a la ecuación 12. La resistencia a la corrosión localizada aumentó con el contenido de Mo, ya que los valores del PREN para las aleaciones estudiadas en el presente trabajo son principalmente afectados por el contenido de Mo. Esta representación se muestra en la figura 103.

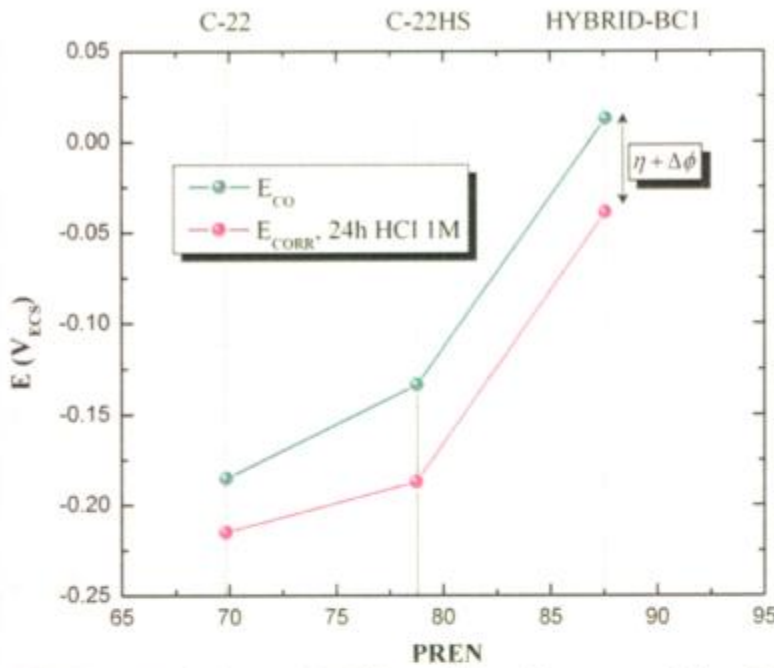


Figura 103: E_{CO} medido en NaCl 1 mol/L y E_{CORR} medido a 24 h en HCl 1 mol/L en función del PREN.

Se puede observar que el incremento de E_{CO} con el contenido de Mo, se debió en su totalidad al ennoblecimiento de E_{CORR} . La diferencia entre los valores de E_{CO} y E_{CORR} estuvo en un intervalo de 0,030V y 0,050 V. Esto indica que los valores de los términos $\eta + \Delta\phi$ de la ecuación 12 fueron muy pequeños. Se espera que la caída óhmica dentro de la rendija ($\Delta\phi$) sea pequeña, sabiendo que la densidad de corriente a E_{CO} , está por debajo de 100 $\mu A/cm^2$ [25, 97]. En estas condiciones, el término más significativo de la ecuación 12 es η , asociado al proceso de transferencia de carga. Esto indica que la propagación de la corrosión en rendijas a potenciales ligeramente mayores que E_{CO} estaría bajo el control del proceso de transferencia de carga, y no bajo el control óhmico.

6 Conclusiones

- ⇒ Todas las aleaciones de níquel estudiadas presentaron una velocidad de corrosión generalizada muy baja en NaCl 1 mol/L a 90°C, independientemente de su composición química y de su condición metalúrgica.
- ⇒ La aleación HYBRID-BC1 presentó una velocidad de corrosión generalizada muy inferior a la de las aleaciones C-22 y C-22HS en HCl 1 mol/L, a 90°C.
- ⇒ La aleación HYBRID-BC1 presentó una menor susceptibilidad a la corrosión en rendijas que las aleaciones C-22 y C-22HS, en la condición metalúrgica MA.
- ⇒ El mejor desempeño de la aleación HYBRID-BC1 en HCl 1 mol/L, y su menor susceptibilidad a la corrosión en rendijas se atribuyeron a su mayor contenido de molibdeno, manteniendo un contenido de cromo lo suficientemente alto como para presentar una buena pasividad en NaCl 1 mol/L, a 90°C.
- ⇒ Los distintos tratamientos térmicos realizados a la aleación C-22 no produjeron una disminución de su resistencia a la corrosión en rendijas. En cambio, el envejecido térmico realizado a la aleación C-22HS (ETT) aumentó levemente su susceptibilidad a la corrosión en rendijas.

7 Recomendaciones para trabajos futuros

1. Determinar si precipitan fases topológicamente compactas en la aleación C-22HS cuando se la somete al tratamiento térmico para elevar su resistencia mecánica.
2. Estudiar el comportamiento frente a la corrosión de la aleación HYBRID-BC1 en diferentes condiciones metalúrgicas.
3. Estudiar el comportamiento frente a los distintos tipos de corrosión de las aleaciones recientemente introducidas al mercado (C-22HS y HYBRID-BC1) en un intervalo de medios y condiciones mucho más amplios.
4. Determinar si la aleación HYBRID-BC1 presenta un verdadero estado pasivo y si existe una transición activo/pasiva en HCl 1 mol/L a 90°C.

8 Referencias

- 1- Convención conjunta sobre seguridad en la gestión del combustible gastado y sobre seguridad en la gestión de desechos radiactivos, tercer informe nacional, CNEA, 2008
- 2- Marta H. De Pahissa, "Gestión final del combustible gastado y residuos de alta actividad: situación y tendencias en el mundo", Revista CNEA N° 27/28, Año 7, jul/dic 2007, pp. 11 - 22.
- 3- Martín A. Rodríguez, Aleación C-22: una barrera resistente a la corrosión en contenedores de residuos nucleares de alta actividad. Tesis de Doctorado, Instituto de Tecnología "Prof. Jorge A. Sabato", Universidad Nacional de General San Martín, Argentina, 2008.
- 4- "La gestión del combustible gastado de las centrales nucleares", documento elaborado por Foro Nuclear, disponible en www.foronuclear.org
- 5- Marta H. de Pahissa, "Gestión final de combustible gastado y residuos de alta actividad: situación y tendencias en el mundo. Parte II", Revista de la Comisión
- 6- "El almacenamiento geológico profundo de los residuos radiactivos de alta actividad. Principios básicos y tecnología", disponible en www.enresa.es. Dic/2001. Nacional de Energía Atómica, pp. 14 - 31, año 8, N° 29-30, enero/junio del 2008.
- 7- R. M. Carranza, Materiales metálicos para los contenedores de residuos nucleares de alta actividad, Informe CNEA, 2003.
- 8- J. -M. Gras, Life prediction for HLW containers - issues related to long-term extrapolation of corrosion resistance, C. R. Physique 3 pp. 891-902, 2002.
- 9- Artículo extraído de la página <http://www.lvrj.com/opinion/7598337.html>, Diario "Las Vegas Review-Journal", fecha de ingreso: 23/11/2009.
- 10 - Artículo extraído de la página <http://articles.latimes.com/2009/mar/11/nation/na-nuclear-waste11>, Diario "Los Angeles Times", fecha de ingreso: 23/11/2009.
- 11 - Artículo extraído de la página <http://www.lvrj.com/news/yucca-mountain-seen-as-possible-reprocessing-site-83787692.html>, Yucca Mountain seen as possible reprocessing site. Nuclear waste still up in air, Diario "Las Vegas Review-Journal", 8/02/10.
- 12- "Nuclear waste, Preliminary observations on the quality Assurance program at the Yucca Mountain Repository", United States General Accounting Office, May 2003.
- 13- Yucca Mountain Science and Engineering Report, U. S. Department of Energy, Office of Civilian Radioactive Waste Management, DOE/RE-0539, Las Vegas, NV, May 2001.
- 14- G. M. Gordon, "F.N. Speller Award Lecture: Corrosion considerations related to performance disposal of high level radioactive waste", Corrosion, Vol. 58, N° 10, pp. 811 - 825. 2002.
- 15- Raúl B. Rebak and John C. Estill, "Corrosion modes for alloy 22 regarding lifetime expectancy of nuclear waste containers", Fall Meeting of the Materials Research Society, Boston, 2002.
- 16- H.M. Tawancy, R. B. Hercheenroeder and A. I. Asphahani, High Performance Ni-Cr-Mo-W alloy. Journal of Metals, pp.37-43, June 1983.
- 17- Raúl B. Rebak, Paul Crook. Nickel Alloys for Corrosive Environments. Haynes International Inc. Kokomo, Indiana.
- 18- Raúl B. Rebak. Metallurgical Effects on the Corrosion Behavior of Nickel Alloy. ASM Metals Handbook, Vol. 13A, Corrosion: Fundamental, Testing, and Protection, pp. 279-286, ASM International, Metals Park, OH, 2003.
- 19- Haynes International, Guide to corrosion-resistant nickel alloys, brochure H-2114B, 2002.

- 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, Vol. 14, N°2, pp. 317-335, 1989.
- 21- Martín 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 de Tecnología "Prof. Jorge A. Sabato", Universidad Nacional de General San Martín, Argentina, 2004
- 22- L. M. Pike and D. L. Klarstrom, A new corrosion-resistant Ni-Cr-Mo alloy with high strength, paper 04239, Corrosion 2004, NACE Intl. Houston, TX, 2004.
- 23- J. R. Hayes, J.J. Gray, A.W. Szmódís and C.A. Orme, Influence of Chromium and Molybdenum on the corrosion of nickel-based alloy. Corrosion - Vol. 62, N° 6.
- 24- H.M. Tawancy, "Precipitation characteristics of μ -phase in wrought nickel-base alloys and its effect on their properties". Journal of Materials Science, Vol. 31, pp. 3929 - 3936, 1996.
- 25 - M. A. Rodríguez, R. M. Carranza and R. B. Rebak, "Effect of Potential on crevice corrosion kinetics of Alloy 22" Corrosion, 66, pp. 015007-1 - 015007-14, 2010.
- 26- Handbook of Corrosion Data, Edited by Bruce D. Craig, Metallurgical Consultants, Inc. ASM International, pp. 50 - 52, 1990.
- 27- Haynes International, "HASTELLOY® C-22® ALLOY", brochure H-2019F, 2002.
- 28- Haynes International, "CORROSION-RESISTANT WELD FILLER METAL Solving Weld Metal Corrosion Problems with HASTELLOY® C-22® alloy", brochure H-2062B, 1991.
- 29- M. J. Cieslak, T. J. Headley and A. D. Roming, Jr., "The welding metallurgy of Hastelloy alloys C-4, C-22 and C-276", Metallurgical Transactions A, Vol. 17A, pp. 2035 - 2047, 1986.
- 30- M. J. Cieslak, G. A. Knorovsky, T. J. Headley and A. D. Roming, Jr., "The use of new PHACOMP in understanding the solidification microstructure of nickel base alloy weld metal", Metallurgical Transactions A, Vol. 17A, pp. 2107 - 2116, 1986.
- 31- N. S. Meck, L. Pike and P. Crook, "Corrosion performance of a new age-hardenable Ni-Cr-Mo alloy", paper N° 08181, Corrosion/08, NACE International.
- 32- Haynes International, "HASTELLOY® C-22HS® ALLOY", brochure H-2122, 2005.
- 33- Haynes International, "CORROSION-RESISTANT ALLOY AT A GLANCE HASTELLOY® C-22HS® alloy", brochure H-2120A, 2008.
- 34- P. Crook, N. S. Meck and N. E. Koon, "The corrosion characteristics of a uniquely versatile nickel alloy", paper N° 08190, Corrosion/08, NACE International.
- 35- Haynes International, "CORROSION-RESISTANT A NEW ALLOY CONCEPT HASTELLOY® HYBRID-BC1® alloy", brochure H-3174, 2008.
- 36- P.E.A. Turchi, L. Kaufman, Zi-Kui Lui, "Modeling of Ni-Cr-Mo based alloys: Part I - phase stability", Computer Coupling of Phase Diagrams and Thermochemistry, pp. 70 - 87, 2006.
- 37- R. B. Leonard, "Thermal stability of Hastelloy C-276", Corrosion Vol 25, N° 5, pp. 222 - 228, 1969.
- 38- F.G. Hodge, "Effect of aging on the anodic behavior of Ni-Cr-Mo alloys", Corrosion Vol 29, N° 10, pp. 375 - 383, 1973.
- 39- M. H. Brown and R.W. Kirchner, "Sensitization of wrought high nickel alloys", Corrosion Vol 29, N° 12, pp. 470 - 474, 1973.
- 40- M.A. Streicher, "Effect of composition and structure on crevice, intergranular, and stress corrosion of some wrought Ni-Cr-Mo alloys", Corrosion Vol 32, N° 3, pp. 79 - 93, 1976.
- 41- F. G. Hodge and R.W. Kirchner, "An improved Ni-Cr-Mo alloy for corrosion service", Corrosion Vol 32, N° 8, pp. 332 - 336, 1976.

- 42- M. Raghavan, R. R. Mueller, G. A. Vaughn and S. Floreen, "Determination of isothermal sections of nickel rich portion of Ni-Cr-Mo system by analytical electron microscopy", *Metallurgical Transactions A*, Vol. 15A, pp. 783 - 792, 1984.
- 43- U. L. Heubner, E. Altpeter, M. B. Rockel and E. Wallis, "Electrochemical behavior and its relation to composition and sensitization of Ni-Cr-Mo alloys in ASTM G-28 solution", *Corrosion* Vol. 45, N° 3, pp. 249 - 259, 1989.
- 44- R. B. Rebak, N. E. Koon, J. R. Dillman, P. Crook and T. S. E. Summers, "Influence of aging on microstructure mechanical properties and corrosion resistance of Ni-22Cr-
- 45- M. Raghavan, B. J. Berkowistz and J. C. Scalón, "Electron microscopic analysis of heterogeneous precipitates in Hastelloy C-276", *Metallurgical Transactions A*, Vol. 13A, pp. 979 - 984, 1982.
- 46- J.R. Galvele y G.S. Duffó, "Degradación de Materiales -I. Corrosión", Primera Edición, Jorge Baudino Ediciones, Instituto Sabato, UNSAM-CNEA, Buenos Aires, 2006.
- 47 - R. Kelly, J. Scully, D. Shoesmith and R. Buchheit, "Electrochemical techniques in corrosion science and engineering", Marcel Dekker, Inc. NY, 2003.
- 48- Z. Szklarska-Smialowska, Pitting and Crevice Corrosion, NACE Intl, 2005.
- 49 -R. Carranza, "Técnicas electroquímicas para la determinación de la velocidad de corrosión", Instituto Sabato, UNSAM, actualizado 2008.
- 50- 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, pp. 189-216, 2000.
- 51 - Digby D. Macdonald, "Passivity - the key to our metals-based civilization", *Pure Appl.Chem.*, Vol. 71, No. 6, pp. 951-978, 1999.
- 52 - M. Bojinov, G. Fabricius, P. Kinnunen, T. Laitinen, K. Mäkelä, T. Sario and G. Sundholm, "Electrochemical study of the passive behavior of Ni-Cr alloys in a borate solution - a mixed-conduction model approach", *Journal of the Electroanalytical Chemistry*, 504, pp. 29-44, 2001.
- 53 - Elzbieta Sikora, Digby Macdonald, "Nature of the passive film on nickel", *Electrochemical Acta*, pp. 69-77, 2002.
- 54 - M. Okuyama, S. Haruyama, *Corr. Sci.* 14, 1974.
- 55 - S. Boudin, J. Vignes. G. Lorang, M. Da Cunha, G. Blondiaux, S. Mikhailov, J. Jacobs and H. Brongersma, "Analytical and electrochemical study of passive films formed on nickel-chromium alloys: influence of the chromium bulk concentration", *Surface and Interface Analysis*, Vol. 22, pp. 462 - 466, 1994.
- 56 - 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*, Vol. 144 N°4, pp. 1231-1243, 1997.
- 57 - 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 H₂SO₄", *Journal of the Electrochemical Society*, Vol. 148 N°10, pp. B405 - B411, 2001.
- 58 - K. Hashimoto, K. Asami, A. Kawashima, H. Habazaki and E. Akiyama, "The role of corrosion-resistant alloying elements in passivity", *Corrosion Science* N°49, pp. 42-52, 2007.
- 59 - G. Lorang, N. Jallerat, K. Vu Quang and J. Langeron, "AES Depth profiling of passive overlayers formed on nickel alloys, *Surface and Interface Analysis*, Vol. 16, pp. 325 - 330, 1990.
- 60 - 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* Vol. 57, N°5 pp. 465-475, 2001.

- 61 - 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 C22 and C276, *Journal of the Electrochemical Society*, Vol. 150, Issue 4, pp. B120-B130, 2003.
- 62 - M.G. Alvarez y J. R. Galvele, *Corrosion*, 32, 285, 1976.
- 63 - M.G. Alvarez y J. R. Galvele, *J. Electrochemical Soc.*, 127, 1235, 1980.
- 64 - S. B. de Wexlar y J. R. Galvele, *J. Electrochemical Soc.*, 121, 1271, 1974.
- 65 - I.L Muller y J. R. Galvele, *Corros. Sci.*, 17, 179, 1977.
- 66 - J. R. Galvele, *J. Electrochemical Soc.*, 123, 464, 1976.
- 67 - J. R. Galvele, *Corros. Soc.*, 21, 551, 1981.
- 68 - J. R. Galvele, Pitting Corrosion, en *TREATISE ON MATERIALS SCIENCE AND TECHNOLOGY*, Ed. J. C. Scully, Academic Press, London, p.1, 1983.
- 69 - A.K. Mishra and G.S. Frankel, "Crevice corrosion repassivation of alloy 22 in aggressive environments", *Corrosion Science*, pp. 836-844, 2008.
- 70 - R. Carranza, "Comparison of alloy 22 crevice corrosion repassivation potentials from different electrochemical methods", *Master. Soc. Symp. Proc.*, Vol 1124, Materials Research Society, 2009.
- 71 - S. Tsujikawa and W. Hisamatsu, *Corros. Eng.* 29, 1980.
- 72 - ASTM G5-94(2004), "Standard Reference Test Method for Making Potentiostatic and Potentiodynamic Anodic Polarization Measurements" in *Annual Book of ASTM Standards*, vol. 03.02 (West Conshohocken, PA: ASTM Intl., 2004), pp. 53-64.
- 73 - ASTM G192-08, "Standard Test Method for Determining the Crevice Repassivation Potential of Corrosion-Resistant Alloys Using a Potentiodynamic-Galvanostatic-Potentiostatic Technique" in *Annual Book of ASTM Standards*, vol. 03.02 (West Conshohocken, PA: ASTM Intl., 2008).
- 74 - ASTM G48-03, "Standard Test Methods for Pitting and Crevice Corrosion Resistance of Stainless Steels and Related Alloys by Use of Ferric Chloride Solution" in *Annual Book of ASTM Standards*, vol. 03.02 (West Conshohocken, PA: ASTM Intl., 2003), pp. 191-201.
- 75 - R. B. Rebak, Factors affecting the crevice corrosion susceptibility of Alloy 22, Paper N°05610, *Corrosion/05*, NACE Intl., Houston, TX, 2005
- 76 - *Impedance Spectroscopy: Theory, Experiment, and Applications*, edited by E Barsoukov and J. Ross Macdonald, John Wiley & Sons Inc. 2nd ed., 2005.
- 77 - ASTM G102-89(2004), "Standard Practice for Calculation of Corrosion Rates and Related Information from Electrochemical Measurements" in *Annual Book of ASTM Standards*, vol. 03.02 (West Conshohocken, PA: ASTM Intl., 2003), pp. 440-446.
- 78 - F. Mansfeld, in *Advances in Corrosion Science and Technology Vol. VI*, M. G. Fontana and R. W. Staehle, Editors. p. 163, Plenum Press, New York, NY (1976).
- 79 - Z. Szklarska-Smialowska, "Pitting and Crevice Corrosion", Nace International, 2005.
- 80 - R. B. Rebak and N. E. Koon, "Localized corrosion resistance of high nickel alloys as candidate materials for nuclear waste repository. Effect of alloy and weldment aging at 427°C for up to 40000h", Paper N° 153, *Corrosion/98*, NACE Intl. Houston, TX, 1998.
- 81 - D.S Dunn and C.S. Brossia, "Assessment of passive and localized corrosion processes for alloy 22 as a high-level nuclear waste container", Paper 02548, *Corrosion*, 2002.
- 82 - R. M. Carranza, M. A. Rodríguez and R. B. Rebak, "Anodic and cathodic behavior of Mill Annealed and Topologically closed packed alloy 22 in chloride solutions", Paper 08579, Nace 2008.
- 83 - D.S. Dunn, Y. M. Pan, K. T. Chiang, L. Yang, G.A. Cragnolino and X. He, "The localized corrosion resistance and mechanical properties of alloy 22 waste package outer containers", *Journal of Metal*, p. 49, 2005.

