

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

Corrosión bajo tensión de aleaciones Ni-Cr-Mo (*)

Por Mgter. Natalia S. Zadorozne

**Director:
Dr. Ricardo M. Carranza
Codirectora:
Dra. Alicia E. Ares**

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

República Argentina

2015

*“El único modo de superar una prueba
es realizarla. Es inevitable”*

*- El Anciano Cisne Negro Real, jefe de la tribu
aborigen de los Auténticos, Australia, 1991 -*

AGRADECIMIENTOS:

Deseo expresar mi agradecimiento:

Al Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas (CONICET), por la beca otorgada para realizar este Doctorado.

A mis Directores de Tesis, el Dr. Ricardo Carranza y la Dra. Alicia Ares por el constante apoyo, sus indicaciones y orientaciones indispensables en el desarrollo de este trabajo. Quisiera destacar la paciencia y dedicación que colocaron en mí.

A Mabel Giordano, Al Dr. Raúl Rebak y a la Dra. Claudia Mendez, sin ellos no podría haber llevado adelante este desafío.

A todo el personal del Instituto Sábato y del Departamento de Materiales del Centro atómico Constituyentes por la colaboración recibida a lo largo del desarrollo de esta tesis.

A toda mi familia, en especial a mis padres, por su amor, trabajo y sacrificios en todos estos años, gracias a ustedes he logrado llegar hasta aquí y convertirme en lo que soy. Es un privilegio ser su hija... son los mejores padres.

A Charly, quien ha sido el impulso durante todos mi estudios, y el pilar principal para la culminación de los mismos, que con su apoyo constante y amor incondicional ha sido mi amigo y compañero inseparable, fuente de sabiduría y consejo en todo momento.

A todas mis amigos y compañeros del Laboratorio de Corrosión y del Departamento de Materiales de C.A.C. y del Laboratorio de Materiales de Misiones, por la colaboración y aguante recibido durante el trabajo en esta tesis. Quiero dejar expresado un especial reconocimiento a Evelina... Gracias por recibirme y abrirme las puertas de tu casa con tanta amabilidad y cariño!

A todos.... GRACIAS!

Natalia

Contenido

Resumen	1
Abstract.....	2
Glosario	3
Objetivo.....	5
Introducción.....	7
Desarrollo experimental	80
Resultados.....	97
Discusión	194
Conclusiones	214
Recomendaciones para trabajos futuros.....	217
Producción Científica.....	218
Proyectos Científico – Tecnológicos.....	220
Apéndice	221

Resumen

La aleación C-22 (Ni-22%Cr-13%Mo-3%W-3%Fe) es una aleación Ni-Cr-Mo que ha sido diseñada para resistir la corrosión en condiciones tanto oxidantes como reductoras. Gracias a estas excelentes propiedades frente a la corrosión, es una de las candidatas para la fabricación de contenedores de residuos nucleares de alta actividad. Dado que los contenedores prestarán servicio en ambientes naturales caracterizados por soluciones acuosas multiiónicas, se estima que este material podría sufrir tres tipos diferentes de deterioro: corrosión general, corrosión localizada y corrosión bajo tensión (CBT). Mientras que la corrosión generalizada y localizada fue y es extensamente estudiada en soluciones que simulan los componentes de aguas subterráneas, se han llevado a cabo relativamente pocos estudios experimentales para comprender los procesos de corrosión bajo tensión de la aleación C-22. Investigaciones anteriores concluyen que la aleación C-22 es susceptible a CBT en un rango de potenciales entre 0,3 y 0,4 V_{ECS} en aguas subterráneas concentradas y por encima de 65 °C. Además sugieren que es imprescindible la presencia de iones bicarbonato para producir fisuración en la aleación C-22 y determinan que la susceptibilidad a CBT podría estar relacionada con la aparición de un pico anódico en las curvas de polarización en estos medios a potenciales de la transpasividad.

En este trabajo se utilizaron técnicas electroquímicas para poder caracterizar el comportamiento anódico de la aleación C-22 y se buscó determinar si existe una relación entre la susceptibilidad a la CBT y la presencia del pico anódico. Mediante el estudio sistemático de otras aleaciones base níquel (aleaciones: 600, 800H, 201, B-3 y Ni-Cr), se estudió el efecto de los aleantes en la susceptibilidad a CBT de la aleación C-22. Se buscó determinar el efecto que presentan sobre la susceptibilidad a CBT de aleaciones base níquel el potencial aplicado, el medio y su concentración, la presencia del pico anódico y su intensidad. Se utilizó análisis de *XPS* (*X-ray Photoelectron Spectroscopy*) para poder obtener mayor información en relación a lo que ocurre en las películas formadas en la aleación C-22 bajo estas condiciones.

Se encontró que todas aleaciones que presentaron Cr en su composición mostraron un pico anódico en las curvas de polarización en la zona de la transpasividad del material. Se lo relacionó con el cambio de oxidación del cromo, cuando éste pasa de un estado Cr^{+3} (Cr_2O_3) a Cr^{+6} (CrO_4^{2-}). Se concluyó que el factor necesario para que se presente el pico anódico en las curvas de polarización es un pH cercano a 9,5 -10, y no la presencia de iones bicarbonato en el medio. El potencial al cual se presentó este pico resultó ser muy dependiente de la temperatura, mientras que la intensidad del mismo aumentó considerablemente con la presencia de iones bicarbonatos en la solución.

Se utilizó el mecanismo de movilidad superficial para poder explicar los resultados de los ensayos de tracción obtenidos en esta tesis. Se encontró una buena correlación cualitativa entre los resultados experimentales y los derivados del modelo para la aleación C-22 aunque las velocidades de propagación predichas por el mecanismo son muy superiores a las medidas experimentalmente. A partir de estos resultados se sugirió que para que se presente CBT en las aleaciones base níquel sería necesario que la película superficial presente sobre la aleación, al potencial al cual existe susceptibilidad a CBT, fuese un compuesto precursor de la fisuración. En particular, para la aleación C-22, la disolución de los óxidos protectores de Cr y el Mo de la película en la zona pasiva, causada por las condiciones de potencial y pH, vuelve al material susceptible a CBT por la precipitación de $Ni(OH)_2$ como principal producto de corrosión de bajo punto de fusión.

Palabras clave: Corrosión bajo tensión, aleaciones Ni-Cr-Mo, pico anódico.

Abstract

Alloy C-22 (Ni-22%Cr-13%Mo-3%W-3%Fe) is a Ni-Cr-Mo alloy designed to withstand highly oxidizing and reducing conditions. Thanks to these excellent corrosion resistance properties, it was designated as a candidate for the outer-shell corrosion resistant wall of high level nuclear waste containers. Due to the fact that these containers will lie in natural environments characterized by the presence of multi-ionic solutions, it is assumed that this alloy might suffer from three types of degradation: uniform corrosion, localized corrosion and stress corrosion cracking (SCC). Uniform and localized corrosion have been extensively studied in simulated groundwater solutions, but relatively few studies were done to understand the processes of SCC of alloy C-22. Previous studies concluded that alloy C-22 is susceptible to SCC in a potential range of 0.3-0.4V_{SCE} in concentrated simulated ground waters above 65 °C. It was also suggested that the presence of bicarbonate ions is essential to produce cracking of alloy C-22, and that the susceptibility to SCC might be related to the presence of an anodic peak in the polarization curves at potentials in the transpassive domain.

Electrochemical techniques were used in this work in order to characterize the anodic behavior of alloy C-22 looking for a relationship between the anodic peak and SCC. The effect of alloying elements on SCC of alloy C-22 was studied by means of a systematic analysis of other nickel-based alloys (alloys: 600, 800H, 201, B-3, and Ni-Cr). The effects of the applied potential, the environment and its concentration, and the occurrence of an anodic peak and its intensity, on SCC were also investigated. XPS analysis (*X-ray Photoelectron Spectroscopy*) was implemented in order to get more information related to the anodic films formed on alloy C-22 in different conditions.

It was found that all Cr containing alloys displayed an anodic peak in their polarization curves in the transpassive domain. This peak was related to the oxidation of Chromium in going from Cr⁺³ (Cr₂O₃) to Cr⁺⁶ (CrO₄²⁻). It was concluded that a pH 9.5 – 10 was the key factor to display the anodic peak, and not the presence of bicarbonate ions as it was previously suggested in literature.

The surface mobility mechanism was used in order to understand the results of the slow strain rate experiments performed in this work. A good qualitative correlation was found between the experimental results of alloy C-22 and this model. Although a significant difference between experimental and predicted propagation rates was found. Based on these results it was suggested cracking of Ni-based alloys was produced by the presence of a crack precursor surface film, at the potentials where SCC susceptibility was found. In particular, for alloy C-22, the dissolution of Cr/Mo passive protective oxide films, caused by potential and pH, renders the alloy susceptible to SCC due to the precipitation of Ni(OH)₂ as the major low melting temperature corrosion product.

Keywords: Stress corrosion cracking, Ni-Cr-Mo alloys, anodic peak.

Glosario

a_i : Área inicial

a_f : Área final

AGP: Almacenamiento Geológico Profundo

APF: Atomic Percent Factor

ASME: American Society of Mechanical Engineers

BWR: Boiling Water Reactor

BSW: Basic Saturated Water

CBT: Corrosión Bajo Tensión

CG: Combustible Gastado

CNEA: Comisión Nacional de Energía Atómica

CRA: Corrosion Resistant Alloys

DOE: Department Of Energy

D_s : Coeficiente de autodifusión superficial

E: Potencial

E_{CBT} : Potencial de corrosión bajo tensión

E_{CORR} : Potencial de Corrosión

ECS: Electrodo de Calomel Saturado

E_{FLADE} : Potencial de *Flade*

EIA: Energy Information Administration

ENH: Electrodo Normal de Hidrógeno

E_p : Potencial de Picado

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

GBq: Giga Becquerel

GTAW: Gas Tungsten Arc Welding.

HRA: Heat Resistant Alloys.

I: Corriente

i : Densidad de corriente

I_b : Corriente del metal desnudo

K: Factor de concentración de tensiones

$K_{I,C}$: Factor de concentración de tensiones critico

$K_{I,CBT}$: Factor de concentración de tensiones por debajo del cual no se propagan las fisuras.

l_i : Longitud inicial de la probeta

l_f : Longitud final de la probeta

l_{fis} : Longitud de fisura

MEB: Microscopio Electrónico de Barrido

MCM: Mixed Conduction Model

MO: Microscopio Óptico

NRC: Comisión Regulatoria Nuclear

PDM: Point Defect Model

PNGRR: Programa Nacional de Gestión de Residuos Radiactivos.

PTFE: Politetrafluoretileno

PWR: Pressurized Water Reactor

RE: Relación de elongación

RR_A: Relación de reducción áreas

RT_R: Relación del tiempo de ruptura

R_{σM}: Relación del Tensión Máxima

SCC: Stress Corrosion Cracking

SCW: Simulated Concentrated Water

SCWO: Super Critical Water Oxidation

SMAW: Shielded Metal Arc Welding

SSRT: Ensayos de tracción a baja velocidad de deformación. (*Slow strain rate testing*)

T: Temperatura

TIG: Tungsten Inert Gas

T_m: Temperatura de fusión

T_R: Tiempo de ruptura

UNS: Unified Numbering System

V_{CORR}: Velocidad de corrosión generalizada

V_p: Velocidad de propagación de fisuras

WIPP: Waste Isolation Pilot Plant

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

ZAC: Zona afectada por el calor

%RA: Reducción de área relativa porcentual

%E: Elongación relativa porcentual

σ_M: Tensión máxima alcanzada

1. Objetivo

1.1 OBJETIVO

Desde el punto de vista de la resistencia a la corrosión, las aleaciones Ni-Cr-Mo se encuentran dentro del grupo de 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 la barrera ingenieril que mantendrá aislados los residuos de alto nivel del medio ambiente. Se prevé que estos contenedores podrían sufrir tres tipos diferentes de deterioro: corrosión general, corrosión localizada (específicamente en rendijas) y corrosión bajo tensión (CBT). La corrosión generalizada y localizada (corrosión en rendijas) ha sido y es extensivamente estudiada en presencia de soluciones que simulan los componentes de aguas subterráneas. Se encontró en general que la aleación es muy resistente a estos tipos de corrosión en los probables medios de un repositorio. Por el contrario, se han llevado a cabo relativamente pocos estudios experimentales para comprender los procesos de corrosión bajo tensión de la aleación C-22.

El objetivo de esta Tesis es estudiar el efecto de diferentes variables sobre la susceptibilidad de la aleación C-22 (Ni-22%Cr-13%Mo-3%W-3%Fe) a sufrir corrosión bajo tensión. Las variables a estudiar son: el contenido de aleantes, la composición de la solución electrolítica, el potencial electroquímico y la temperatura de ensayo. Se busca discernir los factores que inducen a la fisuración de la aleación o la inhibición de la misma.

Debido a que la CBT de la aleación C-22 podría estar relacionada con la aparición de un pico anódico de corriente, en la curva de polarización obtenida en el medio agresivo, en la zona de transpasividad, el objetivo de esta Tesis estará focalizado en estudiar el comportamiento anódico de la aleación C-22 en distintos medios y temperaturas, para determinar las características y dependencias del pico anódico de corriente con estos parámetros y poder comparar los resultados con ensayos de corrosión bajo tensión. Se pretende determinar cómo afectan a la corrosión bajo tensión los distintos aleantes de la aleación C-22 y sus proporciones. Esto implica extender los estudios a otras aleaciones de base níquel.

2. INTRODUCCIÓN

Se realizará una introducción al tema de estudio de esta Tesis. Se hará referencia a la motivación, los fundamentos y antecedentes del presente trabajo.

ÍNDICE

2.1 Generación nucleoelectrica y residuos radiactivos.....	9
2.1.1 Gestión de residuos radiactivos de nivel alto de radiactividad	9
2.1.1.1 Almacenamiento geológico profundo (AGP).....	11
2.1.1.2 Degradación de los contenedores.....	16
2.2 Níquel y sus aleaciones.....	18
2.2.2 Níquel comercialmente puro.....	21
2.2.3 Aleaciones Ni-Mo.....	23
2.2.3.1 Aleación B-3.....	23
2.2.4 Aleaciones Ni-Cr-Fe.....	24
2.2.4.1 Aleación 600	24
2.2.4.2 Aleación 800H.....	26
2.2.5 Aleaciones Ni-Cr-Mo	27
2.2.5.1 Aleación C-22.....	29
2.2.6 Aleaciones Ni-Cr	31
2.2.6.1 Nichrome 80 – NiCr80/20	33
2.3 Corrosión y Pasividad en las aleaciones base níquel.....	33
2.3.1 Corrosión General y Localizada.....	34
2.3.2 Pasividad.....	35
2.3.2.1 Ruptura de la película pasiva.....	37
2.3.3 Pasividad del níquel y sus aleaciones	38
2.4 Corrosión bajo tensión	43
2.4.1 Morfología de la corrosión bajo tensión.....	44
2.4.2 Variables que influyen en la corrosión bajo tensión	45
2.4.2.1 Tensiones mecánicas – Factores mecánicos.....	45
2.4.2.2 Potencial de electrodo	46
2.4.2.3 Medio corrosivo	47
2.4.2.4 Propiedades metalúrgicas.....	48
2.4.2.5 Tratamientos térmicos y el Trabajado en frío	49
2.4.2.6 Inclusiones y precipitados	49
2.4.3 Procesos y Mecanismo de CBT	50
2.4.3.1 Mecanismo de movilidad superficial.....	53
2.4.4 Métodos de ensayos	56
2.4.4.1 Ensayos a velocidad de deformación constante.	57
2.5 Corrosión bajo tensión de aleaciones base níquel.....	59
2.5.1 Resistencia a la corrosión bajo tensión de las aleaciones base níquel en función de su aplicación.....	63
2.5.1.1 Procesos químicos.....	63
2.5.1.2 Petróleo y gas	65
2.5.1.3 Generación nucleoelectrica	65
2.5.1.4 Disposición final de residuos radiactivos: CBT de la aleación C-22	67
2.6 Referencias.....	70

2.1 GENERACIÓN NUCLEOELÉCTRICA Y RESIDUOS RADIATIVOS

El consumo energético mundial aumenta sin cesar, impulsado tanto por el crecimiento socioeconómico de las naciones como por el aumento de la población mundial, que alcanzará los 9.100 millones en el año 2050. Según la Administración de Información de Energía de EE.UU (EIA), el consumo mundial de energía aumentará un 56% para el 2040, impulsado por el crecimiento de países en vías de desarrollo como China e India. Para poder abastecer esta demanda, es de suma importancia contar con todas las fuentes de producción de energía posibles. Estas fuentes para producir energía pueden ser nuclear, hidroeléctrica o las llamadas fuentes de energía renovables (eólica, solar, geotérmica y biomasa). Sin embargo, las únicas fuentes de energía en gran escala, económicamente competitivas son las energías nuclear e hidroeléctrica ^[1].

La opción nuclear tiene como ventaja que presenta un daño menor al medio ambiente, evitando el uso de combustibles fósiles. Sin embargo, la generación nucleoelectrónica, junto con el total de las demás disciplinas nucleares, producen residuos radiactivos que deben ser 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 posterior. En la Argentina se ha optado por la siguiente clasificación general de los residuos radiactivos ^[2, 3].

- **Residuo Radiactivo CLASE B, nivel bajo de actividad:** 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:** 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:** 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.

El tiempo total de aislamiento y el tipo de tecnología a utilizar para ello, depende del tipo de residuo a tratar. Esto se ejemplifica en la Figura 1.1 donde se presenta esquemáticamente la clasificación de residuos radiactivos adoptado en Argentina ^[2, 3].

2.1.1 GESTIÓN DE RESIDUOS RADIATIVOS DE NIVEL ALTO DE RADIATIVIDAD

La gestión de los residuos radiactivos se define como el 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 ^[4].

Los residuos radiactivos de nivel alto se caracterizan por contener una gran concentración de radionucleidos de periodo largo de semidesintegración y una potencia térmica alta. Se producen dentro de los combustibles gastados durante la operación de

¹La 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.

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 [4, 5].

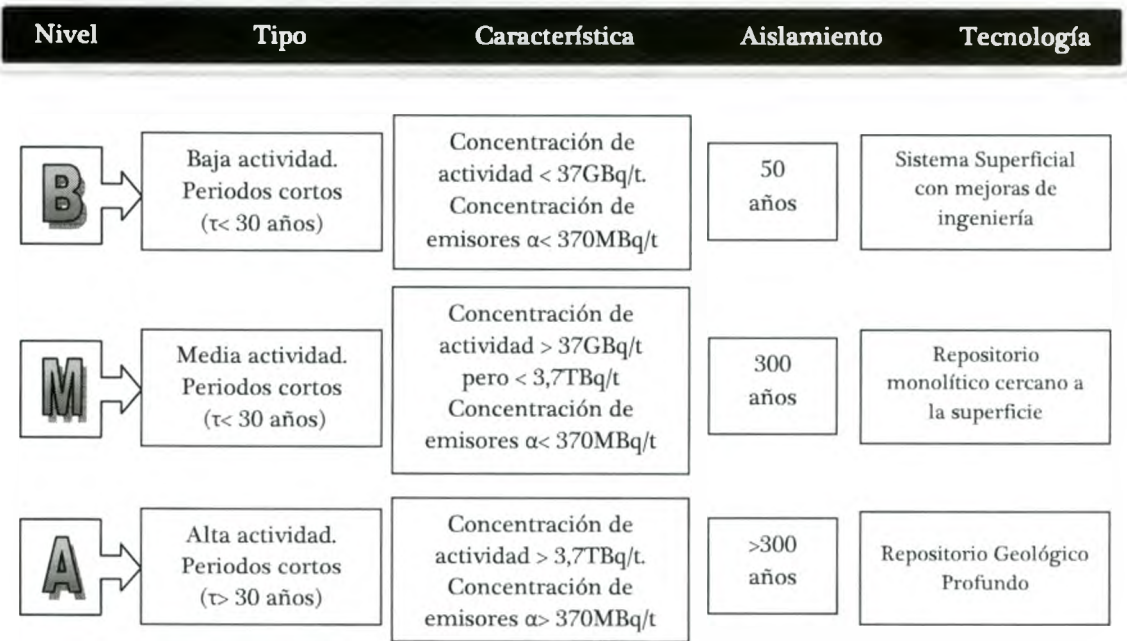


Figura 1.1: Clasificación de residuos radiactivos adoptada en Argentina [2, 3].

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 [4]:

Reprocesamiento: como el elemento combustible gastado es un recurso energético potencial, una opción es reprocesarlo para extraer los materiales fisiles 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 nivel alto (ciclo cerrado).

Disposición final directa: cuando el combustible no va a ser reprocesado se lo declara en un todo como residuo de nivel alto (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 radionucleidos de periodos más cortos o en nucleidos estables. Es complementaria al reprocesamiento (ciclo de combustible cerrado avanzado).

De forma abreviada, se presenta en la Figura 1.2 las diferentes etapas que involucra la gestión de combustibles gastados de centrales nucleares. Como se puede ver, independientemente del sistema que se adopte y el desarrollo de nuevas tecnologías innovadoras, será necesario disponer de un nuevo repositorio geológico profundo para la disposición de los residuos de alta actividad y/o para los elementos combustibles gastados [4].

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 [2-4].

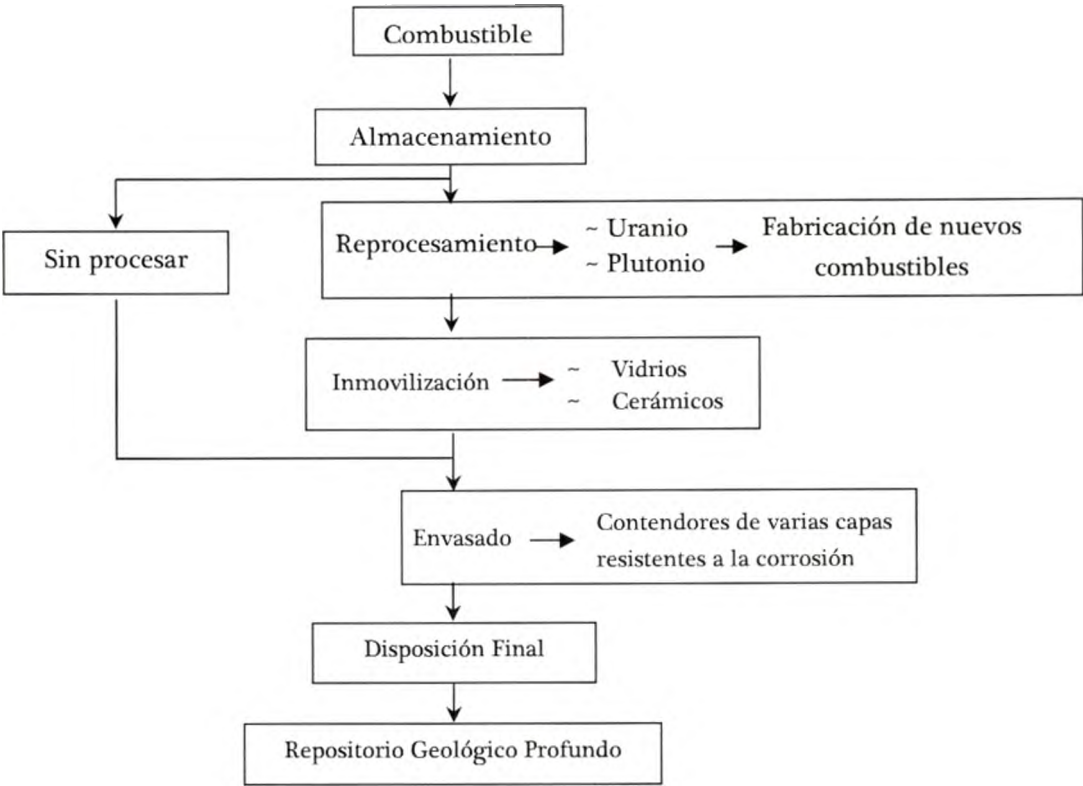


Figura 1.2: Gestión de combustible gastado de las centrales nucleares [4].

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 [2-4]. 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 combustible gastado (CG), estudios que habrán de estar concluidos a más tardar en el año 2030 [2-4]. 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 [2-4].

2.1.1.1 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 radionucleido 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 [3,4,6-9].

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 [6, 10].

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 [10]:

I. Ambiente 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 radionucleidos almacenados. Las barreras ingenieriles también incluyen a la propia forma química de los residuos acondicionados, y los materiales de relleno y sellado [10]. 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 [10, 11]. 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 2.1 se presenta cada grupo junto con una breve definición de cada uno y sus correspondientes ejemplos.

Gras [11] 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 2.2.

Son varios los factores que pueden influir en la resistencia a la corrosión de los contenedores: la temperatura y el decaimiento de la dosis de radiación del residuo radiactivo, el diseño ingenieril del contenedor, la química y el caudal de las aguas subterráneas, etc.. 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 [11].

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 [11]. 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 [10].

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 2.1: Clasificación de materiales para la construcción de contenedores en función de su resistencia de la corrosión [10, 11].

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 2.2: Materiales considerados en la construcción de la barrera ingenieril agrupados de acuerdo a los posibles modos de ataque [11].

Argentina no cuenta con un repositorio geológico profundo, debido a que su volumen de residuos es bajo. Pero según el plan estratégico se prevé que para el año 2060 se acumulará una cantidad apropiada como para necesitar operar uno. La decisión de contar con un repositorio geológico profundo va de la mano de otra decisión estratégica que debe tomar el país para el año 2030: reprocesar o no los combustibles gastados. Mientras tanto debe conservarlos en almacenamientos temporarios. Para el

año 2020 se pretende contar con un repositorio de residuos de bajo nivel radiactivo y en el 2023, el de nivel medio, pero todavía hay que determinar el sitio ^[12].

Los países que poseen tecnología nuclear realizan investigaciones sobre repositorios geológicos profundos. El único repositorio operativo en la actualidad se encuentra en Estados Unidos, en El Paso Nuevo México. La instalación se denomina "*Waste Isolation Pilot Plant*" (WIPP). Este es el único almacenamiento subterráneo licenciado para el almacenamiento seguro permanente de residuos radiactivos transuránicos². Esta planta se destina solo a los residuos procedentes de la investigación y la producción de armamento nuclear, como por ejemplo, ropa, herramientas, trapos, restos, residuos, suelos y otros elementos contaminados con pequeñas cantidades de plutonio y otros elementos radiactivos artificiales. Los residuos se sitúan en salas a unos 650 metros bajo tierra que se han excavado en una formación salina de unos 600 metros de espesor que ha permanecido estable durante más de 200 millones de años. La sal actuaría como un medio plástico sellando cualquier grieta que pudiera desarrollarse a lo largo del tiempo, y por ello fue elegida como medio para el proyecto WIPP^[13].

Además existe mucha investigación realizada para el proyecto Yucca Mountain, que cuenta con laboratorios y galerías subterráneas. Actualmente este proyecto ha sido dado de baja ^[12]. En él, se iban a utilizar las aleaciones Ni-Cr-Mo como uno de los materiales principales de los contenedores de residuos radiactivos de alto nivel.

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 procesamiento de actividades de defensa y elementos combustibles gastados del Departamento de Energía (DOE) de origen naval ^[4,6,8,14-16].

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 ^[4].

El proyecto se vio obstaculizado a principios del año 2009 cuando la nueva administración del presidente Obama no consideró al mismo dentro de sus prioridades ^[14,15]. El presidente electo de los Estados cerró definitivamente Yucca Mountain y nombró una comisión de expertos para que emita una opinión sobre el tratamiento futuro de los residuos de alto nivel. El proyecto se detuvo oficialmente el 3 de marzo de 2010 cuando el Departamento de Energía presentó una moción conjunta con la Comisión de Regulación Nuclear para retirar el permiso para construir y operar el almacenamiento nuclear permanente en Yucca Mountain. 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 ^[15]. 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

²Los elementos transuránicos (conocidos también como elementos transuránidos) son elementos químicos con número atómico mayor que 92, el número atómico del elemento uranio. El nombre de transuránido significa "más allá del uranio".

básicos relacionados con el almacenamiento geológico profundo y con las barreras ingenieriles resistentes a la corrosión siguen siendo válidos.

El diseño del repositorio de Yucca Mountain 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 capacidad de recuperación 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 lo 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 radionucleidos que pudieran liberarse por la degradación del contenedor [4,6,8,14-16]. En la figura 2.3 se muestra un esquema del diseño de este repositorio geológico profundo. Como no se espera que se acumule agua bajo estos contenedores, la forma más plausible de migración de eventuales radionucleidos sería por difusión a través de finas capas de agua presentes en el material granulado [4,6,8,14-16].

Un aspecto importante es la soldadura del conjunto y para mejorar la confiabilidad se ha considerado una tercera tapa de Aleación C-22 (Ni-22Cr-13Mo) entre las tapas internas y externa, constituyendo una barrera contra roturas o corrosión en las áreas soldadas (figura 2.4). 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 [4,6,8, 14-16].

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 [4].

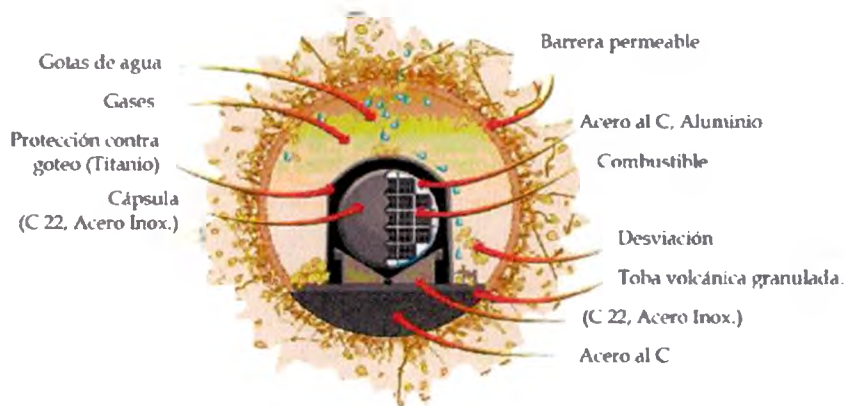


Figura 2.3: Diseño general del repositorio geológico profundo de Yucca Mountain ^[8]

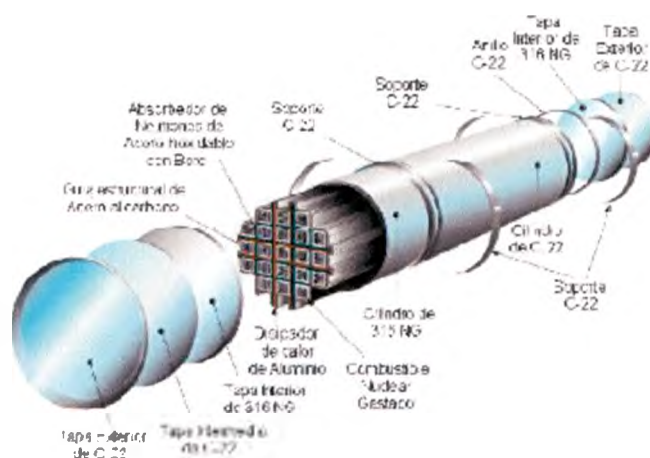


Figura 2.4: Esquema del contenedor de residuos del proyecto Yucca Mountain ^[13].

2.1.1.2 Degradación de los contenedores

Se requiere que los contenedores no liberen material radiactivo en su entorno con 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 multiiónica. Las aguas que podrían entrar en contacto con los contenedores han sido bien caracterizadas. En la tabla 2.3 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) ^[9, 17].