- 84 - D.S. Dunn, Y. M. Pan, L. Yang and G.A. Cragolino, "Localized corrosion susceptibility of alloy 22 in chloride solutions: effect of fabrication processes", Corrosion, Vol. 62, 2006.
- 85 - R. M. Carranza, "Environmental and metallurgical variables affecting crevice corrosion susceptibility of alloy 22", Paper 08580, Corrosion/2008, NACE
- 86 - Kenneth J. Evans and Raul B. Rebak, "Measuring the Repassivation Potential of Alloy 22 Using the Potentiodynamic-Galvanostatic-Potentiostatic Method", Journal of ASTM International, Vol. 4, No. 9, Paper ID JA101230, 2007.
- 87 - R. M. Carranza, C. M. Giordano, M. A. Rodriguez and R. Rebak, "Electrochemical methods for repassivation potential measurements", Paper 09427, Corrosion, Nace 2008.
- 88 - R.B. Rebak, R.A. Etien, S.R. Gordon and G.O. Ilevbare, "Influence of Black Annealing Oxide Scale on the Anodic Behavior of Alloy 22", Corrosion Vol.62, N° 11, p.967, 2006
- 89 - M. Miyagusuku and T. M. Devine, "In Situ investigation of the passivation of alloy C-22 and of the passive films formed on alloy C-22 in acidic electrolytes at room temperature and at 90°C", Paper 07586, Corrosion, NACE 2007.
- 90 - H.Ogawa, H. Omata, I. Itoh and H. Okada, Corrosion, 34, p.52, 1978.
- 91 - R. C. Clayton and Y.C. Lu, Journal Electrochemical Society, 133, p.2465, 1986.
- 92 - R. P. Lillard, M. P Jurinski and J. R. Scully, Corrosion Science, 50, p. 251, 1994
- 93 - J. R. Galvele, J. B. Lumsden and R. W Staehle, Journal Electrochemical Society, 125, p.1204, 1978.
- 94 - A. Schneider, D. Kuron, S. Hofmann and R. Kirchheim, Proc. 6th Int. Symp on Passivity, Part 1 (eds. N. Sato, K. Hashimoto) Corrosion Science, 31, p. 191, 1990
- 95 - M. A. Rodríguez, R. M. Carranza and R. B. Rebak, "Passivation and Depassivation of Alloy 22 in Acidic Chloride Solutions", Journal of the Electrochemical Society, 157, C1-C8, 2010.
- 96 - J. J. Gray, J. R. Hayes, G. E. Gdowski, B. E. Viani and C. A. Orme, Journal of the Electrochemical Society, 153 (3) p. B61 (2006).
- 97 - D. C. Agarwal, Nickel and nickel alloys, Uhlig's Corrosion Handbook, 2nd ed., John Wiley & Sons, New York, NY (2003).

9 Producción Científica

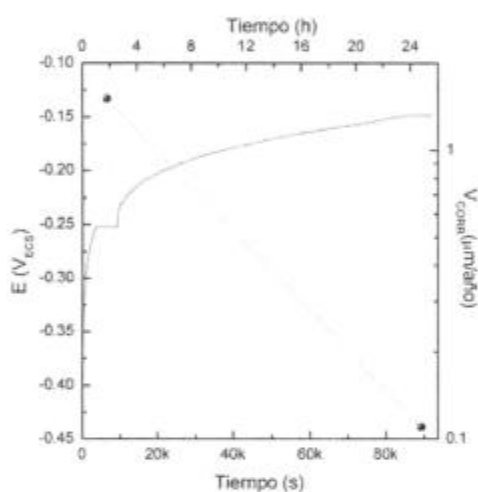
- ⇒ Natalia S. Zadorozne, Ricardo M. Carranza, Martín A. Rodríguez y Nácera Sabrina Meck, "RESISTENCIA A LA CORROSIÓN DE ALEACIONES Ni-Cr-Mo EN DIFERENTES CONDICIONES METALÚRGICAS", Congreso SAM-CONAMET, 19 al 23 de Octubre de 2009.
- ⇒ Natalia S. Zadorozne, Ricardo M. Carranza, Martín A. Rodríguez, Raúl B. Rebak y Nácera Sabrina Meck, "RESISTENCIA A LA CORROSION DE ALEACIONES Ni-Cr-Mo. EFECTOS DE LA COMPOSICION QUIMICA Y DE LA CONDICION METALURGICA", XXXVI Reunión Anual de la Asociación Argentina de Tecnología Nuclear, 16 al 20 de noviembre de 2009.
- ⇒ Natalia Silvina Zadorozne, Ricardo M. Carranza, Martín A. Rodríguez, Nácera Sabrina Meck, Raúl B. Rebak, "CORROSION RESISTANCE OF Ni-Cr-Mo and Ni-Mo-Cr ALLOYS IN DIFFERENT METALLURGICAL CONDITIONS", Corrosion/2010, NACE Intl., Houston, TX, 2010.

10 APÉNDICE

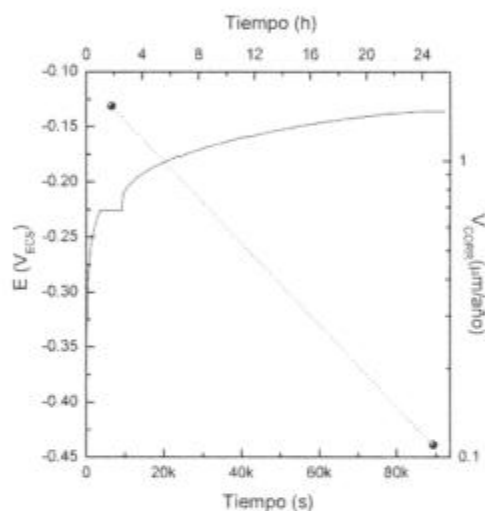
10.1 Sección 1: Seguimiento del potencial de corrosión

Se presentan las curvas de variación del potencial de corrosión en el tiempo para las aleaciones C-22 MA y LRO, C-22HS MA y ETT, y la aleación HYBRID-BC1 MA. Los medios utilizados fueron soluciones aireadas de NaCl 1 mol/L a 90°C y HCl 1 mol/L a 90°C. Además se presenta una tabla con todos los valores obtenidos de estas gráficas.

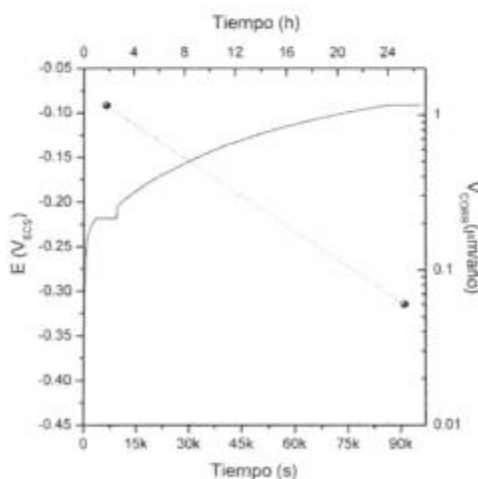
NaCl



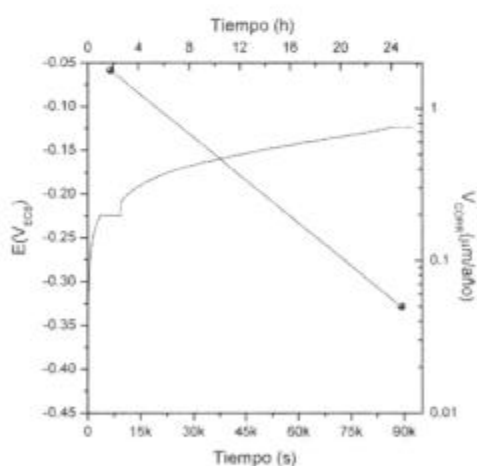
C-22 MA I



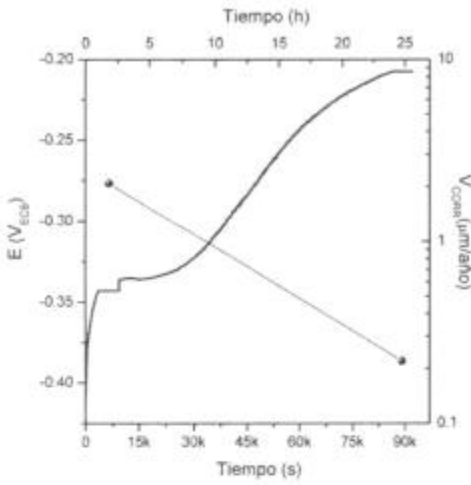
C-22MA 2



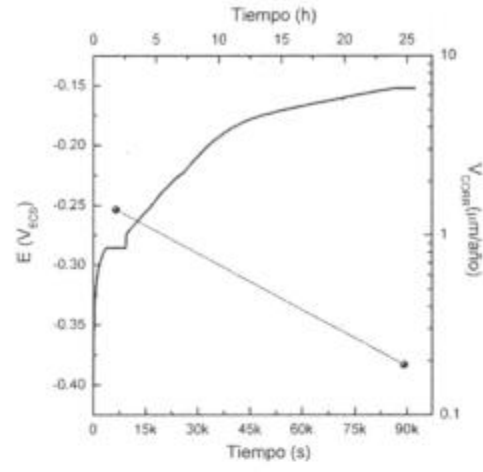
C-22LRO I



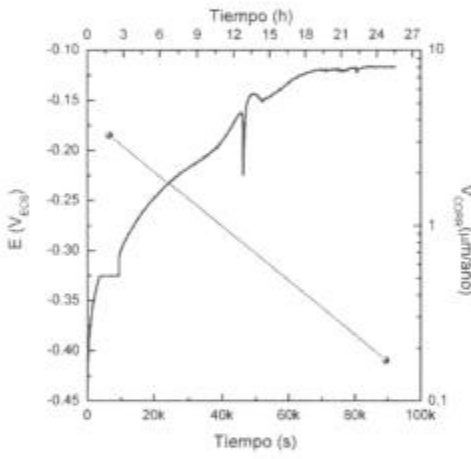
C-22 LRO 2



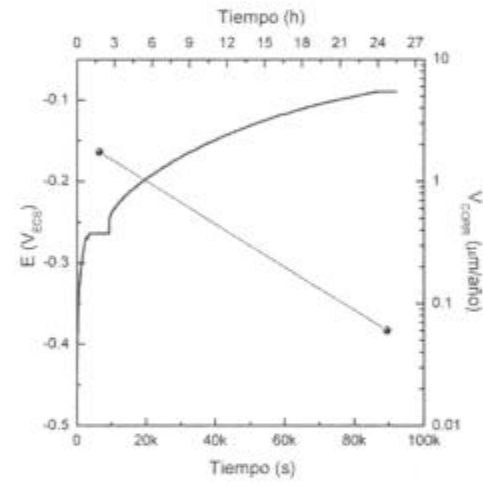
C-22HS MA I



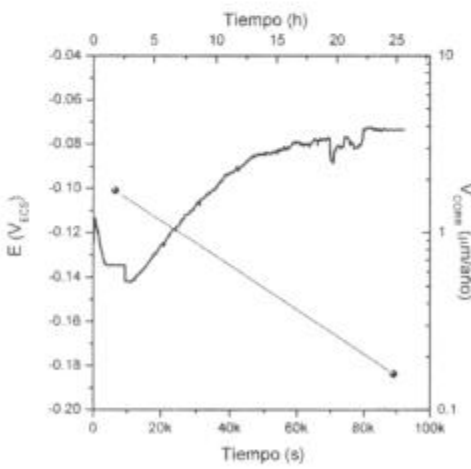
C-22HS MA II



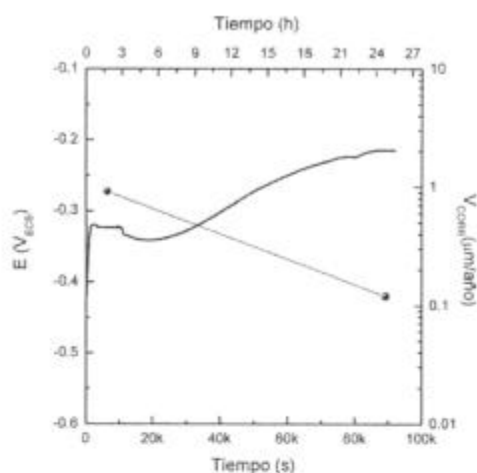
C-22HS ETT I



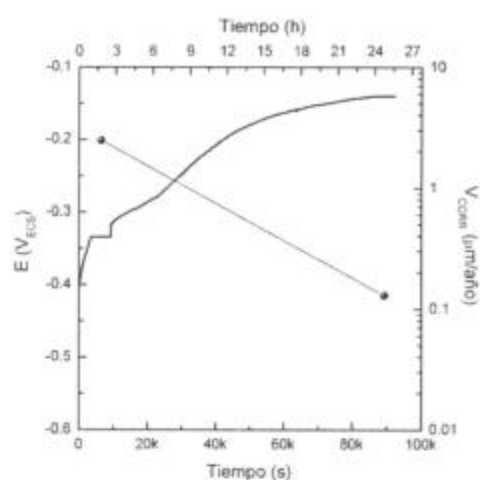
C-22HS ETT 2



C-22HS ETT con el óxido del
tratamiento térmico

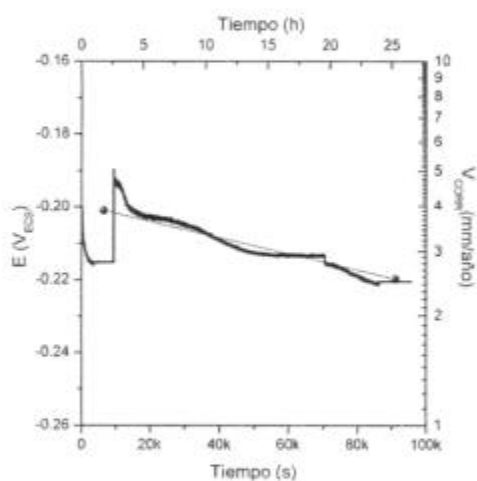


HYBRID-BC1 MA I

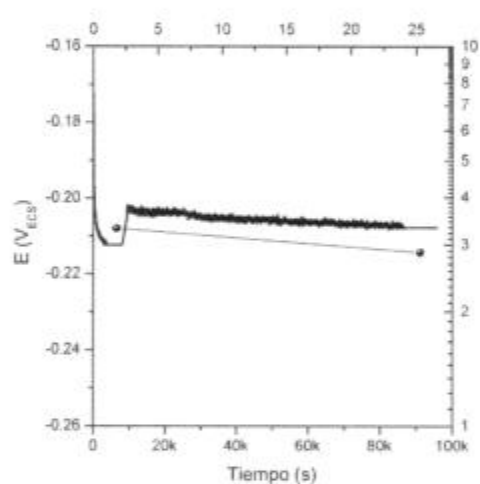


HYBRID-BC1 MA II

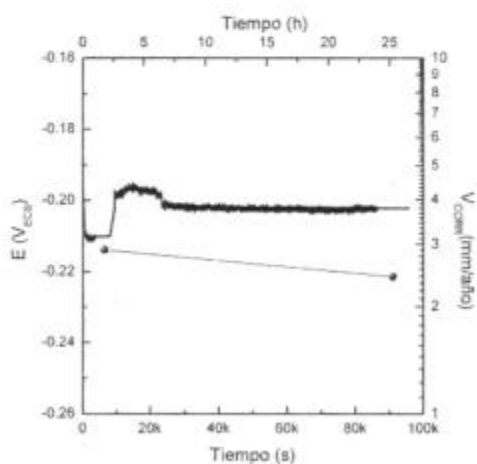
HCl



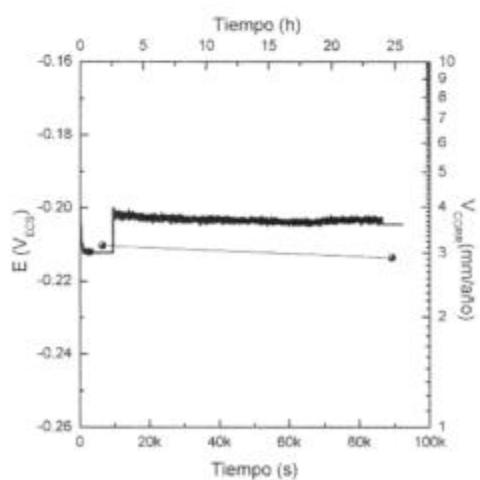
C-22 MA I



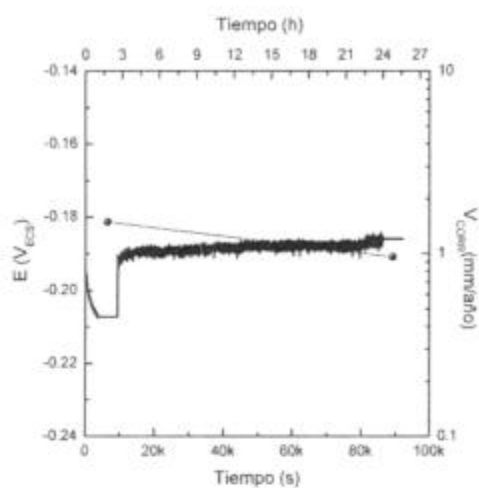
C-22 MA 2



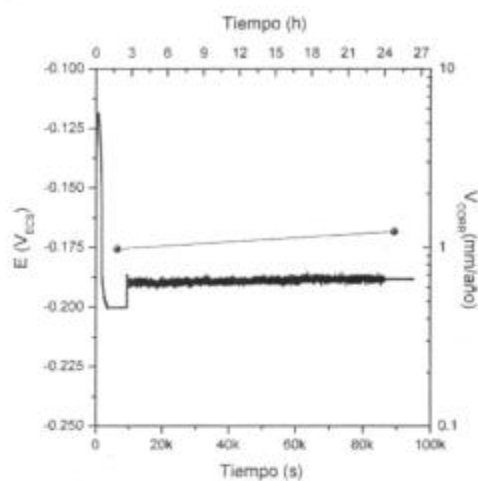
C-22LRO I



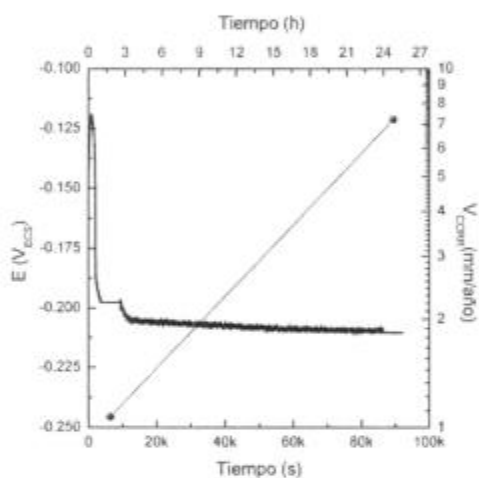
C-22 LRO 2



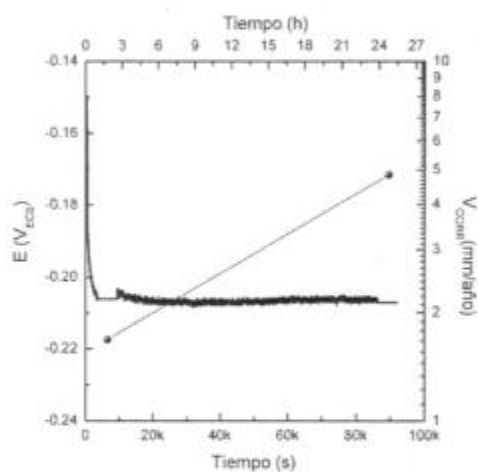
C-22HS MA I



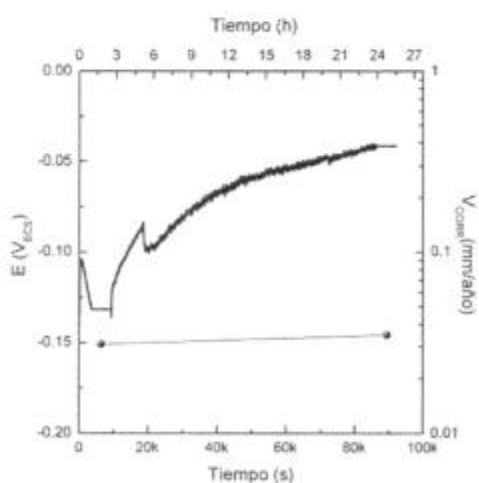
C-22HS MA II



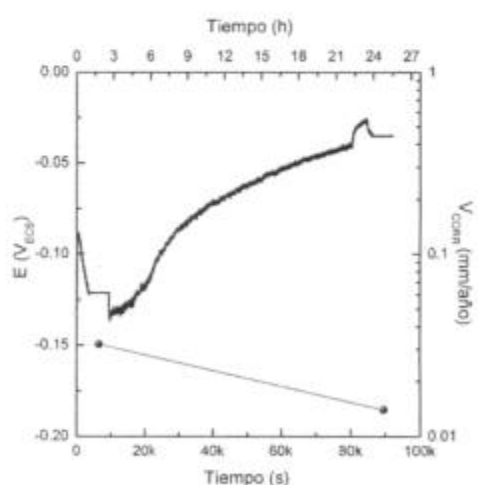
C-22HS ETT I



C-22HSETT II



HYBRID-BC1 MA I



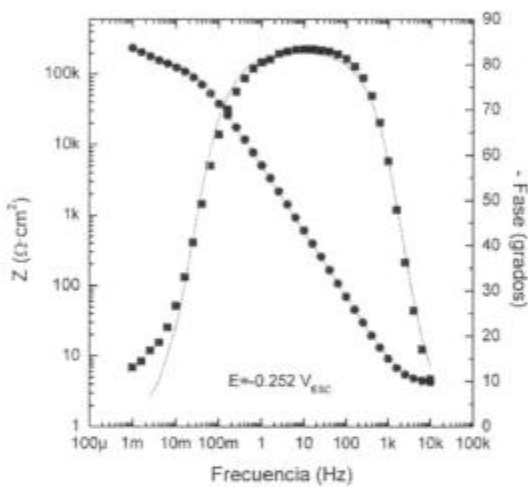
HYBRID-BC1 MA II

Material	Medio	Microestructura	Hora	E_{CORR} (V_{ECS})
C-22	NaCl	MA 1	1	-0,252
			24	-0,148
		MA 2	1	-0,226
			24	-0,136
		LRO 1	1	-0,218
			24	-0,091
		LRO 2	1	-0,224
			24	-0,124
	HCl	MA 1	1	-0,215
			24	-0,221
		MA 2	1	-0,212
			24	-0,208
		LRO 1	1	-0,210
			24	-0,202
		LRO 2	1	-0,212
			24	-0,204
C-22HS	NaCl	MA 1	1	-0,343
			24	-0,207
		MA 2	1	-0,286
			24	-0,152
		LRO 1	1	-0,325
			24	-0,117
		LRO 2	1	-0,264
			24	-0,090
	HCl	MA 1	1	-0,207
			24	-0,186
		MA 2	1	-0,200
			24	-0,188
		ETT 1	1	-0,198
			24	-0,210
		ETT 2	1	-0,206
			24	-0,207
HYBRID-BC1	NaCl	MA 1	1	-0,323
			24	-0,215
		MA 2	1	-0,335
			24	-0,140
	HCl	MA 1	1	-0,132
			24	-0,042
		MA 2	1	-0,121
			24	-0,035

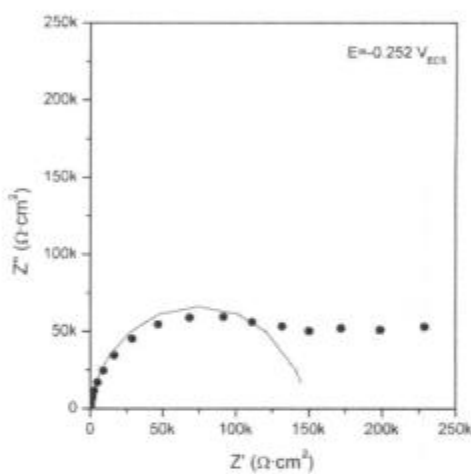
10.2 Sección 2: Espectroscopia de Impedancia Electroquímica (EIS)

Se presentan las gráficas de Bode y Plano Complejo obtenidas en las ensayos de EIS para las aleaciones C-22 MA y LRO, C-22HS MA y ETT, y HYBRID-BC1 MA, a 1 hora y a 24 horas de sumergida la probeta en el medio. Se representan los datos experimentales y los ajustes realizados (Símbolos: experimental. Líneas: ajuste de circuito equivalente). Los medios utilizados fueron soluciones aireadas de NaCl 1 mol/L a 90°C y HCl 1 mol/L a 90°C. Además se presenta una tabla con todos los valores obtenidos de estas gráficas y se adjuntan los datos obtenidos a partir de los ajustes de las curvas.