La degradación del contenedor puede ocurrir por distintos tipos de corrosión. En la figura 2.5 se presenta los modos de corrosión que pueden influir sobre la integridad del contenedor y los factores que los afectan.

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, especialmente su comportamiento frente a la corrosión bajo tensión para poder comprenderlo y predecirlo.

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 2.3: Composición de soluciones relevantes para el contenedor en mg/L [9,17].

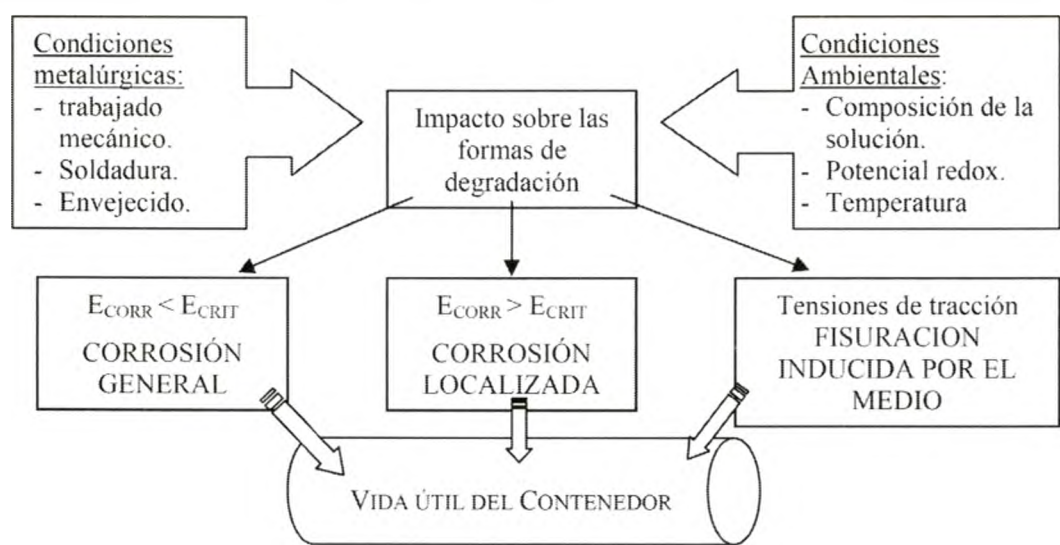


Figura 2.5: Factores que influyen en la degradación del contenedor de residuos [9,17].

2.2 NÍQUEL Y SUS ALEACIONES

Durante los últimos 50 años se ha observado una gran evolución en lo relacionado a las industrias química y en procesos. Este crecimiento ha sido posible gracias al desarrollo comercial de la mayoría de los materiales y aleaciones resistentes a la corrosión utilizados en los equipos en estas industrias. Muchas de estas aleaciones contienen níquel (Ni) como aleante esencial, no solo debido a las propiedades frente a la corrosión del metal en sí, sino también a su muy buena compatibilidad metalúrgica con muchos otros metales [18-21].

En la actualidad, aproximadamente el 61% de la producción mundial de Ni se utiliza en la fabricación de aceros inoxidable, que contienen aproximadamente 10% de Ni en su masa. Sólo el 12% de la producción mundial de Ni se utiliza en la fabricación de aleaciones base níquel. Más del 90% del níquel que forma parte de los diferentes productos se puede reciclar al final de su vida útil, y no hay límites del número de veces que pueda reciclarse [19].

Las aleaciones base níquel son soluciones sólidas de níquel, como elemento mayoritario y una gran cantidad de elementos aleantes [6, 20-22]. El término “aleaciones base níquel” es considerado cuando el principal constituyente de la aleación es el níquel, aunque este se encuentre en cantidades menores al 50% del total de la composición [23]. Sin embargo aleaciones tales como la Aleación 800 (N08800) y la Aleación 28 (N08028), se clasifican como parte de la familia de aleaciones base níquel, aunque pueden contener menos del 35% de Ni [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 uno de estos elementos cumple funciones específicas [6, 7, 24, 25]. El principal elemento aleante para las aleaciones de níquel es el cromo (Cr), que se añade para que forme una película de óxido de cromo (Cr_2O_3) en la superficie del componente y proporcione protección adicional contra la degradación ambiental [19].

Las aleaciones resultantes todavía mantienen la microestructura cúbica de cara centrada, gama o austenítica del níquel puro. En contraste, las aleaciones de hierro (aceros inoxidable) no pueden disolver tantos elementos de aleaciones como el Ni sin precipitar fases secundarias [19].

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 [6, 19, 22].

Para una cierta aplicación industrial, las aleaciones de níquel son en general más resistentes a la corrosión que los aceros inoxidable austeníticos. Sin embargo, son también más caras. Una de las grandes ventajas de Ni con respecto a los aceros inoxidable es su resistencia a la corrosión bajo tensión en ambientes conteniendo cloruros, muy comunes en todas las aplicaciones industriales [19].

La primera aleación de níquel comercial fue Monel 400 (N04400), que se introdujo en el mercado en 1905. La segunda aleación en producirse comercialmente es la Ni-Mo o también llamada Hastelloy B, que se desarrolló en la década de 1920^[18,19,24]. La famosa aleación Hastelloy C ó Ni-Cr-Mo se introdujo, como producto fundido, en la década del '30. La versión forjada de la aleación Hastelloy C, denominada C-276, fue desarrollada en los años '60 utilizando las nuevas técnicas, en ese momento, de fundición como el proceso de descarburación argón – oxígeno ^[18,19,24]. En 1931, la aleación Inconel 600 (Ni-Cr-Fe) se desarrolló inicialmente para uso en la industria láctea y más tarde, en los años 1950 y 1960, encontró una aplicación fundamental en la industria nuclear ^[18,19,24]. La necesidad de aleaciones de alta temperatura para aplicaciones aeronáuticas condujo al desarrollo de las aleaciones Nimonic 80 en la década de los '40. La aleación Incoloy 800 fue desarrollada a mediados de 1950 como otra aleación importante en la familia de Ni-Cr-Fe, en parte por reducir la cantidad de Ni que se utiliza en la aleación 600. La mayoría de las aleaciones de níquel comerciales que se usan actualmente se ha desarrollado y fueron aceptadas por la industria solamente en los últimos 50 años ^[18,19,24].

En la figura 2.6 se muestra una representación esquemática de cómo las aleaciones de Ni han evolucionado desde la aleación 99% de Ni (Ni-200) de forma continua añadiendo o eliminado parcialmente los elementos aleantes. Se puede observar que la aleación 600 parece haber sido la más modificada, creando sub-familias de aleaciones ^[19].

Las aleaciones base níquel son usadas en un amplio rango de aplicaciones en donde se requiere alta resistencia a la corrosión, alta resistencia mecánica a elevada temperatura o una combinación de ambas. Algunas son extremadamente versátiles y poseen resistencia ya sea en ácidos reductores como en oxidantes, en álcalis, a la corrosión bajo tensión, al picado y a el ataque por rendijas. 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 ^[6, 22, 26]. En la tabla 2.4 se presenta los distintos tipos de aleaciones níquel y en que medio pueden utilizarse.

A continuación se describen las propiedades y características de algunas de las aleaciones pertenecientes a la familia de aleaciones base níquel. Se prestará detalle a aquellas que se utilizaran en este trabajo de Tesis.

2.2.2 NÍQUEL COMERCIALMENTE PURO

El níquel comercialmente puro o pobremente aleado tiene características que lo hacen útil en determinadas aplicaciones, principalmente en procesos químicos y en la electrónica [19, 24]. El níquel es resistente a varios químicos reductores y no tiene rival en la resistencia en soluciones álcalis. Es utilizado para mantener la pureza del producto en la industria alimentaria y de fibras sintéticas [19, 24].

El níquel en estado recocido tiene poca dureza y es dúctil y maleable. Debido a ello y a su buena soldabilidad, es un material adecuado para fabricar equipos. El níquel pobremente aleado se presenta como las aleaciones 200 y 201[19, 24]. El níquel 200 es altamente resistente a varios medios corrosivos. Si bien se utiliza en ambientes reductores, puede llegar a utilizarse en condiciones oxidantes que ocasionen la formación de una película de óxido pasivante. La sobresaliente resistencia a lo cáustico está basada en este tipo de protección. Es altamente resistente a la soda cáustica y otros álcalis. El Níquel 201 tiene las mismas características de resistencia a la corrosión del Níquel 200. Debido a su bajo contenido de Carbono (0,02%), el Níquel 201 no se vuelve frágil por precipitados de carbón o grafito intergranulares cuando es sometido a temperaturas de 315 a 760°C por períodos prolongados (siempre que no esté en contacto con carbón). Es por ello que en todos los ambientes con temperaturas superiores a 315°C se recomienda el Níquel 201 por sobre el Níquel 200. El material es sensible a fragilidad intergranular en contacto con compuestos de azufre a temperaturas mayores a 315°C [27]. En la tabla 2.5 se presenta la composición aproximada de las aleaciones 200 y 201.

Elementos	200 (%)	201 (%)
Níquel, Ni (más cobalto)	99 % min.	99 % min.
Silicio, Si	0,35 % max.	0,35 % max.
Hierro, Fe	0,40 % max.	0,40 % max.
Cobre, Cu	0,25 % max.	0,25 % max.
Manganeso, Mn	0,35 % max.	0,35 % max.
Carbono, C	0,15 % max.	0,02 % max.
Azufre, S	0,01 % max.	0,01 % max.

Tabla 2.5: Composición en % en peso de las aleaciones 200 y 201[27]

Ni-200 es una aleación de solución sólida con una estructura cúbica centrada en las caras. La microestructura típica exhibe una pequeña cantidad de inclusiones no metálicas, principalmente óxidos, que no cambian con el recocido [27]. La exposición prolongada en el rango de temperatura de 425 °C - 650 °C provoca la precipitación de grafito. Por esta razón, se utiliza Ni-201 en su lugar, cuando las temperaturas de servicio entran en el rango de 315 °C a 650 °C [27].

En comparación con otros metales y aleaciones comerciales, el níquel 201 presenta una excelente resistencia cuando se lo expone a ambientes secos que contienen iones flúor. El níquel 201 y la aleación 600 son las aleaciones más prácticas para manejar cloro o cloruro de hidrógeno a temperaturas elevadas [27]. El níquel comercialmente puro se utiliza para soluciones altamente cáusticas a temperaturas del orden o más altas que 200°C. No hay mejor material para soportar 50% soda cáustica (NaOH) caliente que el níquel comercialmente puro [19]. La velocidad de corrosión del Ni-200 en 50% NaOH es insignificante hasta el punto de ebullición. Por lo tanto el Ni-200 puede ser usado para

todas las concentraciones de soda cáustica y potasa caustica a todas las temperaturas hasta el estado fundido. La resistencia es debida a la formación de una película de óxido negro que protege a la aleación durante periodos controlados [27]. En la figura 2.7 se muestra la velocidad de corrosión, obtenidas por pérdida de peso de varias aleaciones ingenieriles comerciales en 50% NaOH a punto ebullición. Esta figura deja en evidencia la superioridad del níquel, ya que la velocidad de corrosión de las aleaciones disminuye a medida que aumenta la cantidad de Ni en las aleaciones [19].

La aleación Ni-200 también se utiliza en aplicaciones atmosféricas tanto en ambientes industriales como marinos donde el metal puede desarrollar en la superficie una película salina pseudoprotectora [27]. Frente a ácidos reductores fríos tales como el sulfúrico, clorhídrico y fosfórico, presenta buena resistencia a la corrosión. Si los ácidos están aireados o contiene sales oxidantes, tales como iones cúpricos y férricos, y la temperatura se incrementa por encima de la ambiental, la velocidad de corrosión de Ni-200 puede aumentar considerablemente [19]. La Ni-200 tiene buena resistencia a los ácidos orgánicos y ácidos grasos. Para completar la información, se presenta la tabla 2.6 un resumen de propiedades físicas y mecánicas relacionadas con las aleaciones 200 y 201 [27, 28].

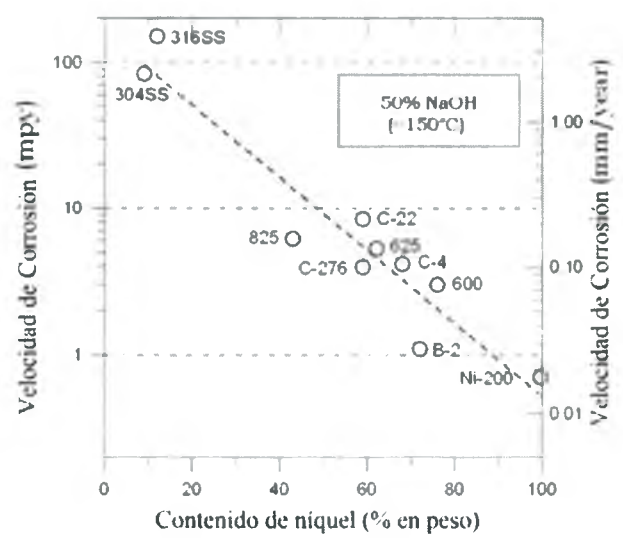


Figura 2.7: Velocidad de corrosión por pérdida de peso de aleaciones comerciales en 50% NaOH al punto de ebullición [19].

Constantes Físicas		Propiedades mecánicas	
Densidad	8,89 g/cm3	Tensión máxima	345 - 380 MPa
Calor Específico	456 J/Kg-°C	Tensión de fluencia (0,2%)	80 -105 MPa
Punto de Fusión	1435-1446 °C	Elongación	60 – 40 %
Temperatura de Curie ³	360 °C	Dureza	45 – 80 Rockwell B

Tabla 2.6: Propiedades físicas y mecánicas de las aleaciones 200 – 201[27, 28].

³ Se denomina temperatura de Curie (en ocasiones punto de Curie) a la temperatura por encima de la cual un cuerpo ferromagnético pierde su magnetismo, comportándose como un material puramente paramagnético.

2.2.3 ALEACIONES Ni-Mo

Las aleaciones Ni-Mo o Aleaciones B, poseen una mínima cantidad de cromo y un alto contenido de molibdeno (aproximadamente 28%). Aquí, la cantidad de cromo es muy baja impidiendo la formación de la película protectora. Por esta razón, estas aleaciones no son resistentes en medios oxidantes [28]. Sin embargo, la gran cantidad de Mo presente en estas aleaciones provee un excelente comportamiento frente a la corrosión en ácido clorhídrico, ácidos no oxidantes y ácidos orgánicos [28].

La aleación B fue desarrollada en la década de 1920. Presentaba una alta susceptibilidad a la corrosión en la zona afectada por el calor (ZAC) en ácidos no oxidantes debido a su alto contenido de carbono. Sin embargo en los años 60, la existencia de nueva tecnología permitió el desarrollo de la aleación B-2. Esta nueva aleación poseía una mejor resistencia a la corrosión en ZAC, pero presentaba mayores dificultades en su fabricación. Estudios sobre el control de la composición de la aleación B-2 llevaron al desarrollo de la aleación B-3, en donde se logró reducir o eliminar la formación de fases intermetálicas logrando una buena resistencia a la corrosión y buenas propiedades de fabricación [24].

2.2.3.1 Aleación B-3

La aleación B-3 o HASTELLOY® B-3®⁴ es un miembro de la familia de níquel-molibdeno de aleaciones con una excelente resistencia al ácido clorhídrico en todas las concentraciones y temperaturas y una elevada resistencia térmica [29]. La composición aproximada de esta aleación se presenta en la tabla 2.7.

Composición química nominal (porcentaje en peso, %)										
Ni	Mo	Cr	Fe	Co	W	Mn	Al	Ti	Si	C
65 **	28,5	1,5	1,5	3*	3*	3*	0,5*	0,2*	0,1	0,01
** Mínimo *Máximo										

Tabla 2.7: Composición en porcentaje en peso de la aleación B-3 [29].

La aleación B-3 tiene una microestructura fcc. Tiene buenas características de conformado y de soldadura. Puede ser soldada por todas las técnicas de soldadura comunes, aunque no se recomiendan los procesos de soldadura por arco de oxiacetilénico. La aleación B-3 fue especialmente diseñada para alcanzar un nivel de estabilidad térmica muy superior a la de sus predecesores, por ejemplo la aleación Hastelloy B-2[28, 29]. Gracias a esta estabilidad térmica minimiza los problemas asociados con la fabricación de componentes de esta aleación. Esto es debido a la reducida tendencia a precipitar fases intermetálicas de NiMo₄ en el rango de temperatura de 700-800°C, lo que le brinda una mayor ductilidad durante y después de varios ciclos térmicos [28, 29].

La aleación B-3 presenta muy buena resistencia a la corrosión en sulfúrico, acético, fórmico, fosfórico, y otros medios no oxidantes [28, 29]. Esta superioridad frente a otras aleaciones, como por ejemplo a los aceros inoxidables, se puede observar en la tabla 2.8. Aquí, se presentan las velocidades de corrosión de la aleación B-3 y otras aleaciones, por pérdida de peso, para distintos medios [28, 29]. Como información adicional se presenta la tabla 2.9 con las constantes físicas y propiedades mecánicas de la aleación.

⁴HASTELLOY® B-3® es una marca comerciales registrada de Haynes International

Medio	Velocidad de corrosión (mm/año)			
	B-3	B-2	316 L	Monel 400
Ácido Acético 50%	0,005	0,010	0,005	-
Ácido Fórmico 40%	0,013	0,018	1,041	0,053
Ácido Fosfórico 50-55%	0,076	0,152	0,457	0,114
Ácido Sulfúrico 50%	0,043	0,030	> 500	4,699
Ácido Clorhídrico 50%	0,305	0,381	> 500	40,310

Tabla 2.8: Comparación de velocidades de corrosión por pérdida de peso de varias aleaciones en distintos medios [29].

Constantes Físicas	
Densidad	9,2 g/cm3
Punto de Fusión	1330 - 1380 °C
Propiedades mecánicas	
Tensión máxima	830 MPa
Tensión de fluencia (0,2%)	420 MPa
Elongación	54 %

Tabla 2.9: Propiedades físicas y mecánicas de la aleación B-3[28, 29].

2.2.4 ALEACIONES Ni-Cr-Fe

Las aleaciones Ni-Cr-Fe incluyen un grupo grande y diverso de materiales incluyendo la popular aleación 600(o como se la llama comúnmente “Inconel”), y las aleaciones 800 y la familia G. Algunas de estas aleaciones, por ejemplo la G-30 y la 825, también puede contener un pequeño porcentaje de Mo[19, 28]. Estas aleaciones son extensamente usadas in industrias químicas, petroquímicas y sobre todo, en aplicaciones que requieran alta temperatura y una buena resistencia a la corrosión [19, 28]. Si bien las aleaciones de la serie 800 pueden contener menos del 35% de Ni en su composición, en la bibliografía existente sobre el tema, la clasifican como parte de la familia de aleaciones de níquel [19, 24, 25-28].

2.2.4.1 Aleación 600

La aleación 600 o INCONEL[®] 600⁵ (N06600) es una aleación de Níquel-Cromo-Hierro utilizada en aplicaciones que requieren resistencia a la corrosión y a la temperatura. Esta aleación también tiene excelentes propiedades mecánicas y presenta una conveniente combinación de alta resistencia mecánica y facilidad de trabajado. La composición química límite de la aleación 600 se presenta la tabla 2.10[30].

Composición química nominal (porcentaje en peso, %)							
Ni	Cr	Fe	Cu	Mn	Si	C	S
72 min.	14 - 17	6 - 10	0,5*	1*	0,5*	0,15*	0,015*
(*) contenido máximo							

Tabla 2.10: Composición química límite de la Aleación 600[30]

⁵Inconel es una marca comerciales registrada de *Special Metals Corporation group*

El alto contenido de níquel le otorga resistencia a la corrosión en una gran variedad de compuestos orgánicos e inorgánicos y la hace prácticamente inmune a la corrosión bajo tensión (*stress corrosion cracking*) debida a iones cloruro. El cromo le confiere resistencia a compuestos de azufre y también le provee resistencia a condiciones oxidantes a altas temperaturas o en soluciones corrosivas. La aleación no es endurecible por precipitación; solamente se puede endurecer y conferirle mayor resistencia mediante trabajado en frío [28,30]. Debido a su versatilidad, la aleación 600 tiene la ventaja de poder utilizarse en aplicaciones diversas. Estas aplicaciones pueden abarcar un gran rango de temperatura, desde temperaturas criogénicas hasta más de 1095°C [28,30].

La resistencia mecánica y la resistencia a la oxidación a altas temperaturas hacen que esta aleación se utilice en los procesos de tratamientos térmicos. Se usa para, muflas, rodillos y otros componentes de hornos y para bandejas y recipientes para tratamiento térmico [28,30]. En la industria aeronáutica, la aleación 600 es utilizada para componentes de turbina y estructurales que deban soportar altas temperaturas. Esta aleación es utilizada también en la construcción de reactores nucleares, debido a su alta resistencia a la corrosión en agua de alta pureza [28,30].

La composición de la aleación 600 le permite resistir a una variedad de sustancias corrosivas. El contenido de cromo de la aleación hace que sea superior al níquel comercialmente puro bajo condiciones oxidantes, y su contenido de níquel le permite mantener una considerable resistencia en condiciones reductoras [28,30]. El contenido de níquel también proporciona una excelente resistencia a las soluciones alcalinas. La aleación tiene una regular resistencia a las soluciones de ácido fuertemente oxidantes. Sin embargo, el efecto oxidante del aire disuelto no es suficiente para asegurar, por sí solo, una pasividad absoluta y con ello brindarle resistencia a los ataques por aire saturado de ácidos minerales y algunos ácidos orgánicos concentrados [28,30].

La aleación 600 presenta una solución sólida austenítica como microestructura estable. La única precipitación de fases presente en la microestructura son los nitruros de titanio, carburos de titanio (o una solución de los dos componentes mencionados conocida como cianonitruro), y carburos de cromo. Estos nitruros y cianonitruros son estables a todas las temperaturas por debajo del punto de fusión y no se ven afectadas por tratamiento térmico. En un rango de temperaturas entre 540 y 980 °C, precipitan los carburos de cromo fuera de la solución sólida. La precipitación se produce tanto en los bordes de grano como en la matriz. Debido a la precipitación en el borde grano, la aleación 600 puede volverse susceptible a corrosión intergranular en algunos medios agresivos y a temperaturas del orden de 540 a 760 ° C. A temperaturas superiores a 760 °C el carburo predominante es Cr₇C₃. Por debajo de 760 ° C el carburo Cr₂₃C₆ también está presente [28,30].

Como información adicional, se presenta en la tabla 2.11 las constantes físicas y propiedades mecánicas representativas de la aleación.

Constantes Físicas		Propiedades mecánicas	
Densidad	8,47 g/cm3	Tensión Máxima	655 -759 MPa
Calor Específico	444 J/Kg-°C	Reducción de Área	62 %
Punto de Fusión	1354-1413°C	Límite de Fluencia 0,2%	172-397 MPa
Resistividad Eléctrica	1,03 μOhm-m	Elongación	55-35 %

Tabla 2.11: Constantes físicas y propiedades mecánicas de la aleación 600 [28,30].

2.2.4.2 Aleación 800H

La aleación 800 o INCOLOY® 800⁶(N08810) es una aleación níquel-hierro-cromo. Fue desarrollada en la década de 1950 con el objetivo de obtener una aleación resistente a la corrosión a elevadas temperaturas, con un contenido de níquel relativamente bajo [31,32].

Durante los últimos años ha sido ampliamente utilizada por su resistencia a altas temperaturas y su capacidad para resistir oxidación, carburización, y otros tipos de corrosión a alta temperatura. En 1963, la aleación fue aprobada para calderas y recipientes a presión ASME. Por primera vez, el aluminio y el titanio se incluyeron como aleantes (0,15 al 0,60% respectivamente). Las nuevas condiciones, "Grado 1", recocido a aproximadamente 980 °C y "Grado 2", recocido en aproximadamente a 1150 °C, entró en uso [31].

Más adelante, surgieron las versiones 800H y 800HT para lograr mejor resistencia al *creep* y a la ruptura a elevadas temperaturas [31]. Las tres aleaciones (800, 800H y 800HT) tienen la misma composición básica, pero difieren en el contenido de carbono, aluminio y níquel: la aleación 800 tiene un contenido máximo de carbono de 0,10% y no tiene especificado un mínimo; la aleación 800H tiene un contenido de carbono de 0,05% a 0,10% y la aleación 800HT tiene un contenido de carbono de 0,06% a 0,10%. La aleación 800HT limita el contenido combinado de aluminio + titanio en 0,85% a 1,20%. Además del mayor control sobre el contenido de carbono, las aleaciones 800H y 800HT reciben un tratamiento térmico de recocido que produce un grano de tamaño medio igual o mayor al ASTM 5[31].

La combinación de la composición química controlada y el tratamiento térmico de recocido logran que las aleaciones 800H y 800HT tengan una mayor resistencia al *creep* y a la ruptura a elevadas temperaturas. La composición de la serie 800 se encuentra en la tabla 2.12.

Composición química nominal (porcentaje en peso, %)			
Elementos	800 (%)	800 H(%)	800 HT (%)
Ni	30-35	30-35	30-35
Cr	19-23	19-23	19-23
Fe	39,5 min.	39,5 min.	39,5 min.
C	0,10 max	0,05-0,1	0,06-0,1
Al	0,15-0,60	0,15-0,60	0,25-0,60
Ti	0,15-0,60	0,15-0,60	0,25-0,60
Aluminio + Titanio	0,30 – 1,2	0,30 – 1,2	0,80 – 1,2

Tabla 2.12: Composición nominal de la serie de aleaciones 800 [31].

Estas aleaciones se emplean en componentes sometidos a exposición prolongada a elevadas temperaturas y ambientes corrosivos. Es habitual encontrarlas en industrias químicas y petroquímicas, centrales eléctricas, hornos de tratamiento térmico (tubos radiantes, muflas, retortas, soportes), y otras aplicaciones que involucran altas temperaturas [31-33]. Gracias a las excelentes propiedades que presenta fue seleccionada como uno de los materiales candidatos para la construcción de componentes en las centrales nucleares de IV Generación [33].

⁶Incoloy 800HT son una marca comerciales registrada de *Special Metals Corporation group*

La serie 800 presenta una alta resistencia mecánica sobre una amplia gama de temperaturas. En general, la serie 800 es utilizada en servicio de hasta unos 816 °C. A esas temperaturas, el diseño del equipo se basa generalmente en las propiedades de tracción. Sin embargo, para aplicaciones que requieren alta fluencia o resistencia a la ruptura, se utilizan las aleaciones Inconel 800H y 800HT [31].

Para poder tener mayor información, en la tabla 2.13 se presentan algunas constantes físicas y propiedades mecánicas de la aleación 800H.

Constantes Físicas		Propiedades Mecánicas	
Densidad	7,94 g/cm ³	Resistencia a la tracción	448-575 MPa
Calor Específico	460 J/Kg-°C	Tensión de fluencia 0,2%	172-232 MPa
Punto de Fusión	1357-1385 °C	Reducción de área	73%
		Elongación	30-47%

Tabla 2.13: Constantes físicas de la aleación 800H [28, 31].

La aleación 800H es una aleación que presenta una microestructura de solución sólida austenítica. Normalmente aparecen en la microestructura de la aleación, nitruros y carburos de titanio, y carburos de cromo. Los nitruros son estables en todas las temperaturas por debajo del punto de fusión y por lo tanto no afectado por el tratamiento térmico [31]. En el intervalo de temperatura entre 540 y 1095 °C se presenta la precipitación de carburos de cromo. Como consecuencia de esto, la aleación se vuelve susceptible a la corrosión intergranular en determinados ambientes agresivos [31]. La aleación 800H, al igual que muchos aceros inoxidable austeníticos, puede sufrir ataque intergranular en algunos medios agresivos, cuando se expone a una temperatura de 540-760 °C. Por esta razón, se debe tener mucho cuidado cuando se expone la aleación al calor de soldaduras si luego va a ser expuesta ambientes agresivos [31].

2.2.5 ALEACIONES Ni-Cr-Mo

Las aleaciones Ni-Cr-Mo forman una de las familias de aleaciones más grandes. Fueron especialmente diseñadas para contener todos los elementos de aleación beneficiosos en su concentración máxima posible [19].

El concepto de combinar ambas aleaciones binarias (Ni-Cr + Ni-Mo) para obtener un sistema ternario Ni-Cr-Mo (Aleaciones C⁷) 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 primer aleación de esta familia fue la aleación C, que contenía (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 con balance de Ni [7,20-23]. La aleación C, actualmente obsoleta, fue la aleación resistente a la corrosión más versátil disponible hasta mediados de la década del 60. Se comercializó con el nombre de Hastelloy C. Sin embargo presentaba algunas desventajas. La precipitación de carburos en bordes de grano durante los procesos de soldadura producía la sensibilización de la aleación a la corrosión intergranular [7,20,23]. En esas condiciones, la aleación presentaba fallas en medios oxidantes, ácidos o en presencia de

⁷ La designación de las aleaciones Ni-Cr-Mo como aleaciones de Tipo C corresponde a una denominación utilizada por la empresa Haynes International.

haluros. Aunque este problema se puede superar mediante un tratamiento térmico de solubilización de carburos postsoldadura, esto puede resultar impracticable en ciertas ocasiones. En medios muy oxidantes, la aleación C presentaba altas velocidades de corrosión general debido a que su contenido de cromo no es suficiente para mantener la pasividad. Desde la implementación de esta aleación se desarrollaron avances en los procesos de fabricación. El contenido de carbono se pudo reducir a un valor nominal de 0,05% en peso mediante el burbujeo de oxígeno en la colada, lo cual hizo posible la producción de grandes cantidades de aleación por proceso continuo [7,20,23].

Una de las aleaciones forjadas Ni-Cr-Mo más utilizadas en esta familia es la C-276. Otras aleaciones de la serie son la C-22, C-2000, la 59 y la 686. La C-4 fue alguna vez una aleación popular, pero ahora es difícil de encontrar a la venta. La aleación 625, conocida comercialmente como Inconel 625, a veces se incluye en la familia C, pero puede no tener suficiente Mo (únicamente 9%) para ser calificada como una aleación C [19]. Esta aleación se desarrolló en la década del 50 y fue introducida al mercado en la década siguiente [7]. Las aleaciones Ni-Cr-Mo, como la C-276, se utilizan para manejar una amplia variedad de medios corrosivos, incluyendo ácido sulfúrico, ácido clorhídrico, ácido fosfórico, ácidos orgánicos, gas cloro húmedo, hipoclorito y soluciones de cloro [19]. Durante décadas, la aleación C-276 también ha sido usada como una de las aleaciones más resistentes a la corrosión en pozos de petróleo profundo y corrosivo. Actualmente, las nuevas aleaciones de alta resistencia mecánica, tales como la C-22HS y la 945 pueden reemplazar algunas de las aplicaciones de la C-276 ya que esta aleación sólo puede incrementar su tenacidad por trabajado en frío [19].

A pesar de su excelente resistencia a la corrosión, la aleación C-276 no estuvo completamente libre de ataque en la zona afectada por el calor durante la soldadura debido a la precipitación de carburos y de segundas fases ricas en Mo y W. El material resultó susceptible a la precipitación de estos compuestos intermetálicos del tipo fase μ cuando era expuesto a temperaturas en el rango de 650 a 1100 °C [7, 23, 24]. La formación de fase μ reduce la resistencia a la corrosión de estas aleaciones y también su resistencia mecánica [7, 23, 24].