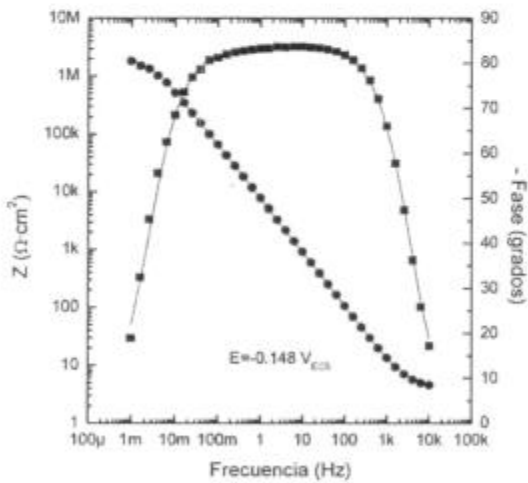
NaCl



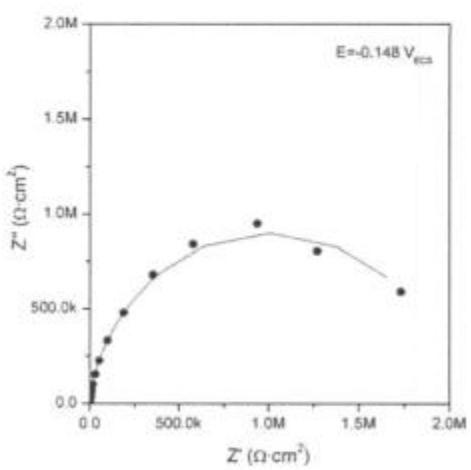
Bode C-22 MA I Hora: 1



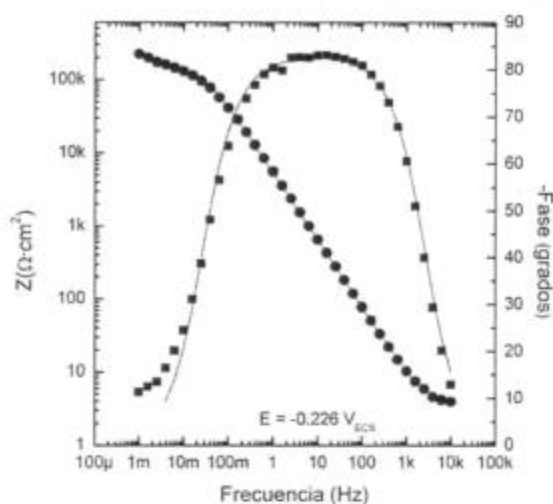
Plano Complejo C-22 MA I Hora: 1



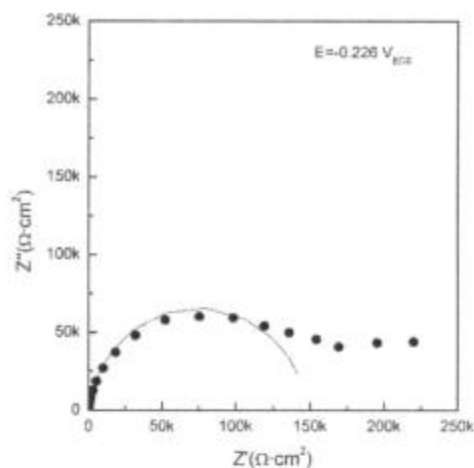
Bode C-22 MA I Hora: 24



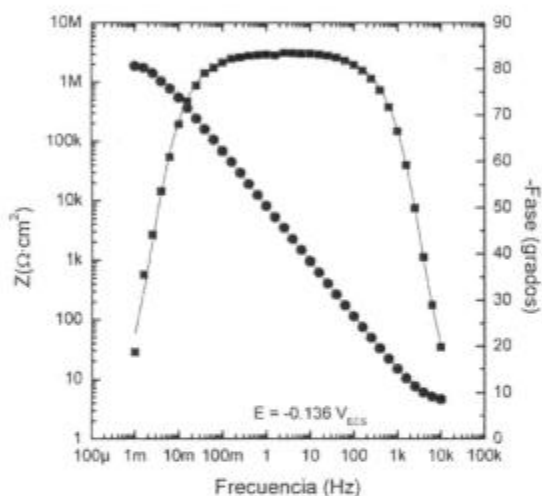
Plano Complejo C-22 MA I Hora: 24



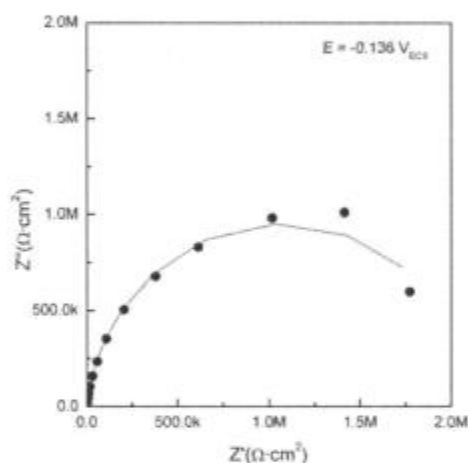
Bode C-22 MA II Hora: 1



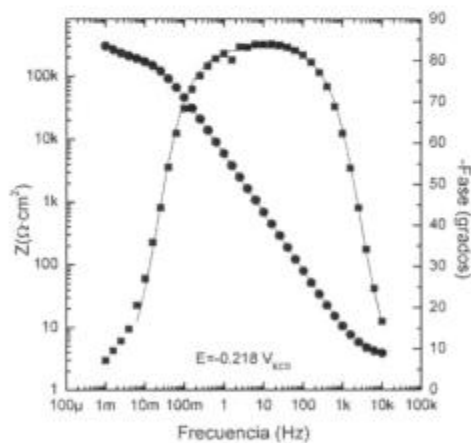
Plano Complejo C-22 MA II Hora: 1



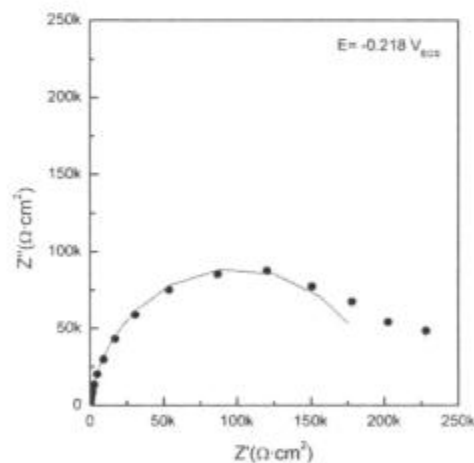
Bode C-22 MA II Hora: 24



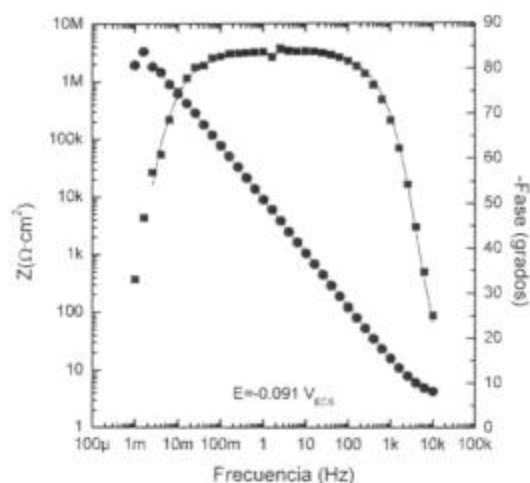
Plano Complejo C-22 MA II Hora: 24



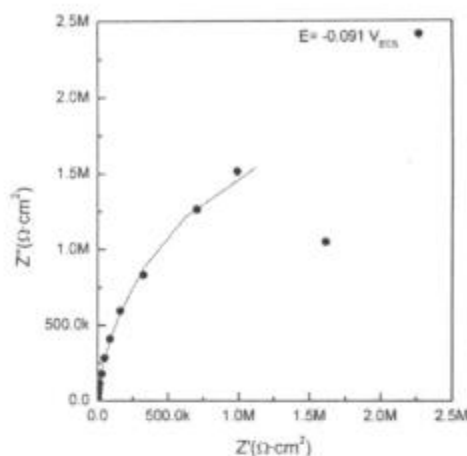
Bode C-22 LRO I Hora: 1



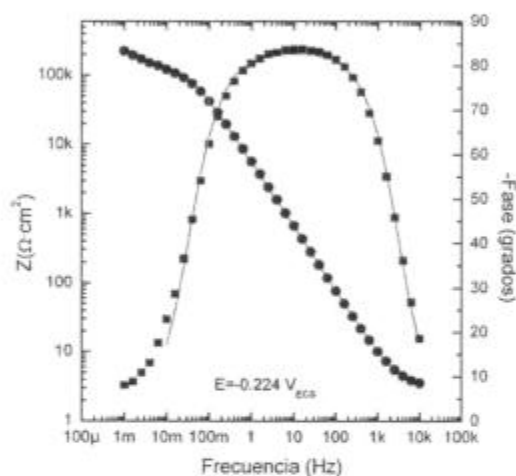
Plano Complejo C-22 LRO I Hora: 1



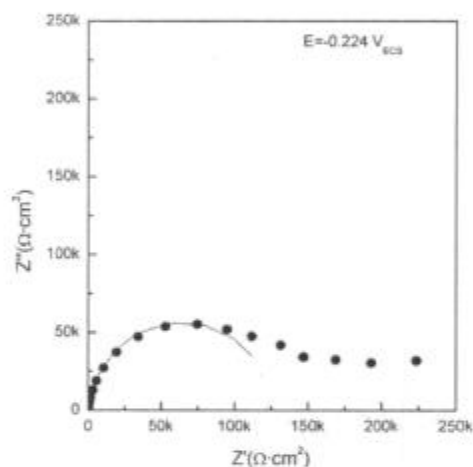
Bode C-22 LRO I Hora: 24



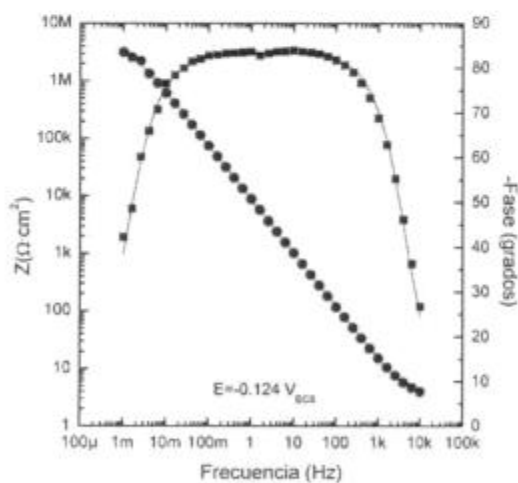
Plano Complejo C-22 LRO I Hora: 24



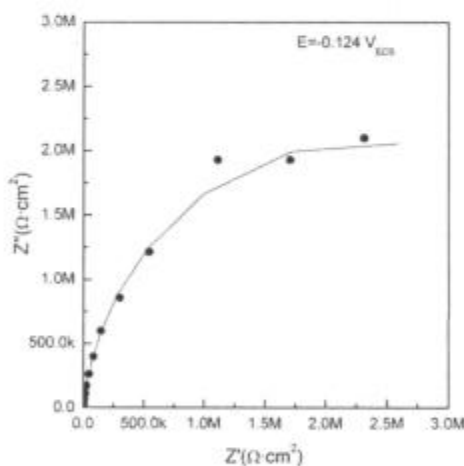
Bode C-22 LRO II Hora: 1



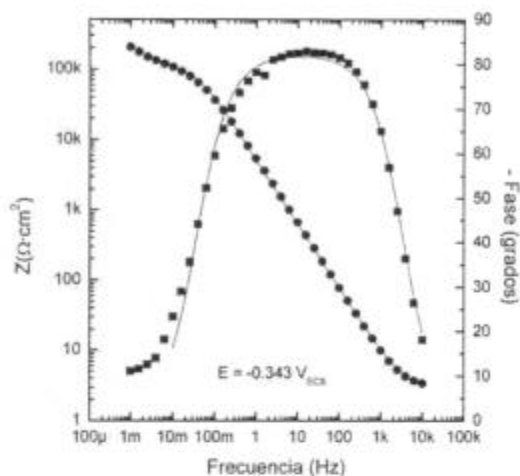
Plano Complejo C-22 LRO II Hora: 1



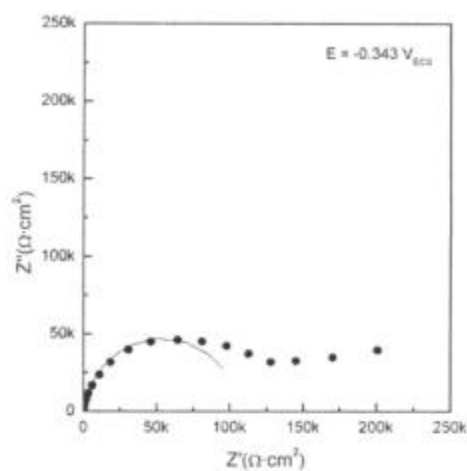
Bode C-22 LRO II Hora: 24



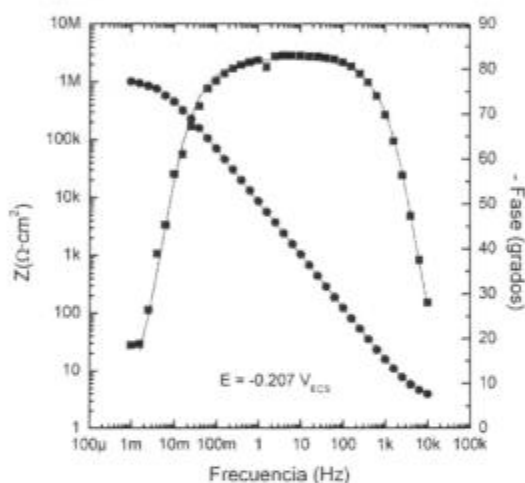
Plano Complejo C-22 LRO II Hora: 24



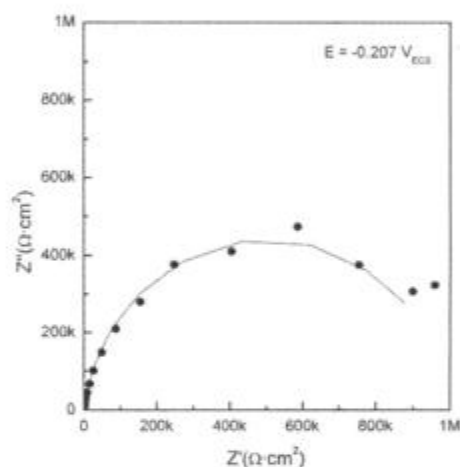
Bode C-22HS MA I Hora: 1



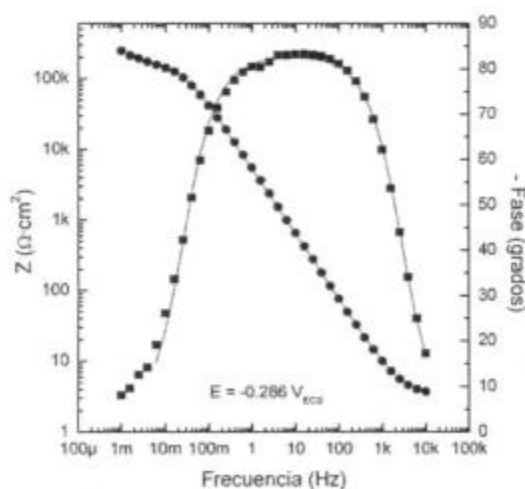
Plano Complexo C-22HS MA I
Hora: 1



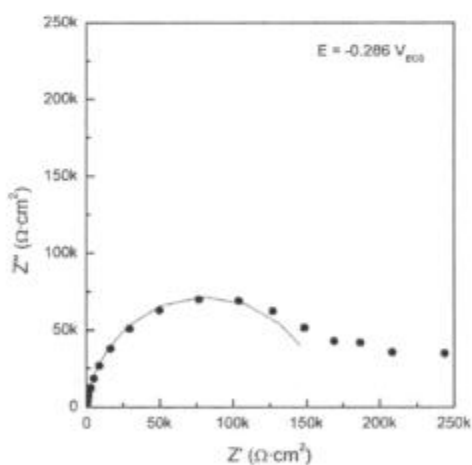
Bode C-22HS MA I Hora: 24



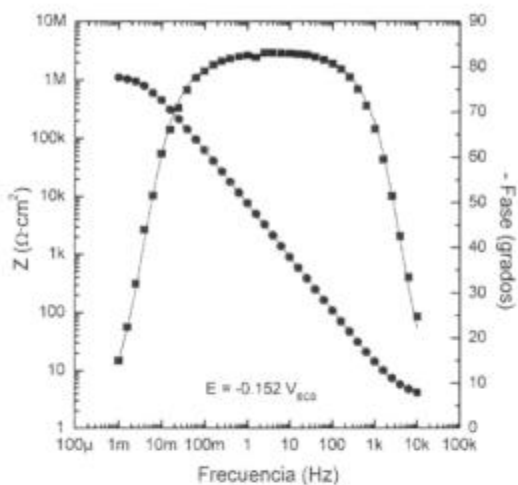
Plano Complexo C-22HS MA I
Hora: 24



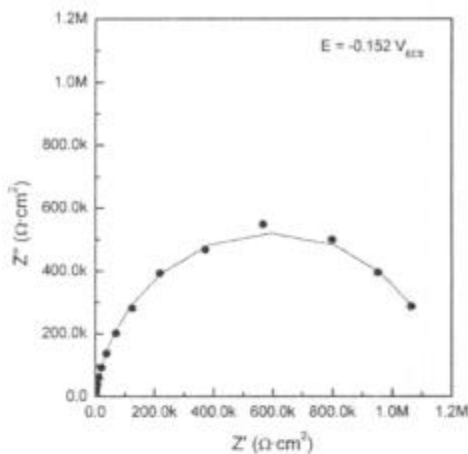
Bode C-22HS MA II Hora: 1



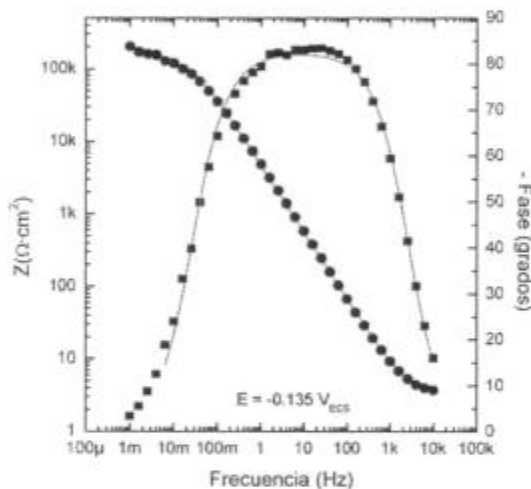
Plano Complexo C-22HS MA II
Hora: 1



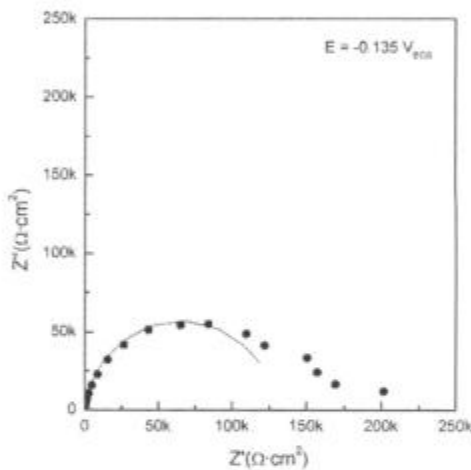
Bode C-22HS MA II Hora: 24



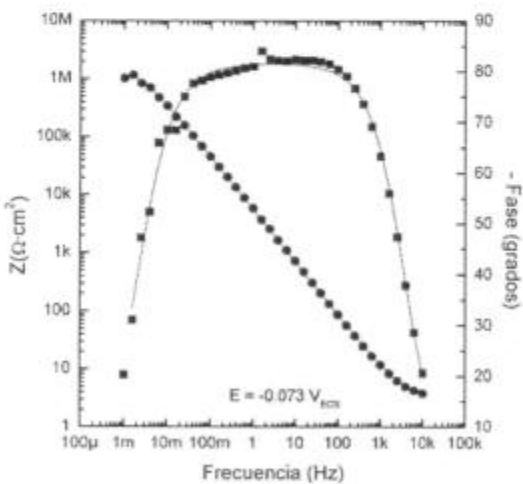
Plano Complejo C-22HS MA II
Hora: 24



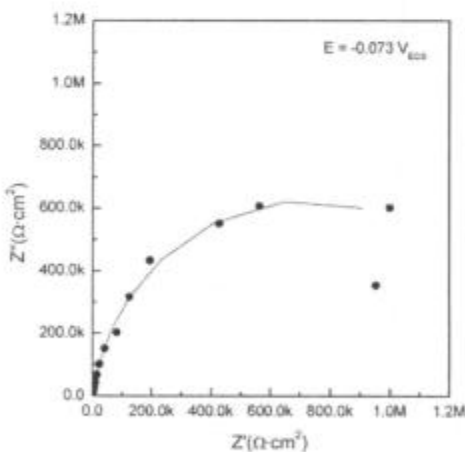
Bode C-22HS ETT, con el óxido
Hora: 1



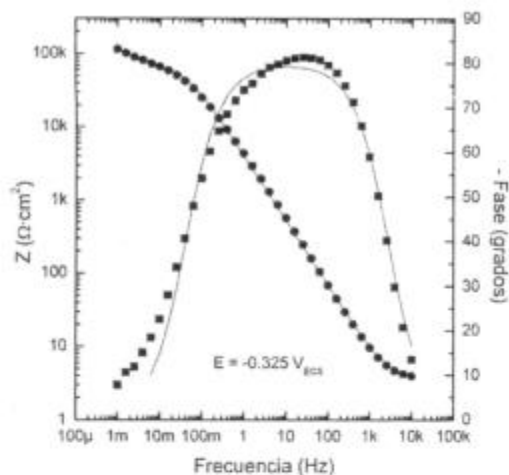
Plano Complejo C-22HS ETT, con el
óxido Hora: 1



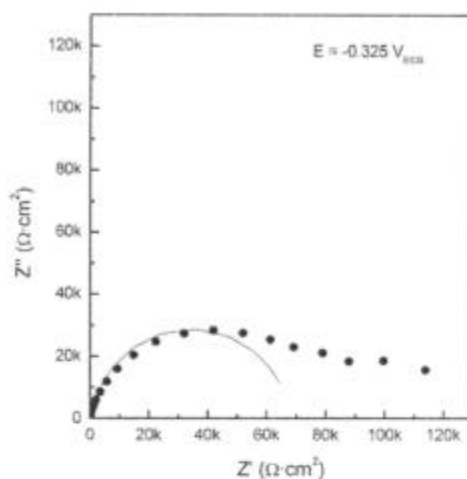
Bode C-22HS ETT, con el óxido
Hora: 24



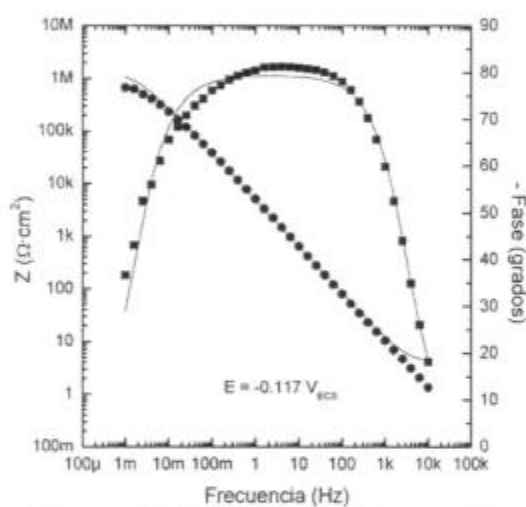
Plano Complejo C-22HS ETT, con el
óxido Hora: 24



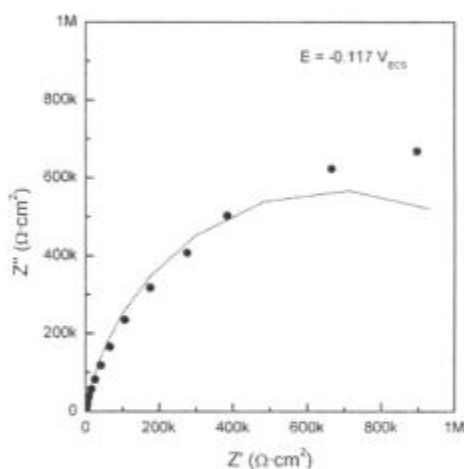
Bode C-22HS ETT I Hora: 1



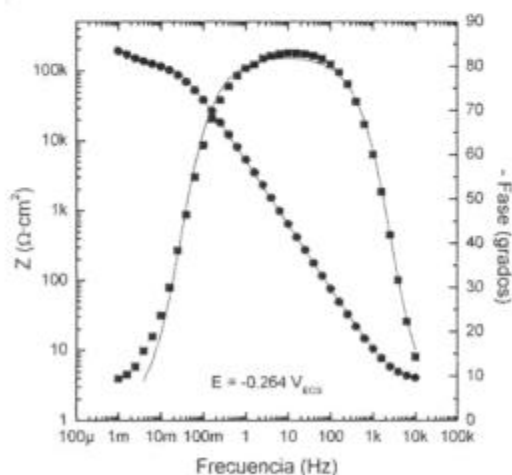
Plano Complejo C-22HS ETT I Hora: 1



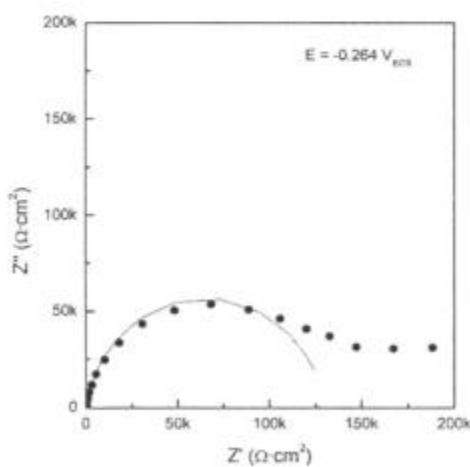
Bode C-22HS ETT I Hora: 24



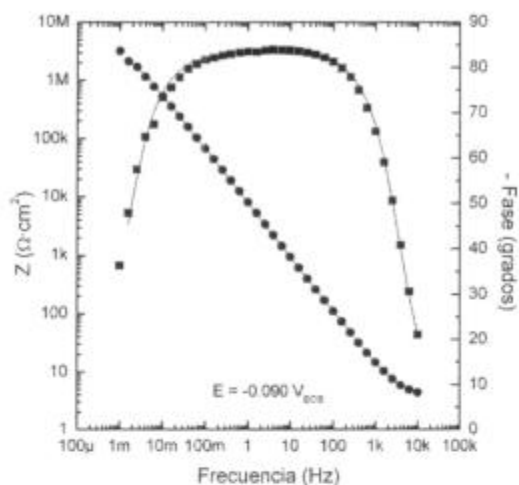
Plano Complejo C-22HS ETT I Hora: 24



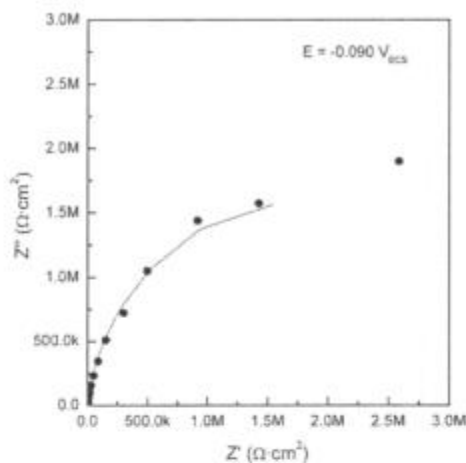
Bode C-22HS ETT II Hora: 1



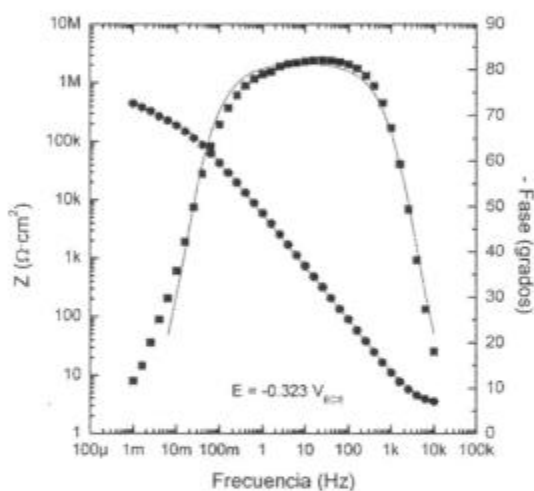
Plano Complejo C-22HS ETT II Hora: 1



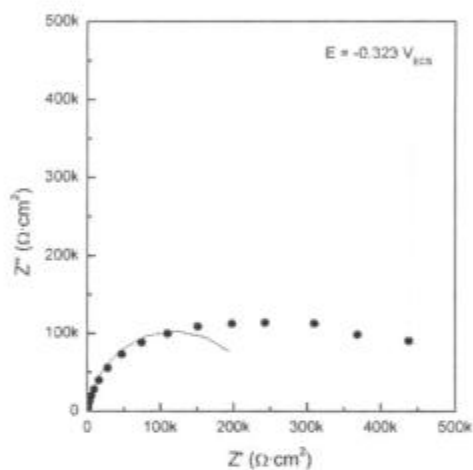
Bode C-22HS ETT II Hora: 24



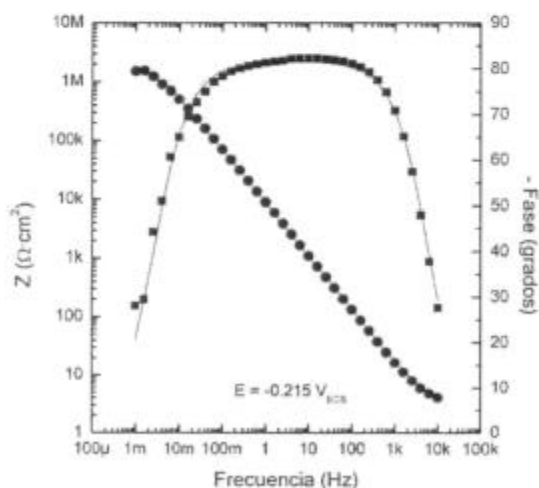
Plano Complejo C-22HS ETT II Hora: 24



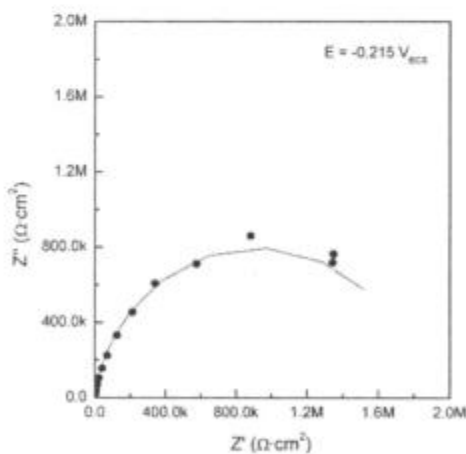
HYBRID-BC1 MA I Hora 1



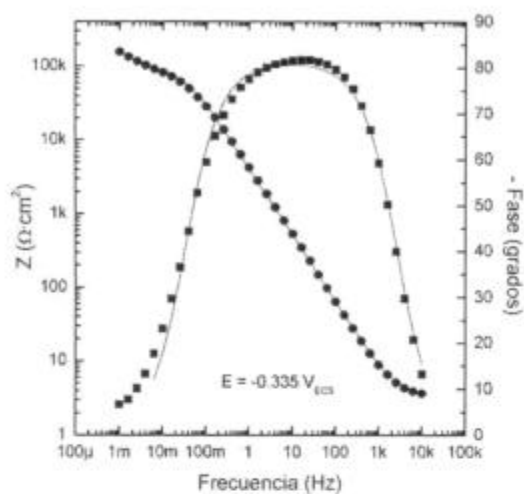
Plano Complejo HYBRID-BC1 MA I Hora: 1



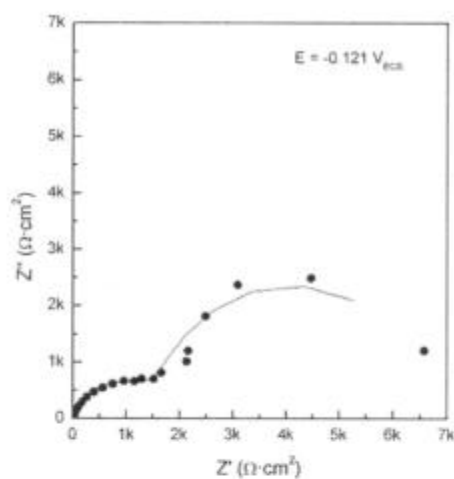
HYBRID-BC1 MA I Hora 24



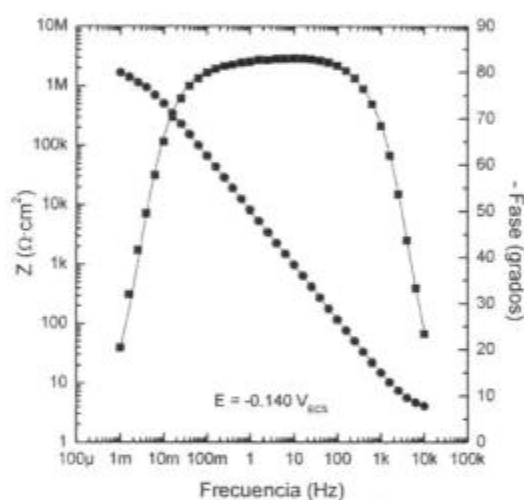
Plano Complejo HYBRID-BC1 MA I Hora: 24



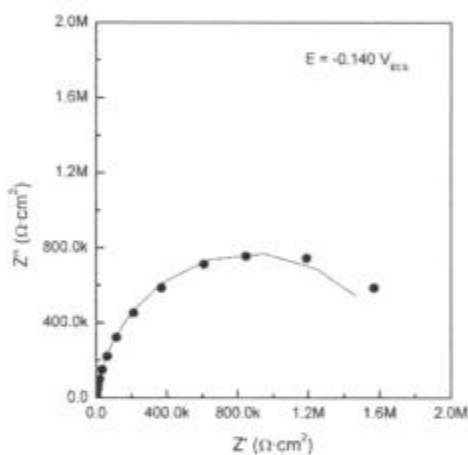
HYBRID-BC1 MA II Hora 1



Plano Complejo HYBRID-BC1 MA II
Hora: 1



HYBRID-BC1 MA II Hora 24



Plano Complejo HYBRID-BC1 MA II
Hora: 24

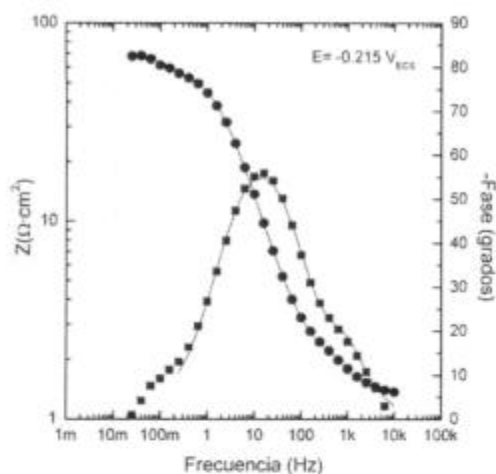
Datos de ajuste

C 22								
MA					LRO			
I		II		I		II		
Área (cm ²)	10,84		10,84		10,06		10,01	
Hora	1	24	1	24	1	24	1	24
E(V _{ECS})	-0,252	-0,148	-0,226	-0,136	-0,218	-0,009	-0,224	-0,124
R (Ω)	0,369	0,384	0,348	0,388	0,360	0,375	0,330	0,347
R ₁ (Ω)	1,39 10 ⁴	1,85 10 ⁵	1,37 10 ⁴	1,98 10 ⁵	1,97 10 ⁴	3,81 10 ⁵	1,27 10 ⁴	4,64 10 ⁴
Y ₁ [1/Ω]	4,05 10 ⁻⁴	2,55 10 ⁻⁴	3,69 10 ⁻⁴	2,43 10 ⁻⁴	3,17 10 ⁻⁴	2,03 10 ⁻⁴	3,3 10 ⁻⁴	2,09 10 ⁻⁴
n ₁	0,925	0,930	0,922	0,925	0,928	0,928	0,926	0,928
Chi ²	0,19564	0,02375	0,09154	0,01663	0,02671	0,02510	0,03819	0,0389
I _{CORR} (A/cm ²)	1,7 10 ⁻⁷	1,3 10 ⁻⁸	1,75 10 ⁻⁷	1,21 10 ⁻⁸	1,31 10 ⁻⁷	6,78 10 ⁻⁹	2,05 10 ⁻⁷	5,6 10 ⁻⁹
V _{CORR} (μm/año)	1,51	0,11	1,53	0,11	1,15	0,06	1,79	0,05

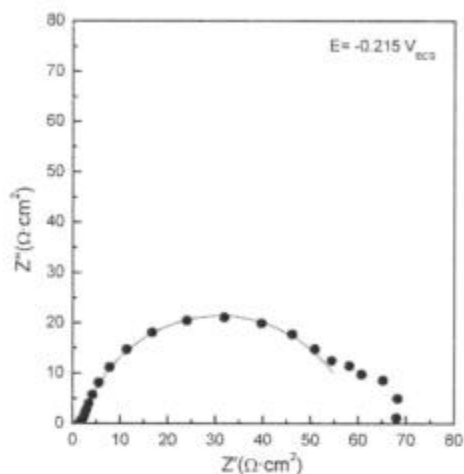
C -22HS								
MA					ETT			
I		II		I		II		
Área (cm ²)	6,36		6,36		11,85		11,85	
Hora	1	24	1	24	1	24	1	24
E(V _{ECS})	-0,343	-0,207	-0,286	-0,152	-0,325	-0,117	-0,264	-0,090
R (Ω)	0,480	0,515	0,543	0,576	0,3012	0,326	0,323	0,335
R ₁ (Ω)	1,7 10 ⁴	1,58 10 ⁵	2,55 10 ⁴	1,86 10 ⁵	5794	115092	10928	300905
Y ₁ [1/Ω]	2,26 10 ⁻⁴	1,41 10 ⁻⁴	2,19 10 ⁻⁴	1,5810 ⁻⁴	5,65 10 ⁻⁴	4,82 10 ⁻⁴	4,27 10 ⁻⁴	2,73 10 ⁻⁴
n ₁	0,915	0,915	0,922	0,918	0,889	0,883	0,915	0,924
Chi ²	0,08179	0,03567	0,03142	0,01983	0,20160	0,15979	0,07961	0,02569
I _{CORR} (A/cm ²)	2,4 10 ⁻⁷	2,59 10 ⁻⁸	1,6 10 ⁻⁷	2,2 10 ⁻⁸	3,79 10 ⁻⁷	1,91 10 ⁻⁸	2,01 10 ⁻⁷	7,29 10 ⁻⁹
V _{CORR} (μm/año)	2,08	0,22	1,39	0,19	3,28	0,17	1,74	0,06

HYBRID-BC1				
I		II		
Área (cm ²)	11,05		11,05	
Hora	1	24	1	24
E(V _{ECS})	-0,323	-0,215	-0,335	-0,140
R (Ω)	0,2782	0,2965	0,3095	0,32104
R ₁ (Ω)	21495	166585	8104	159873
Y ₁ [1/Ω]	0,000368	0,000243	0,000507	0,000256
n ₁	0,908	0,907	0,904	0,918
C ₁ [μF/cm ²]	41,1	32,1	53,7	32,5
Chi ²	0,11606	0,073124	0,084793	0,027271
I _{CORR} (A/cm ²)	1,09 10 ⁻⁷	1,41 10 ⁻⁸	2,92 10 ⁻⁷	1,48 10 ⁻⁸
V _{CORR} (μm/año)	0,92	0,12	2,47	0,13