Una nueva aleación de mayor estabilidad térmica se introdujo en el mercado a principios de la década del 70 y se denominó C-4. La misma posee un contenido reducido de hierro y no contiene tungsteno. En la aleación C-4 la precipitación de fase μ no se produce luego de 100 horas de exposición en el rango de 650 a 1100 °C. La precipitación de carburos secundarios también se redujo debido a los mejoramientos en el control de la fusión y la estabilización por titanio [7, 23, 24].

A pesar de su versatilidad, las aleaciones C-276 y C-4 poseen una limitada resistencia en medios ácidos oxidantes [7, 23, 24]. Además, la aleación C-276 presenta una pobre estabilidad térmica. Si bien la aleación C-4 supera este inconveniente, su carencia de tungsteno la hace más susceptible al ataque localizado. Para el desarrollo de una nueva generación de aleaciones de esta familia fue necesario un mejor conocimiento de los roles específicos de cada aleante. Así se desarrolló una aleación novedosa denominada Hastelloy C-22 que comenzó a comercializarse en el año 1984 [7,34, 35].

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[6,34].

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

Ecuación 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 2.8 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 [6,34].

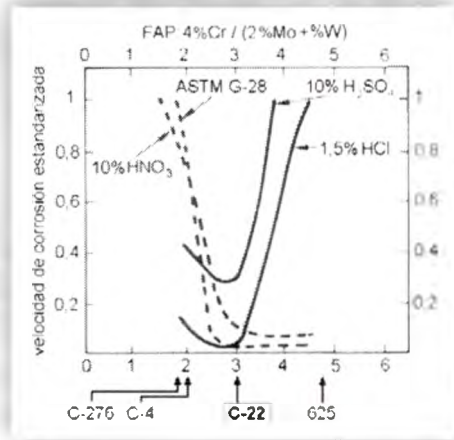


Figura 2.8: Velocidad de corrosión en unidades arbitrarias, de aleaciones del sistema Ni-Cr-Mo en diferentes medios, en función del Factor Atómico Porcentual (FAP) [6,34].

Desarrollos más recientes han derivado en la aparición de nuevas aleaciones del sistema Ni-Cr-Mo en la década del 90. Son las aleaciones C-2000, 59 y 686 [7, 22-24]. Las aleaciones 59 [36], 686 y C-2000 (Haynes International) [37] fueron diseñadas para mejorar el desempeño de la aleación C-22 en condiciones reductoras sin sacrificar sus propiedades en condiciones oxidantes.

La aleación más popular de la familia C sigue siendo la C-276. Esta familia de aleaciones tiene una gran variedad de aplicaciones en las industrias química, petroquímica, papelera, de tratamientos de efluentes, etc. Se utilizan como materiales de construcción de equipos en contacto con productos clorados, fluorados, orgánicos, agroquímicos, biocidas, medicamentos, etc. [7, 24].

2.2.5.1 Aleación C-22

HASTELLOY C-22®⁸ 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 [38].

⁸HASTELLOY® C-22® es una marca comerciales registrada de Haynes International

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 2.14) [22,38].

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 [38]. 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 2.15). 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 [20,22, 38].

Medio (% en peso)	T (°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
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 2.14: Velocidad de corrosión en mm/año de las aleaciones C-22, C-276, C-4 y 625 en diferentes medios y temperaturas [22, 38].

Aleación	7% H ₂ SO ₄ + 3% HCl + 1% FeCl ₃ + 1% CuCl ₂ (% Vol)		
	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

Tabla 2.15: Resistencia al picado de aleaciones Ni-Cr-Mo luego de 24 horas de inmersión [20].

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) [6,22,34,38, 39]. 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 [34, 39]. 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 et al. [40, 41] 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.

Para complementar información de la aleación C-22, en la tabla 2.16 se presentan algunas constantes físicas y propiedades mecánicas.

Debido a las excelentes propiedades que presenta 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 [8,9]. Detalles sobre esta aplicación se exponen en la sección “Residuos radiactivos”, al inicio de este capítulo.

Constantes Físicas		Propiedades Mecánicas	
Densidad	8,69 g/cm ³	Tensión Máxima	759-800 MPa
Calor Específico	423J/Kg-K	Tensión de fluencia 0,2%	397-405 MPa
Punto de Fusión	2475-2550°C	Reducción de área	62%
		Elongación	40-50%

Tabla 2.16: Constantes físicas y propiedades mecánicas de la aleación C-22[38].

2.2.6 ALEACIONES Ni-Cr

Dentro de esta categoría se encuentra una gama de aleaciones comerciales que combinan una excelente resistencia a la corrosión a alta temperatura y una buena resistencia al desgaste [42, 43]. Las aleaciones Ni-Cr suelen denominarse como aleaciones “*Nichrome*” y su presentación más popular es en forma de alambre [42,43].

Este tipo de aleaciones comenzaron a desarrollarse a partir de la década de 1940.La adición de pequeñas cantidades de cromo al níquel (< 7%) produjeron un aumento en la oxidación de la aleación. Esto se debió a que la velocidad de difusión del oxígeno aumentaba. Sin embargo, se notó que esta tendencia se invierte al agregar cantidades mayores al 7% de cromo, y para adiciones de cromo mayores al 30% no se observaron cambios significativos en su resistencia a la corrosión. Se atribuyó esta resistencia a la formación de una película pasiva adherente formada por una mezcla de óxidos de níquel y cromo (NiO y Cr₂O₃) [42,43].

Al mismo tiempo, se observó que otra propiedad se beneficiaba por la adición del cromo, la resistividad eléctrica. Este comportamiento se puede observar en la figura 2.9.Una adición del 20% de Cr permite el uso óptimo de este material como alambres de resistencia eléctrica adecuado para elemento de calefacción [42, 43]. A esta composición se logra una buena combinación entre la resistencia eléctrica, resistencia mecánica y la ductilidad del material [42, 43].

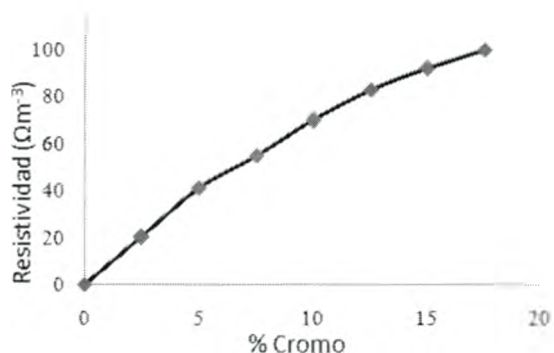


Figura2.9 : Resistividad eléctrica de en función del contenido de Cr para aleaciones níquel - cromo [42].

Las aleaciones *Nichrome* presentan la propiedad singular de poseer alta resistividad eléctrica, buena performance frente a la corrosión y un elevado punto de fusión. Esta es la razón de por qué este tipo de aleaciones se utilizan en muchas aplicaciones que implican altas temperaturas, tales como en explosivos y electrodomésticos. Debido a su alta resistencia y punto de fusión, se utilizan principalmente en los elementos de calefacción eléctricos [49]. En la tabla 2.17, se presentan las aleaciones Ni-Cr más conocidas junto a las propiedades y aplicaciones que cada una de ella presentan.

Material	UNS	Propiedades de Servicio	Aplicaciones
NiCr80/20	N06003	Se puede utilizar a a temperaturas por debajo de 1150 °C	Hornos de alta temperatura, soldadores
NiCr60/15	N06004	Temperaturas máximas de 1100 ° C. Su mayor coeficiente de resistencia la hace adecuada para aplicaciones menos exigentes del 80/20.	Calentadores y hornos eléctricos, resistencias
NiCr37/18		Adecuado para operación continua hasta 1050 ° C, en hornos con atmósferas.	Calentadores eléctricos, hornos eléctricos

Tabla 2.17: Aleaciones Ni-Cr más comunes. Aplicaciones

Las aleaciones Ni-Cr también se utilizan en la producción de películas delgadas. La aplicación de estas películas delgadas se extiende a los circuitos integrados en campos como las telecomunicaciones, fuentes de alimentación, instrumentación, equipo militar y médico, donde se requiere bajo nivel de ruido y buena disipación de potencia [42, 43].

En los últimos tiempos, se han estado estudiando las aleaciones Ni-Cr en el campo de la odontología. El uso de materiales odontológicos implica prevenir contaminación por los productos de corrosión producidos por ellos. En este caso, se mostró que los productos de oxidación de las aleaciones Ni-Cr disminuyen la proliferación celular. Los trabajos en esta área abarcan estudios microestructurales, electroquímicos, superficiales y de biocompatibilidad de las aleaciones [44-48].

2.2.6.1 Nichrome 80 – NiCr80/20

La aleación NiCr80/20 (N06003) fue descubierta en 1945 por el físico alemán Matteus Furinher, el cual por medio de un procedimiento experimental encontró que esta sustancia era muy resistente a temperaturas muy elevadas. Comercialmente, una de las denominaciones para esta aleación es BRIGHTRAY® S⁹. Es una aleación con elevada resistencia eléctrica para usos a temperatura de hasta 1150°C, bajo condiciones de funcionamiento continuo. La composición de esta aleación se presenta en la tabla 2.18

Composición química (porcentaje en peso,%)						
Ni	Cr	Si	S	Fe	Mn	C
Bal.	19,0-21,0	0,75-1,75	0,01*	1,0*	1,0*	0,15*
(*) máximo						

Tabla 2.18: Composición química en porcentaje en peso de la aleación NiCr80/20 [50].

La aleación NiCr80/20 se utiliza a menudo para todas aquellas aplicaciones que requieran una buena resistencia a la corrosión a alta temperatura. Presenta mejor comportamiento que la mayoría de las aleaciones hierro-níquel-cromo, que se suelen utilizar más a menudo debido a sus bajos costos [42].

Su forma de presentación más popular es en forma de alambre [42, 50]. En la tabla 2.19 se expresan algunas constantes físicas y propiedades mecánicas de la aleación NiCr80/20.

Constantes Físicas	
Densidad	8,44 g/cm3
Calor Específico	419 J/Kg-°C
Punto de Fusión	1400-1420 °C
Propiedades Mecánicas	
Resistencia a la tracción	734 Mpa
Tensión de fluencia 0,2%	330 Mpa

Tabla 2.19: Constantes físicas y propiedades mecánicas de la aleación NiCr80/20 [42, 50]

2.3 CORROSIÓN Y PASIVIDAD EN LAS ALEACIONES BASE NÍQUEL

Las aleaciones base níquel pueden utilizarse en las diversas aplicaciones de la industria. Una de ellas es la posibilidad de utilizar la aleación C-22 para la fabricación de contenedores de residuos radiactivos de alto nivel. Por lo tanto, es importante conocer los factores que determinan la vida útil de estos contenedores. En figura 2.5 se estableció que los Factores que influyen en la degradación del contenedor son la corrosión generalizada, la corrosión localizada y la corrosión bajo tensión.

⁹BRIGHTRAY es una marca registrada del grupo *Special Metals Corporation*

2.3.1 CORROSIÓN GENERAL Y LOCALIZADA

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 [51].

La 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 [25,51,96].

Existe una gran variedad de tipos de corrosión localizada (corrosión por picado, corrosión en rendija, corrosión intergranular, etc.). El ataque localizado se presenta en metales que normalmente están pasivados. Para que ocurra la corrosión por picado o en rendijas 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 2.20 se muestran los aniones caracterizados como agresivos para este tipo de corrosión para distintos materiales. El anión que con mayor frecuencia aparece como causante de la corrosión por picado o en rendija es el cloruro [51].

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 ₃ COO ⁻ (Acetato).
Níquel	Cl ⁻ , Br ⁻ , I ⁻
Aceros Inox.	Cl ⁻ , Br ⁻ , SCN ⁻
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 ⁻ , CH ₃ COO ⁻
Circonio	Cl ⁻ , Br ⁻ , I ⁻ , ClO ₄ ⁻

Tabla 2. 20: Aniones que pueden producir picado [51].

El ataque por picado se presenta como un ataque muy intenso en áreas pequeñas, del orden del mm², en tanto que el resto del metal permanece pasivo [25,51,96]. La forma más común, y desde el punto de vista práctico, la forma más relevante de picado se denomina depasivación electroquímica [25,51,96]. 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. [51].

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 2:

$$E_p = A - B \cdot \log C_x \quad \text{Ecuación 2}$$

Donde **A** y **B** son constantes, **E_p** es el potencial de picado y **C_x** es la concentración del ion agresivo [51].

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 [51].

2.3.2 PASIVIDAD

La pasividad es el estado de un metal o aleación en el cual, por contacto con una solución, la superficie está cubierta por una película delgada, compacta y adherente (generalmente un óxido), que lo protege contra la corrosión [24, 25, 51, 54].

El compartimiento electroquímico de metales y aleaciones que son pasivados, pueden ser descriptos a través de las curvas Potencial (**E**) – Densidad de Corriente (**i**). Estas curvas tienen la particularidad de poder dividirse en tres regiones [51, 54]. La primera región corresponde al estado activo del material, donde toma lugar la disolución anódica del metal. En esta región, de acuerdo a la cinética electroquímica clásica, la densidad de corriente es una función exponencial del potencial. Esta disolución es seguida por un pico en la curva denominado transición activo/pasiva [51, 54]. La segunda región corresponde a la etapa de pasividad del material. La pasivación aparece siempre a un potencial determinado, el potencial de *Flade* (**E_{FLADE}**), que varía según el metal y el medio corrosivo considerado [51, 54]. Por encima de este potencial, una película de óxido crece en la superficie provocando la disminución de la densidad de corriente, hasta valores que se encuentran alrededor de 10²- 10⁴ veces menor que los que se presentan en el punto máximo del pico de transición activo/pasiva. Entonces se dice que el material está pasivado o se encuentra en estado pasivo. La tercera región de la curva **E-i**, corresponde a la transpasividad del metal, en la cual a medida que aumenta el potencial, la densidad de corriente también lo hace. En esta región se incrementa la disolución del material y la evolución del oxígeno toma lugar [51, 54]. En la figura 2.10 se presenta una curva de polarización anódica genérica de un metal que presenta una transición activo / pasiva. En ella se pueden observar las regiones detalladas en el párrafo anterior.

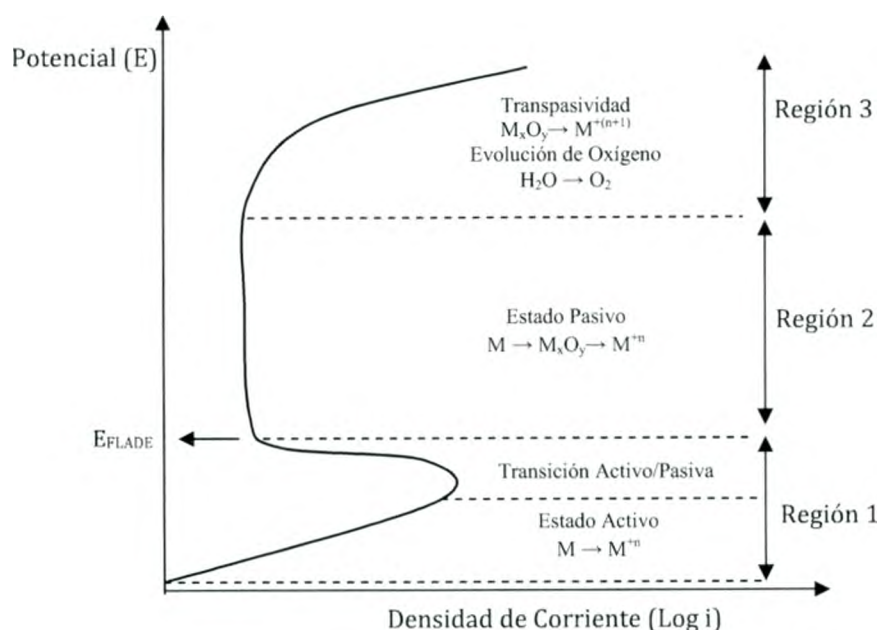


Figura 2. 10: Curva de polarización genérica de un metal que presenta transición activo/pasiva [51, 54].

Los términos “film pasivo” o “película pasiva” son los más correctos para referirse a la capa protectora que aísla a los metales del medio corrosivo en la pasividad. Sin embargo, el término “óxido pasivo” es de uso frecuente en la literatura y también se utilizará alternativamente en el presente texto. Esto no implica que la película pasiva esté compuesta exclusivamente de óxidos [7].

El tratamiento de la pasividad de un metal a través de la curva de polarización, se enfoca desde un punto de vista cinético. Sin embargo, se debe tener en cuenta que todas las reacciones químicas asociadas, solamente pueden tomar lugar si son termodinámicamente posibles [51]. En este caso, una herramienta muy utilizada es el diagrama de Pourbaix. 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 [51, 55].

Una vez formada una película continua de óxido, el engrosamiento de ésta sólo puede ocurrir por transporte de iones a través de ella [51]. 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.

El modelo generalmente aceptado es una modificación del modelo original de Cabrera – Mott [54]. Este mecanismo describe el crecimiento de una capa de óxido, en dirección perpendicular a la superficie, que cubre completamente la misma. Para ello, se describe un movimiento hacia el exterior de cationes, que lo hacen “saltando” a través de sitios vacíos (vacancias catiónicas), en un red completa de oxígeno. La formación del catión y su movimiento, toma lugar bajo la influencia de un elevado campo eléctrico junto con la diferencia de potencial a través de la película. Cuando uno de los iones alcanza la interface película/electrolito, reacciona con el agua o con los grupos hidroxilos adsorbidos [54].

El crecimiento del óxido en las primeras etapas es un tema complejo. Existe un acuerdo general en que la primera fase en formarse es una capa químicamente adsorbida de oxígeno. Esta capa bidimensional comienza a convertirse en una capa tridimensional de óxido en algunos sitios preferenciales, para luego abarcar la totalidad de la superficie. Esta transición es gradual, dado que las islas de óxido deben nuclear a partir del oxígeno adsorbido y luego crecer lateralmente sobre toda la superficie [55, 56]. Algunos autores sostienen que esto se produce por un mecanismo de intercambio de posiciones (*place exchange*), lo cual requiere del movimiento cooperativo de cationes y aniones [56].

Teniendo en cuenta los modelos clásicos y las investigaciones más recientes, Marcus y Maurice [54] describen la formación de la película pasiva en una serie de etapas. Estas etapas se dividen en dos caminos diferentes en función de la naturaleza del metal y de las condiciones ambientales. El camino A corresponde a un proceso de nucleación y formación de una monocapa completa de óxido, previamente al crecimiento de una película pasiva multicapa. El camino B corresponde al crecimiento de una película pasiva de hidróxido, seguido de la nucleación y el crecimiento de una capa de óxido en la parte interior. En ambos casos la deshidratación cumple un rol central. Se ha hallado evidencia experimental directa de este proceso durante el envejecido de óxidos pasivos [54].

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*) [57-60]. 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 al 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 hacia la película pasiva y la generación de vacancias aniónicas. Durante el crecimiento de la película, las vacancias catiónicas se producen en la interfase película/electrolito y se consumen en la interfase metal/película, mientras que las vacancias aniónicas se producen en la interfase metal/película y se consumen en la interfase película/electrolito [57-60]. El PDM provee expresiones matemáticas teóricas para el cálculo del espesor de la capa barrera y la densidad de corrientes de pasividad en el estado estacionario.

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 [62].

2.3.2.1 Ruptura de la película pasiva

La ruptura de la barrera de protección proporcionada por la película pasiva, inicia uno de los tipos más perjudiciales de corrosión: la corrosión localizada. La corrosión localizada se presenta a través de corrosión por picaduras, corrosión en rendijas, ataque intergranular y corrosión bajo tensión.

La película pasiva formada en la superficie del metal o aleación es extremadamente delgada y su fragilidad depende del metal y del medio. Se han propuesto muchas teorías o modelos para describir los hechos que conducen a ruptura de la película. Los fenómenos asociados generalmente con la ruptura de la película pasiva se asocian con la descomposición química de misma, que conduce luego, al ataque localizado^[63-65]. Para la descomposición química de la película pasiva se debe tener en cuenta ciertos hechos^[63-65]:

- Se debe superar un cierto potencial crítico de degradación
- Se necesitan la presencia de especies agresivas para iniciar y propagar la corrosión localizada
- Se debe cumplir con un tiempo de inducción. Este tiempo comienza con el inicio del proceso de descomposición por la introducción de condiciones propicias a la ruptura y termina con la finalización del proceso cuando la descomposición comienza.
- Deben existir sitios muy localizados en los cuales se produce la ruptura

Los modelos relacionados con la ruptura de la película pasiva involucran la penetración o migración de iones. En estos modelos, los iones considerados agresivos (por ejemplo el ion cloruro) se mueven a través de la película pasiva, completando el proceso de descomposición de la película cuando el ion alcanza la interface metal-película. Todos estos modelos consideran que la película pasiva es tridimensional. Se diferencian ampliamente uno de otro, en el modo propuesto de la penetración^[63-65].

Uno de las propuestas que involucra la ruptura de la película pasiva propone la existencia de poros en la misma. Otros tipos de modelos son los que involucran la migración de iones a través de una red, de un defecto o por medio de algún tipo de intercambio iónico. Como ejemplo, se tiene el modelo de Desplazamiento del Ion Adsorbido (*Adsorbed Ion Displacement Model*). En él, la película pasiva es considerada como una película formada de oxígeno adsorbido (probablemente una monocapa), donde la ruptura ocurre cuando un ion agresivo es más fuertemente adsorbido, desplazando el oxígeno de la película. Luego de que el ion es adsorbido sobre la superficie, la descomposición de la película toma lugar debido a que la unión de los iones metálicos se debilita^[63-65].

La pasividad es un fenómeno que se conoce desde hace más de un siglo y medio. Es importante poder entender y controlar la formación y ruptura de la película pasiva ya que la pasividad se ha convertido en la clave para el desarrollo de materiales resistentes a la corrosión.

2.3.3 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 formada sobre el hierro varía entre 1,5 nm y 4,5 nm dependiendo del potencial^[54, 55]. 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^[54, 55]. 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 [55].

Okuyama y Haruyama [66] 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 $\text{Ni}(\text{OH})_2$. También concluyeron que el Ni_2O_3 se formó conjuntamente con el NiO, creando así una estructura de óxido mixta [66]. 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 [54, 55, 67].

Si bien el Ni es el elemento mayoritario, no se debe dejar de lado la importancia y la influencia de los demás aleantes. La composición química de una aleación (y su microestructura) tiene importantes efectos sobre diversos aspectos de la pasividad, como por ejemplo la composición química y el espesor de la película pasiva, las propiedades electrónicas, su estructura y la cinética de formación [54]. Con el agregado de aleantes, las curvas de polarización se modifican y con ello, el rango en el que se presenta la pasividad en la aleación. Se pueden notar tres cambios significativos en estas curvas. El primer cambio se visualiza en la primera región, donde se consigue disminuir la densidad de disolución en la región activa, obteniendo menores corrientes en la transición activo/pasiva de la aleación. El incremento del rango de potencial en el que se presenta la pasividad (región 2) es el segundo cambio importante en las curvas de polarización. La tercera modificación que se presenta en las curvas con el agregado de aleantes, está relacionada con el aumento de la resistencia de la película pasiva; esto lleva a que la aleación sea más resistente frente a la corrosión localizada, y por lo tanto, provoque que la ruptura de la misma se dé a potenciales más elevados [54].

Según Marcus et al. [54,68], los aleantes pueden ser clasificados de acuerdo a sus propiedades como promotores de la pasividad (Al, Ti, Cr, Ni, Fe, Zn, Cu, Pt) o moderadores de la disolución anódica (Mo, Nb, Ta, W). En la formación de la película pasiva, se involucra la nucleación y crecimiento de un óxido. Esta formación, se ve favorecida por la adsorción de oxígeno, la cual está asociada con aleantes con una elevada entalpía de adsorción, y una energía de enlace metal-metal relativamente baja, debido a que la nucleación de un óxido sobre la superficie de un metal requiere la ruptura de estos enlaces. En contraste, los moderadores de la disolución anódica, deben tener una alta energía de enlace metal-metal, debido a que en ausencia de una película pasiva, la energía de activación química para la disolución está relacionada directamente con la energía necesaria para la ruptura de los enlaces. El cromo es un típico promotor de la pasividad, mientras que el molibdeno es un típico moderador de la disolución anódica [54,68].

El cromo es el aleante que más contribuye a la pasividad de las aleaciones base níquel. Es el principal constituyente de la capa barrera [18,20-24,54]. Se ha reportado un porcentaje en peso de entre 40 y 96% de Cr en películas pasivas. El mecanismo por el cual se produce el enriquecimiento superficial del cromo se basa en la disolución selectiva del metal base (níquel) y la segregación oxidativa del cromo. Los átomos de metal base pasan a la solución como iones solvatados, mientras que los átomos de cromo

se oxidan rápidamente formando la película pasiva mediante un proceso de nucleación y crecimiento [54].

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 dúplex o bicapa, formada por una capa interna de óxido, principalmente Cr_2O_3 , y una capa externa de oxi-hidróxidos de níquel y minoritariamente cromo [69,70].

La estructura bicapa se encontró en las aleaciones Ni-20Cr y Ni-34Cr en NaOH 1 mol/L y 0,5mol/L H_2SO_4 [69]. 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 interna de óxido está formada casi en su totalidad por Cr_2O_3 , y 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 [69].

Bojinov [62] 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 et al. [69] 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 dúplex. Observaron que para que se formen capas completas de Cr_2O_3 en la interfase metal/película, es necesario un contenido de 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.

Oblonsky et al. [71] estudiaron la pasividad de las aleaciones no comerciales Ni, Ni-9Cr y Ni-18Cr 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} ([Hg/Hg $_2\text{SO}_4$ /KSO $_4$ sat.], $V_{\text{Electrodo Sulfato Saturado}} = 652 \text{ mV} + V_{\text{Electrodo normal de Hidrógeno}}$), y para las aleaciones Ni-Cr comienza a potenciales mayores a 0,3 V_{ESS} [71]. 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 [71].

El efecto de Mo se ha estudiado principalmente para el caso de los aceros inoxidables, en el que se ha conocido durante mucho tiempo, que reduce la susceptibilidad a la corrosión por picaduras. Estos estudios se han complementado con los realizados a las aleaciones Ni-Cr-Mo y a una serie de aleaciones binarias de Ni-Mo [72].

En los primeros estudios realizados a las aleaciones binarias Ni-Mo, se creía que estos sistemas eran pasivos, debido a que su comportamiento electroquímico no se aproxima al de un metal menos activo [72,73]. Sin embargo, años después, estudios electroquímicos de Greene [72,74] demostraron que esto es falso; todas las aleaciones monofásicas Ni-Mo presentan un comportamiento típico activo-pasivo. Se encontró que

el Mo se acumula en la película pasiva y acelera su crecimiento [72]. Sin embargo, estudios electroquímicos realizados en Ni y en aleaciones Ni-Mo, muestran un efecto negativo en la estabilidad de la película pasiva [72,75]. Sin embargo, la adición de Mo a las aleaciones Ni-Cr y en aleaciones resistentes a corrosión, mejora la resistencia a la corrosión localizada. El molibdeno es el aleante más importante luego del cromo [20-24,54,68].

Se han realizado numerosos estudios para determinar el mecanismo por el cual actúa el molibdeno. No existe un acuerdo al respecto [54, 76]. La influencia del molibdeno se atribuye a distintos fenómenos. Se observó que la presencia de molibdeno reduce la velocidad de disolución anódica en el estado activo, aun cuando este elemento se halla presente en pequeñas cantidades. Algunos autores sostienen que esto se debe a la formación de MoO_2 [76]. Otros suponen que es debido a que se distribuye preferencialmente sobre los defectos en la superficie e incrementa la fuerza del enlace metal-metal [54]. Marcus et al. [54] consideran que el molibdeno está presente en la película pasiva en dos estados químicos distintos, Mo^{+4} y Mo^{+6} . Mientras que el Mo^{+6} se localiza esencialmente en la capa exterior de la película pasiva, el Mo^{+4} se sitúa en la capa interior [54].

Hashimoto et al. [76] atribuyen al molibdeno un papel central en la pasividad, y denominan capa interna a la de MoO_2 , y capa externa a la de Cr_2O_3 .

Según varios autores, la película pasiva que se forma sobre las aleaciones Ni-Cr-Mo está compuesta por una estructura bicapa o dúplex. La parte interna está constituida por una capa barrera de óxido, mientras que la capa externa está formada por un hidróxido o una sal depositados [77-81]. La composición de la película pasiva difiere considerablemente de la composición de la aleación. La capa barrera interna es rica en cromo y está considerablemente menos hidratada que la externa [54]. La capa externa consiste en sales o hidróxidos de los metales que constituyen la aleación [82]. La capa interna es considerada la barrera que impide el egreso de cationes metálicos y el ingreso de iones agresivos. Algunos autores atribuyen cierto carácter protector a la capa externa, controlando el transporte de iones a consecuencia de su carga fija negativa [77,83]. El espesor de la capa barrera es de 0.5-3 nm, y varía con el potencial aplicado [54].

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 [78].

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 [80].

Lloyd et al. [77] 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 [77].

La composición de la película pasiva formada anódicamente sobre la aleación C-22 en soluciones multiiónicas concentradas, se estudió mediante XPS [84]. Se informó que al aumentar el potencial de polarización se hallan mayores estados de oxidación para el Ni, Cr y Mo en la película. Los iones Ni^{+2} , Cr^{+3} y Mo^{+4} predominan a bajos potenciales de pasividad, mientras a mayores potenciales se detectó la formación de Mo^{+6} .

Kim et al. [85] estudiaron la pasividad de la aleación C-22 en una solución multiiónica alcalina a 95 °C, mediante XPS. Informaron que la película pasiva formada consiste en Cr_2O_3 con cierto contenido de Ni. Su espesor es de 5-8 nm y aumenta con el potencial. Indicaron que las películas pasivas formadas a elevados potenciales anódicos ($E > 0 \text{ mV}_{\text{ECS}}$) son ricas en Mo y W con respecto a las formadas a menores potenciales.

En resumen, en la película pasiva formada en la aleación C-22, el Cr se halla presente como Cr^{+3} y está enriquecido en la parte interna. El Mo 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. No se halló presencia de Cr^{+6} en la película, aun a potenciales de transpasividad. Esto sugiere que el Cr^{+6} formado pasó totalmente a la solución. Los autores indicaron que la retención de Ni junto con Cr en la capa interna sugiere la presencia de una capa estable de cromita de níquel. Atribuyen a este compuesto una velocidad de disolución química muy baja, aun en soluciones agresivas. Hallaron que las aleaciones de mayor relación Cr/Mo en la interfase metal/película poseen una película pasiva más gruesa y una densidad de corriente de pasividad menor.

Otro grupo de aleaciones base níquel, con la que trabajamos en esta Tesis pertenece a la familia Ni-Cr-Fe. La película pasiva del hierro ha sido estudiada extensamente. Los modelos propuestos incluyen una película simple o doble que contiene óxidos (Fe_3O_4 , $\gamma\text{Fe}_2\text{O}_3$) o oxi-hidróxido (FeOOH , $\text{Fe}(\text{OH})_2$). El espesor de la película pasiva se incrementa con el potencial, hasta un valor máximo de 5 nm. Este tipo de película se observa por reacción del Fe limpio, ya con el oxígeno del aire, como así también en solución ácida o neutra [54].

El comportamiento de las aleaciones Ni-Cr-Fe comparte muchas similitudes con las aleaciones de la familia C. Al igual que las aleaciones de la familia Ni-Cr-Mo, la concentración del cromo juega un rol dominante en la formación de la película pasiva [54]. Las películas pasivas formadas en estas aleaciones se enriquecen de cromo gracias a la disolución selectiva del hierro. Los átomos de hierro se separan de la superficie y entran en solución como iones (disueltos), mientras que los átomos de cromo se oxidan rápidamente, y la película pasiva se forma por el proceso de nucleación y crecimiento detallado anteriormente [54]. Sin embargo, la película pasiva no es un óxido de cromo puro, contiene una cierta cantidad de Fe^{+2} y Fe^{+3} [54].

El enriquecimiento de cromo durante la etapa inicial de pasivación fue corroborado por Santunu Bera et al. [86]. Ellos concluyeron que el proceso de oxidación es dominado por la formación del Cr^{+3} . El oxígeno que contiene las especies en solución reacciona inicialmente con el cromo de la aleación que está en contacto con el medio formando hidróxido en la interface solución-película, que luego forma el óxido, probablemente por el mecanismo de intercambio del lugar.

Las películas pasivas en las aleaciones Ni-Cr-Fe también presentan estructura bicapa [87-92]. Sin embargo, se ha demostrado que la estructura y estabilidad de la película formada está estrictamente relacionada con el pH [89,93-95].

L.A.S. Ries et al.^[88] estudiaron la película pasiva formada en la aleación 600 a temperatura ambiente y a pH cercano a 2. Confirmaron la estructura bicapa, compuesta por una capa interna enriquecida en cromo y una capa externa enriquecida con una mezcla de óxidos de níquel y hierro. El espesor de película se mantuvo en un rango de 1,2 a 1,8 nm. L.A.S. Ries propuso que el níquel presente en la capa externa forma una capa barrera que le confiere una mayor protección al material ^[88]. Este mismo tipo de distribución de óxidos dentro de la estructura bicapa se observó en los estudios realizados por M.G. Faichuk et al.^[92]. En este caso el estudio de las propiedades de la película pasiva formada se realizó en un medio de tiosulfato de sodio a un pH igual a 6,5.

Mingcheng Sun et al. ^[94] estudiaron la película formada de la aleación 625, en medios súperoxidantes a elevada temperatura. Consiguieron comprobar la estructura bicapa, sin embargo no pudieron identificar óxidos de hierro en la misma. Identificaron las especies $\text{Ni(OH)}_2/\text{NiO}/\text{NiCr}_2\text{O}_4/\text{Cr}_2\text{O}_3$, considerando desde la capa externa hacia adentro^[94].

Dong-Jin Kim et al. ^[89] estudiaron la película pasiva formada en la aleación 600 en función de la temperatura y del pH en soluciones de H_3BO_3 , Na_2SO_4 y NaOH . Encontraron que la estabilidad de la misma está estrictamente relacionada con el pH de la solución y no con el espesor del óxido. Esta dependencia entre estabilidad de la película pasiva con el pH también se comprobó para las aleaciones 690 y 800^[93]. Encontraron que la estabilidad de la película es menor a pH alcalino (pH: 8 - 9,5).

Junbo Huang et al. ^[95] encontraron que la película formada en la aleación 690 está compuesta principalmente por Cr_2O_3 y FeO_3 , en soluciones ácidas. Mientras que en soluciones alcalinas encontraron una mezcla de Cr_2O_3 y FeCr_2O_4 , por debajo del potencial de banda plana del níquel, y Cr_2O_3 y NiFeO_4 , por encima de este potencial ^[95].

Las aleaciones base níquel 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.

2.4 CORROSIÓN BAJO TENSIÓN

Cuando se habla de fracturas prematuras de componentes estructurales se debe tener en cuenta una serie de causas relacionadas con la corrosión. La fisuración de una material causada por corrosión por fatiga se produce por estar sometida a cargas operativas cíclicas u oscilantes. Mientras que, la ruptura resultante de otros fenómenos, se producen por estar bajo cargas estáticas ^[99].

La corrosión bajo tensión (CBT), o la 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 ^[51,97-100].

Para que se presente corrosión bajo tensión (en inglés: *stress corrosion cracking* (SCC)) el material debe estar sometido simultáneamente a tensiones de tracción y acción de un medio corrosivo ^[51,97-100]. En la figura 2.11 se presentan las condiciones en las que suele aparecer corrosión bajo tensión.

En cuanto al material, si bien la CBT se estudia ampliamente en metales y sus aleaciones, no es un fenómeno limitado a ellos. Los plásticos y los vidrios también sufren CBT. El medio ambiente involucrado puede ser una solución electrolítica o puede tratarse de soluciones iónicas tales como electrolitos fundidos o no iónicos, soluciones no electrolíticas en solventes no polares, e inclusive medio gaseoso. Mientras que las tensiones, pueden ser externas o tensiones residuales que posea el material como producto del medio de fabricación [51, 97-102].

El fenómeno de la CBT se manifiesta a través de la aparición de fisuras que se propagan en el tiempo hacia el interior del material en dirección perpendicular a la dirección de la fuerzas a las que se encuentra sometida. Estas fisuras avanzan en el material con una determinada velocidad. Esta velocidad puede variar entre unos pocos milímetros por año, hasta varios milímetros por hora [51, 97-102].

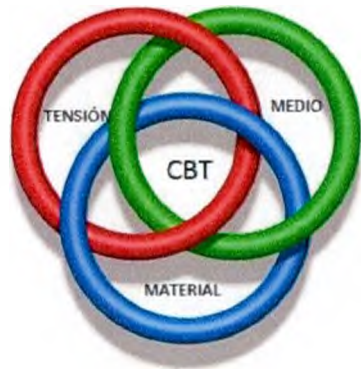


Figura 2.11 : Condiciones en la que suele aparecer la corrosión bajo tensión (CBT) [51].

Unas de las particularidades de las fisuras por CBT es que presentan una apertura pequeña, lo que hace que la CBT sea una de las formas más insidiosas de ataque localizado, puesto que las fisuras pequeñas son, en la mayoría de los casos, imperceptibles y, sin embargo, llegan a la ruptura total del componente [51, 97-102].

El estudio de la CBT se inició a mediados del siglo XIX. Sin embargo, aún no se le ha hallado una explicación que reciba aceptación general [51, 97-102]. Los primeros casos documentados sobre problemas ocasionados por la CBT se refieren a explosiones sufridas por calderas. Para 1870, en Inglaterra ya se registraban 288 explosiones de calderas, mientras que en EE.UU., 170 explosiones de calderas eran las responsables de la muerte de 259 obreros [51, 98].

La CBT del níquel y sus aleaciones se detectó a mediados del siglo XX en equipos tubulares expuestos a soluciones de soda cáustica a altas temperaturas [51, 98].

El desarrollo de nuevos materiales, ha producido que en la actualidad, el estudio de la corrosión sea una materia obligatoria a la hora de desarrollos tecnológicos y aplicaciones prácticas. Es por ello que la predicción y la protección contra la CBT son cada vez más investigadas.

2.4.1 MORFOLOGÍA DE LA CORROSIÓN BAJO TENSIÓN

Este fenómeno puede presentarse bajo dos morfologías diferentes: Intergranular, cuando las fisuras avanzan por los límites de grano, y Transgranular, cuando las fisuras avanzan atravesando los granos. Si bien se presenta generalmente una u otra

morfología, se describen casos en los que se observan mezclas de ambas [51, 99-102]. Las distintas morfologías que se pueden presentar en la superficie de fractura de un material que sufrió corrosión bajo tensión se presentan en la figura 2.12 (a), (b) y (c)

La composición química del material y su microestructura son los dos factores más influyentes en la CBT intergranular. Este tipo de morfología puede presentarse debido a la segregación o a la precipitación en el borde del grano. En cuanto a la CBT transgranular, son numerosos los factores que deben tenerse en cuenta. Entre ellos se puede nombrar la estructura cristalina, el tamaño y distribución de los granos, la densidad de dislocaciones y su geometría, la tensión de fluencia, la composición del material y de las fases formadas, entre otras [100, 101].

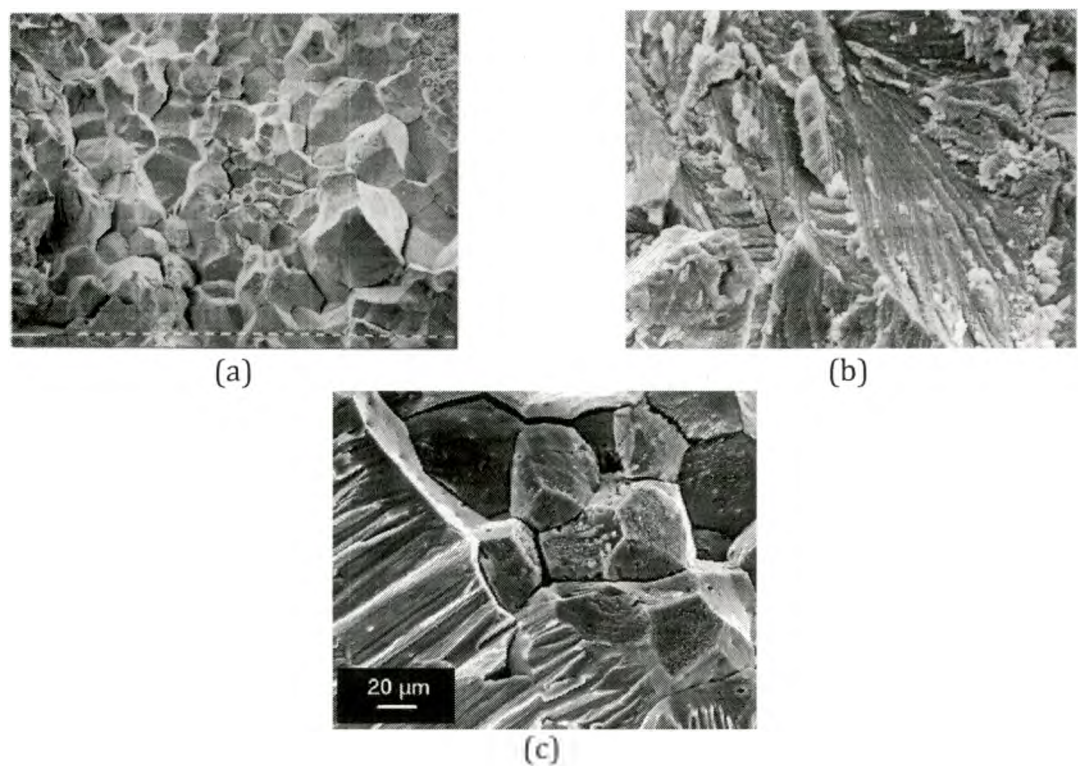


Figura 2. 12: Superficie de fractura. (a) Intergranular (400X), (b) Transtranular (300X), y (c) Transición intergranular a transgranular [51].

2.4.2 VARIABLES QUE INFLUYEN EN LA CORROSIÓN BAJO TENSIÓN

En el estudio de la CBT, existe una serie de combinaciones entre factores ambientales y metalúrgicos que llevan a que un material sea susceptible. A continuación se describen las variables más relevantes que determinan la presencia o no de CBT.

2.4.2.1 Tensiones mecánicas – Factores mecánicos

Desde un punto de vista mecánico, la CBT se produce cuando existe una componente de tracción efectiva actuando sobre la estructura. Por ejemplo, si un material posee tensiones residuales debidas a tratamientos térmicos o deformaciones, sólo la componente de tracción es la que produce efectos deletéreos [51, 99-102]. Si como consecuencia del avance de la fisura se produce un relevamiento de las tensiones mecánicas, la fisura se detiene. Si las tensiones no disminuyen con la propagación de la

fisura, la probeta se fracturará mecánicamente al superarse la tensión máxima permitida por los ligamentos remanentes [51, 99-102].

Para que una fisura se propague se debe superar un valor de tensión dado, característico de cada material. Este valor es de gran importancia en el estudio de la mecánica de fractura y se denomina *Factor de concentración de tensiones*, y se denota con la letra K [51, 99-102]. Cuando se consideran los factores de concentración de tensiones, el valor crítico de la tensión está relacionado también a un valor crítico de K ($K_{I,C}$). Sólo cuando la concentración de tensiones supera el valor de $K_{I,C}$ se observa propagación de fisuras. En presencia de un medio corrosivo, las fisuras comienzan a propagarse a valores de concentración de tensiones muy inferiores. Existe también aquí un valor mínimo de concentración de tensiones por debajo del cual no se propagan las fisuras, $K_{I,CBT}$, pero el mismo es considerablemente inferior a $K_{I,C}$ [51, 99-102]. Bajo estas condiciones, la propagación de las fisuras puede darse bajo tres etapas características. La etapa I, donde la velocidad de propagación de fisuras depende fuertemente de las tensiones aplicadas, la etapa II, donde la velocidad de propagación de fisuras se vuelve independiente de las tensiones aplicadas, y la etapa III, que coincide con los valores en ausencia de medio corrosivo, y es independiente del mismo [51, 99].

En la figura 2.13 se presenta cómo se modifica la relación de la velocidad de propagación de fisuras con el factor de intensidad de tensiones, cuando se encuentra en presencia de un medio agresivo. Se puede observar cómo en presencia de un ambiente corrosivo (escenario B), el Factor de intensidad de tensiones disminuye notablemente, provocando la fisuración prematura.

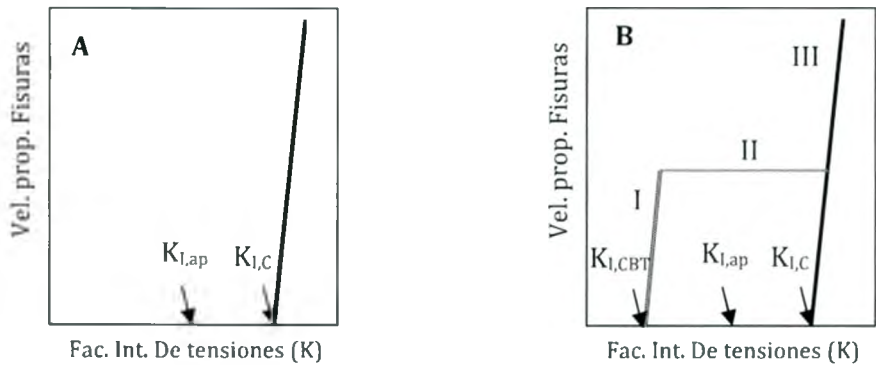


Figura 2. 13: Diagrama esquemático que muestra la relación existente entre la Vel. de propagación de fisuras y el factor de intensidad de tensiones. **A:** en ausencia de medios corrosivos. **B:** en presencia de medios corrosivos [51, 99].

2.4.2.2 Potencial de electrodo

Experimentalmente se ha demostrado la importancia de las variables electroquímicas en el proceso de iniciación y propagación de fisuras, cuando se trabaja en medios que permiten la conducción electrolítica, tales como soluciones acuosas, sales fundidas, etc. [51, 99-102].

En estos casos suele ser muy importante el potencial de electrodo. Frecuentemente los ensayos de CBT se llevan a cabo al potencial de corrosión del material. Pero el potencial que presenta el material en el laboratorio no siempre es igual al que se observa en planta. Las diferencias pueden deberse a variaciones en la concentración de oxígeno o de otros contaminantes. Por ello es usual realizar los ensayos a diferentes potenciales, a fin de determinar si existen zonas de alta susceptibilidad o eventualmente zonas de inmunidad a la CBT [51, 99-102].

Otra forma de ensayo, menos precisa, consiste en hacer circular por el material, corrientes anódicas o catódicas. Estos ensayos a corriente constante tienen el inconveniente de que no se controla el potencial, por lo que no es posible plantear mecanismos ni establecer una correlación entre la susceptibilidad a la corrosión bajo tensión y las características de las curvas de polarización. Las técnicas potenciostáticas, en cambio, permiten definir claramente los ámbitos de potencial en los que se presenta el fenómeno [99, 101]. Existen potenciales a los cuales, es más probable la presencia de CBT. Esto se puede observar claramente en la figura 2.14. En la zona 1 es muy factible que el tipo de fisuración sea transgranular, ya que el material esta en transición desde la zona activa a la formación de su película pasiva. Existe una condición similar en la zona 2, con el factor añadido de que estos potenciales están cerca o por encima del potencial de picado, de este modo las fisuras podrían iniciarse por picaduras [99, 101].

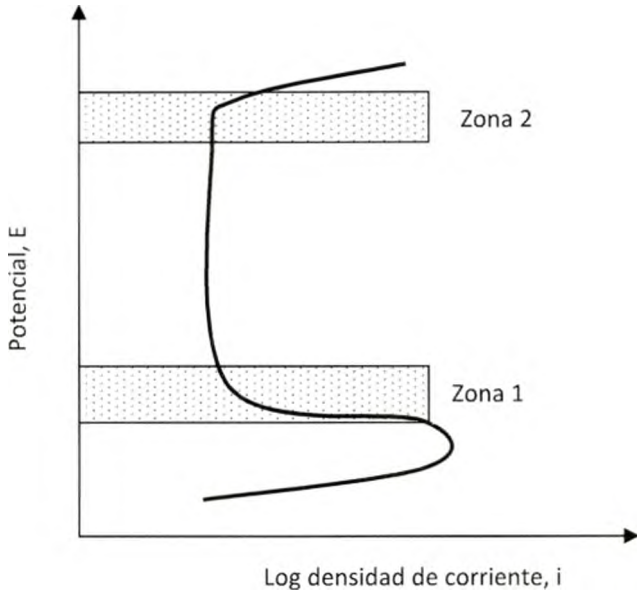


Figura 2.14: Curva de polarización potenciostática y valores de potencial de electrodo en los cuales se puede presentar CBT [99, 101].

2.4.2.3 Medio corrosivo

El efecto del medio corrosivo sobre la CBT es frecuentemente resumido haciendo una lista de combinaciones medio-material que provocan corrosión bajo tensión. La diversidad de medios en metales y aleaciones ha aumentado considerablemente con el avance de la tecnología. Un ejemplo de ello se presenta en la tabla 2.21. Listas como estas, pueden ser útiles en la selección de materiales. Sin embargo, debe tenerse mucho cuidado, ya que las listas pueden ser engañosas. Como la CBT depende de la composición química de la aleación, de la microestructura, de la carga solicitada y de factores ambientales como el potencial y el pH, las listas presentadas como en la tabla 2.21, se deben usar únicamente para obtener información general.

Material	Medios
Aceros al carbono	Nitrato a alta temperatura, soluciones de hidróxido, soluciones de carbonato/bicarbonato
Aceros de alta resistencia	Soluciones electrolíticas, particularmente si contienen H ₂ S
Aceros inoxidables austeníticos	Soluciones cloradas concentradas y a alta temperatura
α - latón	Soluciones amoniacales
Aleaciones de aluminio	Soluciones de Cl ⁻ , Br ⁻ y I ⁻
Aleaciones de titanio	Soluciones de Cl ⁻ , Br ⁻ y I ⁻ , soluciones orgánicas, N ₂ O ₄
Aleaciones de magnesio	Soluciones cloradas
Aleaciones de zirconio	Soluciones cloradas, orgánicas, I ₂ a 350°C

Tabla 2.21: Sistemas material / medio que presentan CBT [51, 99, 101].

2.4.2.4 Propiedades metalúrgicas

No todos los casos de CBT requieren una condición metalúrgica especial. Sin embargo, hay algunos factores que pueden influir en la susceptibilidad a la CBT [51, 99, 101, 102]. Entre ellos podemos nombrar la estructura cristalina, los bordes de grano con y sin precipitación, el tamaño del grano y la composición química. Este último factor es de fundamental importancia para la susceptibilidad a la corrosión bajo tensión. Por ejemplo, en 1950, Copson produjo la llamada “curva de Copson” (figura 2.15) [51, 99, 101]. La curva muestra como el contenido de níquel en los aceros inoxidables modifica sustancialmente su susceptibilidad a la corrosión bajo tensión en soluciones de cloruro a altas temperaturas.

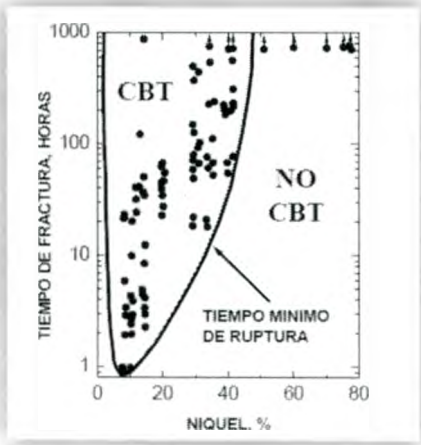


Figura 2.15 : Efecto del contenido de níquel sobre el tiempo de fractura de diferentes aceros inoxidables Fe-18Cr en solución saturada de MgCl₂ a ebullición. Curva conocida como Curva Copson [51].

En la curva de Copson se puede observar que la susceptibilidad es máxima para un contenido de níquel del 8 al 12%, mientras que incrementando el contenido por encima del 32% no hay CBT. Por ello es que se recurre a aleaciones con muy alto contenido en níquel (Inconel o Incoloy) cuando se quiere asegurar la inmunidad a la CBT en cloruros [51].

Alrededor del mismo tiempo, L. Graf mostró una similar dependencia de la composición para aleaciones de metales nobles, en donde el oro jugaba el mismo papel que el níquel en los aceros inoxidable. En la figura 2.16 se muestra como la susceptibilidad a la corrosión bajo tensión de las aleaciones Ag-Au y Cu-Au disminuye notoriamente cuando la concentración de Au es mayor a 45% [102].

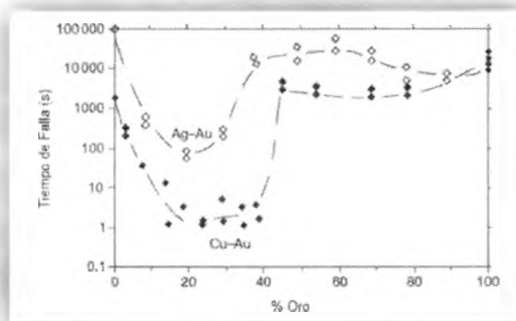


Figura 2.16: Efecto del contenido del oro sobre el tiempo de fractura en aleaciones Ag-Au y Cu-Au en agua regia [102].

Tanto la curva de Copson como la obtenida por Graf dejan en evidencia la importancia que tiene la composición de la aleación en la susceptibilidad a la CBT. Gracias a estos estudios se pueden establecer cantidades mínimas de aleantes necesarios para contar con una aleación resistente a la CBT.

2.4.2.5 Tratamientos térmicos y el Trabajado en frío

La susceptibilidad a la CBT de un material puede ser alterada mediante la realización de tratamientos térmicos. Ejemplos típicos son la sensibilización de los aceros inoxidable austeníticos y la precipitación en aleaciones termotratables de aluminio [51].

En cuanto al trabajado en frío, en la mayoría de los casos, aumenta la susceptibilidad a la corrosión bajo tensión. Por ejemplo, las aleaciones Al-Mg recocidas, con contenidos de Mg mayores al 6% no son susceptibles a la corrosión bajo tensión en soluciones de NaCl al 3%, mientras que sí lo son cuando el material es trabajado en frío. Además el trabajado en frío suele dejar tensiones residuales, las que luego causan la fisuración por CBT, tal como se mencionara previamente para los latones. En todos estos casos un tratamiento térmico de relevamiento de tensiones es muy recomendable [51].

2.4.2.6 Inclusiones y precipitados

Las inclusiones no metálicas, principalmente las de sulfuro de manganeso, pueden dar origen a picaduras que posteriormente actúan como intensificadores de tensiones, y dar origen a corrosión bajo tensión. Por otra parte, se ha determinado que las aleaciones de aluminio de alta resistencia exhiben una mayor susceptibilidad a la corrosión bajo tensión en la dirección transversal a la del laminado respecto de la dirección longitudinal. Este efecto es debido a la diferente distribución de precipitados que resulta del proceso de laminación [51].

2.4.3 PROCESOS Y MECANISMO DE CBT

El proceso de CBT es frecuentemente discutido en términos de inicio (incubación y nucleación) y propagación, que son influenciados por factores electroquímicos y mecánicos. Una idea de esto, se presenta en la figura 2.17. A pesar de ello, en la actualidad no hay un modelo establecido y aceptado por la comunidad científica. Hay quienes consideran que puede haber una transición gradual entre la corrosión localizada y la iniciación y crecimientos de fisuras, y quienes piensan que puede darse una sucesión repentina entre estas etapas. En cualquier caso, a la hora de estudiar la CBT es conveniente formular la hipótesis de un proceso en dos etapas genéricas: de iniciación y propagación [51, 99-103].

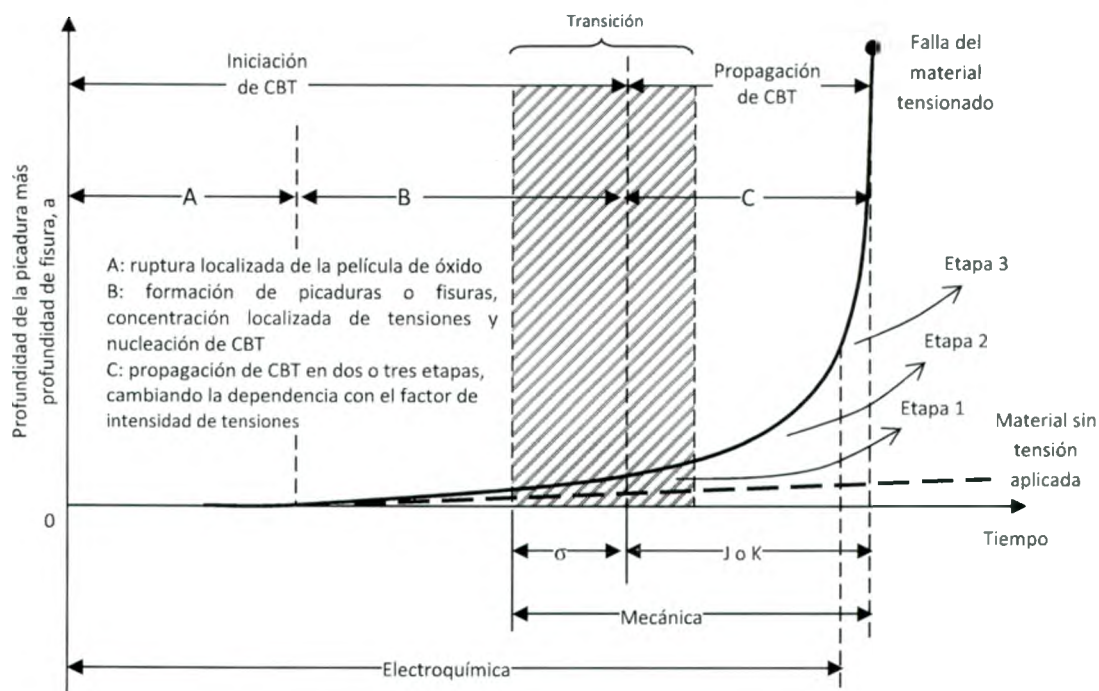


Figura 2.17: Influencias relativas de factores electroquímicos y mecánicos en la corrosión y daño de la CBT de un material susceptible. El área sombreada representa la transición de la fuerza motriz dominada por factores electroquímicos a factores mecánicos. La separación precisa de las etapas de iniciación y propagación es experimentalmente difícil [103].

La CBT frecuentemente se inicia por las discontinuidades presentes en las superficies del material. Estas discontinuidades pueden ser preexistentes, como por ejemplo las imperfecciones resultantes de los procesos de fabricación, o pueden ser inducidas por diferentes procesos de corrosión resultantes de la interacción del material con el medio [99-101,103]. La CBT puede iniciarse a través de picaduras que se forman por exposición con el medio. Para que una picadura deje de comportarse como tal y comience a ser una fisura, debe tenerse en cuenta su geometría, la electroquímica, la tensión y la velocidad de deformación dentro de la picadura, y la composición del material. El estudio detallado entre estos parámetros y la iniciación de las fisuras no se ha podido desarrollar debido a las dificultades que existen para medir la iniciación de una fisura. Un parámetro utilizado para medir la iniciación de una fisura suele ser la relación entre la profundidad de la picadura y la corrosión lateral de la misma. Para que una picadura siga comportándose como tal, esta relación debe ser cercana a 10. Una

relación igual a 1 corresponde a una corrosión generalizada, mientras que un valor de relación cercano a 1000 favorece el crecimiento de fisuras [100,101].

Un cambio de potencial o del medio dentro de la picadura puede favorecer la transición picadura/fisura. Si bien la tensión y la velocidad de deformación en la base de la picadura juegan un papel importante, existen estudios que muestran que picaduras preexistentes en un determinado material no jugaron un papel fundamental en la iniciación de las fisuras. Esto lleva a concluir que la electroquímica de la picadura juega un papel más importante en dicha transición [100,101].

La CBT también puede iniciarse en ausencia de picaduras. Puede hacerlo por procesos de corrosión intergranular. Para ello es necesario que la química en el borde de grano difiera con la del material base [100,101].

Aunque las picaduras, la corrosión intergranular o los defectos de fabricación son fácilmente identificables, se han desarrollado muy pocos modelos que traten de explicar la iniciación de la CBT, debido a las dificultades ya mencionadas. Es por ello que la gran cantidad de teorías existentes que trata de explicar el mecanismo actuante durante el proceso de CBT se basa en la propagación de fisuras.

Galvele [51] divide estas teorías en dos grandes grupos dependiendo de la forma bajo la cual postulan que se propagan las fisuras: por un lado están los defensores de la propagación continua de las fisuras, mientras que por el otro lado están los que postulan una propagación discontinua de las mismas. Estas teorías se encuentran resumidas en la tabla 2.22.

Mecanismos de Corrosión Bajo Tensión		
Propagación Continua de fisuras	Postulan que la disolución anódica del fondo de la fisura es lo que permite su propagación	Disolución acelerada por tensiones (Mears, Brown y Dix) [104]
		Disolución de escalones de deslizamiento (Logan, Staehle, Ford y Andresen) [105,106]
Propagación Discontinua de fisuras	Se basan en que la disolución anódica resulta insuficiente y postulan el agregado de etapas mecánicas en el mecanismo de propagación	Fractura Frágil (Sieradzki y Newman)[107, 108]

Tabla 2.22: Distintos mecanismo propuestos de CBT

Los mecanismos de disolución anódica son muy atractivos porque permiten correlacionar en forma muy simple, mediante la Ley de Faraday, la densidad de corriente en el metal libre de óxido con la velocidad de propagación de fisuras [51]:

$$V_p = \frac{M}{z \cdot F \cdot \delta} I_b$$

Ecuación 3

Donde V_p es la velocidad de propagación de fisuras predicha, M y δ son el peso atómico y la densidad del metal, respectivamente, F es la constante de Faraday y z el número de electrones intercambiados durante el proceso de disolución. I_b es la corriente que circula en el fondo de la fisura durante el proceso de propagación de la misma, y es equivalente a la corriente que circula en el metal desnudo, es decir, aquél que no está cubierto por película protectora alguna.

El modelo de *Disolución acelerada de tensiones* propone que la fisura avanza debido al hecho de que al aplicarse tensiones de tracción, disminuye la energía de activación para la disolución de los átomos metálicos y se disuelven preferentemente los ubicados en la punta de la fisura [104]. Esta idea falla porque no permite discriminar el efecto que tienen las más simples consideraciones metalúrgicas y ambientales [51].