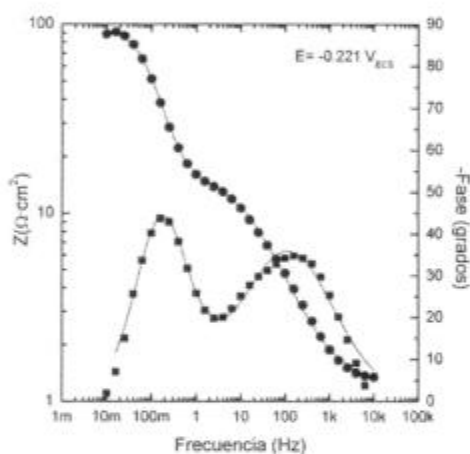
HCl



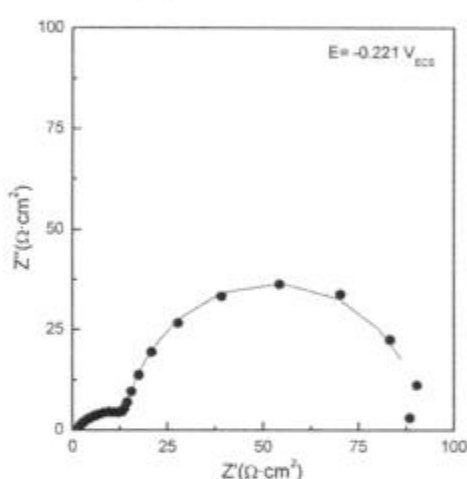
Bode C-22 MA I Hora: 1



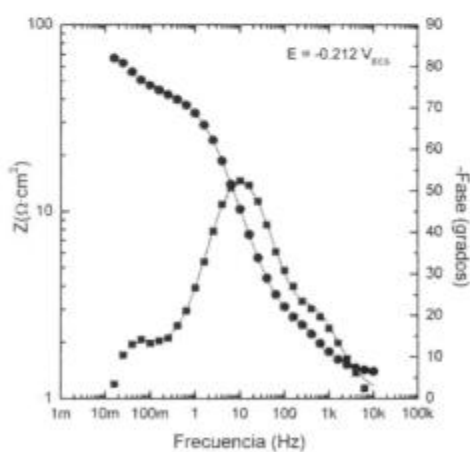
Plano Complejo C-22 MA I Hora: 1



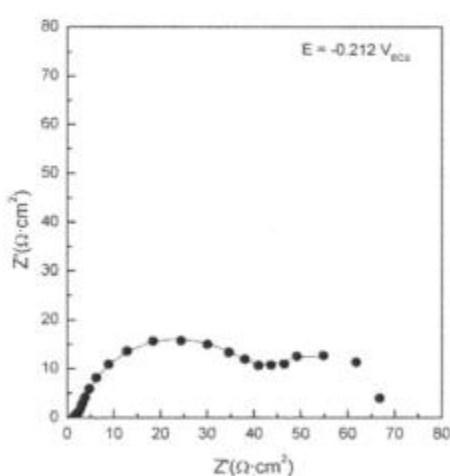
Bode C-22 MA I Hora: 24



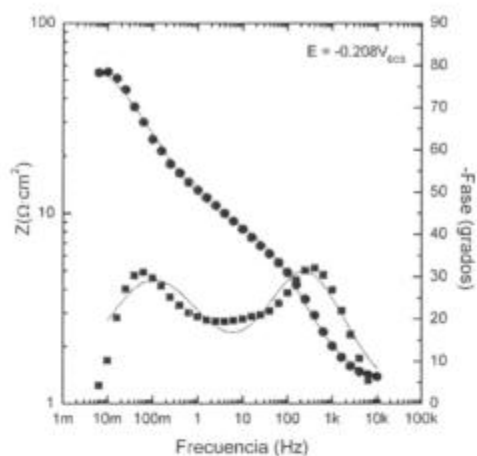
Plano Complejo C-22 MA I Hora: 24



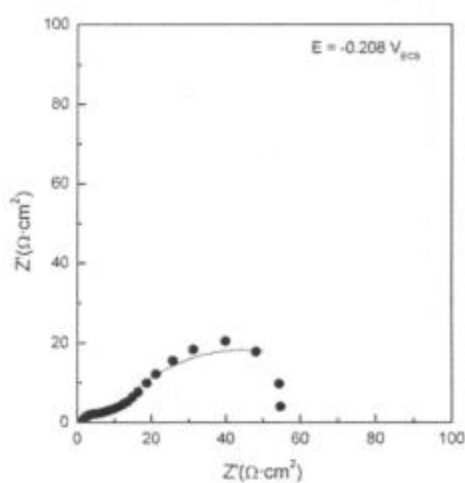
Bode C-22 MA II Hora: 1



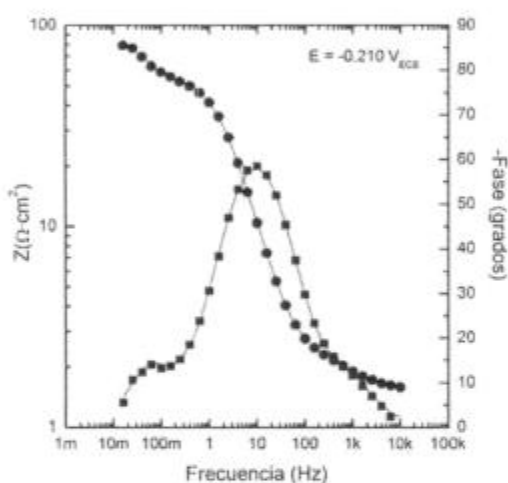
Plano Complejo C-22 MA II Hora: 1



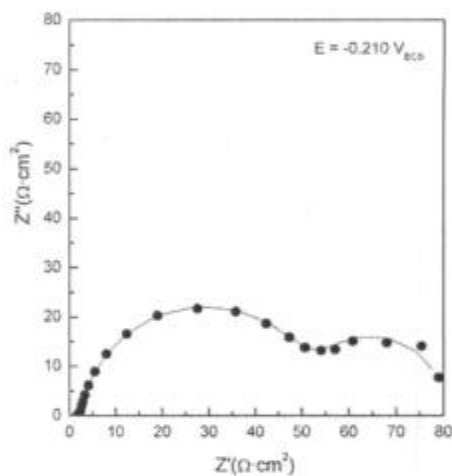
Bode C-22 MA II Hora: 24



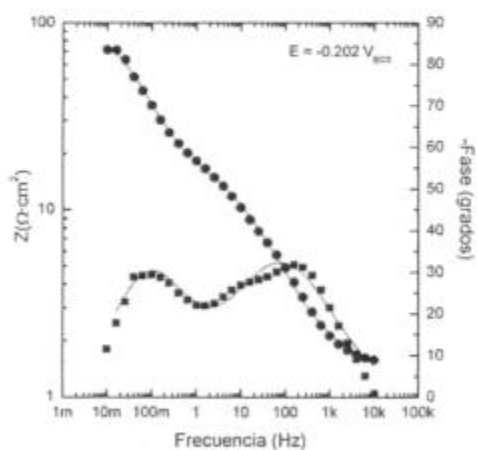
Plano Complejo C-22 MA II Hora: 24



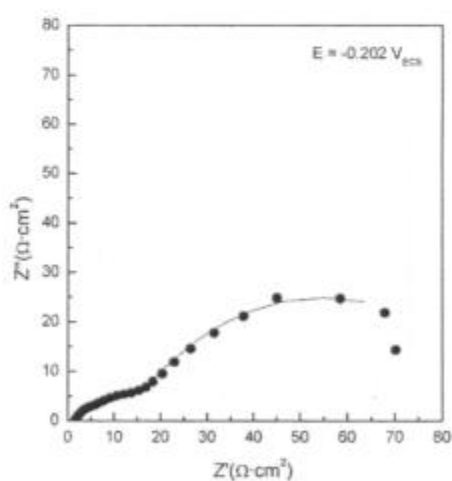
Bode C-22 LRO I Hora: 1



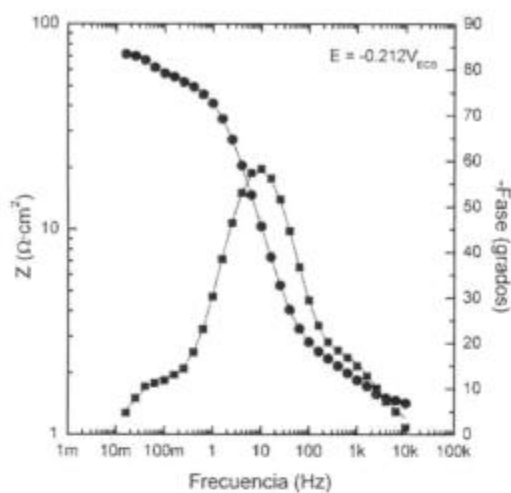
Plano Complejo C-22 LRO I Hora: 1



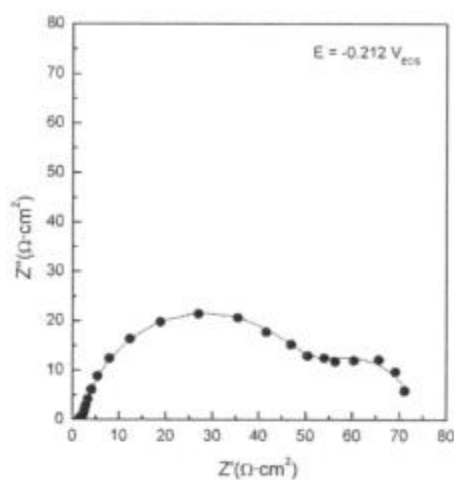
Bode C-22 LRO I Hora: 24



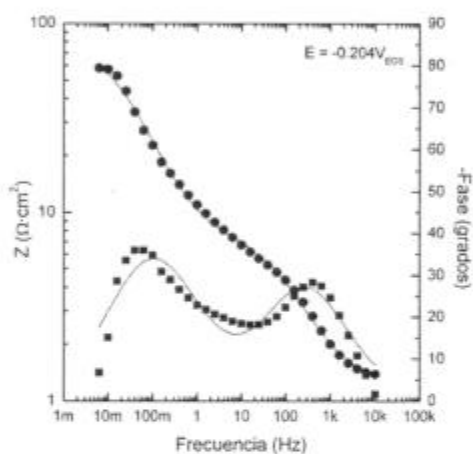
Plano Complejo C-22 LRO I Hora: 24



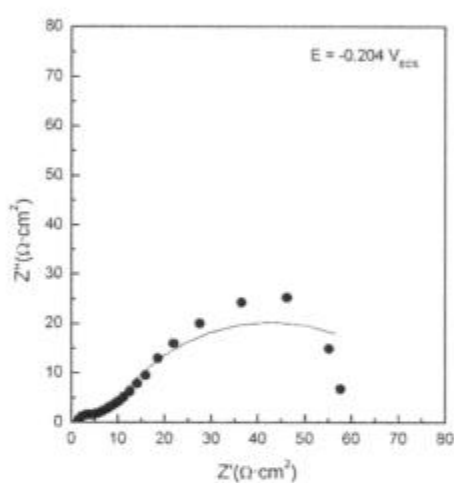
Bode C-22 LRO II Hora: 1



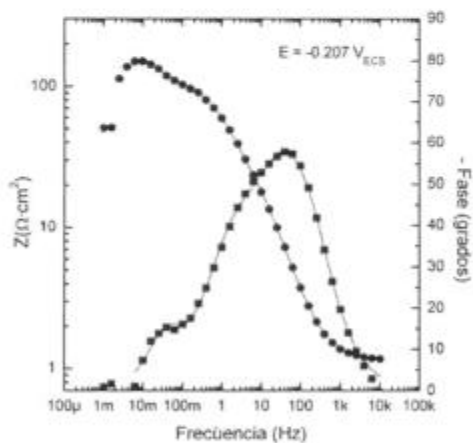
Plano Complejo C-22 LRO II Hora: 1



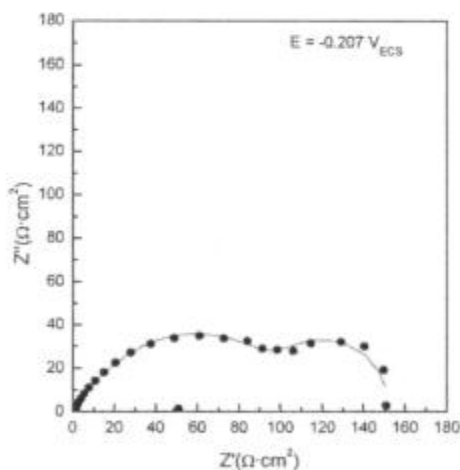
Bode C-22 LRO II Hora: 24



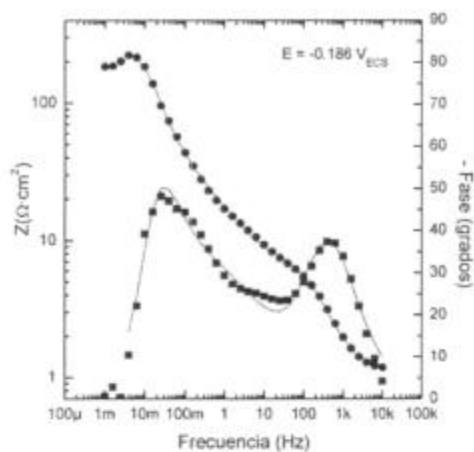
Plano Complejo C-22 LRO II. Hora: 24



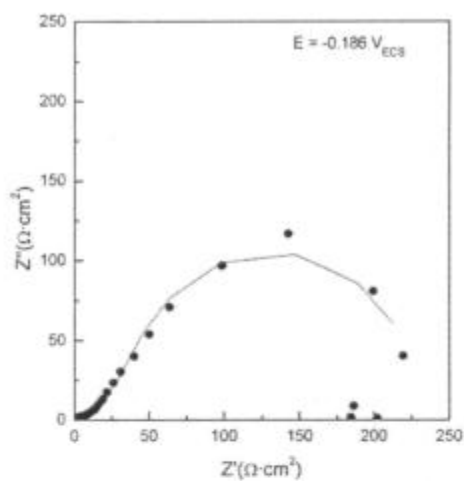
Bode C-22HS MA I Hora: 1



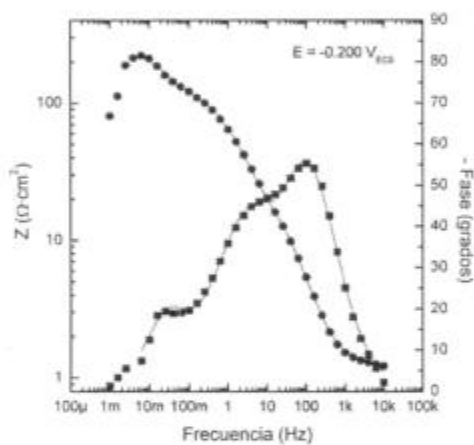
Plano Complejo C-22HS MA I
Hora: 1



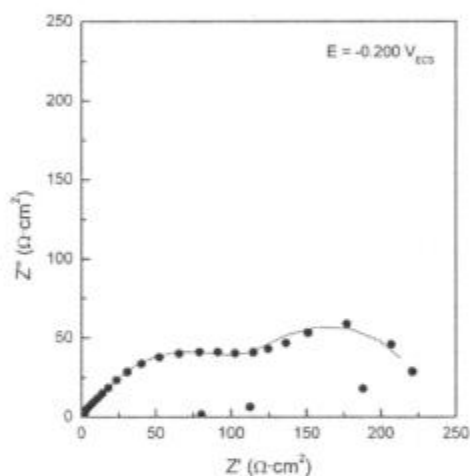
Bode C-22HS MA I Hora: 24



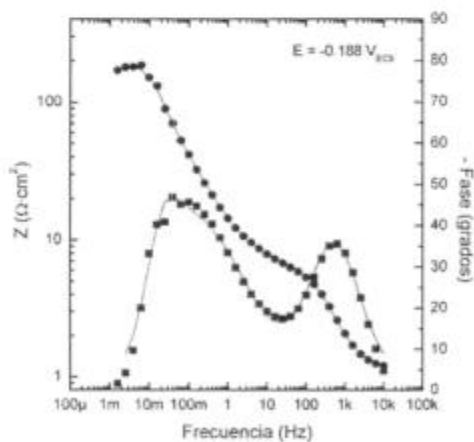
Plano Complejo C-22HS MA I Hora: 24



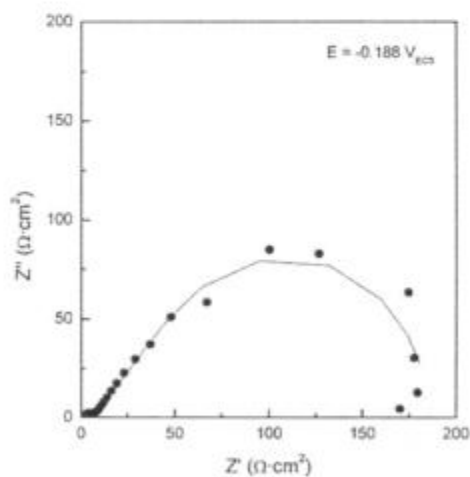
Bode C-22HS MA II Hora: 1



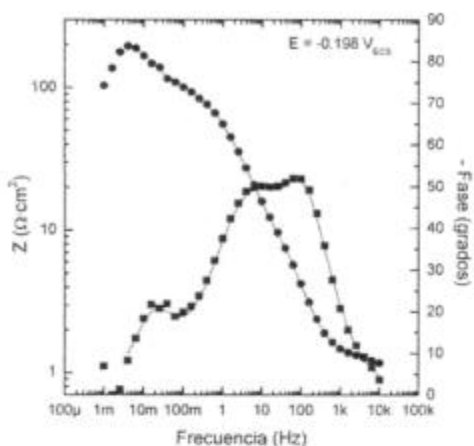
Plano Complejo C-22HS MA II Hora: 1



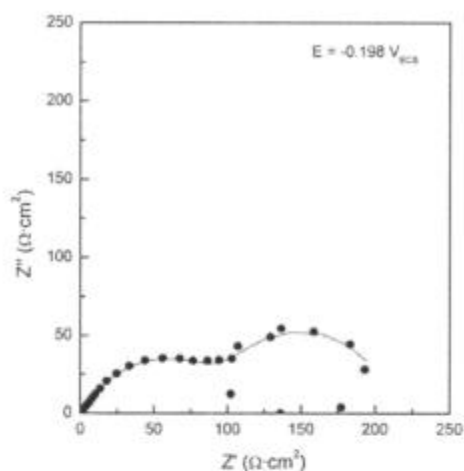
Bode C-22HS MA II Hora: 24



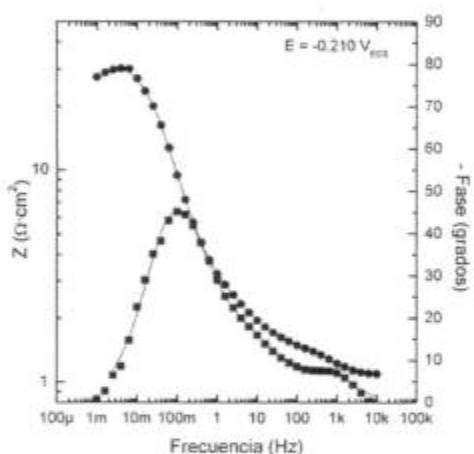
Plano Complejo C-22HS MA II Hora: 24



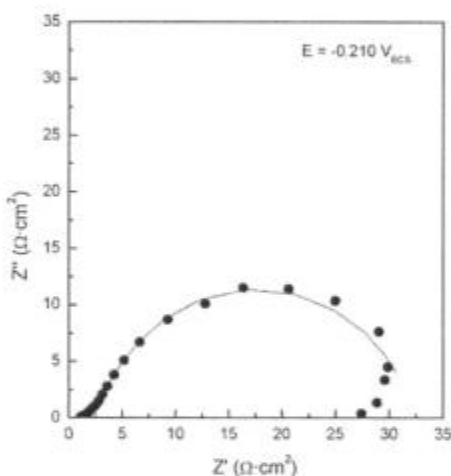
Bode C-22HS ETT I Hora: 1



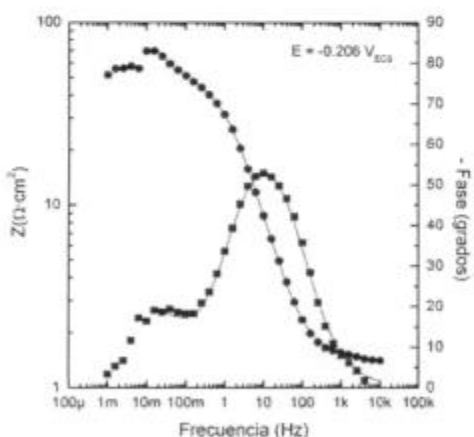
Plano Complejo C-22HS ETT I
Hora: 1



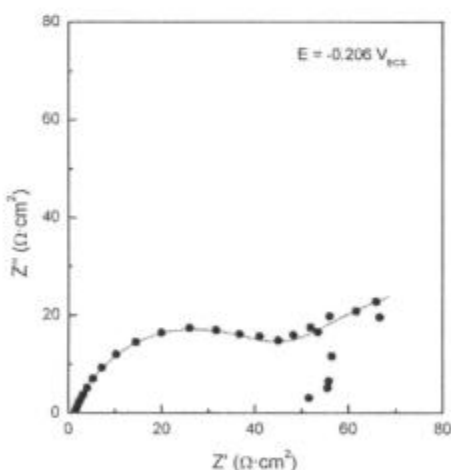
Bode C-22HS ETT I Hora: 24



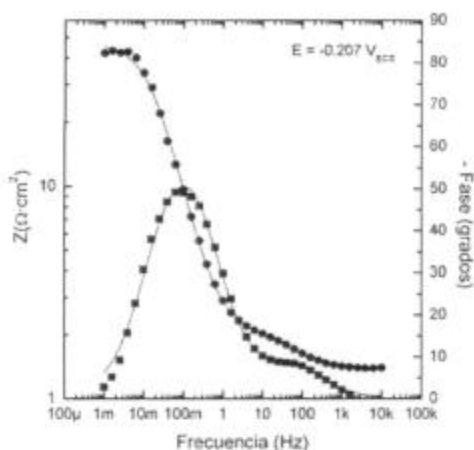
Plano Complejo C-22HS ETT I
Hora: 24



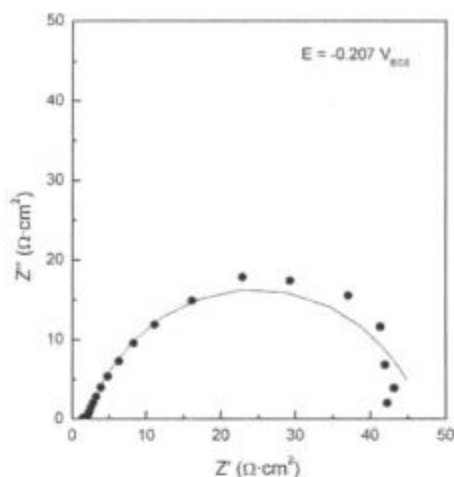
Bode C-22HS ETT II Hora: 1



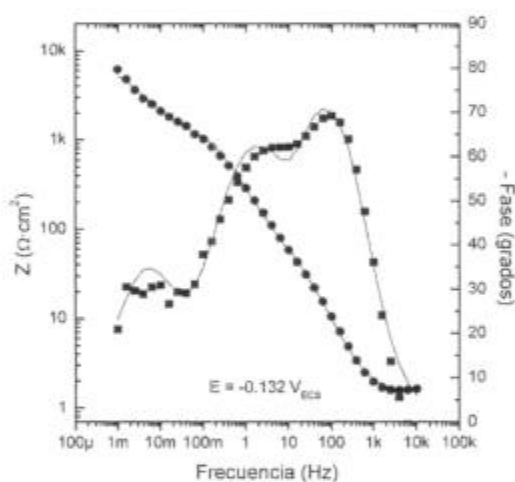
Plano Complejo C-22HS ETT II
Hora: 1



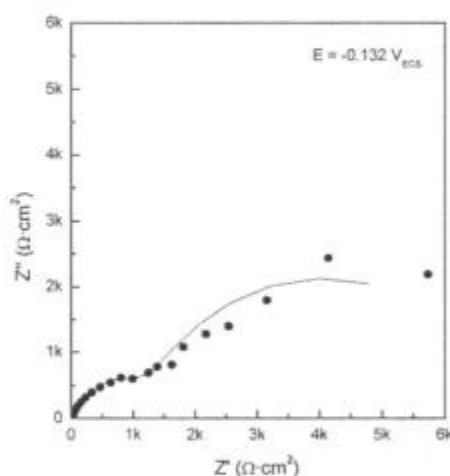
Bode C-22HS ETT II Hora: 24



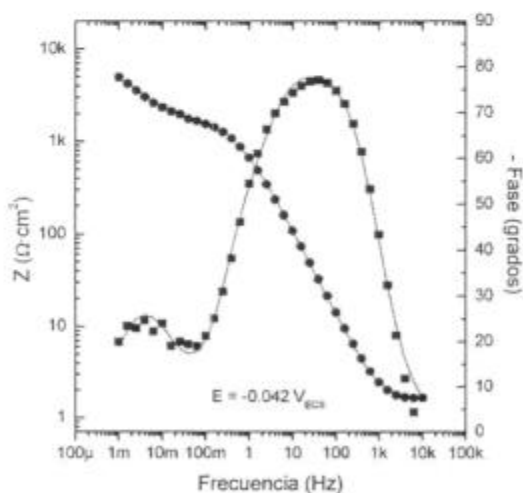
Plano Complejo C-22HS ETT II Hora: 24



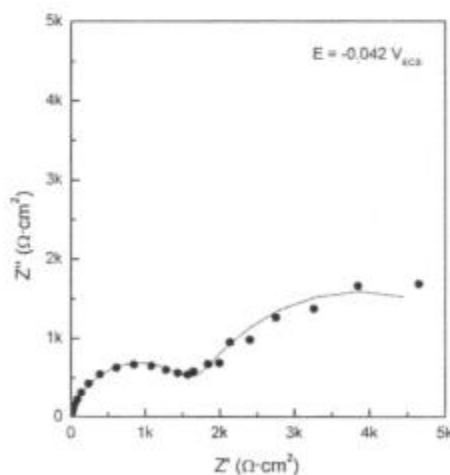
HYBRID-BC1 MA I Hora 1



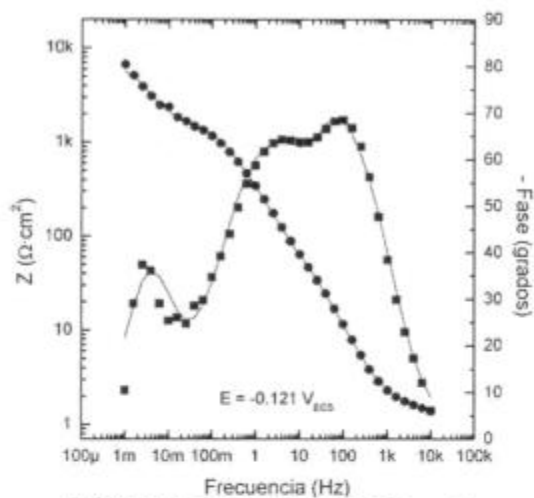
Plano Complejo HYBRID-BC1 MA I Hora: 1



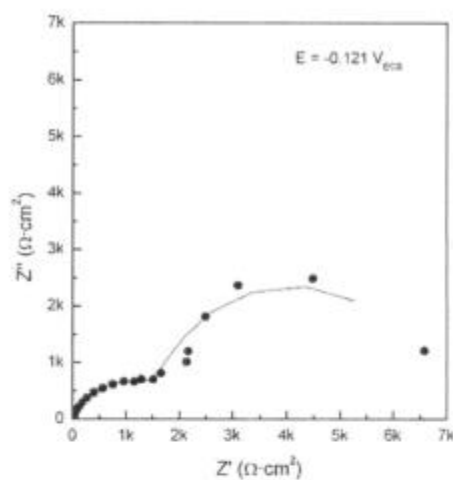
HYBRID-BC1 MA I Hora 24



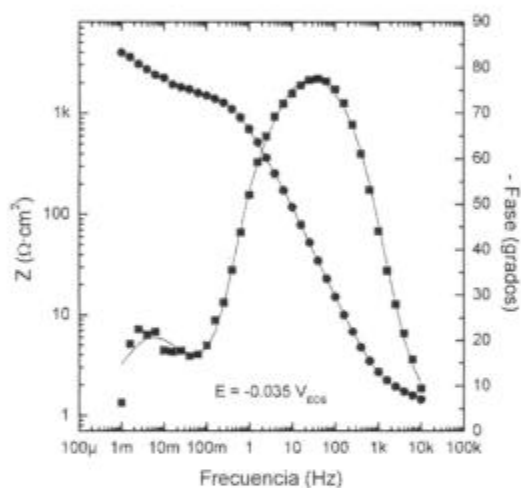
Plano Complejo HYBRID-BC1 MA I Hora: 24



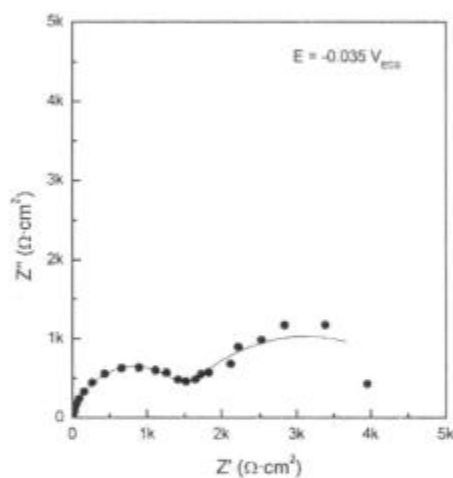
HYBRID-BC1 MA II Hora 1



Plano Complejo HYBRID-BC1 MA II
Hora: 1



HYBRID-BC1 MA II Hora 24



Plano Complejo HYBRID-BC1 MA II
Hora: 24

Datos de ajuste

Área (cm ²)	C 22							
	MA				LRO			
	I		II		I		II	
	10,73		10,73		10,01		10,01	
Hora	1	24	1	24	1	24	1	24
E(V _{ECS})	-0,215	-0,221	-0,212	-0,208	-0,210	-0,202	-0,212	-0,204
R (Ω)	0,131	1,14	0,132	0,116	0,00161	0,141	0,143	0,123
R ₁ (Ω)	0,0465	1,26	0,0851	0,643	5,21	1,42	0,0816	0,580
Y ₁ [1/Ω]	0,00231	0,0331	0,00644	0,0246	0,0266	0,522	0,00775	0,0315
n ₁	1,072	0,668	0,944	0,694	0,878	0,603	0,880	0,652
R ₂ (Ω)	5,41	7,16	2,71	6,79	2,62	7,93	2,15	7,23
Y ₂ [1/Ω]	0,027	0,323	0,0013	0,590	0,00145	0,467	1,32	0,613
n ₂	0,8161	0,964	0,834	0,593	1,032	0,707	0,947	0,651
R ₃ (Ω)			3,61		0,0515		5,02	
Y ₃ [1/Ω]			0,0343		0,00743		0,02673	
n ₃			0,844		0,939		0,885	
Chi ²	0,01762	0,07132	0,01532	0,13842	0,07879	0,00577	0,00468	0,17946
I _{CORR} (A/cm ²)	4,4 10 ⁻⁴	2,88 10 ⁻⁴	3,78 10 ⁻⁴	3,26 10 ⁻⁴	3,3 10 ⁻⁴	2,78 10 ⁻⁴	3,58 10 ⁻⁴	3,33 10 ⁻⁴
V _{CORR} (mm/año)	3,89	2,52	3,31	2,86	2,89	2,43	3,14	2,91