El modelo de *Disolución de escalones de deslizamiento*, es una versión más elaborada de la propuesta anterior [105]. En esta teoría se postula que el arribo del escalón de deslizamiento a la superficie del material produce la ruptura de la película protectora, ya sea en el proceso de iniciación de la fisuración o de propagación de la misma. El resultado de este proceso es la presencia de un transitorio de disolución de determinada magnitud. El hecho de que ocurra o no corrosión bajo tensión dependerá de las características de este transitorio de repasivación. La idea principal del mecanismo, es que la propagación de las fisuras ocurre vía un proceso de disolución. La elaboración original pertenece a Logan [106], con posteriores aportes de Staehle y recientemente de Ford y Andresen a partir de trabajos relacionados con corrosión bajo tensión de aceros inoxidables sensitizados [105]. Pese a las correlaciones y predicciones llevadas a cabo con este modelo, se encuentra que el mecanismo falla cuando se trata de modelar el proceso de propagación de fisuras a nivel microscópico [51]. El primer problema que se presenta con este modelo está relacionado con la velocidad de repasivación del metal desnudo expuesto a la solución cuando arriban las dislocaciones a la superficie. Según el modelo de disolución de escalones de deslizamiento, es necesaria una velocidad de repasivación intermedia para que se produzca el avance de las fisuras. Sin embargo, Carranza y Galvele [51, 109, 110] determinaron que una velocidad de repasivación lenta es una condición necesaria, aunque no suficiente, para producir la propagación de las fisuras. Estos autores mostraron también que no existía una velocidad de repasivación intermedia, tal como sugirió Staehle, que fuese característica de la corrosión bajo tensión [51]. Otra objeción se relaciona con el aspecto físico de las fisuras, ya que experimentalmente se encuentra que el cociente entre su profundidad y su ancho es mucho mayor que 100, mientras que un análisis detallado del modelo de disolución anódica conduce a valores muy bajos de dicho cociente (cercanos a la unidad), y como se ha mencionado anteriormente, este valor del cociente está relacionado más a una corrosión generalizada que a una corrosión bajo tensión [51]. Por último, debe tenerse en cuenta que este mecanismo está basado en densidades de corriente involucradas durante el avance de las fisuras. Si éstas se propagan a velocidades del orden de 10^{-7} m/s, la ecuación 3 da valores de densidad de corriente en el metal desnudo (I_b), y por ende en el fondo de las fisuras, del orden de los Amperes por centímetro cuadrado. Si esta fuera la corriente circulante en el fondo de una fisura en propagación, la disolución del metal sería tan alta que localmente se superaría el límite de solubilidad del producto de corrosión de cualquier compuesto que dicho metal forme con los aniones presentes en el medio corrosivo [51]. Estos compuestos se precipitarían, obstruyendo la fisura y deteniendo la propagación de la corrosión bajo tensión, hecho que no ocurre en la práctica.

Los modelos de disolución anódica predicen la existencia de corrosión bajo tensión en determinados sistemas, pero no se ha podido encontrar evidencia experimental de

tales predicciones; y en otros casos, los valores de velocidades de propagación predichos son varios órdenes de magnitud menores que los medidos experimentalmente ^[51]. Por esta razón han surgido los modelos de propagación discontinua de fisuras. Estas teorías se basan en que la disolución anódica resulta insuficiente para justificar las altas velocidades de propagación de fisuras encontradas, y postulan el agregado de etapas mecánicas en el mecanismo de propagación ^[51].

Se postula entonces un mecanismo en el cual el avance de las fisuras ocurre por un mecanismo de clivaje mecánico asistido por el medio corrosivo. El modelo general, denominado de *fractura frágil* fue propuesto por Sieradzki y Newman ^[107, 108] y está basado en modelos y cálculos a nivel atómico. La premisa básica del modelo es que las fisuras se inician sobre una delgada película frágil formada por reacción anódica entre el material y el medio. Por la presencia de tensiones esta película frágil se rompe y, si la fisura en su avance llega a una determinada velocidad crítica, puede penetrar algunos micrones en el metal, antes de detenerse. Posteriormente se debe volver a formar la película frágil y el proceso se repite ^[51]. Este modelo se aplica únicamente para fisuras transgranulares. Este inconveniente implica necesitar de otros mecanismos para explicar la propagación intergranular de fisuras. Además se debe destacar que una de las evidencias experimentales más fuertes en favor de la propagación discontinua de fisuras, que son los picos de emisión acústica, pueden ser debidas a la fractura mecánica de los ligamentos metálicos que quedan detrás del frente de la fisura y no al proceso de clivaje en sí ^[51]. Por lo cual, este mecanismo no permite dar una explicación satisfactoria a todos los casos de corrosión bajo tensión ni predecir bajo qué condiciones experimentales se producirá el fenómeno.

2.4.3.1 Mecanismo de movilidad superficial

En base a lo resumido anteriormente, se puede ver que todas las teorías fallan de alguna manera puesto que ninguna de ellas permite predecir nuevos casos de corrosión bajo tensión. En función a esto, J. R. Galvele y su grupo de colaboradores, presentaron en 1987 una nueva teoría que permite reunir en un solo proceso la corrosión bajo tensión, la fragilización por metal líquido y la fragilización por hidrógeno de metales; ya que estos tres fenómenos tendrían a nivel atómico en el fondo de la fisura un mecanismo común. Además de extenderse a sólidos no metálicos, permite la predicción de nuevos casos de fragilización inducidos por el medio y puede ser verificado fácilmente a través de datos experimentales. Este mecanismo se denominó *de movilidad superficial* ^[51, 102, 111].

El mecanismo se basa en los **cuatro postulados** siguientes ^[51, 111]:

1.- El medio actúa modificando la movilidad superficial del metal. El mismo se basa en que en los años 70 se realizaron numerosos estudios sobre movilidad superficial de metales. Dichos estudios mostraron que la presencia de ciertos contaminantes modificaba sustancialmente la movilidad superficial del metal. Mientras algunos contaminantes aceleraban la movilidad superficial, otros la frenaban. Comparando dichos estudios con la información disponible sobre corrosión bajo tensión, se comprobó que aquellos contaminantes que aceleraban la movilidad superficial eran precisamente los mismos que provocaban la fisuración inducida por el medio ambiente.

2.- La temperatura a la que ocurre la corrosión bajo tensión es inferior a $0.5 T_m$, siendo T_m la temperatura absoluta de fusión del metal. Este postulado se plantea luego de observar que en los numerosos ejemplos de corrosión bajo tensión descriptos en la literatura, la temperatura era siempre inferior a $0.5 T_m$. La importancia de este

postulado radica en que, tal como se sabe en metalurgia, por debajo de 0.5 Tm la difusión en volumen es despreciable.

3.- Sólo las tensiones elásticas son relevantes en corrosión bajo tensión. Este postulado se manifiesta a partir de la observación de que las fisuras por corrosión bajo tensión se producen prácticamente sin deformación plástica. Esto es equivalente a decir que el movimiento de las dislocaciones no es relevante para la propagación de las fisuras.

4.- La propagación de la corrosión bajo tensión se produce por captura de vacancias en la punta de la fisura. Los metales no cuentan con uniones químicas que puedan ser rotas por la acción del medio, tal como ocurre con los vidrios. Además, una acumulación bidimensional de vacancias es lo más cercano que tenemos a una fisura. Finalmente, se demuestra en termodinámica que la concentración de vacancias en equilibrio en un metal varía aplicando fuerzas hidrostáticas sobre el mismo, tal como ocurriría en el fondo de una fisura. A esto debe agregarse que los principales efectos de movilidad superficial de metales están relacionados con movimiento de vacancias.

En síntesis, el modelo de movilidad superficial propone que la fisura crece por la captura de las vacancias. Para ello el contaminante superficial actúa de dos maneras: (1) por la aceleración de la movilidad de superficie y (2) mediante la generación de vacancias en la superficie del metal, un proceso que es esencial en este mecanismo. En la figura 2.18 se describe de forma esquemática la propagación de una fisura por este mecanismo [51,111].

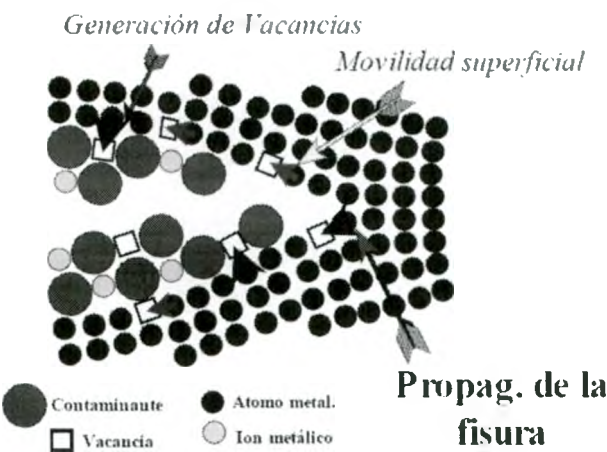


Figura 2.18: Descripción esquemática del mecanismo de movilidad superficial [51,111]

De los estudios realizados por Galvele et al.[51,111] surge una expresión de velocidad de propagación de fisuras que es la ecuación fundamental del modelo de movilidad superficial. Esta ecuación da una relación cuantitativa entre la velocidad de propagación de fisuras, las tensiones aplicadas, la temperatura y las propiedades del metal y del medio, resumidas en el valor del coeficiente de difusión, que también es función de la temperatura [51,111]:

$$V_P = \frac{D_S}{L} \left[\exp \left(\frac{\sigma \cdot a^3}{k \cdot T} \right) - 1 \right] \qquad \text{Ecuación 4}$$

Donde **V_p** es la velocidad de propagación de la fisura en m.s⁻¹, **D_s** el coeficiente de autodifusión superficial del metal o del contaminante superficial en m².s⁻¹, **L** el camino de difusión en m, **σ** la tensión en el fondo de la fisura en N.m⁻², **a** el diámetro atómico en m, **k** la constante de Boltzman en J.K⁻¹ y **T** la temperatura de trabajo en K.

Por lo tanto, según Galvele, la velocidad de propagación de la fisura depende de los compuestos insolubles formados en la superficie; los productos de bajo punto de fusión aceleran la propagación de la fisura, mientras que los productos de alto punto de fusión disminuyen la velocidad de propagación de la fisura, actuando como inhibidores de la corrosión bajo tensión.

El estudio de la autodifusión es importante en electroquímica y corrosión. Desafortunadamente, las medidas experimentales de coeficiente de autodifusión, en presencia de electrolitos son difíciles de realizar y por lo tanto escasas en la bibliografía. Como no se dispone de suficientes valores experimentales de **D_s** en condiciones de interés para la corrosión bajo tensión, es necesario recurrir a ecuaciones empíricas.

Pese a la dispersión de resultados, Gjostein ^[112] demostró que los datos de difusión para varios metales cúbicos centrados en las caras (fcc) pueden ser racionalizados graficando el logaritmo del coeficiente de difusión superficial en función del cociente **T_m/T**. La relación no lineal puede ser representada por la suma de dos factores de términos de Arrhenius. A altas temperaturas (**T/T_m > 0,77**) los parámetros obtenidos son **D_s⁰ = 7,4x10⁻² m².s⁻¹** y **Q⁰ = 126·T_m J·mol⁻¹**; mientras que a bajas temperaturas (**T/T_m < 0,77**) dichos parámetros son **D_s⁰ = 1,4x10⁻⁶ m².s⁻¹** y **Q_s = 54·T_m J·mol⁻¹**, por lo que el cálculo empírico de **D_s** puede efectuarse a partir de la expresión:

$$D_s = 740.10^{-4}exp^{-\left(\frac{30T_m}{RT}\right)} + 0,014.10^{-4}exp^{-\left(\frac{13T_m}{RT}\right)} \qquad \text{Ecuación 5}$$

Donde **R** es la constante de los gases (**R = 8.314 J mole⁻¹ K⁻¹**). Esta correlación fue efectuada sin tener en cuenta la orientación cristalográfica.

La ecuación anterior es la mejor aproximación que se tiene hasta el momento, y da predicciones correctas.

El mecanismo de movilidad superficial también incorpora el efecto del hidrógeno en la velocidad de propagación de la fisura. Según Galvele, el hidrógeno en ciertos sistemas puede acelerar la movilidad superficial en los procesos de CBT a través de la interacción hidrógeno - vacancia, reduciendo la energía de formación de las mismas. Un segundo efecto que produce el hidrógeno es el de reducir los óxidos presentes sobre la superficie del metal. Al eliminar estos compuestos de alto punto de fusión se favorece el proceso de corrosión bajo tensión.

El mecanismo de movilidad superficial puede ponerse a prueba en forma directa, aplicando las ecuaciones 4 y 5 a procesos de corrosión bajo tensión. Si es posible determinar la naturaleza del compuesto superficial formado por la interacción entre el metal o aleación con el medio que lo rodea, y se conoce su correspondiente punto de fusión (**T_m**), con la ecuación se puede calcular cuál será el coeficiente de autodifusión superficial (**D_s**) para cada temperatura (**T**). Con dicho valor de **D_s**, y conocido el valor de la tensión en el fondo de la fisura (**σ_{0,2}**), es posible conocer con la ecuación 5 cuál será la velocidad a la que se propagarán las fisuras (**V_p**) en tal medio.

Según Galvele ^[113], este mecanismo posee dos grandes limitaciones. La primera se debe al poco conocimiento existente en estudios de autodifusión superficial en metales

en presencia de contaminantes. La otra limitación se encuentra en la necesidad de poder encontrar alguna demostración experimental del cuarto postulado del mecanismo: la captura de vacancias en la punta de la fisura para que se produzca la propagación de la fisura. En relación a esta última limitación, se ha demostrado en estudios realizados recientemente por Arioka et al. [114,115], la presencia de pequeñas cavidades en la periferia de la punta de fisura. Resultados de estos estudios, llevados a cabo en acero al carbono y en una aleación base níquel, sugieren que mientras el material se encuentra tensionado, existe una difusión de vacancias desde zonas de alta tensión a zonas de baja tensión, como lo es la punta de la fisura. Luego, a partir de la condensación de estas vacancias se generan pequeñas cavidades. Arioka et al. [114,115] indican que estas cavidades parecieran jugar el papel de promotores antes de que la fisura avance. Estos nuevos resultados permiten ratificar el cuarto postulado del mecanismo propuesto por Galvele.

A pesar de las limitaciones, desde que fue publicado, el mecanismo de movilidad superficial ha sido utilizado por numerosos autores para estudiar y predecir la corrosión bajo tensión en diversos materiales y medios [116-129].

2.4.4 MÉTODOS DE ENSAYOS

La mayoría de los ensayos de corrosión bajo tensión son realizados para determinar el mejor material para una aplicación específica o para comparar los comportamientos relativos de material y las variaciones ambientales. En el primer caso, se debe tener en cuenta que las condiciones de ensayo deben representar las peores condiciones posibles previstas para el servicio propuesto. Mientras que para el segundo caso, las condiciones de ensayo se elegirán generalmente para producir diversos grados de formación de fisuras en un tiempo razonable [51, 99].

Se debe tener en cuenta que si bien es relativamente fácil determinar si un material es susceptible a CBT, es mucho más difícil determinar si posee un "grado de susceptibilidad" que restringirá su utilidad general. Históricamente, las fallas en servicio debido a la CBT han sido identificadas con ensayos de tracción constante, por lo que los ensayos de CBT han desarrollado en torno a la utilización de la carga estática. En algunas situaciones, es ventajoso utilizar un componente estructural real para las pruebas. Sin embargo, esto no suele ser práctico. Suele ser necesario seleccionar una probeta pequeña que ofrezca la capacidad de predecir resultados similares. Antes de los años 60, se utilizaban ensayos de carga constante o deformación constante en probetas lisas y dentadas, en diversas configuraciones. Actualmente se dispones de muchos más métodos de ensayo [51, 99].

La estandarización de los métodos de ensayo de CBT se inició en la década de 1960 en los Estados Unidos por la *American Section* de la *Association for Testing Materials (ASTM)*, *National Association of Corrosion Engineers (NACE)*, y el gobierno federal. En Europa también se han estandarizados los ensayos y actualmente el desarrollo de las mismas se llevó a un nivel más amplio a través de la *International Organization for Standardization (ISO)* [51, 99].

Las técnicas que permiten determinar la susceptibilidad a la corrosión bajo tensión se dividen en cuatro grupos, según el tipo de ensayo [51, 99]:

- a) Probetas planas bajo carga constante.
- b) Probetas con deformación impuesta.
- c) Probetas prefisuradas bajo carga constante.

d) Probetas planas o alambres deformados dinámicamente por tracción

En los ensayos con probetas planas bajo carga constante se determina el tiempo de fractura de la probeta en un determinado medio, en función de la tensión mecánica aplicada. En estos ensayos la tensión aplicada corresponde a la zona elástica del material. Las probetas utilizadas incluyen aquéllas tensadas axialmente mediante una carga constante, aquellas flexionadas mediante la aplicación de fuerzas laterales y los anillos "C" que se tensan mediante compresión (cerrándolos mediante un bulón) o expansión (abriéndolos mediante una cuña). En la figura 2.19 se presenta un esquema de las probetas utilizadas [51, 99].

En los ensayos con probetas con deformación impuesta se utilizan materiales que son doblados en forma de "U" tensadas mediante un bulón con tuerca colocada a través de una perforación en los extremos de las dos ramas de la probeta. Los esfuerzos de tracción se producen sobre la cara externa de la "U". Si es necesario, estas probetas pueden dimensionarse de forma tal de que no se produzca deformación plástica, realizando el ensayo en condiciones de elasticidad (figura 2. 19) [51, 100].

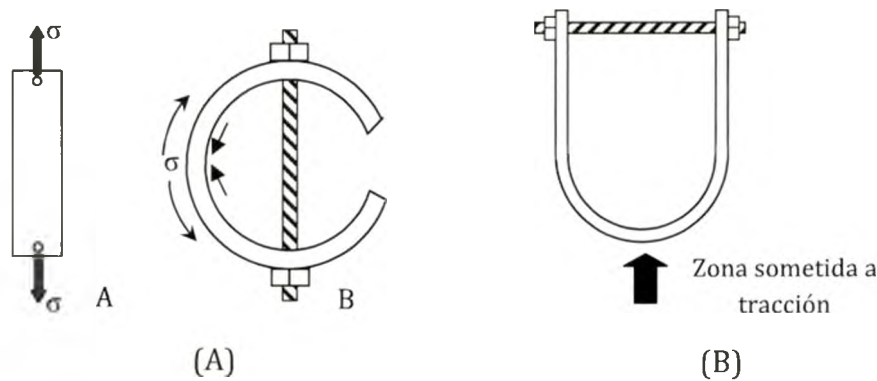


Figura 2.19: Probetas para ensayos de CBT por la técnica de: (A) carga constante en el ámbito elástico y (B) deformación impuesta ("U-bend").

El tercer tipo de ensayo involucra una probeta prefisurada bajo carga constante. En ella, una fisura en avance actúa como un intensificador de tensiones mecánicas en el vértice de la misma. Mediante la mecánica de fractura se diseñan probetas en las que es posible conocer el campo de tensiones existente en el vértice de una fisura en avance [51, 100].

Al iniciarse el ensayo a partir de una fisura preexistente, en este tipo de ensayos solo se tiene en cuenta la etapa correspondiente a la propagación de la fisura. No existe un tiempo de inducción, como en otro tipo de ensayos [51, 100].

La ventaja de este tipo de ensayos, es que permite determinar con más certeza cuáles son las magnitudes más importantes desde el punto de vista del diseño de estructuras y selección de materiales.

2.4.4.1 Ensayos a velocidad de deformación constante.

Otro método para determinar la susceptibilidad a la corrosión bajo tensión, consiste en deformar en tracción a velocidad constante tanto alambres como probetas de tracción, planas o cilíndricas, en las condiciones ambientales en las que va a trabajar el material (pH, temperatura, potencial de electrodo, etc.). Esta técnica fue introducida

por Parkins y colaboradores, y ha recibido muy amplia aceptación. Una importante ventaja es que, en la medida en que se conoce la técnica, no habría tiempo de inducción, por lo que se pueden medir velocidades de propagación de fisuras. Las velocidades de deformación empleadas en la técnica están comprendidas entre 10^{-7} y 10^{-4} s^{-1} [51, 99].

Estos ensayos presentan la ventaja de brindar resultados rápidamente puesto que el material siempre termina fracturándose, sea a través de un corte dúctil (en el caso de ausencia de CBT), por un corte frágil (alta susceptibilidad a la corrosión bajo tensión) o por una mezcla de ambos cuando el material es susceptible a la corrosión bajo tensión pero termina rompiéndose por sobrecarga [51, 99].

Para este tipo de ensayos es necesario emplear máquinas de tracción de velocidad de deformación constante. Para esto se utilizan máquinas de tracción comunes, que fueron modificadas para reducir considerablemente la velocidad de deformación. Hay disponibles equipos comerciales, y en muchos laboratorios se usan equipos de construcción propia, dado que los requerimientos mecánicos son pocos. Lo importante es asegurar que la probeta esté expuesta a un medio corrosivo representativo del proceso en estudio [51, 99].

Los parámetros a medir en estos ensayos son variados: reducción de área, tiempo de ruptura, carga de ruptura, deformación a la ruptura o velocidad de propagación de fisuras (longitud de la fisura más larga dividida por el tiempo de ruptura), etc. [51, 99].

Es la técnica experimental más usada, principalmente porque la preparación de las probetas es mucho más simple que las de mecánica de fractura [51, 99].

Velocidad de deformación crítica: la variable más significativa en este tipo de ensayos es la magnitud de la velocidad de deformación. Si esta velocidad es muy elevada, la fractura dúctil ocurrirá antes que las reacciones de corrosión necesarias. Por lo tanto, deben utilizarse velocidades de deformación bajas. Sin embargo, si esta magnitud es demasiada baja, la corrosión puede prevenirse debido a la repasivación de la película pasiva, dificultando las reacciones en el metal base e imposibilitando la iniciación de CBT [99].

Si bien las velocidades de deformación se encuentran en el rango de 10^{-5} a 10^{-7} s^{-1} , éstas deben determinarse para cada sistema material-medio. Debe tenerse en cuenta que las reacciones de repasivación que se observan a velocidades de deformación bajas y que impiden la iniciación de CBT, no se producen cuando la fisuración se produce como resultado de la fragilización por hidrógeno. Esta diferencia mecánica puede utilizarse para poder distinguir entre corrosión bajo tensión anódica y corrosión bajo tensión catódica. Esto se ejemplifica en la figura 2.20. En general, la elección de la correcta velocidad de deformación depende de la velocidad de propagación de la fisura. Cuanto más baja es la velocidad de propagación, menor debe ser la velocidad de deformación utilizada. A modo de ejemplo, se presenta en la tabla 2.23, la velocidad de deformación utilizada en distintos sistemas material-medio [99].

Las probetas utilizadas en este tipo de ensayo son recomendadas a través de la norma ASTM 8. Suelen restringirse en función del lugar que se quiere estudiar, por ejemplo, cuando se desea ensayar probetas con zonas afectadas por el calor, asociadas a una soldadura. El espesor de la sección o el diámetro de dichas probetas suele ser relativamente pequeño, por lo que la duración del ensayo es corta [99].

El equipo utilizado para este tipo de ensayos requiere una rigidez suficiente para resistir la deformación significativa bajo las cargas necesarias para fracturar las probetas. Además debe ser capaz de proveer velocidades de deformación en el rango de 10^{-4} a 10^{-8} s^{-1} . Además se utiliza un equipo auxiliar. Este equipo es necesario para

contener y controlar las condiciones ambientales requeridas. El equipo debe tener también un instrumento que permita registrar los datos de carga y deformación (o tiempo).

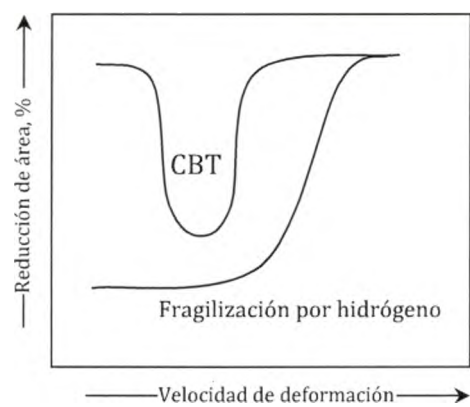


Figura 2.20: Gráfico esquemático del efecto de la velocidad de deformación sobre la CBT y la fisuración inducida por hidrógeno

Sistema	Velocidad de deformación aplicada (s ⁻¹)
Aleaciones de aluminio en soluciones cloradas	10 ⁻⁴ – 10 ⁻⁷
Aleaciones de cobre en soluciones amoniacales y soluciones de nitrito	10 ⁻⁶
Acero en soluciones de carbonato, hidróxidos y nitratos	10 ⁻⁶
Aleaciones de magnesio en soluciones de cloruro/cromatos	10 ⁻⁵
Aceros inoxidables en soluciones cloradas	10 ⁻⁶
Aceros inoxidables en soluciones a alta temperatura	10 ⁻⁷
Aleaciones de titanio en soluciones cloradas	10 ⁻⁵
Aleaciones base níquel en soluciones cloradas y soluciones de bicarbonato de sodio	10 ⁻⁶

Tabla 2.23: Velocidades de deformación críticas que promueven CBT en varios sistemas metal/medio.

2.5 CORROSIÓN BAJO TENSIÓN DE ALEACIONES BASE NÍQUEL

Las aleaciones base níquel son utilizadas para cubrir la demanda de materiales resistentes a ambientes severos. Estas aleaciones son, en general, más resistentes a la CBT que los aceros inoxidables [130].

Ya que el ion cloruro es uno de los constituyentes de los ambientes más utilizados dentro de la industria, el uso de componentes de aceros inoxidables dentro de las diversas aplicaciones se vio disminuido severamente debido a su susceptibilidad a la

fisuración en este medio. En busca de una buena alternativa a la hora de reemplazar a los aceros inoxidable, surgieron las aleaciones base níquel (como por ejemplo la aleación C-276), las cuales son prácticamente inmunes a la CBT en presencia de soluciones cloradas, a elevada temperatura ^[130]. A pesar de ello, las aleaciones base níquel poseen una gran limitación. En general, estas aleaciones, en su condición metalúrgica de solubilizado en fábrica, tienen una resistencia a la tracción inferior a 1000 MPa y grandes alargamientos a la rupturas (> 50%), y no son susceptibles a los mecanismos de ruptura relacionados con la captación de hidrógeno. Sin embargo, cuando se quiere aumentar la resistencia mecánica de las aleaciones, se debe recurrir a trabajado en frío o tratamiento térmicos, corriendo el peligro de que con ello, se aumente su susceptibilidad a la fragilización por hidrógeno ^[130].

Las aleaciones base níquel pueden ser susceptibles a la CBT. Las condiciones en las que las aleaciones base níquel presentan CBT están determinadas principalmente por los componentes mayoritarios que forman parte de la aleación.

En general, existe acuerdo en que los metales puros son menos susceptibles a sufrir CBT que las aleaciones, principalmente porque los primeros tienen una menor resistencia mecánica y una gran ductilidad. Precedentemente, se ha mostrado el efecto beneficioso que posee el níquel en ambientes clorados frente a la corrosión bajo tensión. En la curva realizada por Copson (figura 2.15), se puede observar cómo la susceptibilidad a la CBT es máxima para un contenido de níquel del 8 al 12%, mientras que, incrementando el contenido por encima del 32% no hay CBT; y es por ello que se recurre a aleaciones con muy alto contenido en níquel cuando se quiere asegurar la inmunidad a la CBT en cloruros. Por ejemplo, el níquel comercialmente puro no sufre CBT excepto en condiciones de trabajado en soluciones cáusticas a elevada temperatura (>250°C) ^[131].

Ensayos en laboratorios han mostrado que el Ni comercialmente puro puede ser susceptible a fisuración por hidrógeno. Scully et al. ^[132] ensayaron Ni-200 en una solución de LiAlCl₄/SOCl₂ y aplicando potenciales catódicos. Utilizaron ensayos de velocidad de deformación constante. Reportaron fisuración inter y transgranular en los materiales testeados y postularon que la presencia de Li⁰ era el responsable de ello ^[132].

Utilizando ensayos de velocidad de deformación constante, Lee and Latanision ^[133] determinaron el efecto del hidrógeno en la susceptibilidad a la fisuración del Ni-200. Reportaron que cuando las probetas eran deformadas a una velocidad de $6.7 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$ al aire, la reducción del área era de aproximadamente 70%. Pero cuando el ensayo era realizado en contacto con una solución de 0,1 m H₂SO₄ y -1000 mV_{ECS}, la reducción de área era de 35%. Concluyeron que la fisuración inducida por hidrógeno puede presentar un efecto sinérgico con la presencia de azufre en los bordes de grano ^[133].

El efecto del níquel sobre la susceptibilidad a la CBT ha sido demostrado en soluciones cloradas usando probetas prefisuradas ^[134], y a altas temperaturas utilizando probetas con doble curvatura ^[135]. Estos estudios mostraron que, para temperaturas cercanas al punto de ebullición, no se presenta fisuración cuando el contenido de níquel es cercano al 35%, para un contenido de cromo constante. En estos estudios también observaron que la temperatura crítica a partir de la cual se observa fisuración, depende de la cantidad de níquel y no de la cantidad de cromo o molibdeno en la aleación ^[135]. Encontraron además que todas las fisuras eran transgranulares y que el trabajado en frío no tenía ningún efecto sobre la determinación de esta temperatura crítica ^[135].

El efecto beneficioso del níquel puede deberse, ya sea a que controla el modo de deformación, o porque cambia el potencial de corrosión a valores en donde no se presenta CBT ^[136]. El efecto del potencial aplicado sobre la CBT en aleaciones base níquel

sensitizadas en soluciones diluidas de cloruro a temperatura de ebullición y en soluciones de sulfato, fue examinado por Herbsleb [136, 137]. Encontró que la fisuración se producía únicamente a elevados potenciales, mucho más allá del potencial de picado, y que la morfología de la misma era intergranular.

Las aleaciones Ni-Cu, como por ejemplo la aleación 400, no presentan una marcada susceptibilidad a la CBT. La aleación K-500 se utiliza en aplicaciones de agua de mar, principalmente como ejes y pernos, debido a su alta resistencia. Sin embargo, esta aleación puede ser susceptible a la fisuración por hidrógeno en estos medios [138]. La aleación K-500 también se ha utilizado ampliamente en el área de extracción del petróleo [139]. Varios pozos petroleros constituidos por la aleación K-500 presentaron fisuración atribuible a un mecanismo de fragilización por hidrógeno. Se plantea que esta fisuración es debida probablemente a la protección catódica o al hecho a que estas aleaciones se acoplan a un acero al carbono menos resistente a la corrosión [139].

Para el caso de las aleaciones Ni-Mo, se debe tener en cuenta que estas aleaciones contienen por lo menos 30% de Mo, lo que las convierte en aleaciones altamente resistentes a la corrosión generalizada en ácidos reductores y, al mismo tiempo, debido a que poseen aproximadamente 70% de Ni, son muy resistentes a la corrosión bajo tensión en soluciones concentradas cloradas a elevada temperatura [130].

Probetas del tipo "C" con 20%, 30% y 50% de trabajado en frío de las aleaciones B (62Ni-28Mo-5Fe) y B-2 (69Ni-28Mo-2Fe) se encontraron libres de CBT luego de estar sumergidas por una semana en una solución al 25% de NaCl y en equivalente concentración de Cl en de CaCl_2 y MgCl_2 a 121°C, 149°C, 177°C, 204°C y 232°C 140. Es decir, no observaron fisuración aun con las probetas con 50% de trabajado en frío en la aleación B-2, condiciones que podrían dotar a la aleación de una dureza superior a 49 HRC 140. Sin embargo, cuando la aleación B-2 y B-3 son expuestas a temperaturas en el rango de 550-850°C, estas aleaciones pierden su ductilidad debido a una transformación en fase sólida donde precipitan fases intermetálicas tales como Ni_4Mo . Estas fases ordenadas, cambian los mecanismos de deformación, haciéndolas susceptibles a la fisuración por fragilización por hidrógeno [141]. La CBT de las aleaciones B, B-2 y B-3 (68,5Ni-28,5Mo-1,5Cr-1,5Fe) en soluciones ácidas fue estudiada bajo condiciones tanto de laboratorio como de planta [142]. Se evaluaron los efectos del potencial electroquímico, del trabajado en frío, y dos procesos de envejecimiento diferentes (que pueden simular la soldadura y el ciclo de enfriamiento posterior). A potenciales anódicos (200 mV por encima del potencial de corrosión), Nakahara y Shoji [142] encontraron fisuras transgranulares en las tres aleaciones, tanto en la condición de recocido en fábrica como en las probetas envejecidas. A potenciales catódicos (100 mV y 400 mV por debajo del potencial de corrosión), encontraron fisuración intergranular solamente en aquellas probetas envejecidas. Debido a que la fisuración intergranular aumentó a menores potenciales catódicos, atribuyeron la falla a la fragilización por hidrógeno [142].

Desde que la aleación 600 se convirtió en el material principal de los tubos de los generadores de vapor en las centrales nucleares, ha sido, por lejos, la aleación base níquel más extensamente estudiada en cuanto a su comportamiento frente a la CBT, especialmente en agua caliente y en soluciones cáusticas [130].

Se ha encontrado que la aleación 600 sufre CBT en agua pura a elevada temperatura (> 300 °C), tanto en condiciones de servicio como de laboratorio [130]. Dada su importancia dentro la industria nuclear, la CBT de las aleaciones 600 y 690 en agua pura y en soluciones cáusticas, ha sido estudiada ampliamente en las últimas tres décadas y existen numerosas publicaciones sobre el tema [130, 143-145].

La susceptibilidad a la CBT de las aleaciones 600 y 690 depende fuertemente de factores ambientales como la temperatura, el nivel de la tensión de tracción, la velocidad de deformación, la presencia de hidrógeno gaseoso, el pH de la solución y del potencial electroquímico, aparte de los factores metalúrgicos como por ejemplo la cantidad de trabajado en frío y los tratamientos térmicos realizados [130]. La fisuración de la aleación 600 se presenta predominantemente de forma intergranular. Existen ciertos casos en los que se puede observar CBT transgranular, por ejemplo en ambiente contaminados con plomo [130]. Se ha encontrado que la aleación 690, la cual posee el doble de contenido de Cr que la aleación 600, es más resistente que la aleación 600 en soluciones cáusticas y en agua pura a altas temperaturas [130].

Uno de los factores más importantes que afectan la CBT intergranular de la aleación 600 es la microestructura. Varios autores han notado que probetas de la aleación 600 con tratamientos térmicos a temperatura por debajo de los 950°C presentan precipitación de carburos en sitios intergranulares. Esta microestructura es característica de un material altamente susceptible a la CBT intergranular en agua a altas temperaturas [146, 147]. Sin embargo, con tratamientos térmicos de varias horas a temperaturas cercanas a los 700°C, ocurre una precipitación semicontinua en el borde de grano de Cr_7C_3 . Este tratamiento proporciona a la aleación mayor resistencia a la CBT intergranular [136, 148, 149].

El efecto del potencial aplicado sobre la CBT intergranular de la aleación 600 fue determinado a través de ensayos de velocidad de deformación constante en soluciones que contienen $\text{H}_3\text{BO}_3 + \text{LiOH}$ a 350°C por Totsuka et al. [150]. Encontraron que un pequeño cambio del potencial en la proximidad del potencial de corrosión, medido en una solución con una presión parcial de hidrógeno igual a 0,005 MPa, produce un aumento significativo en la susceptibilidad a la CBT intergranular. Si el potencial se lleva a valores más catódicos, casi no se produce ningún efecto. Por otro lado, no detectaron CBT intergranular a potenciales anódicos, al menos no hasta 400 mV por encima del potencial de corrosión [150]. Además de la aleación 600, las otras aleaciones base níquel que son susceptibles a la CBT intergranular en agua a altas temperaturas son las aleaciones endurecidas por precipitación X-750 y 718. Éstas son utilizadas en los reactores nucleares como parte del sistema de enfriadores de agua y como componentes estructurales [151, 152].

La aleación X-750 es utilizada en el interior de los reactores nucleares, principalmente como elemento de fijación. Se ha reportado que la aleación X-750 podría ser susceptible a la fisuración por hidrógeno a temperaturas menores a 150 °C [153]. Similarmente, Fournier et al. [154], encontraron que la aleación 718 presenta fisuración inducida por hidrógeno a bajas temperaturas.

La corrosión bajo tensión de las aleaciones Ni-Cr-Fe también es extensamente estudiada en medios cáusticos [136]. El límite de tensión necesaria para que se produzca CBT en estas aleaciones cuando están expuestas a soluciones de NaOH a alta temperatura no está determinado con precisión. Sin embargo, dada una determinada concentración de NaOH, este límite es menor para la aleación 600 que para las aleaciones 800 y 690 [155].

En soluciones concentradas de NaOH a temperaturas de 280°C, las aleaciones 800 y 600 son mucho menos resistentes que la aleación 690. En la familia de aleaciones Ni-Cr-Fe, el contenido de níquel no es el único componente que interviene en la determinación de la susceptibilidad a la CBT en NaOH. Se requiere también un alto contenido de cromo, como en la aleación 690, para reducir la susceptibilidad a la CBT en estas condiciones [136]. En general, la mayoría de las aleaciones Ni-Cr-Fe son susceptibles

a la CBT en soluciones cáusticas concentradas y a alta temperatura. La aleación 690 es probablemente la más resistente. La mayoría de estas aleaciones presentan fisuras intergranulares. Sin embargo, las aleaciones con menos contenido de níquel, como la aleación 800, presentan fisuras transgranulares ^[136].

Como se señaló anteriormente, cuando los aceros inoxidables comenzaron a presentar limitaciones debido a su alta susceptibilidad a la CBT en ambientes clorados, surgieron para sus reemplazos las aleaciones Ni-Cr-Mo, tales como la aleación C-276. Esta familia de aleaciones presenta una elevada resistencia a la CBT, presentando fisuración únicamente en condiciones muy agresivas, como por ejemplo a temperaturas superiores a 200°C, un pH menor a 4 y en presencia de ácido sulfhídrico ^[156]. Probetas del tipo “U” de las aleaciones C-2000, C-22 y C-276 no presentaron fisuras después de estar expuestas en una solución al 45% de MgCl₂, durante 1008 h ^[157].

Varias aleaciones, incluyendo aceros inoxidables y aleaciones base níquel, se probaron a nivel laboratorio e in-situ, para encontrar cual era el mejor material para construcción de los pernos a utilizarse en el túnel de Mont Blanc ^[158]. El túnel de Mont Blanc se encuentra en los Alpes, y une por carretera Francia con Italia, bajo el Mont Blanc. Las dos ciudades más famosas cerca del túnel son Chamonix y Courmayeur. Debe tenerse en cuenta que dentro del túnel, la humedad y temperatura medias anuales relativas en el túnel son del 72% y 18,5 °C. El aire del túnel posee gases como el dióxido de azufre, óxidos de nitrógeno e incluso, clorhídrico. Encontraron que todos los aceros inoxidables testeados presentaban fisuración luego de estar expuestos por 36 meses, mientras que las aleaciones base níquel, C-4 y 625, estuvieron exentas a la fisuración ^[158].

Además, se ha encontrado que las aleaciones Ni-Cr-Mo sufren CBT en condiciones asociadas con la oxidación en agua supercrítica (SCWO: *Super Critical Water Oxidation*). Se ha informado de que tanto la aleación C-276 como la aleación 625, sufrieron fisuración intergranular cuando se exponen a diversas soluciones acuosas en la proximidad del punto crítico del agua (374 °C) ^[159, 160].

2.5.1 RESISTENCIA A LA CORROSIÓN BAJO TENSIÓN DE LAS ALEACIONES BASE NÍQUEL EN FUNCIÓN DE SU APLICACIÓN.

En general, cuando se plantea el estudio de materiales frente a la CBT, se realizan en función del medio al cual están expuestos y las aplicaciones para las cuales están destinadas. A continuación se realiza una breve descripción en función de las aplicaciones que tienen las aleaciones base níquel dentro de la industria.

2.5.1.1 Procesos químicos

La industria de procesos químicos es una de las aplicaciones donde más ampliamente son usadas las aleaciones base níquel. Uno de los ambientes presentes en esta área son los ambientes cáusticos. Dentro de ellos podemos encontrar soluciones concentradas (>50%) de hidróxido de sodio (NaOH) o soda cáustica, hidróxido de potasio (KOH) o potasa cáustica e, hidróxido de calcio (Ca(OH)₂) o cal. Estos ambientes se encuentran en industrias como la de la refinería de petróleo o de la pulpa y papel. El material con mejor comportamiento en ambientes cáusticos es el Ni comercialmente puro. Grandes cantidades de Mo en aleaciones de níquel son perjudiciales, y el Cr parece ser un elemento beneficioso sólo a altas concentraciones ^[161]. Es probable que la susceptibilidad a la fisuración en las aleaciones base níquel en estos ambientes esté

relacionada con el fenómeno de dealeado ^[161]. Cuando el dealeado ocurre, el Cr y el Mo se disuelven dejando una capa de Ni puro poroso ^[161].

Utilizando ensayos de tracción a velocidades de deformación lenta, se encontró que la aleación C-276 es susceptible a la CBT transgranular en 50% de NaOH a 147°C ^[162]. Mientras que probetas tipo “C” de la aleación C-22, en condición de solubilizado en fábrica y envejecidas durante 24 h a 677°C, no presentaron fisuración, luego de estar expuestas a una solución de 50% de NaOH a 147°C por 720 h ^[161].

La aleación 600, al igual que las demás aleaciones base níquel, sufren CBT en soluciones cáusticas a alta temperatura (150 °C- 200°C). Utilizando ensayos de tracción a velocidades de deformación lenta, Cels ^[164] evaluó la susceptibilidad a la CBT en probetas de las aleaciones 600 y 800 en solución desaireada de NaOH al 10% y 288°C. Encontraron que ambas aleaciones sufrieron CBT, aunque la aleación 600 presentó un mejor comportamiento, tal vez debido al mayor contenido de níquel que posee ^[164].

Probetas del tipo “C” de la aleación 600, fueron expuestas por 1000 h a una solución de NaOH al 10%, NaOH al 10% + Na₂SiO₃ al 7,5 % y NaOH al 10% + Na₂SiO₃ al 15 %, a una temperatura de 315°C ^[165]. Encontraron que en las tres soluciones se observó CBT intergranular, aunque en la solución de NaOH pura las fisuras fueron más largas ^[165].

Probetas del tipo “U” de diferentes aleaciones base níquel como por ejemplo: 400, 600, 625, 690, 686, 800 y 825, fueron expuestas a soluciones de NaOH de diferentes concentración (10% al 90%), y en rango de temperaturas de 103°C a 210°C ^[166]. En general la resistencia a la CBT aumentó con el contenido de níquel de las aleaciones, aunque hubo una gran variabilidad de los resultados en función de la concentración de NaOH y la temperatura ^[166].

Otro medio al cual las aleaciones base níquel están expuestas en los procesos de las industrias químicas es el ácido fluorhídrico (HF). El ácido fluorhídrico puede ser extremadamente corrosivo y muy pocos materiales metálicos son adecuados para su manipulación. Pawel ^[167] ensayó probetas tipo “U” de las aleaciones 400 y C-276 para evaluar la resistencia a la corrosión bajo tensión en función de la concentración de ácido y la temperatura. Halló que la aleación 400 sufre CBT en ambiente con vapor de HF pero no en HF líquido y que la aleación C-276 no presentó CBT bajo ninguna de las condiciones estudiadas ^[167].

Rebak et al. ^[157, 168] estudiaron el comportamiento frente a la CBT de varias aleaciones base níquel en función de la concentración de HF y de la temperatura. Utilizando probetas del tipo “U”, reportaron que la velocidad de propagación de fisuras de la aleación 400, expuestas a un medio con HF al 20% de fase vapor por 240 h, disminuyó con el aumento de la temperatura de 66°C a 93°C, probablemente debido al menor contenido de oxígeno disponible en la fase vapor. No encontraron fisuración en probetas sumergidas en una solución de HF al 20% ^[157, 168]. Utilizando el mismo tipo de probetas estudiaron el comportamiento de la aleación B-3 y encontraron que sufre CBT en HF al 20% tanto en fase vapor como líquida, a 66°C, 79°C y 93°C ^[157]. La susceptibilidad de esta aleación frente a la CBT aumentó con la temperatura. El mismo comportamiento se encuentra para el caso de las probetas tipo “U” de las aleaciones C-276, C-22 y C-2000 ^[157]. Dentro de este grupo, la aleación Ni-Cr-Mo más resistente a la fisuración en HF en estado líquido, es la aleación C-2000, probablemente debido al contenido de 1,6% de Cu que posee en su composición. Mientras que para el HF en estado vapor, la aleación menos susceptible es la aleación 400 ^[157].

2.5.1.2 Petróleo y gas

Una amplia gama de materiales se utilizan como componentes en la industria del petróleo y gas. A medida que la extracción de crudo de petróleo se volvió más difícil, se comenzó a necesitar materiales más nobles^[169]. El comportamiento de las aleaciones frente a la corrosión se ve afectado por los factores ambientales como la temperatura, la concentración de cloruros, la presión parcial de H₂S y CO₂, la presencia de sulfuro y el pH de la solución^[130]. A mayor temperatura, concentración de cloruros, presión parcial de H₂S y concentración de protones (pH menor), más agresivo es el medio. Las aleaciones base níquel son comúnmente utilizadas debido a su buen comportamiento en ambientes que poseen una combinación de condiciones tales como altas concentraciones de cloruros, elevadas presión de H₂S y temperaturas superiores a 200°C^[130].

Unas de las aleaciones base níquel utilizadas en esta aplicación es la aleación C-276. Esta aleación es adecuada hasta temperaturas de 218°C en atmósferas conteniendo una presión parcial de H₂S de hasta 700 kPa (100 psi) y cualquier concentración de cloruros^[130]. Craig^[170] concluyó que la aleación C-276 se puede utilizar en cualquier concentración de cloruro (por ejemplo, 100 000 ppm) y a cualquier presión parcial de H₂S y CO₂ (por ejemplo, 10 000 psi) hasta 260 ° C. Sin embargo, la presencia de azufre elemental puede causar fisuras catastróficas en esta aleación^[170].

Otras aleaciones base níquel resistentes a la CBT que se utilizan en la industria del petróleo y el gas incluyen a la aleación 825, y otras aleaciones de gama alta, tales como aleaciones C-22 y 59, y las que elevan su resistencia mecánica a través de tratamientos térmicos como las 625, 718, 925, C-22HS y 945^[130].

La aleación C-22HS, en tres condiciones metalúrgicas diferentes, fue ensayada utilizando ensayos de tracción a velocidades de tracción lenta, aproximadamente 4 x10⁻⁶ s⁻¹, en una solución desaireada de 25% NaCl + 508 psia CO₂ + 508 psia H₂S a 205°C, con y sin agregado de azufre^[171]. No se observó una disminución del tiempo de ruptura en comparación con el ensayo control realizado al aire, independientemente de la condición metalúrgica que presentaba la aleación^[171]. En general el efecto del medio fue mínimo y ninguna de las probetas ensayadas presentó evidencias de fisuración^[171].

Independientemente de los factores ambientales, Rebak considera que es probable que la mayoría, si no todas, las fisuras provocadas en las aleaciones de base níquel en este medio se asocian con la entrada de hidrógeno en las aleaciones durante el servicio^[172].

2.5.1.3 Generación nucleoelectrónica

Las aleaciones de níquel se usan ampliamente como materiales estructurales en la generación de energía nuclear. Las aleaciones de níquel más comunes empleadas son las aleaciones 600, 690 y 800^[130]. Aleaciones tales como la Inconel X-750 y 718 también se utilizan, pero en un grado menor. El modo principal de la degradación de las aleaciones base níquel en las centrales nucleares es la fisuración por corrosión bajo tensión^[130].

Una amplia investigación se viene realizando desde los últimos 40 años para determinar las variables que controlan la presencia de CBT en las centrales nucleares. Los resultados de esta investigación han sido capturados sobre todo en una serie de conferencias bianuales denominadas *Environmental Degradation of Materials in Nuclear Power Systems – Water Reactors*, que se realiza desde agosto de 1983^[130]. La última reunión llevada a cabo fue la *16TH International Conference on Environmental*

Degradation of Materials in Nuclear Power Systems – Water Reactors, realizada en Ashville, North Carolina – EE.UU., del 11 al 15 de Agosto del 2013.

Una de las principales fallas que presentan las aleaciones base níquel en esta aplicación en particular, se presenta en las tuberías del generador de vapor fabricadas con la aleación 600 [144]. En este caso, se ha minimizado el riesgo de fisuración modificando la química del agua, el diseño y el material, reemplazándolo por la aleación 690[144].

Varios factores controlan la susceptibilidad a la CBT de la aleación 600 en la industria de la energía nuclear. Los factores internos son la composición de la aleación, la microestructura, mientras que los factores externos podemos mencionar al potencial en el sistema, el nivel de tensiones de tracción, la temperatura, el pH del electrolito, la presencia de especies disueltas perjudiciales tales como plomo y la presencia de hidrógeno[130]. Dentro de los factores internos que afectan la susceptibilidad a la CBT de la aleación 600 en agua a elevada temperatura, las más importantes son la historia termomecánica de la aleación y la distribución de carbono en la matriz [173].

Se encontró que la condición de solubilizado en fábrica de la aleación 600 es la más susceptible a la CBT en las condiciones de servicio. Esta condición metalúrgica presenta la mayor parte de los carburos presentes en la aleación en sitios inter y transgranulares. Sin embargo, si se reduce el contenido de carbono a menos de 0,02% y se le realiza un tratamiento térmico de solubilizado a temperaturas por encima de los 1000°C, seguido de una exposición térmica a 700°C, se logra precipitar la mayor parte de los carburos en forma intergranular. Este tratamiento la convierte en una aleación altamente resistente a la CBT en agua a altas temperaturas [173].

En las últimas décadas, algunas plantas nucleares han tomado la decisión de combatir la CBT de la aleación 600 utilizando la aleación 690 en lugar de la aleación 600 tratada térmicamente [144]. Se ha encontrado que el mayor contenido de Cr de la aleación 690, provoca un mejor comportamiento. Otras plantas han decidido utilizar la aleación 800 en lugar de las 600 y 690[144]. Se ha sugerido que las aleaciones que contienen una cantidad intermedia de Ni (como la aleación 800 con 33% de Ni) son más resistentes a la CBT, en ambientes de agua pura de alta temperatura, que las aleaciones de alto que contiene de Ni [145]. La importancia de la composición química de la aleación frente a la resistencia a la CBT fue corroborada por Andresen et al. [174]. Estos autores informaron que la aleación 690 y sus metales de soldadura de aleación (52/152) tienen una velocidad de propagación de fisuras aproximadamente 100 a 400 veces inferior al de la aleación 600, cuando se la ensaya en agua a temperaturas de 340-360 °C.

Algunas de las variables más importantes que controlan la CBT desde el punto de vista del medio, son el pH de la solución, la presencia de impurezas, tales como el plomo, y la presencia de hidrógeno y de oxígeno disuelto (que también controlan el potencial electroquímico en el sistema) [145]. El efecto perjudicial de plomo (Pb) en el CBT de aleaciones de Ni se ha investigado extensivamente durante las últimas décadas [175,176]. El efecto agresivo de Pb en el CBT de aleaciones de Ni también puede depender de otras variables en el sistema tal como la condición metalúrgica y el pH de la solución [176].

La temperatura es un factor importante que controla la iniciación y propagación de CBT en aleaciones base níquel, como la aleación 600[145]. A medida que la temperatura a la que está expuesta la aleación sea mayor, menor será su resistencia a la CBT [145].

La presión parcial de hidrógeno es también una variable importante en el control de la susceptibilidad a la CBT de aleaciones de Ni. El hidrógeno influye a través de su efecto sobre el potencial electroquímico en el sistema. Morton et al. [177] informaron que

la máxima susceptibilidad a la CBT de aleaciones de níquel (por ejemplo, X-750 y 600), se produce por una presión parcial de hidrógeno intermedia que da lugar a una estrecha gama de potencial (aproximadamente 100 mV) correspondiente a la transición de metal Ni a óxido de Ni (NiO)^[177]. Para una mayor presión parcial de hidrógeno, no se forma el NiO y la susceptibilidad a la CBT decrece. Para menores presiones de hidrógeno, la susceptibilidad también disminuye pero esta vez es debido a que en estas condiciones, el óxido formado es de carácter protector ^[177].

Durante las últimas cuatro décadas de estudios de la CBT de las aleaciones base níquel utilizadas en las plantas de energía nuclear, se han propuestos muchos mecanismos para poder describir la iniciación y propagación de la CBT en estos sistemas ^[178-180]. Sin embargo, ninguno de estos mecanismos por sí solos, parecen ser capaces de explicar totalmente la complejidad de las variables que controlan la aparición de CBT en las condiciones reales de trabajo que implican un rango de temperatura de 250-360 °C ^[130].

2.5.1.4 Disposición final de residuos radiactivos: CBT de la aleación C-22

Como se expuso anteriormente, la aleación C-22 presenta excelentes propiedades que la hacen candidata para la fabricación de contenedores de residuos radiactivos de alto nivel. Entre esas propiedades se encuentra su alta resistencia a la CBT.

La aleación C-22 es una aleación Ni-Cr-Mo que posee una gran resistencia a la CBT en la mayoría de los ambientes, incluyendo soluciones cloradas concentradas ^[181-183]. Dunn et al.^[181] evaluaron la susceptibilidad a la corrosión bajo tensión de la Aleación C-22 en soluciones concentradas de MgCl₂ (9,1 y 14 molal de Cl⁻) a 110°C y en soluciones de 9,1 molal de LiCl a 95°C. Utilizaron probetas del tipo prefisuradas y probetas bajo carga constante con un rango de intensidad de 32 a 47 MPa · m^{1/2}, durante 52 semanas. No encontraron evidencias de daño por CBT. Rebak reportó que probetas dobladas en forma de "U" de la aleación C-22 no sufren CBT cuando son expuestas a una solución de 45% de MgCl₂ a 154°C por un tiempo de 6 semanas ^[157]. Estill et al. [182] llevaron a cabo ensayos de tracción a velocidad de deformación constante (SSRT) a una velocidad de 1,6 x 10⁻⁶ s⁻¹ y al potencial de corrosión en 4 mol/L NaCl a 98°C, solución saturada de CaCl₂ (> 10 mol/L Cl⁻) a 120°C y solución de 1% PbCl₂ a 95°C. Ninguna de las probetas ensayadas, mostraron pérdida en la ductilidad o evidencias de sufrir CBT. Utilizando el mismo tipo de ensayo Chiang et al. ^[183] evaluaron el comportamiento de la aleación C-22 en una solución 7,2 molal de Cl⁻ a 95°C y con un potencial aplicado de 400 mV_{ECS}. Las probetas ensayadas no demostraron susceptibilidad a la CBT. Esta superioridad de la aleación C-22 frente a la CBT fue confirmada al encontrar que probetas, con y sin presencia de soldadura, no presentaron evidencias de sufrir CBT, luego de estar expuestas por más de 5 años a una solución multiiónica (tabla 2.3) a un pH 2,8 y 10, y a una temperatura de 60 y 90°C ^[184].

En el año 2001, bajo un programa diseñado para caracterizar la velocidad de propagación de fisuras por CBT en materiales candidatos para la construcción de contenedores de residuos radiactivos de alto nivel para el Proyecto Yucca Mountain, Andresen et al. ^[185] estudiaron la susceptibilidad a la CBT de la Aleación C-22, en condiciones de solubilizado de fábrica y con 20% de trabajo en frío, al potencial de corrosión en agua básica saturada (*Basic Saturated Water: BSW*) a 110°C ^[185].

Como se mencionó anteriormente, la aleación C-22 es una de las aleaciones consideradas para la construcción de contenedores de residuos radiactivos de alta actividad. Anteriormente se indicó que estos contenedores podrían entrar en contacto

con el agua subterránea, y por lo cual han sido muy bien caracterizados los iones presentes en estas aguas (tabla 2.3). La solución multiiónica BSW utilizada por Andresen et al. [185], es una versión más concentrada que la solución denominada SCW (*Simulated Concentrated Water*) presentada en la tabla 2.3

Andresen et al. reportaron velocidades de propagación de fisuras de 5×10^{-13} m/s para las probetas con trabajado en frío tensionadas a una intensidad de 30 MPa·m^{1/2}[185]. Los ensayos realizados fueron llevados a cabo en ambiente saturados de la solución BSW a un pH próximo a 13. Las condiciones usadas por Andresen et al. fueron muy agresivas y, a pesar de ello, las medidas de velocidad de propagación de fisuras obtenidas, se encuentran en el límite de detección del sistema.

Al año siguiente, Pulvirenti et al. [186] reportaron que una de cuatro probetas del tipo “U-bend” de la aleación C-22, presentó CBT transgranular luego de estar expuestas 15 días en solución SCW (tabla 2.3) con 0,5% Pb y acidificada hasta un pH de 0,5, y a temperatura de 250°C.

Estill et al. [187] estudiaron la susceptibilidad a la CBT de la aleación C-22 utilizando ensayos con carga cíclicas, ensayos de velocidad de deformación constante y, probetas con una deformación impuesta (*U-bend*). Lo hicieron variando la concentración de la solución, la temperatura y el potencial aplicado. Encontraron que la aleación C-22 es susceptible a la CBT únicamente bajo los ensayos de velocidad de deformación constante en solución SCW (tabla 2.3) a una temperatura de 73°C y con un potencial aplicado de +0,4 V_{ECS}.

La combinación de condiciones necesarias para que se presente CBT en la aleación C-22 cuando está expuesta a la solución SCW, parece ser muy específica. Investigadores de *Lawrence Livermore National Laboratory* corroboraron que la aleación C-22 es susceptible a la CBT cuando el potencial aplicado es aproximadamente 300-400 mV más positivo que el potencial de corrosión [188, 189]. La temperatura también es un factor determinante en la susceptibilidad a la fisuración. King et al. [189] estudiaron el efecto de la temperatura y concluyeron que la susceptibilidad a la CBT decrece a medida que disminuyen la temperatura, no llegando a encontrar ninguna evidencia de CBT a temperatura ambiente.

Habiéndose establecido el rango de potencial y temperatura al cual se presenta CBT en la aleación C-22, Chiang et al. [190] decidieron estudiar el efecto de las variaciones en la composición química de la solución SCW sobre la susceptibilidad a la CBT. Utilizando ensayos de tracción a velocidad de deformación constante observaron si se presentaba o no fisuración en la aleación C-22 cuando se lo exponían a distintas variaciones de la solución SCW, manteniendo constantes el potencial aplicado en +400 mV_{ECS} y una temperatura de 95°C[190]. La solución SCW consiste en una solución multiiónica con siete constituyentes mayoritarios: sodio (Na⁺), potasio (K⁺), cloruro (Cl⁻), fluoruro (F⁻), nitrato (NO₃⁻), sulfato (SO₄⁻²), y bicarbonato (HCO₃⁻). Chiang et al. [190] realizaron los ensayos quitando de a uno los iones mayoritarios de la solución. Observaron que la aleación C-22 presenta CBT transgranular y concluyeron el ion bicarbonato (HCO₃⁻) es el ion constituyente predominante necesario para promover la CBT de la aleación C-22 en solución SCW.

En el mismo trabajo, Chiang et al.[190] hacen la observación que cuando eliminan el ion bicarbonato de la solución SCW, no solo no se presenta CBT, sino que tampoco se observa un pico anódico en las curvas de polarización de la aleación C-22; pico que sí está presente para todas las demás variaciones de la química de la solución SCW. Es decir, que en las condiciones en las que no se presenta CBT en la Aleación C-22, tampoco

se presenta el pico anódico en la curva de polarización bajo las mismas condiciones ambientales.

Además evaluaron el efecto entre el ion bicarbonato y el cloruro y encontraron un efecto sinérgico entre ambos iones que produce CBT en la Aleación C-22. La susceptibilidad parece aumentar al aumentar la concentración de cloruros [190, 191].

La necesidad de la presencia de iones bicarbonato para producir fisuración fue confirmada por investigadores del *South West Research Institute* [192] quienes indicaron que sólo para valores de pH entre 7 y 11 la concentración de bicarbonato es importante. Experimentalmente encontraron que se producía CBT en un rango de pH entre 8,5 y 10,5. Determinaron que la susceptibilidad a CBT podría estar relacionada con la aparición de un pico anódico en las curvas de polarización en estos medios a potenciales de la transpasividad. La intensidad de este pico anódico aumentaba al aumentar la concentración de bicarbonato en solución.

Al igual que en investigaciones anteriores, Shukla et al. [192] encontraron correspondencia entre las condiciones en las que se presenta CBT en la aleación C-22 y en las que aparece el pico anódico en las curvas de polarización. En este caso Shukla evalúa los criterios y condiciones para que se produzca CBT en la aleación C-22 en la solución SCW. Primeramente asume que la presencia de CBT se da únicamente por encima de un potencial denominado *potencial de corrosión bajo tensión* (E_{CBT}). Postula que la CBT ocurrirá naturalmente si el potencial de corrosión (E_{CORR}) excede al E_{CBT} . Es decir, establece un criterio para que se produzca la CBT como:

$$E_{CORR}-E_{CBT}\geq 0 \qquad \text{Ecuación 6}$$

Analizando la información existente hasta el momento, Shukla concluye que la composición química del medio que puede inducir CBT en la aleación C-22 puede caracterizarse por medio de ensayos electroquímicos, tales como curvas de polarización. Y que la aparición del pico anódico presente en estas curvas está directamente relacionado con E_{CBT} [192].

Posteriormente, Dunn et al. [193] mostraron que cuando la aleación 22 sufre CBT en presencia de bicarbonatos y cloruros se observa la presencia de una película anódica gruesa sobre la superficie de la aleación y esta película está empobrecida en cromo con respecto a la aleación base. Sugirieron causalidad entre estos hechos experimentales.

La corrosión bajo tensión de la aleación 22 es poco probable en las condiciones de los repositorios geológicos profundos. Las únicas tensiones presentes en el contenedor podrán ser las tensiones residuales resultantes del conformado del contenedor o producidas por los procesos de soldadura. Otra posible causa de tensión está contemplada por un impacto de caída de una roca sobre el contenedor. Existen procesos ya establecidos para poder mitigar o reducir dichas tensiones [9].

No obstante ello, es importante reducir al mínimo la posibilidad de fisuración de la aleación. Entender cómo o porqué se produce la CBT en la aleación C-22, es de suma relevancia para poder garantizar la vida útil de los contenedores destinados a guardar los residuos radiactivos de alto nivel.