Área (cm ²)	C-22HS							
	MA				ETT			
	I		II		I		II	
	6,29		6,29		6,06		11,85	
Hora	1	24	1	24	1	24	1	24
E(V _{ECS})	-0,207	-0,186	-0,200	-0,188	-0,198	-0,210	-0,206	-0,207
R (Ω)	0,184	0,1652	0,1906	0,18	0,1908	0,180	0,119	0,118
R ₁ (Ω)	14,84	24,71	1,07	12,1	0,3317	0,0335	3,575	3,88
Y ₁ [1/Ω]	0,01998	0,7286	0,00528	0,200	0,00549	0,00540	0,005817	1,8568
n ₁	0,794	1,092	0,968	0,611	1,095	1,034	0,782	0,798
R ₂ (Ω)	7,64	12,43	18,2	17,1	17,938	0,325	7,75	0,0542
Y ₂ [1/Ω]	0,83	0,1775	0,401	0,938	0,5835	0,7728	1,25	0,277
n ₂	1,064	0,5	0,924	1,1	0,917	0,532	0,670	0,743
R ₃ (Ω)	1,56	0,67	17,26	0,766	16,33	4,799		
Y ₃ [1/Ω]	0,0161	0,0033	0,018	0,0029	0,020	1,067		
n ₃	0,878	0,884	0,757	0,855	0,729	0,839		
Chi ²	0,01555	0,07672	0,01883	0,05290	0,01354	0,01497	0,02890	0,06910
I _{CORR} (A/cm ²)	1,72 10 ⁻⁴	1,11 10 ⁻⁴	1,13 10 ⁻⁴	1,42 10 ⁻⁴	1,2410 ⁻⁴	8,32 10 ⁻⁴	1,94 10 ⁻⁴	5,58 10 ⁻⁴
V _{CORR} (mm/año)	1,49	0,96	0,98	1,23	1,07	7,21	1,68	4,83

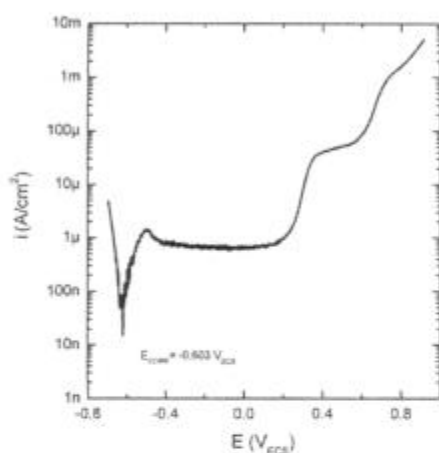
Área (cm ²)	HYBRID-BC1			
	I		II	
	10,97		10,97	
Hora	1	24	1	24
E(V _{ECS})	-0,132	-0,042	-0,121	-0,035
R (Ω)	0,1338	0,1427	0,1247	0,129
R ₁ (Ω)	1,955	118,82	471,869	325,27
Y ₁ [1/Ω]	0,00391	0,0041	0,14	0,056
n ₁	1,037	0,919	0,929	0,664
C ₁ [μF/cm ²]	424,1	350,8	17579,8	22171,3
R ₂ (Ω)	537,99	426	0,897	5,827
Y ₂ [1/Ω]	0,0742	0,077	0,046	0,007
n ₂	0,782	0,758	1,098	1,024
C ₂ [μF/cm ²]	18904,4	21392,0	5573,4	687,8
R ₃ (Ω)	103,42	22,07	142	117,79
Y ₃ [1/Ω]	0,009	0,0052	0,00729	0,00287
n ₃	0,844	0,926	0,799	0,920
C ₃ [μF/cm ²]	809,6	398,7	671,6	289,5
Chi ²	0,23729	0,07909	0,12889	0,052707
I _{CORR} (A/cm ²)	3,68 10 ⁻⁶	4,18 10 ⁻⁶	3,85 10 ⁻⁶	1,64 10 ⁻⁶
V _{CORR} (m/año)	0,031	0,035	0,032	0,014

Material	Medio	Microestructura	Hora	E_{CORR} (V_{ECS})	V_{CORR} ($\mu m/año$)
C-22	NaCl	MA 1	1	-0,252	1,51
			24	-0,148	0,11
		MA 2	1	-0,226	1,53
			24	-0,136	0,11
		LRO 1	1	-0,218	1,15
			24	-0,091	0,06
		LRO 2	1	-0,224	1,79
			24	-0,124	0,05
	HCl	MA 1	1	-0,215	3890
			24	-0,221	2520
		MA 2	1	-0,212	3310
			24	-0,208	2860
		LRO 1	1	-0,210	2890
			24	-0,202	2430
		LRO 2	1	-0,212	3140
			24	-0,204	2910
C-22HS	NaCl	MA 1	1	-0,343	2,08
			24	-0,207	0,22
		MA 2	1	-0,286	1,39
			24	-0,152	0,19
		ETT 1	1	-0,325	3,28
			24	-0,117	0,17
		ETT 2	1	-0,264	1,74
			24	-0,090	0,06
	HCl	MA 1	1	-0,207	1490
			24	-0,186	960
		MA 2	1	-0,200	980
			24	-0,188	1230
		ETT 1	1	-0,198	1070
			24	-0,210	7210
		ETT 2	1	-0,206	1680
			24	-0,207	1430
HYBRID-BC1	NaCl	MA 1	1	-0,323	0,92
			24	-0,215	0,12
		MA 2	1	-0,335	2,47
			24	-0,140	0,13
	HCl	MA 1	1	-0,132	31
			24	-0,042	35
		MA 2	1	-0,121	32
			24	-0,035	14

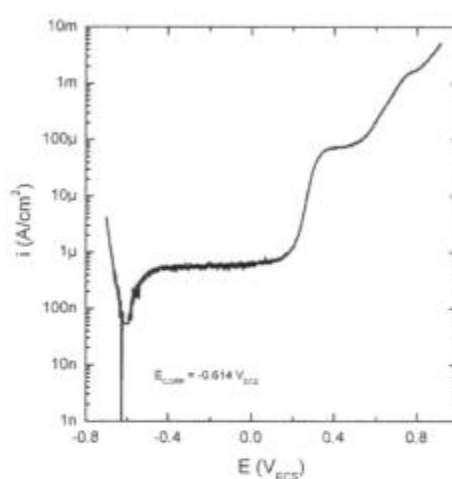
10.3 Sección 2: Curvas de polarización

Se presentan las curvas de polarización de las aleaciones C-22 MA y LRO, C-22HS MA y ETT, y HYBRID-BC1 MA. Los medios utilizados fueron soluciones desaireadas de NaCl 1 mol/L a 90°C y HCl 1 mol/L a 90°C, Además se presenta una tabla con todos los valores obtenidos de estas gráficas.