2.6 REFERENCIAS

- 1 - Artículo extraído de la página: <http://actualidad.rt.com/economia/view/101290-energia-mundo-aumento-china-india>, "El uso mundial de energía aumentará un 56% para 2040 por los países en desarrollo". Última actualización: 16/05/2014.
- 2 - Convención conjunta sobre seguridad en la gestión del combustible gastado y sobre seguridad en la gestión de desechos radiactivos, tercer informe nacional, CNEA, 2008.
- 3 - "Programa Nacional de gestión de residuos radiactivos", documento elaborado por la Comisión Nacional de Energía Atómica. Extraído de www.cnea.gov.ar. Fecha de consulta: 05/05/2014.
- 4 - 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, pp. 11 – 22, 2007
- 5 - "La gestión del combustible gastado de las centrales nucleares", documento elaborado por Foro Nuclear, disponible en www.foronuclear.org. Fecha de consulta: 05/05/2014.
- 6 - N.S. Zadorozne, "Resistencia a la corrosión de aleaciones base Ni-Cr-Mo en diferentes condiciones metalúrgicas", Tesis de Maestría, Instituto de Tecnología "Prof. Jorge A. Sabato", Universidad Nacional General San Martín, Argentina, 2010.
- 7 - 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.
- 8 - "Nuclear waste, Preliminary observations on the quality Assurance program at the Yucca Mountain Repository", United States General Accounting Office, May 2003.
- 9 - 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.
- 10 - R. M. Carranza, "Materiales metálicos para los contenedores de residuos nucleares de alta actividad", Informe CNEA, 2003.
- 11 - 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
- 12 - "Combustible nucleares gastados y residuos radiactivos", Revista Energía Nuclear Hoy, Año 2, N°6, Argentina, pp. 20-26, 2010.
- 13 - Artículo extraído de la página: <http://www.wipp.energy.gov/wipprecovery/recovery.html>, "WIPP: Waste Isolation Pilot Plant, Recovery", última actualización: 25/03/2014.
- 14 - 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.
- 15 - 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.
- 16 - 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.
- 17 - 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
- 18 - W. Z. Friend and F. L. LaQue, "Corrosion resisting nickel alloys and chemical progress, The international Nickel Co., Inc. New York, May 1952 pp. 965-971.
- 19 - R.B. Rebak, "Aleaciones de Níquel", Revista SAM - N° 3, ISSN: 1668-4788, pp. 56-76, 2012.
- 20 - H. M. Tawancy, R. B. Hercheenroeder and A. I. Asphahani, "High Performance Ni-Cr-Mo-W alloy", Journal of Metal, pp. 37-43, June 1983
- 21 - R. B. Rebak, Paul Crook. "Nickel Alloys for Corrosive Environments". Haynes International Inc. Kokomo, Indiana.
- 22- R. 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-

- 23- J. R. Crum, E. Hibner, N. C. Farr and D. R. Munasinghe, "Nickel based alloys", CASTI Handbook of Stainless Steel and Nickel alloys, Second Edition, Editor: Stephen Lamb, Jonh Bringas and P. Eng, ISBN:1-894038-66-5, pp. 287-351, 2002.
- 24- D. C. Agarwal, "Nickel and Nickel Alloys", Uhlig's Corrosion Handbook, Second Edition, ISBN: 0-471-15777-5, pp. 831-851, 2000.
- 25- "Handbook of Corrosion Data", Materials data series, Metals Park, OH: ASM International, pp. 50-53, 1990.
- 26- Haynes International, Guide to corrosion-resistant nickel alloys, brochure H-2114B, 2002.
- 27- Technical Bulletin: Nickel 200 y 201 – SMC-061, Special Metals, 2006.
- 28- The metals red book, Nonferrous Metals, Vol.2, CASTI Publishing Inc., ISBN: 0-9696428-1-4, 1993.
- 29- Haynes International, "HASTELLOY®B-3® ALLOY", brochure H-2104C, 2002.
- 30- Technical Bulletin: INCOLONEL® Alloy 600 – SMC-027, Special Metals, 2008.
- 31- Technical Bulletin: INCOLONEL® Alloy 800 – SMC-046, Special Metals, 2004.
- 32 - L. Tan, K. Sridharan and T.R. Allen, "The effect of grain boundary engineering on the oxidation behavior of INCOLY alloy 800H in supercritical water", Journal of Nuclear Materials, 348, pp. 263-271, 2006
- 33 - A. Kermanpur, M. Shamanian, and V. E. Yeganeh, " Tree-dimensional thermal simulation and experimental investigation of GTAW circumferentially butt-welded Incoloy 800 pipes", Journal of Materials Preccessing Technology, I: 99, pp. 295-303, 2008.
- 34 - 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. .
- 35 - P. E. Manning, J. D. Smith, and J. L. Nickerson, "New versatile alloys for the chemical process industry", Materials Performance, pp.67-73, June 1988
- 36 - U. L. Heubner, E. Altpeter, M. B. Rockel and E. Wallis, Electrochemical behavior and its relation to composition and sensitization of NiCrMo alloys in ASTM G-28 solution, Corrosion Vol. 45, N°3, pp. 249-259, 1989.
- 37 - P. Crook, M. L. Caruso and D. A. Kingseed, Corrosion resistance of a new wrought Ni-Cr-Mo alloy, Materials Performance, Vol. 36, N° 3 pp. 49-52, 1997
- 38 - Haynes International, "HASTELLOY® C-22® ALLOY", brochure H-2019F, 2002.
- 39 - Haynes International, "CORROSION-RESISTANT WELD FILLER METAL Solving Weld Metal Corrosion Problems with HASTELLOY® C-22® alloy", brochure H-2062B, 1991.
- 40 - 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.
- 41 - 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.
- 42 - "Everything You Wanted To Know About Nickel Alloys", Nickel Chrome Alloys, artículo extraído de la página: <http://www.nickel-alloys.net>, fecha de ingreso: 04/2014.
- 43 - "Nickel-Chromium: Heating element and resistance alloy", artículo extraído de la página: <http://www.jlcelectromet.com/nichrom.htm>, fecha de ingreso: 04/2014.
- 44 - J. D. Bumgarder, L. C. Lucas, "Cellular response to metallic ions released from Ni-Cr dental alloys", Journal of Dental Research, 74, pp. 1521-1527, 1995
- 45 - J. D. Bumgarder, L. C. Lucas, "Corrosion and cell culture evaluations of Ni-Cr dental casting alloys", Journal of Applied Biomaterials, 5, pp. 203-213, 1994.
- 46 - Viswanathan S. SAJI, Han-Cheol CHOE, "Electrochemical behavior of Co-Cr and Ni-Cr dental cast alloys", Trans. Nonferrous Met. Soc. China, 19, pp. 785-790, 2009
- 47 - Hsin-Yi Lin, B. Bowers, J. T. Wolan, Zhuo Cai, J. D. Bumgardner, "Metallurgical, surface, and corrosion analysis of Ni-Cr dental casting alloys before and after porcelain", Dental Materials, Volume 24, Issue 3, pp. 378-385, 2008.

- 48 - E. L. McGinley, D. C. Coleman, G. P. Moran, G. J.P. Fleming, "Effects of surface finishing conditions on the biocompatibility of a nickel-chromium dental casting alloy", *Dental Materials*, Volume 27, Issue 7, pp. 637-650, 2011.
- 49 - "Nickel-Chromium Wire", artículo extraído de la página: <http://www.arcorelectronics.com>, fecha de ingreso: 04/2014.
- 50- Technical Bulletin: BRIGHTRAY® alloy S – SMC-119, *Special Metals*, 2004
- 51 - J.R. Galvele y G.S. Duffó, "Degradación de Materiales –I. Corrosión", Primera Edición, Jorge Baudino Ediciones, Instituto Sabato, UNSAM-CNEA, Buenos Aires, 2006.
- 52 - R. Kelly, J. Scully, D. Shoesmith and R. Buchheit, "Electrochemical techniques in corrosion science and engineering", Marcel Dekker, Inc. NY, 2003.
- 53 - R.M. Carranza, "Técnicas electroquímicas para la determinación de la velocidad de corrosión", PMM/A - 157/94 IT/A-25/94. Instituto Sabato, UNSAM, actualización 2008.
- 54 - P. Marcus and V. Maurice, "Passivity of metals and alloys in Materials science and technology". A comprehensive treatment. Corrosion and environmental degradation, Vol.I, pp. 132-169, Vol. Ed. M. Schuntze, Wiley, VCH, 2000.
- 55 - 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.
- 56 - F. P. Fehlner and M. J. Graham, Thin oxide film formation on metals in Corrosion mechanisms in theory and practice, Second edition, edited by Philippe Marcus, Marcel Dekker pp. 171-187, 2000
- 57 - C. Y. Chao, L. F. Lin and D. D. Macdonald, "A Point Defect Model for Anodic Passive Films. I. Film Growth Kinetics", *Journal of the Electrochemical Society* Vol. 128, N°6, pp. 1187-1194, 1981.
- 58 - L. F. Lin, C. Y. Chao and D. D. Macdonald, "A Point Defect Model for Anodic Passive Films. II. Chemical Breakdown and Pit Initiation", *Journal of the Electrochemical Society* Vol. 128, N°6, pp. 1194-1198, 1981.
- 59 - C. Y. Chao, L. F. Lin and D. D. Macdonald, "A Point Defect Model for Anodic Passive Films. III. Impedance Response". *Journal of the Electrochemical Society* Vol. 129, N°9, pp. 1874-1879, 1982.
- 60 - D. D. Macdonald, S. R. Biaggio and H. Song, "Steady-State Passive Films. Interfacial kinetic effect and diagnostic criteria". *Journal of the Electrochemical Society* Vol. 139, N°1, pp. 170-177, 1992.
- 61 - Digby D. Macdonald, "Passivity - the key to our metals-based civilization", *Pure Appl. Chem.*, Vol. 71, No. 6, pp. 951-978, 1999.
- 62 - 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
- 63 - L. L. Shreir, R. A. Jarman, G. T. Burstein, "Metal/Environment Reactions: CORROSION Volume 1", ISBN: 0 7506 1077 8, Butterworth-Heinemann, 2000.
- 64 - J. Kruger, "Passivity", Uhlig's Corrosion Handbook, Second Edition, ISBN: 0-471-15777-5, pp. 167-171, 2000.
- 65 - J. Kruger, "Passivity", *Corrosion: Fundamentals, Testing, and Protection*, Vol 13A, ASM Handbook, ASM International, p 161–184, 2003,
- 66 - M. Okuyama, S. Haruyama, "Passive film formed on nickel in a neutral solution", *Corrosion Science*, Volume 14, Issue 1, Pages 1-14, 1974
- 67 - Elzbieta Sikora, Digby Macdonald, "Nature of the passive film on nickel", *Electrochemical Acta*, pp. 69-77, 2002.
- 68 - P. Marcus, "Surface science approach of corrosion Phenomena", *Electrochimica Acta*, Vol. 43, Nos. 1-2, pp. 109-118, 1998.
- 69 - 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.
- 70 - 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.
 - 71 - 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
 - 72 - Mitrovic-Scepanovic, Vesna, "Anodic films on single phase Ni-Mo alloys in acid solution", *Open Access Dissertations and Theses*, Paper 3166, 1982
 - 73 - H. H. Uhlig, P. Bond and H. Feller, "Corrosion and Passivity of Molybdenum - Nickel Alloys in Hydrochloric Acid", *J. Electrochemical Soc.* 110 (6), pp. 650-653; 1963
 - 74 - N. D. Greene, *Proc. 1st. Int. Conf. Met. Corros.*, p. 113, Butterworths, London , 1962.
 - 75 - V. Mitrovic-Scepanovic and M. B. Ives, "The Nature of Anodic Films on Nickel and Single Phase Nickel-Molybdenum Alloys", *J. Electrochemical. Soc.*, 127 (9), pp. 1903-1908, 1980.
 - 76 - K. Hashimoto, K. Asami, A. Kawashima, H. Habazaki and E. Akiyama, "The role of corrosion-resistant alloying elements in passivity", *Corrosion Science* Vol. 49, pp. 42-52, 2007.
 - 77 - 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.
 - 78 - Lorang, N. Jallerat, K. Vu Quang and J. -P. Langeron, "AES Depth profiling of passiveoverlayers formed on nickel alloys, *Surface and Interface Analysis*", Vol. 16, pp. 325-330,1990.
 - 79 - B. G. Pound and C. H. Becker, "Composition of surface films on nickel base superalloys", *Journal of the Electrochemical Society* Vol. 138. N°3. pp. 696-700, 1991.
 - 80 - 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.
 - 81 - A. C. Lloyd, J. J. Noël, N. S. MacIntyre and D. W. Shoesmith, "Cr, Mo and W alloy in additions in Ni and their effect on passivity", *Electrochimica Acta*, Vol. 49, pp. 3015-3027,2004.
 - 82 - C. R. Clayton and I. Olefjord, *Passivity of austenitic stainless steels in Corrosion mechanisms in theory and practice*, Second edition, edited by Philippe Marcus, Marcel Dekker, pp. 217-241, 2000.
 - 83 - C. R. Clayton and Y. C. Lu, "A bipolar model of the passivity of stainless steel. The role ofMo addition", *Journal of the Electrochemical Society* Vol. 133 N°12 pp. 2465-2473, 1986.
 - 84 - P. J. Bedrossian, "Potential-Dependence of the Aqueous Oxidation of Alloy 22 in Simulated Concentrated Well Water", US DOE, LLNL, UCRL-ID-142349, 2000. (Disponible en <http://www.llnl.gov/tid/Library.html>)
 - 85 - Y. J. Kim, P. L. Andresen, P. J. Martiniano, J. Chera, M. Larsen and G. M. Gordon, *Passivity of Nuclear Waste Canister Candidate Materials in Mixed-Salt Environments*, NACE Corrosion 2002, Paper N°02544, Houston, TX, 2002.
 - 86 - Santanu Bera, S. Rangarajan, S.V. Narasimhan, "Electrochemical passivation of iron alloys and the film characterisation by XPS", *Corrosion Science*, 42, pp. 1709-1724, 2000.
 - 87 - M.F. Montemor, M.G.S. Ferreira, N.E. Hakiki , M. Da Cunha Belo, "Chemical composition and electronic structure of the oxide films formed on 316L stainless steel and nickel based alloys in high temperature aqueous environments", *Corrosion Science*, 42, pp. 1635 – 1650, 2000.
 - 88 - L.A.S. Ries, M. Da Cunh Belo, M.G.S. Ferreira, I.L. Muller, "Chemical composition and electronic structure of passive films formed on Alloy 600 in acidic solution", *Corrosion Science*, 50, pp. 676–686, 2008.
 - 89 - Dong-Jin Kim, Hyuk-Chul Kwon, Hong Pyo Kim, "Effects of the solution temperature and the pH on the electrochemical properties of the surface oxide films formed on Alloy 600", *Corrosion Science*, 50, pp. 1221–1227, 2008.

- 90 - Jin-Ju Park, Su-Il Pyun, Seung-Bok Lee, "Growth kinetics of passivating oxide film of Inconel alloy 600 in 0.1 M Na₂SO₄ solution at 25–300 °C using the abrading electrode technique and ac impedance spectroscopy", *Electrochimica Acta*, 49, pp. 281–292, 2004.
- 91 - M. Da Cunha Belo, N.E. Hakiki, M.G.S. Ferreira, "Semiconducting properties of passive films formed on nickel - base alloys type Alloy 600: influence of the alloying elements", *Electrochimica Acta*, 44, pp. 2473-2481, 1999.
- 92 - M.G. Faichuk, S. Ramamurthy, W.M. Lau, "Electrochemical behaviour of Alloy 600 tubing in thiosulphate solution", *Corrosion Science*, 53, pp. 1383–1393, 2011.
- 93 - J.-M. Le Canut, S. Maximovitch, F. Dalard, "Electrochemical characterisation of nickel-based alloys in sulphate solutions at 320 °C", *Journal of Nuclear Materials*, 334, pp. 13–27, 2004.
- 94 - Mingcheng Sun, Xinqiang Wu, Zhaoen Zhang, En-Hou Han, "Analyses of oxide films grown on Alloy 625 in oxidizing supercritical water", *J. of Supercritical Fluids*, 47, pp. 309–317, 2008.
- 95 - Junbo Huang, Xinqiang Wu, En-Hou Han, "Influence of pH on electrochemical properties of passive films formed on Alloy 690 in high temperature aqueous environments", *Corrosion Science*, 51, pp. 2976–2982, 2009.
- 96 - G.S. Frankel, *Pitting Corrosion, Corrosion: Fundamentals, Testing, and Protection*, Vol 13A, ASM Handbook, ASM International, pp. 236–241, 2003.
- 97 - J. R. Galvele, "Corrosión bajo tensión. Estado actual del conocimiento", *Anales de Mecánica de la Fractura*, Vol. 18, pp. 8 – 12, 2001.
- 98 - J. R. Galvele, "1999 W.R. Whitney Award Lecture: Past, Present, and Future of Stress Corrosion Cracking", *Corrosion*, Vol. 55, No. 8, pp. 723-731, 1999.
- 99 - "B. Phull, Evaluating Stress-Corrosion Cracking, *Corrosion: Fundamentals, Testing, and Protection*", Vol 13A, ASM Handbook, ASM International, pp. 575–616, 2003.
- 100 - R.H. Jones, "Stress-Corrosion Cracking, *Corrosion: Fundamentals, Testing, and Protection*", Vol 13A, ASM Handbook, ASM International, pp. 346–366, 2003.
- 101 - R. H. Jones and R. E Ricker, "Mechanisms of Stress – Corrosion Cracking", for *Stress Corrosion Cracking*, ASM International, ISBN: 0871704412, pp. 1 – 40, 1997.
- 102 - R. C. Newman, "Stress Corrosion Cracking", *Shreir's Corrosion*, Fourth Edition, Vol. 2, pp. 867 – 901, 2010.
- 103 - D. O. Sprowls, "Evaluation of Stress-Corrosion Cracking", for *Corrosion ASM International Handbook*, Vol. 13, ISBN: 0871700077, pp. 527 – 620, 1992.
- 104 - R.B. Mears, R.H. Brown y E.H. Dix, en *Symposium on Stress Corrosion Cracking of Metals*, ASTM and AIME, Philadelphia, pp. 323, 1944.
- 105 - R.W. Staehle, en *Proc. Environment – Induced Cracking of Metals*, R. Gangloff and M. Ives Eds., NACE-Texas, pp. 561, 1990.
- 106 - H.L. Logan, en *The stress corrosion cracking of metals*, John Wiley and Sons, New York , pp. 156, 1966.
- 107 - Sieradzki y R.C. Newman, *Phil. Mag.*, A51, 95, 1985.
- 108 - R.C. Newman y K. Sieradzki, "Correlation of acoustic and electrochemical noise in the stress-corrosion cracking of α -brass", *Scripta Metallurgica*, Vol. 17, Issue 5, pp. 621–624, 1983.
- 109 - R.M. Carranza y J.R. Galvele, "Repasivation kinetics in stress corrosion cracking - I. Type AISI 304 stainless steel in chloride solutions", *Corrosion Science*, Vol. 28, Issue 3, pp 233–249, 1988.
- 110 - R.M. Carranza y J.R. Galvele, "Repasivation kinetics in stress corrosion cracking - II. α -Brass in non-ammoniacal solutions", *Corrosion Science*, Vol. 28, Issue 9, pp. 851–865, 1988.
- 111 - J. R. Galvele, "A Stress Corrosion Cracking Mechanism Based on Surface Mobility", *Corrosion Science*, Vol. 27, No. 1, pp. 1-33, 1987.
- 112 - N.A. Gjostein, en *SURFACES AND INTERFACES-I*, J.J. Burke, N.L. Reed and V. Weiss Eds. (Syracuse University Press), p. 271, 1967
- 113 - J. R. Galvele, "Electrochemical Aspects of Stress Corrosion Cracking", *Modern Aspects of Electrochemistry*, N° 27, Edited by Ralph E. White et al., Plenum Press, New York, 1995.

- 114 - K. Arioka, T. Miyamoto, T. Yamada and T. Terachi, "Formation of Cavities Prior to Crack Initiation and Growth on Cold-Worked Carbon Steel in High-Temperature Water", *Corrosion* - Vol. 66, No. 1, pp 2 – 14, 2010.
- 115 - K. Arioka, T. Miyamoto, T. Yamada and T. Terachi, "Dependence of Stress Corrosion Cracking of Alloy 690 on Temperature, Cold Work, and Carbide Precipitation—Role of Diffusion of Vacancies at Crack Tips", *Corrosion* - Vol. 67, No. 3, pp 1 – 18, 2011.
- 116 - G. S. Duffo, J. R. Galvele, "S.C.C. of silver alloys due to surface mobility", *Corrosion Science*, Vol. 28, Issue 2, pp. 2007-2010, 1988.
- 117 - C. Manfredi I.A. Maier, J.R. Galvele, "The susceptibility of type AISI 304 stainless steel to transgranular and intergranular SCC in 40% MgCl₂ solution at 100°C", *Corrosion Science*, Vol. 27, Issue 9, pp. 887–903, 1987.
- 118 - N. Kumar Das, K. Suzuki, K. Ogawa, T. Shoji, "Early stage SCC initiation analysis of fcc Fe–Cr–Ni ternary alloy at 288 °C: A quantum chemical molecular dynamics approach", *Corrosion Science*, Vol. 51, Issue 4, pp. 908–913, 2009.
- 119 - G.S. Duffó, J.R. Galvele, "The surface mobility-stress corrosion cracking mechanism: Ag-15Pd alloy in Na₃PO₄, Na₄P₂O₇ and NaOH solutions", *Corrosion Science*, Vol. 34, Issue 1, pp. 79–92, 1993.
- 120 - G.S. Duffó, J.R. Galvele, "Experimental confirmation of the surface mobility-stress corrosion cracking mechanism: Ag-15Pd, Ag-15Au and Ag- 30Cd alloys in halide and sulphate containing solutions", *Corrosion Science*, Vol. 30, Issue 2-3, pp. 249–265, 1990.
- 121 - J. Sanchez, J. Fullea, C. Andrade, C. Alonso, "Stress corrosion cracking mechanism of prestressing steels in bicarbonate solutions", *Corrosion Science*, Vol. 49, pp. 4069–4080, 2007.
- 122-J. Sánchez, J. Fullea, C. Andrade, J. J. Gaitero, A. Porro, "AFM study of the early corrosion of a high strength steel in a diluted sodium chloride solution", *Corrosion Science*, Vol. 50, pp. 1820-1824, 2007.
- 123 - S.B. Farina, G.S. Duffo, J.R. Galvele, "Stress corrosion cracking of zirconium and Zircaloy-4 in halide aqueous solutions", *Corrosion Science*, Vol. 45, Issue 11, pp. 2497–2512, 2003.
- 124 - M.L. Montoto, G.S. Duffó, J.R. Galvele, "Effect of Ag⁺ ion concentration on the stress corrosion cracking susceptibility of Ag–Cd alloys in AgNO₃ and AgClO₄ aqueous solutions", *Corrosion Science*, Vol. 43, Issue 4, pp. 755-764, 2001.
- 125 - I.A. Maier, S.A. Fernández, J.R. Galvele, "The stress corrosion cracking of Ag-Au alloys in 1 M perchloric acid solution", *Corrosion Science*, Vol. 37, Issue 1, pp. 1-16, 1995.
- 126 - M.L. Montoto, G.S. Duffo, J.R. Galvele, "Stress corrosion cracking of Ag-30Cd in silver nitrate solutions", *Corrosion Science*, Vol. 36, Issue 10, pp. 1805–1808, 1994.
- 127 - G.L. Bianchi, J.R. Galvele, "Stress corrosion cracking of pure copper and pure silver in gaseous environments", *Corrosion Science*, Vol. 34, Issue 9, pp. 1411–1417, 1993.
- 128 - A. Conde, J.J. de Damborenea, "Stress corrosion cracking behaviour of 8090 Al–Li alloy at 313 K. The effect of grain structure", *Corrosion Science*, Vol. 41, Issue 6, pp. 1079–1088, 1999.
- 129 - J. R. Galvele, "Application of surface-mobility stress corrosion cracking mechanism to nuclear materials", *Journal of Nuclear Materials*, N° 229, pp. 139-148, 1996.
- 130 - R. B. Rebak, "Stress corrosion cracking (SCC) of nickel-based alloys", para "Stress corrosion cracking - Theory and practice", Editado por V. S. Raja and Tetsuo Shoji, Woodhead Publishing Limited, ISBN: 978-0-85709-376-9, pp. 273-306, 2011.
- 131 - J. K. Nelson, "Corrosion by alkalis and hypochlorite", en *ASM International Metals Handbook*, 9th Edition, Volume 13- Corrosion, pp. 1174 (Metals Park, OH: ASM International) 1987.
- 132- J. R. Scully, W. R. Cieslak and F. S. Bovard), "Environmentally assisted cracking of cathodically polarized nickel in LiAlCl₄/SOCl₂ electrolyte", *Journal of the Electrochemical Society*, Vol. 138, No. 8, pp. 2229–2237, 1991
- 133 - T. S. F. Lee and R. M. Latanision, "Effects of grain boundary segregation and precipitation on the hydrogen susceptibility of nickel", *Metallurgical and Materials Transactions A*, Vol. 18A, No. 9, pp. 1653–1662, 1987.

- 134 - M. O. Speidel, "Stress Corrosion Cracking of Stainless Steel in NaCl Solutions", Metall. Trans. A, Vol. 12, pp. 779, 1981.
- 135 - J. Kolts, "Temperature Limits for Stress Corrosion Cracking of Selected Stainless and Ni-based Alloy in Chloride Containing Environment", Paper N° 241, Corrosion 82, National Association of Corrosion Engineers, 1985.
- 136 - N. Sridhar and G. Cragnolino "Stress Corrosion Cracking of Nickel Base Alloys", for Stress Corrosion Cracking, ASM International, ISBN: 0871704412, pp. 132-179, 1997.
- 137 - G. Herbsleb, "The Stress Corrosion Cracking of Sensitized Austenitic Stainless and Nickel Base Alloy", Corrosion Science, Vol. 20, p. 243, 1980.
- 138- B. G. Pound, "Effect of heat treatment on hydrogen trapping in alloy K-500", Corrosion, Vol. 54, No. 12, pp. 988-995, 1998.
- 139- K. Krishnan, J. Rooker and G. B.Chitwood, "Case-history of environmental crackingfailures with alloy K-500 for downhole completion tools", Paper 09080, Corrosion 2009,NACE International, 2009.
- 140- J. Kolts, "Temperature limits for stress corrosion cracking of selected stainless steelsand nickel-base alloys in chloride-containing environments", Paper 241, Corrosion'82, NACE International, 1982.
- 141- D. C. Agarwal, U. Heubner, M. Kohler and W. Herda, "UNS N10629: a new Ni-28%Mo alloy", Materials Performance, Vol. 33, No. 10, pp. 64-68, 1994.
- 142 - M. Nakahara and T. Shoji, "Stress corrosion cracking susceptibility of nickelmolybdenumalloys by slow strain rate and immersion testing", Corrosion, Vol. 52,No. 8, pp. 634-642, 1996.
- 143 - Z. Szklarska-Smialowska and R. B. Rebak, "Stress corrosion cracking of alloy 600in high-temperature aqueous solutions: influencing factors, mechanisms, and models", in Control of Corrosion on the Secondary Side of Steam Generators, edited by R WStaehle, J A Gorman and A R McIlree, pp. 223-257, 1996.
- 144 - R. W. Staehle and J. A. Gorman J A, "Quantitative assessment of submodes of stresscorrosion cracking on the secondary side of steam generator tubing in pressurized water reactors: part 1", Corrosion, Vol. 59, pp. 931-994, 2003.
- 145 - R. W. Staehle and J. A. Gorman J A, "Quantitative assessment of submodes of stresscorrosion cracking on the secondary side of steam generator tubing in pressurized water reactors: part 2",Corrosion, Vol. 60, pp. 5-63, 2004.
- 146 - A.A. Stein, A. Deleon and A. R. McIlree, "Relationship of Annealing Temperature and Microstructure to primary Side Cracking of Alloy 600Steam Generator Tubing", EPRI Generator Owners Group, SCC Contractors Workshop, San Diego, CA, 1985.
- 147 - D. Garriga Majo, J.M. Gras, Y. Rouillon, F. Vaikkant, J.C. Van Duysen, and G.Zacharie, "Prediction of the Stress Corrosion Cracking Resistance of Alloy 600 in Pure Primnary Water", Paper N° 56, Int, Symp. Life Prediction of Corrodible Structures, Cambridge, UK, 1991.
- 148 - H. A. Domian, R. H. Samuelson, L. W. Sarver, G. J. Theus and L. Katz, "Effect of Microstructure Stress Corrosion Cracking of Alloy 600in High Purity Water", Corrosion, Vol. 33, 1977, pp. 26-37
- 149 - G. Airey, "Optimization of Metallurgical Variables to Improve Corrosion Resistance on Inconel 600", EPRI NP-3051, Electric Power Research Institute, 1983.
- 150 - N. Tosuka and Z. Szklarska-Smialowska, "Effect of Electrode Potential on the Hydrogen – Induced ICSCC of Alloy 600 in Aqueous Solution at 350 °C", Corrosion, Vol. 43, pp.734-738, 1987.
- 151 - A. R. McIlree, "Degradation of High Strength Austenitic Alloys X-750, 718 and A-285 in Nuclear Power System", Proc. Int. Symp. Environmental Degradation of Materials in Nuclear Power System – Water Reactor, National Association of Corrosion Engineers, pp. 838-850, 1984.
- 152 - H. Hanninen and I. Aho-Mantila, "Environment-Sensitive Cracking of Reactor Internals", Proc. 3rd. Int. Symp. Environmental Degradation of Materials in Nuclear Power System – Water Reactors, The Metallurgical Sicuty, pp. 77-92, 1988.