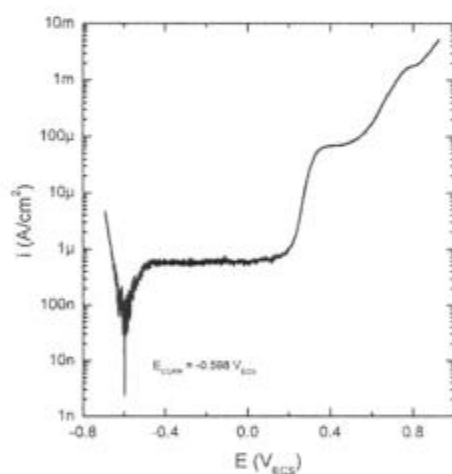
NaCl



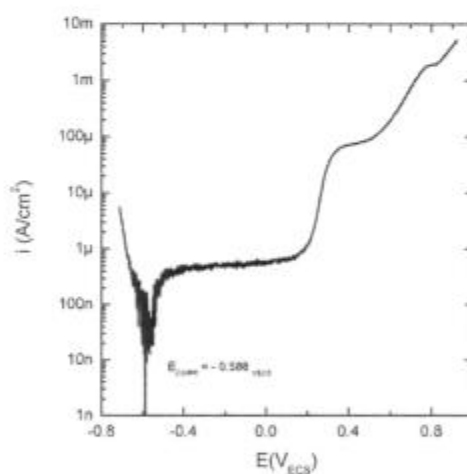
C-22 MA I



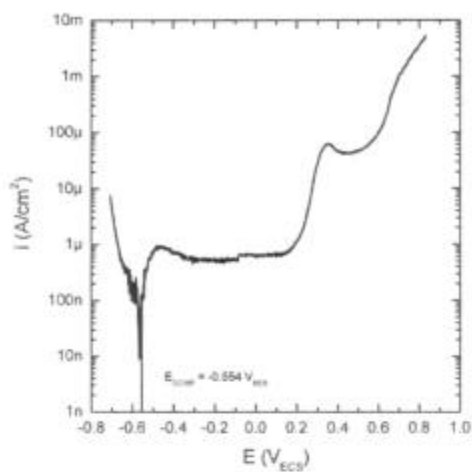
C-22 MA II



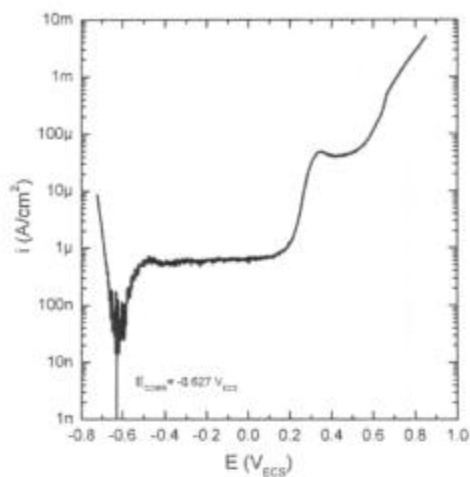
C-22 LRO I



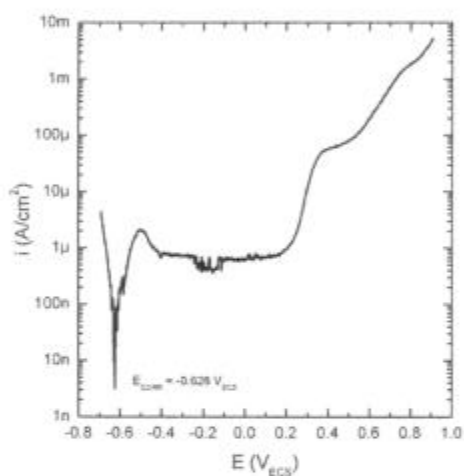
C-22 LRO II



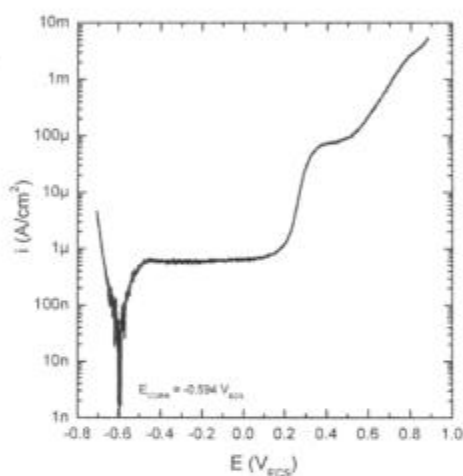
C-22HS MA I



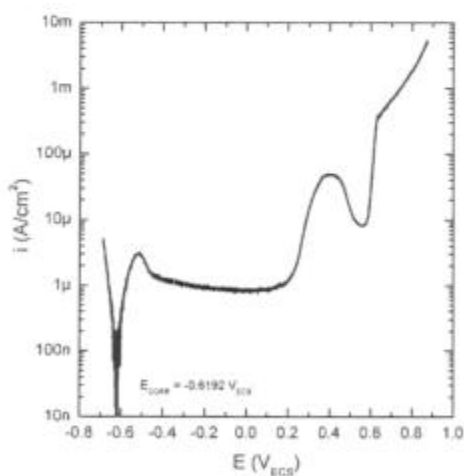
C-22HS MA II



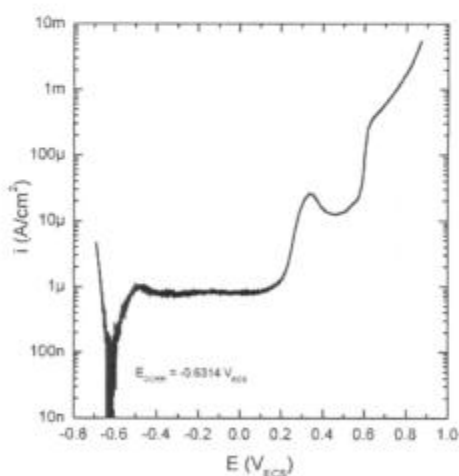
C-22HS ETT I



C-22HS ETT II

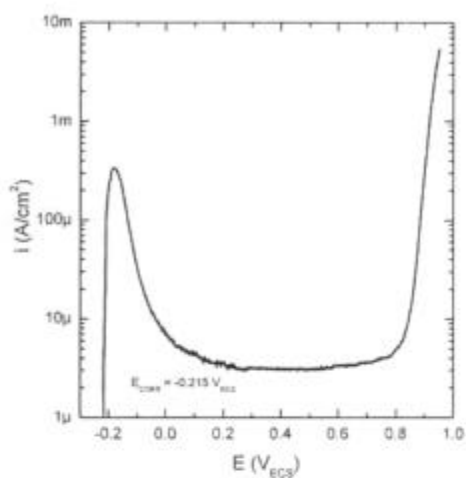


HYBRID-BC1 MA I

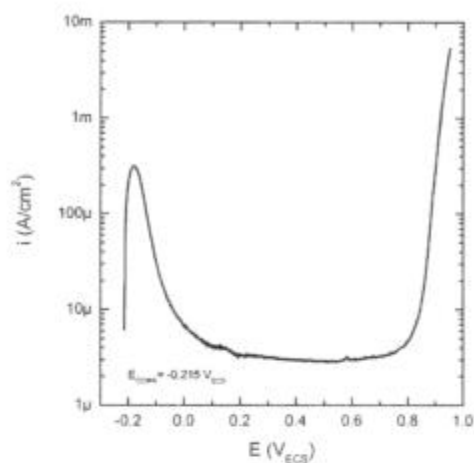


HYBRID-BC1 MA II

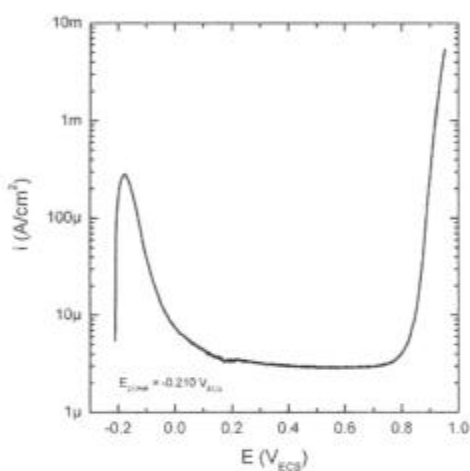
HCl



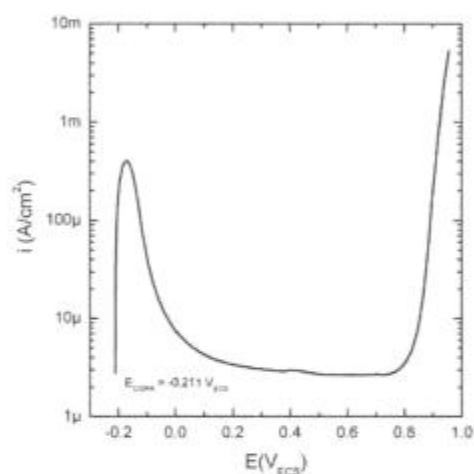
C-22 MA I



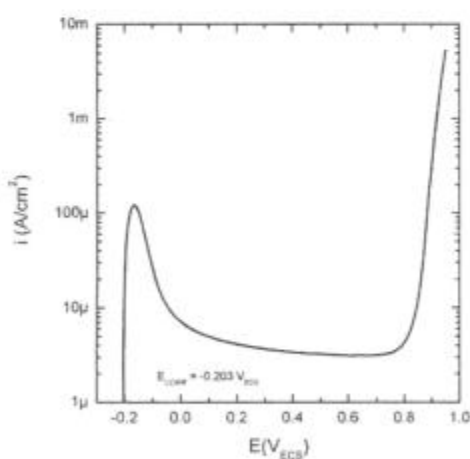
C-22 MA II



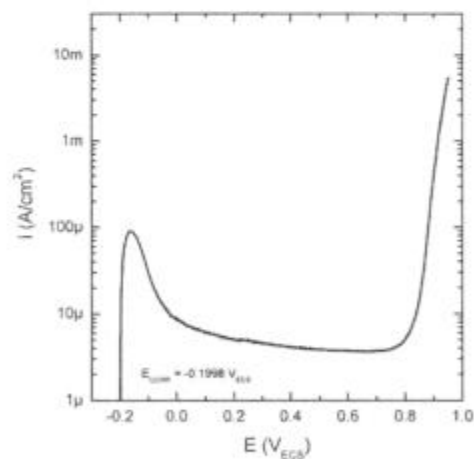
C-22 LRO I



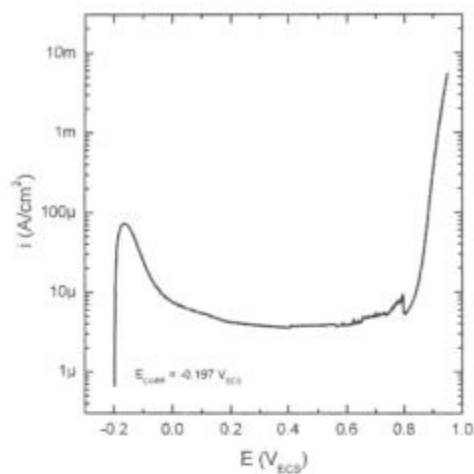
C-22 LRO II



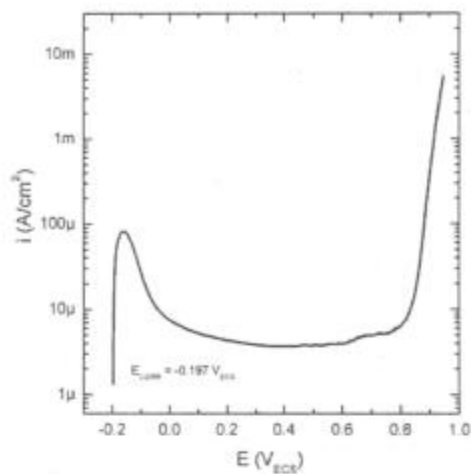
C-22HS MA I



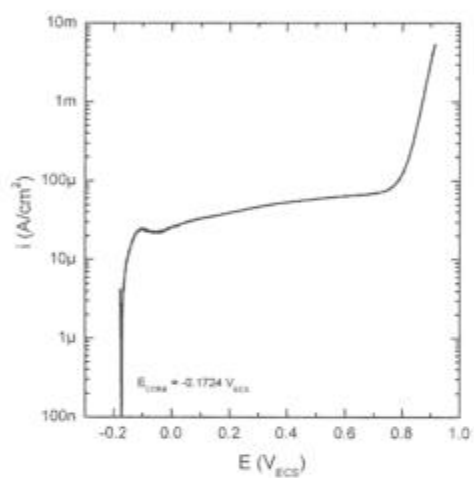
C-22HS MA II



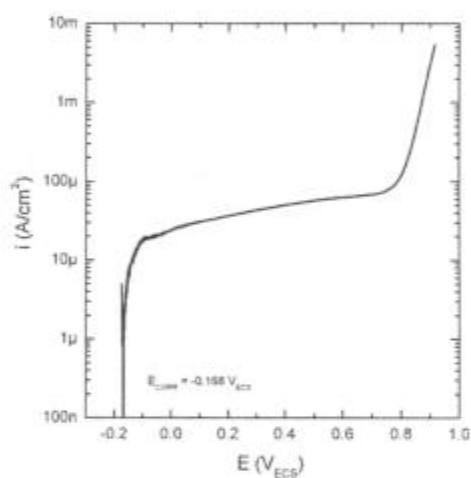
C-22HS ETT I



C-22HS ETT II



HYBRID-BC1 MA I

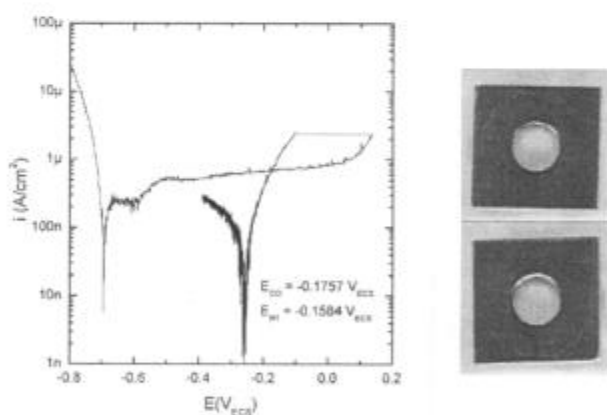
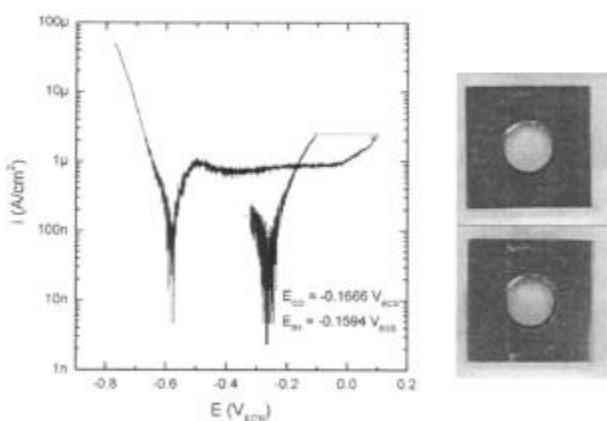
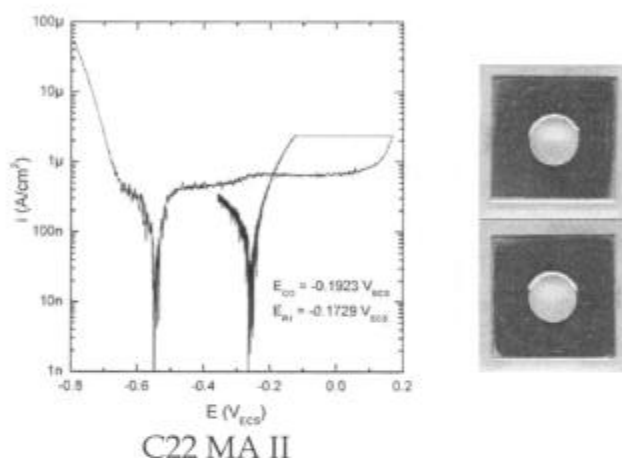
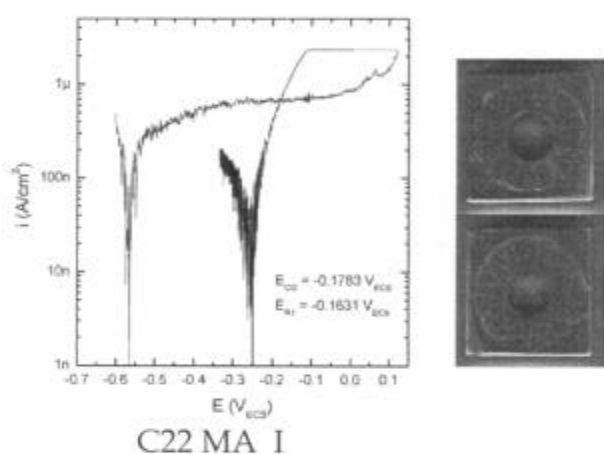


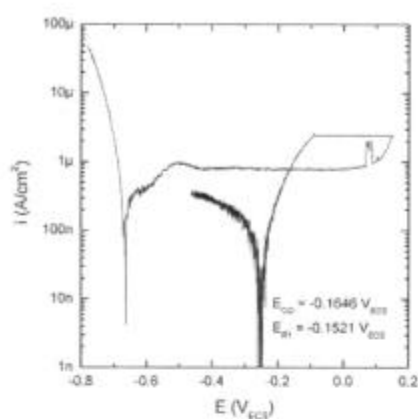
HYBRID-BC1 MA II

Material	Medio	Microestructura	E_{CORR} (V_{ECS})	E_{20} (V_{ECS})	I_p (A/cm^2)
C-22	NaCl	MA 1	-0,603 *	0,328	$1,47 \cdot 10^{-6}$
		MA 2	-0,614	0,284	$4,96 \cdot 10^{-7}$
		LRO 1	-0,598	0,292	$6,38 \cdot 10^{-7}$
		LRO 2	-0,588	0,284	$4,13 \cdot 10^{-7}$
	HCl	MA 1	-0,215	0,863	$3,34 \cdot 10^{-4}$
		MA 2	-0,214	0,863	$3,14 \cdot 10^{-4}$
		LRO 1	-0,21	0,864	$2,81 \cdot 10^{-4}$
		LRO 2	-0,211	0,868	$4,02 \cdot 10^{-4}$
C-22HS	NaCl	MA 1	-0,554	0,289	$9,11 \cdot 10^{-7}$
		MA 2	-0,627	0,285	$6,73 \cdot 10^{-7}$
		LRO 1	-0,626	0,316	$2,03 \cdot 10^{-6}$
		LRO 2	-0,594	0,287	$6,50 \cdot 10^{-7}$
	HCl	MA 1	-0,203	0,862	$1,21 \cdot 10^{-4}$
		MA 2	-0,199	0,857	$8,97 \cdot 10^{-5}$
		ETT 1	-0,197	0,859	$7,26 \cdot 10^{-5}$
		ETT 2	-0,197	0,857	$8,20 \cdot 10^{-5}$
HYBRID-BC1	NaCl	MA 1	-0,619	0,314	
		MA 2	-0,631	0,31	
	HCl	MA 1	-0,172	-	-
		MA 2	-0,168	-	-

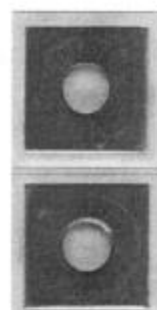
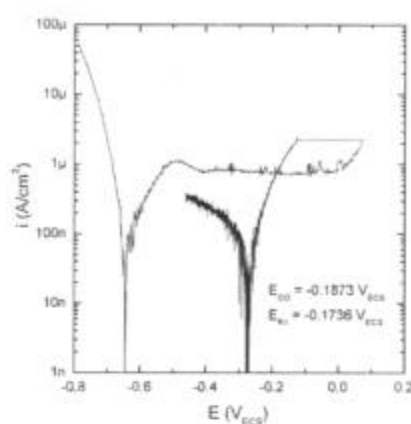
10.4 Sección 4: Determinación del potencial de repasivación

Se presentan las curvas realizadas por el método PD-GS-PD para la determinación del potencial de repasivación, de la aleación C-22 MA, envejecida 5 min a 870°C, envejecida 30 min a 870°C, envejecida 10 h a 760°C y LRO (1000 h a 538°C); la aleación C-22HS MA y ETT, y la aleación HYBRID-BC1. El medio utilizado fue solución desaireada de NaCl 1 mol/L a 90°C. Con cada curva se adjuntan las fotografías de las probetas luego de realizado el ensayo. Se presenta además una tabla con todos los datos obtenidos de los ensayos.

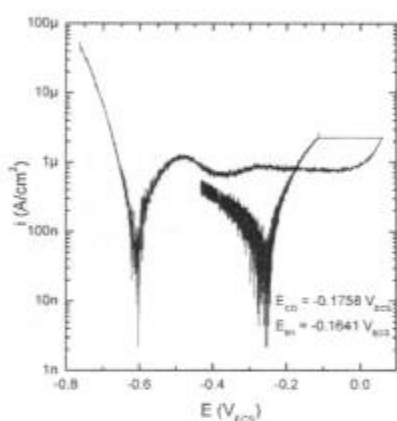




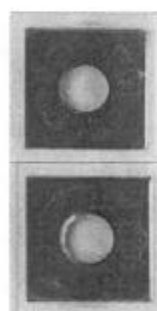
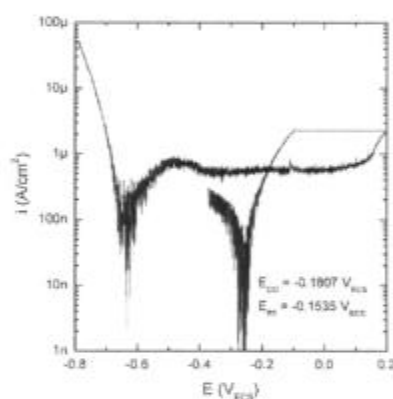
C22 envejecida 5 min a 870C III



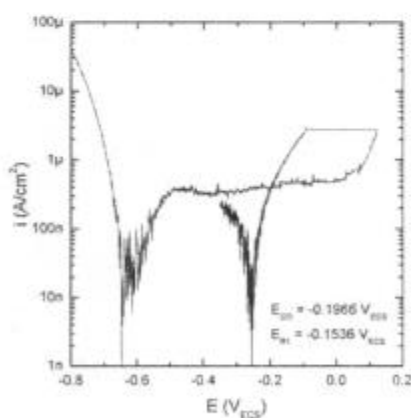
C22 envejecida 30 min a 870C I



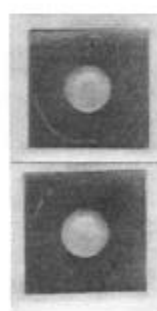
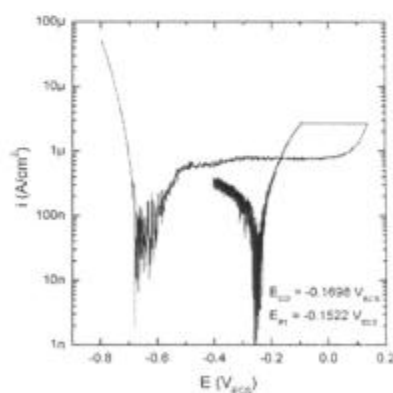
C22 envejecida 30 min a 870C II



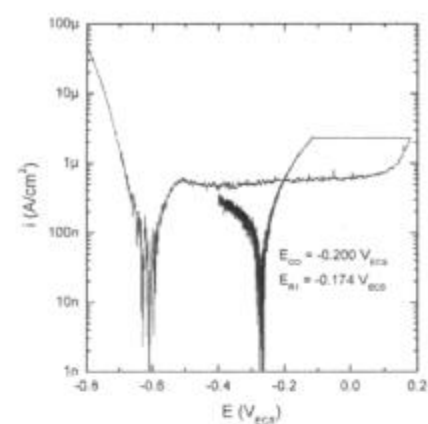
C22 envejecida 30 min a 870C III



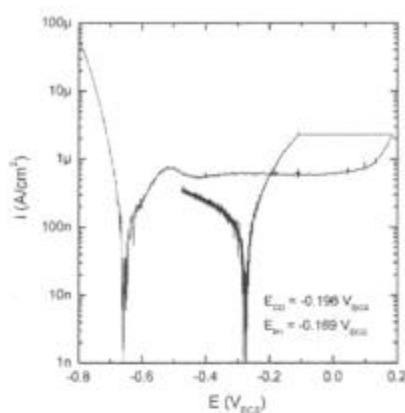
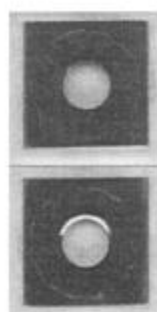
C22 envejecida 10 h a 760C I



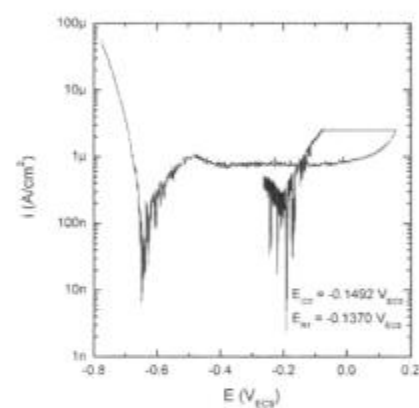
C22 envejecida 10 h a 760C II



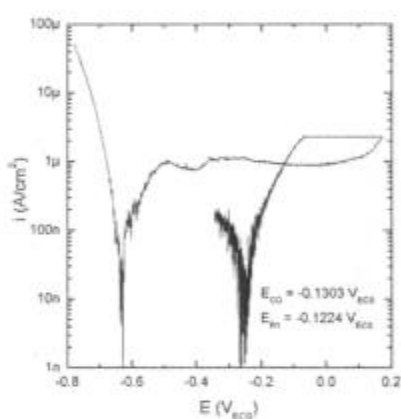
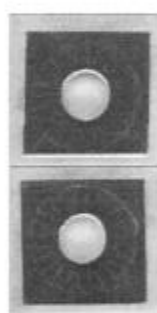
C22 LRO I



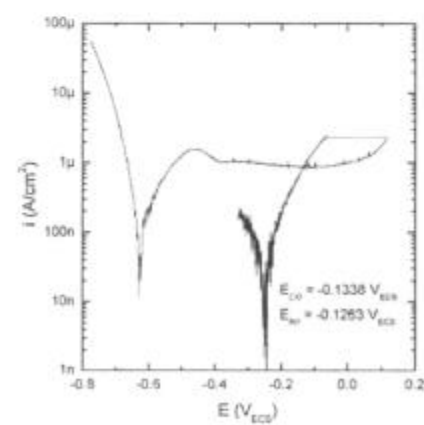
C22 LRO II



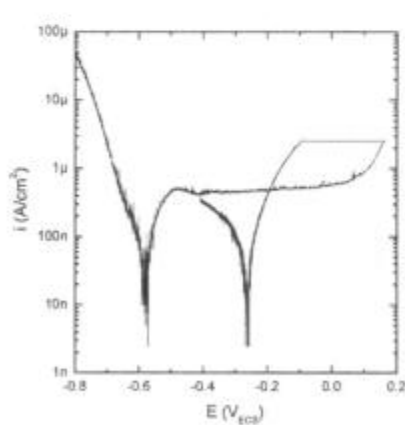
C22 HS MA I



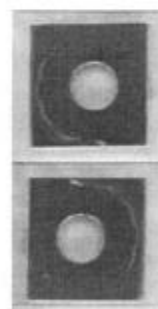
C22 HS MA II

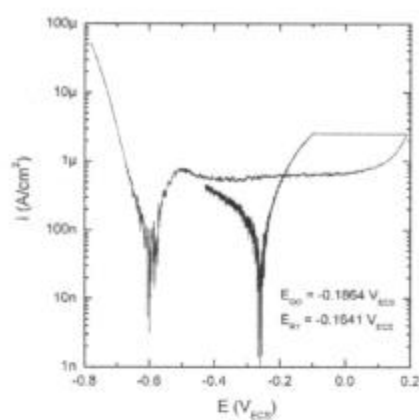


C22HS MA III

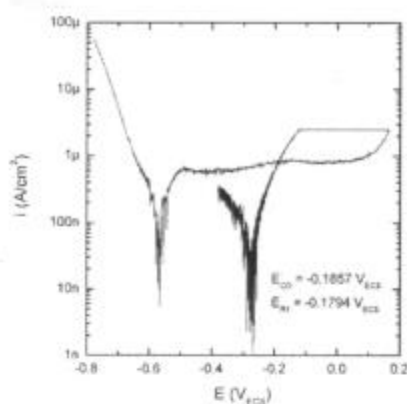


C22HS ETT I

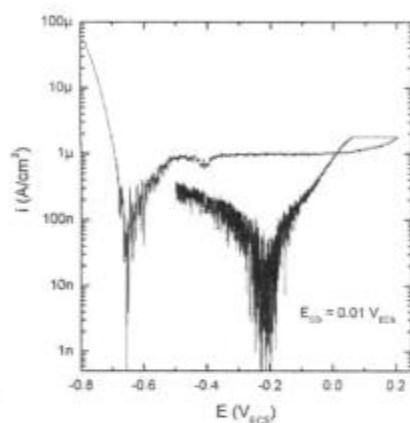
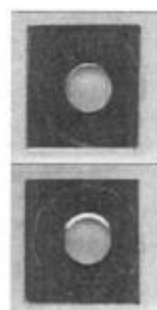




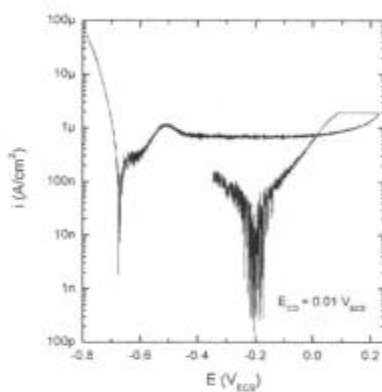
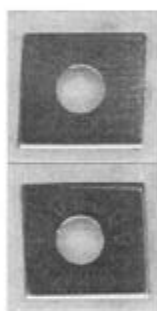
C22 HS ETT II



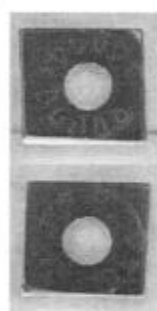
C22 HS ETT III



HYBRID-BC1 MA I



HYBRID-BC1 MA II



Aleación	Tratamiento térmico	E _{CO} (V _{ECS})
C-22	MA 1	-0,178
	MA 2	-0,192
	10 hr a 760°C 1	-0,196
	10 hr a 760°C 2	-0,169
	5' a 870°C 1	-0,166
	5' a 870°C 2	-0,176
	5' a 870°C 3	-0,165
	30' a 870°C 1	-0,187
	30' a 870°C 2	-0,176
	30' a 870°C 3	-0,181
	LRO 1	-0,201
	LRO 2	-0,196
	LRO 3	-0,199
C-22HS	MA 1	-0,134
	MA 2	-0,130
	MA 3	-0,149
	LRO 1	-0,186
	LRO 2	-0,186
	LRO 3	-0,194
HYBRID-BC1	MA 1	+0,012
	MA2	+0,013