- 153 - W. J. Mills, M. R. Lebo and J. J. Kearns, "Hydrogen embrittlement, grain boundary segregation, and stress corrosion cracking of alloy X-750 in low and high-temperature water", *Metallurgical and Materials Transactions A*, Vol. 30A, No. 6, pp. 1579–1596, 1999.
- 154 - L. Fournier, D. Delafosse and T. Magnin, "Cathodic hydrogen embrittlement in alloy 718", *Materials Science and Engineering*, Vol. A2, 69, pp. 111–119, 1999.
- 155 - G. J. Theus, "Summary of the Babcock and Wilcox Company's Stress Corrosion Cracking of Alloy 600 U-bend", EPRI Workshop on Cracking of Alloy 600 U-bend Tubes in Steam Generators, EPRI-WS-80-0136, Electric Power Research Institute, 1980.
- 156 - J. Kolts, "Environmental embrittlement of nickel-base alloys", in *Metals Handbook Ninth Edition*, Volume 13, pp. 647–652, 1987.
- 157 - R.B. Rebak, "Environmentally assisted cracking in the chemical process industry: stress corrosion cracking of iron, nickel, and cobalt based alloys in chloride and wet HF services" in *Environmentally Assisted Cracking: Predictive Methods for Risk Assessment and Evaluation of Materials, Equipment and Structures*, ASTM STP 1401, West Conshohocken, PA, pp. 289–300, 2000.
- 158 - H. Haselmair, R. Morach and H. Boehni, "Field and laboratory testing of high-alloy steels and nickel alloys used in fastenings in road tunnels", *Corrosion*, Vol. 50, N° 2, pp. 160 – 168, 1994.
- 159 - D. B. Mitton, S. H. Zhang, M. S. Quintana, J. A. Cline, N. Caputo, P. A. Marrone and R. M. Latanision, "Corrosion mitigation in SCWO systems for hazardous waste disposal", Paper 414, *Corrosion 98*, NACE International, 1998.
- 160 - D. W. Alley and S. A. Bradley, "Failure of a UNS N10276 reactor in supercritical water service", Paper 03351, *Corrosion 2003*, NACE International, 2003.
- 161 - R. B. Rebak, "Industrial experience on the caustic cracking of stainless steels and nickel alloys – a review", paper 06501, *Corrosion 2006*, NACE International, 2006.
- 162 - A. I. Asphahani, "Slow strain-rate technique and its applications to the environmental stress cracking of nickel-base and cobalt-base alloys", in *Stress Corrosion Cracking – The Slow Strain-Rate Technique*, ASTM STP 665, p. 279, 1979.
- 163 - Haynes International, Database Kokomo, Indiana, 2000.
- 164 - J. R. Cels, "Stress corrosion cracking of stainless steels and nickel alloys at controlled potentials in 10% caustic soda solutions at 550°F", *Journal of the Electrochemical Society*, Vol. 123, No. 8, pp. 1152–1156, 1976.
- 165 - M. Navas, D. Gómez-Briceño, M. García-Mazario and A. R. McIlree, "Effect of silicon compounds on stress corrosion cracking of alloy 600 in caustic solutions", *Corrosion*, Vol. 55, No. 7, pp. 674–685, 1999.
- 166 - J. R. Crum and L. E. Shoemaker, "Corrosion resistance of nickel alloys in caustic solutions", Paper 06219, *Corrosion 2006*, NACE International, 2006.
- 167 - S. J. Pawel, "Corrosion of high-alloy materials in aqueous hydrofluoric acid environments", *Corrosion*, Vol. 50, pp. 963–971, 1994.
- 168 - R. B. Rebak, J. R. Dillman, P. Crook and C. V. V. Shawber, "Corrosion behavior of nickel alloys in wet hydrofluoric acid", *Materials and Corrosion*, Vol. 52, pp. 289–297, 2001.
- 169 - P.R. Rhodes, "Environment-assisted cracking of corrosion-resistant alloys in oil and gas production environments: a review", *Corrosion*, Vol. 57, pp. 923–966, 2001.
- 170 - B. D. Craig, "Selection Guidelines for Corrosion Resistant Alloys in the Oil and Gas Industry", Nickel Institute Technical Series #10073, Toronto, Canada, 1995.
- 171 - L. M. Pike, P. E. Manning and E. L. Hibner, "A new high-strength, corrosion resistant alloy for oil and gas applications", paper 10319, *Corrosion 2010*, NACE International, 2010.
- 172 - R. B. Rebak, "Environmentally assisted cracking behavior of nickel alloys in oil and gas applications – a review", *Eurocorr 2010 – The European Federation of Corrosion*, Moscow, Russia, 2010.
- 173 - N. Sridhar and G. A. Cragolino, "Stress-corrosion cracking of nickel-base alloys", in *Stress Corrosion Cracking*, edited by R H Jones, p. 131, ASM International, 1992.

- 174- P. L. Andresen, J. Hickling, A. Ahluwalia and L. Wilson J, "Effects of hydrogen on SCC growth rate of Ni alloys", paper 08602, Corrosion 2008, NACE International, 2008.
- 175- M. L. Castaño-Marin, D. Gomez-Briceño and F. Hernandez-Arroyo, "Influence of lead contamination on the stress corrosion cracking of nickel alloys", in Proceedings of the 6th International Symposium on Environmental Degradation of Materials in Nuclear Power Systems – Water Reactors, pp. 189–196, 1993.
- 176- R. W. Staehle, "Clues and issues in the SCC of high nickel alloys associated with dissolved lead", in Proceedings of the 12th International Conference on Environmental Degradation of Materials in Nuclear Power System – Water Reactors, edited by TR Allen, P J King and L Nelson, pp. 1163–1210, 2005.
- 177 - D.S. Morton, S. A. Attanasio and G. A. Young, "Primary water SCC understanding and characterization through fundamental testing in the vicinity of the nickel/nickel oxide phase transition", in Proceedings of the 10th International Conference on Environmental Degradation of Materials in Nuclear Power Systems – Water Reactors, 2002.
- 178 - R. B. Rebak and Z. Szklarska-Smialowska, "The mechanism of stress corrosion cracking of alloy 600 in high temperature water", Corrosion Science, Vo. 38, No. 6, pp. 971–988, 1996.
- 179 - P. M. Scott and P. Combrade, "On the mechanism of stress corrosion crack initiation and growth in alloy 600 exposed to PWR primary water", in Proceedings of the 11th International Conference on Environmental Degradation of Materials in Nuclear Power Systems – Water Reactors, pp. 29–38, 2003.
- 180 - G. A. Young, W. W. Wilkening, D. S. Morton, E. Richey and N. Lewis, "The mechanism and modeling of intergranular stress corrosion cracking of nickel-chromium-iron alloy exposed to high purity water", in Proceedings of the 12th International Conference on Environmental Degradation of Materials in Nuclear Power Systems – Water Reactors, pp. 913–923, 2005.
- 181 - D.S. Dunn, Y.-M. Pan, and G.A. Cragnolino, "Stress Corrosion Cracking of Nickel-Chromium-Molybdenum Alloys in Chloride Solutions", Corrosion '02, Paper N° 02425, NACE International, 2002.
- 182 - J. C. Estill, K. J. King, D. V. Fix, D. G. Spurlock, G. A. Hust, S. R. Gordon, R. D. McCright and R. B. Rebak, "Susceptibility of Alloy 22 to Environmentally Assisted Cracking in Yucca Mountain Relevant Environment", Corrosion '02, Paper N° 02535, NACE International, 2002.
- 183 - K.T. Chiang, D.S. Dunn and G.A. Cragnolino, "The Combined Effect of Bicarbonate and Chloride Ions on the Stress Corrosion Cracking susceptibility of Alloy 22", Corrosion '06, Paper N° 06506, NACE International, 2006.
- 184 - D. V. Fix, J. C. Estill, G. A. Hust, K. J. King, S. D. Day and R. B. Rebak, "Influence of Environmental Variables on the Susceptibility of Alloy 22 to Environmentally Assisted Cracking", Corrosion '03, Paper N° 03542, NACE International, 2003.
- 185 - P.L. Andresen, P.W. Emigh, L.M. Young, G.M. Gordon, "Stress Corrosion Cracking of Annealed and Cold Worked Titanium Grade 7 and Alloy 22 in 110°C Concentrated Salt Environments", Corrosion '01, Paper N° 01130, NACE International, 2001.
- 186 - A.L. Pulvirenti, K.M. Needham, M.A. Adel-Hadadi, A. Barkatt, C.R. Marks and J.A. Gorman, "Effect of Potentially aggressive species on corrosion of UNS N06022 Under Highly Acidic and Basic Conditions", Corrosion '02, Paper N° 02551, NACE International, 2002.
- 187 - J. C. Estill, K. J. King, D. V. Fix, D. G. Spurlock, G. A. Hust, S. R. Gordon, R. D. McCright and R. B. Rebak, "Susceptibility of Alloy 22 to Environmentally Assisted Cracking in Yucca Mountain Relevant Environments", Corrosion '02, Paper N° 02535, NACE International, 2002.
- 188 - D. V. Fix, J. C. Estill, G. A. Hust, L. L. Wong and R. B. Rebak, "Environmentally Assisted Cracking behavior of Nickel Alloy in Simulated Acidic and Alkaline Ground Waters Using U-bend Specimens", Corrosion '04, Paper N° 04549, NACE International, 2004.
- 189 - K. J. King, Lana L. W., J. C. Estill and R. B. Rebak, "Slow Strain Rate Testing of Alloy 22 in Simulated Concentrated Ground Waters", Corrosion '04, Paper N° 04548, NACE International, 2004.

- 190 - K.T. Chiang, D.S. Dunn, and G.A. Cragolino, "Effect of Simulated Groundwater Chemistry on Stress Corrosion Cracking of Alloy 22", Corrosion'05, Paper N° 05463, NACE International, 2005.
- 191 - K.T. Chiang, D.S. Dunn, and G.A. Cragolino, "Combined Effect of Bicarbonate and Chloride Ions on Stress Corrosion Cracking Susceptibility of Alloy 22," Paper No. 06506, Corrosion 2006, NACE International, 2006.
- 192 - P.K. Shukla, D.S. Dunn, K.-T. Chiang, and O. Pensado, "Stress corrosion cracking model for Alloy 22 in the potential yucca mountain repository environment", Paper No. 06502, Corrosion 2006, NACE International, 2006
- 193 - D.S. Dunn, Y.-M. Pan, K.T. Chiang, and G.A. Cragolino, "Surface Analysis of Alloy 22 Under Conditions that Promote Stress Corrosion Cracking," Paper No. 06509, Corrosion 2006, NACE International, 2006.

3.DESARROLLO EXPERIMENTAL

Se detallarán los materiales y técnicas utilizados en esta Tesis para conseguir alcanzar nuestros objetivos. Para poder organizar una mejor presentación, se dividirá en diferentes secciones. En cada sección se detallarán los materiales utilizados, las técnicas y las condiciones utilizadas.

3.DESARROLLO EXPERIMENTAL

Se detallarán los materiales y técnicas utilizados en esta Tesis para conseguir alcanzar nuestros objetivos. Para poder organizar una mejor presentación, se dividirá en diferentes secciones. En cada sección se detallarán los materiales utilizados, las técnicas y las condiciones utilizadas.

ÍNDICE

3.1 Materiales: Aleaciones base níquel	82
3.2 Soluciones.....	82
3.3 Técnicas aplicadas.....	84
3.3.1 Estudio del comportamiento anódico: Curvas de Polarización Potenciodinámicas.....	84
3.3.1.1 Probetas:	85
3.3.1.2 Equipamiento utilizado.....	86
3.3.2 Evaluación de la susceptibilidad a la CBT: Ensayos de tracción a velocidad de deformación lenta (SSRT).....	87
3.3.2.1 Probetas.....	89
3.3.2.2 Equipamiento utilizado.....	91
3.3.3 Caracterización de películas	94
3.3.3.1 Formación de la película.....	94
3.3.3.2 Caracterización de la película.....	94
3.4 Referencias.....	96

3.1 MATERIALES: ALEACIONES BASE NÍQUEL

En este trabajo de Tesis se utilizaron aleaciones base níquel de diferentes composiciones. En la tabla 3.1 se encuentra la composición química de cada aleación utilizada.

Composición química en peso (%)*	Aleación					
	C-22	600	800H	201	B-3	Ni-Cr
Ni	56,58	73,44	31,49	99,50	68,8	79,3
Cr	22,26	16,56	20,92	-	1,17	20,3
Mo	13,90	-	-	-	28,6	0,0004
W	3,15	-	-	-	0,0145	-
Fe	3,81	8,83	44,89	0,11	1,68	0,0255
Si	0,02	0,27	0,28	0,10	0,014	0,0037
Mn	0,24	0,24	1,03	0,23	0,37	0,0006
C	0,004	0,06	0,09	0,02	0,0015	0,002
S	0,001	<0,001	-	0,001	0,00077	0,0013
Otros	0,2Co	0,253Al	0,49Al 0,57Ti	0,03Co	0,16Al	0,011Cu
(*)Datos reportados por Huntington Alloys Corporation						

Tabla 3.1: Composición nominal en porcentaje en peso (%) de las aleaciones C-22, 600, 800H, 201, B-3, B-Ni-20Cr.

Las aleaciones listadas en la tabla 3.1 son utilizadas en distintas configuraciones. Cada configuración se detallará al momento de la descripción de cada técnica utilizada.

3.2 SOLUCIONES

En la tabla 3.2 se muestran las soluciones utilizadas en función de cada técnica realizada en este trabajo de Tesis.

Para todas las técnicas se utilizó como solución inicial de estudio, una solución de bicarbonato de sodio. Esta solución se seleccionó en base a las investigaciones realizadas hasta el momento sobre la susceptibilidad a la CBT de la aleación C-22. La aleación C-22 es candidata para la fabricación de los contenedores de residuos radiactivos de alto nivel. En el caso de que el contenedor entre en contacto con agua, ésta se presentará como una solución multiiónica. Estas soluciones han sido bien caracterizadas. En la Tabla 2.3, en el *Capítulo 2: Introducción*, 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. Se ha corroborado que para que exista CBT en la aleación C-22 debe estar presente el ion bicarbonato en la solución^[1-5]. Teniendo en cuenta la concentración base de las soluciones multiiónicas que simulan la química de las aguas subterráneas, se seleccionó la concentración de 1,148 mol/L. Esta concentración también fue utilizada en los demás trabajos presentados anteriormente^[1-5]. En los estudios realizados por Chiang^[3,4], se plantea el hecho de que la susceptibilidad a la CBT de la aleación C-22

parece aumentar con la concentración de cloruros, por esa razón se seleccionan diferentes concentraciones de NaCl para evaluar cómo afecta el ion cloruro, tanto a su comportamiento anódico como en su susceptibilidad a la CBT, en las diferentes aleaciones base níquel.

Estudio	Técnica utilizada	Medio	Temperatura
Comportamiento Anódico	Curva de polarización potenciodinámica	1,148 mol/L NaHCO ₃	25 °C, 60°C, 75°C y 90°C
		1,148 mol/L NaHCO ₃ + 0,1 mol/L NaCl	
		1,148 mol/L NaHCO ₃ + 1 mol/L NaCl	
		1,148 mol/L NaHCO ₃ + 1,5 mol/L NaCl	
		1 mol/L NaCl	90°C
		1 mol/L NaCl con ajuste de pH (0,05 mol/L de NaOH)	
		0,5 mol/L Na ₂ WO ₄ .H ₂ O	
		0,05 mol/L NaB ₄ O ₇ .10H ₂ O	
Susceptibilidad a la Corrosión Bajo Tensión	Ensayos de tracción a baja velocidad de deformación (SSRT: <i>Slow Strain Rate Test</i>)	1,148 mol/L NaHCO ₃	90°C
		1,148 mol/L NaHCO ₃ + 1,5 mol/L NaCl	
		0,5 mol/L Na ₂ WO ₄ .H ₂ O	
		0,05 mol/L Na ₂ B ₄ O ₇ .10H ₂ O	
Caracterización de películas	Formación de películas	1,148 mol/L NaHCO ₃	90°C
	Espectroscopia Fotoelectrónica de Rayos X (XPS: <i>X-ray Photoelectron Spectroscopy</i>).	1,148 mol/L NaHCO ₃ + 1,5 mol/L NaCl	

Tabla 3.2: Soluciones utilizadas para el estudio del comportamiento anódico, de la susceptibilidad a la CBT y caracterización de películas pasivas de las aleaciones base níquel.

Se ha propuesto que la presencia de CBT de la aleación C-22 puede estar relacionada con la presencia de un pico de corriente que se presenta en la zona de la transpasividad del material [5]. Por esa razón se plantea un estudio del comportamiento anódico de las aleaciones base níquel, en diferentes soluciones. Para poder conocer el efecto de la temperatura, se realizaron ensayos a 25 °C, 60°C, 75°C y 90°C. Las soluciones de tungstato de sodio y borato de sodio, surgieron en el transcurso de la realización del trabajo de Tesis. El objetivo de utilizar estas soluciones fue evaluar el comportamiento frente a la corrosión de las aleaciones en distintas soluciones con un pH similar.

Para poder estudiar la susceptibilidad a la CBT en las condiciones más adversas, se decide realizar los ensayos de tracción a velocidad lenta solamente a 90°C. Esta temperatura, es cercana a la temperatura de ebullición del agua a presión atmosférica, la cual es la máxima temperatura a la cual se obtiene la humedad necesaria para que se produzcan los procesos de corrosión. Durante el ensayo de tracción a velocidad de

deformación lenta se aplicó un potencial de forma constante. Se eligieron tres potenciales diferentes en función a lo obtenido en las curvas de polarización.

Los ensayos de formación y caracterización de las películas formadas en la superficie se realizan en condiciones en donde la aleación C-22 presenta CBT (bicarbonato) y donde no (soluciones cloradas). De esta manera se busca obtener qué diferencias se presentan en las películas formadas bajo estas condiciones. Al mismo tiempo se seleccionaron dos potenciales diferentes para cada medio. El primero corresponde a la zona de pasividad del material en esa solución, y el segundo, a la zona posterior al pico anódico.

3.3 TÉCNICAS APLICADAS

En este trabajo de Tesis se realizaron diferentes técnicas. Para el estudio del comportamiento anódico de las aleaciones base níquel, se realizaron curvas de polarización potenciodinámicas. La susceptibilidad a la CBT en las diferentes condiciones seleccionadas, se llevó a cabo a través de ensayos de tracción a velocidades de deformación lenta. Mientras que para la formación de las películas se realizaron técnicas electroquímicas similares a las curvas de polarización, y la caracterización se realizó a través de Espectroscopia Fotoelectrónica de Rayos X. En todos los casos, los estudios se complementaron con la observación de las probetas en microscopios ópticos y microscopios electrónicos de barrido (MEB).

3.3.1 ESTUDIO DEL COMPORTAMIENTO ANÓDICO: CURVAS DE POLARIZACIÓN POTENCIODINÁMICAS.

Estas curvas se realizaron con el objetivo de poder evaluar la presencia o no del pico anódico de la aleación C-22, y de las demás aleaciones base níquel. Se buscó obtener el efecto que tienen sobre él la composición de la solución, la temperatura y los componentes mayoritarios de la aleación.

Se realizaron curvas de polarización potenciodinámicas en las aleaciones C-22, 600, 800H, 201, B-3 y Ni-Cr. 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 [6]. 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 logra una descripción del comportamiento electroquímico que tiene un material o aleación bajo ciertas condiciones ambientales. Representan una relación de Potencial (E) – Densidad de Corriente (i) que nos permite

obtener información sobre el comportamiento activo, pasivo y transpasivo de cada aleación. En la figura 3.1 se presenta una curva de polarización potenciodinámica genérica. En ella se pueden observar las tres regiones más importantes que presentan estas curvas: Activo, Pasivo y Transpasivo.

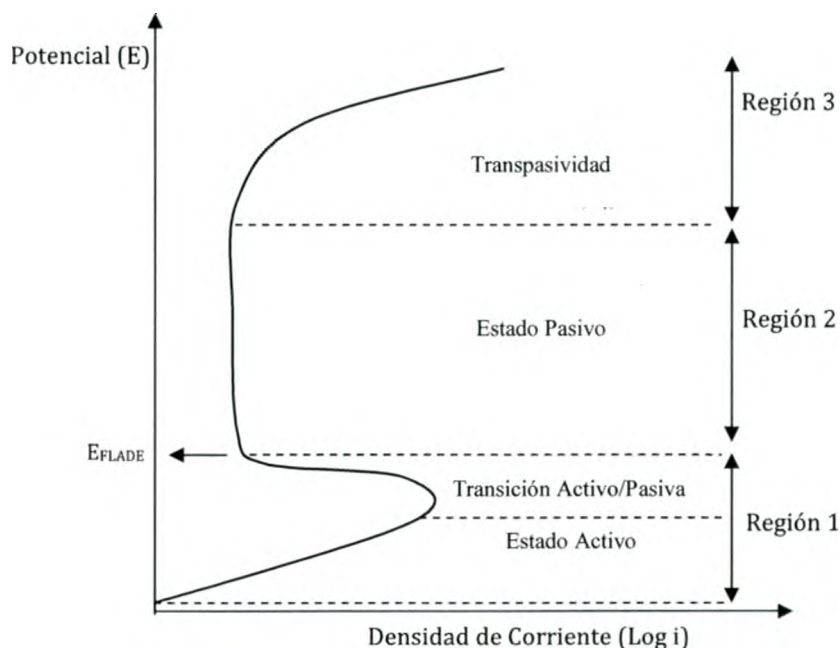


Figura 3.1: Curva de polarización genérica de un metal que presenta transición activo/pasiva

Luego de realizado el ensayo, las probetas fueron lavadas y observadas en el microscopio electrónico de barrido. El pH de la solución utilizada en la realización de cada curva se midió a T ambiente antes de comenzar y después de finalizar cada ensayo.

3.3.1.1 Probetas:

Para este estudio se utilizaron probetas prismáticas. Estas probetas consisten en un paralelepípedo de dimensiones aproximadas 12 mm x 12 mm x 15 mm (Figura 3.2). Esta probeta es una variación de la que se encuentra en la norma ASTM G5-94 [6]. La misma se enrosca 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 3.2 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 [7].

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.

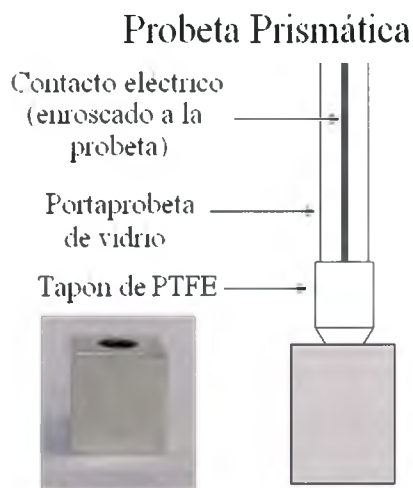


Figura 3.2: Imagen y esquema del electrodo de trabajo armado y sus componentes

3.3.1.2 Equipamiento utilizado

Estos ensayos electroquímicos se realizaron utilizando un Potenciostato – Galvanostato LYP® M7 y un Potenciostato – Galvanostato GAMRY® Reference 600TM.

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 seleccionada $T \pm 3^{\circ}C$ durante cada ensayo. 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 desaireadas. Para ello 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. Se utilizó una celda electroquímica de 500 cm^3 de volumen, en la cual se introdujeron 250 cm^3 de solución. Esta celda está confeccionada con un cuerpo de vidrio Pyrex® y tapa de PTFE. En la figura 3.3 se presenta el sistema experimental utilizado. La celda electroquímica se halla inmersa en el baño termostático.

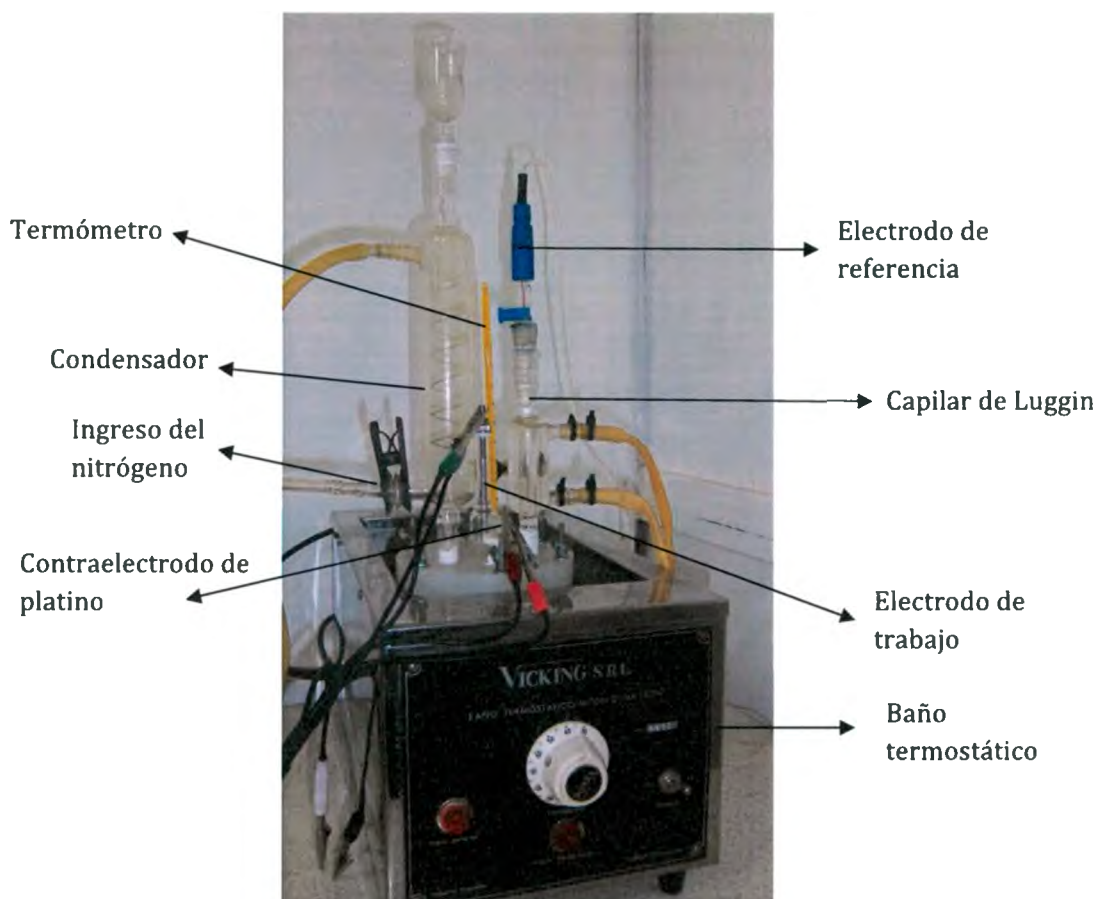


Figura 3.3: Celda electroquímica sumergida en el baño termostático

3.3.2 EVALUACIÓN DE LA SUSCEPTIBILIDAD A LA CBT: ENSAYOS DE TRACCIÓN A VELOCIDAD DE DEFORMACIÓN LENTA (SSRT)

Los ensayos de tracción a baja velocidad de deformación (SSRT), se realizaron según la norma ASTM G 129-00 [8]. Estos ensayos se llevaron a cabo en las aleaciones C-22, 600, 800H, 201, B-3 y Ni-Cr.

Esta técnica es la más usada, principalmente porque la preparación de las probetas es mucho más simple que las de mecánica de la fractura. Consiste en deformar a través de fuerzas de tracción a velocidad constante, tanto alambres como probetas de tracción planas o cilíndricas, en condiciones ambientales en las que va a trabajar el material (pH, temperatura, potencial de electrodo, etc.).

En este método no habría tiempos de inducción, por lo que significaría una importante ventaja, ya que se podrían medir velocidades de propagación de fisuras. Además, dado que el hecho de que la probeta siempre termina rompiéndose, es posible detectar cualquier inicio de fragilización. En la figura 3.4 se muestra una curva general que se obtiene en este tipo de ensayo. Cabe destacar tres puntos importantes que determinan la curva: la tensión de fluencia ($\sigma_{0.2}$), la tensión máxima alcanzada (σ_{MAX}), y la tensión a la ruptura (σ_{RUP}).

Las curvas que se obtienen, por lo general no están en función de la deformación de la probeta, sino del tiempo. Por lo que otro dato importante que se extrae de estas curvas es el tiempo total de ensayo, es decir, el tiempo que tarda la probeta en romperse.

A partir de los datos obtenidos de las curvas se pueden calcular varios parámetros que nos ayudan a determinar si nuestro material sufre o no CBT [8]. Estos parámetros son variados: reducción de área, tiempo de ruptura, carga de ruptura o velocidad de propagación de fisuras (longitud de la fisura más larga dividida por el tiempo de ruptura). Para obtenerlos, suelen compararse con los resultados obtenidos, para el mismo material, en un ambiente control. Estos ensayos de control se realizan exponiendo las probetas al aire a temperatura ambiente. En la tabla 3.3 se presentan los parámetros que se tomarán en cuenta para el análisis de los resultados obtenidos en este trabajo de Tesis. En esta Tesis se determinará si un material sufre o no CBT a partir de los variables y parámetros resultantes de las curvas de tracción más la información derivada de las imágenes del área de fractura obtenidas a partir de la observación con microscopio electrónico de barrido.

Durante cada ensayo, se aplicó de forma constante un potencial determinado. Esto permitió evaluar el efecto del potencial sobre la susceptibilidad a la corrosión bajo tensión de las aleaciones estudiadas. En la tabla 3.4 se presentan los potenciales aplicados para cada solución considerada. Estos potenciales fueron determinados en función del rango de potencial en el cual se presentaba el pico anódico en las curvas de polarización, realizadas bajo las mismas condiciones de medio y temperatura.

Luego de realizado el ensayo, las probetas fueron lavadas y observadas en el microscopio electrónico de barrido. El pH de la solución utilizada en la realización de cada curva se midió a T ambiente antes de comenzar y después de finalizar cada ensayo.

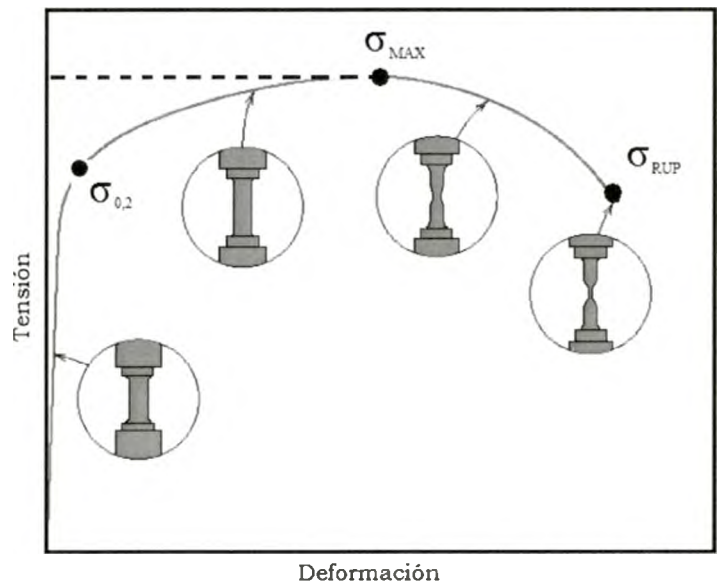


Figura 3.4: Representación de la curva básica obtenida a través de los ensayos de de tracción a velocidad de deformación lenta.

Variables	Parámetros	
	e: ensayo relacionado con exposición al medio c: ensayo control realizado al aire y a temperatura ambiente	
Área inicial: a_i	Reducción de área relativa porcentual $\%R_A = \left(\frac{a_f - a_i}{a_i}\right) \cdot 100$	Relación de reducción áreas $RR_A = \frac{R_{Ae}}{R_{Ac}}$
Área final: a_f		
Tiempo ruptura: T_R	Relación del tiempo de ruptura $RT_R = \frac{T_{Re}}{T_{Rc}}$	
Longitud inicia: l_i	Elongación relativa porcentual $\%E = \left(\frac{l_f - l_i}{l_i}\right) \cdot 100$	Relación de elongación $RE = \frac{E_e}{E_c}$
Longitud final: l_f		
Tensión Máxima: σ_M	Relación del Tensión Máxima $R\sigma_M = \frac{\sigma_{Me}}{\sigma_{Mc}}$	
Longitud de fisura: l_{fis}	Velocidad de propagación de fisuras $V_P = \frac{l_{fis}}{T_R}$	

Tabla 3.3: Variables y parámetros derivados de las curvas de tracción resultantes de los ensayos a lenta velocidad de deformación.

Ensayos de tracción a baja velocidad de deformación	Soluciones	Potenciales Aplicados
	1,148 mol/L NaHCO ₃ - 90°C	200 mV _{ECS} ,
	1,148 mol/L NaHCO ₃ + 1,5 mol/L NaCl - 90°C	300 mV _{ECS} ,
	0,5 mol/ Na ₂ WO ₄ .H ₂ O – 90°C	400 mV _{ECS} ,
	0,05 mol/L NaB ₄ O ₇ .10H ₂ O - 90°C	400 mV _{ECS} ,

Tabla 3.4: Condiciones consideradas en los ensayos de tracción a baja velocidad de deformación realizados con las aleaciones C22, 600, 201, 800H, B-3 y Ni-20Cr

3.3.2.1 Probetas

Los ensayos de tracción se llevaron a cabo utilizando pequeñas probetas de tracción mecanizadas a partir de varillas de las aleaciones 22, 600, 800H, 201 y B-3. Estas probetas se confeccionaron en base a la norma ASTM E8-01 [9]. La imagen y un esquema con las medidas utilizadas de las probetas, se presentan en las figuras 3.5 y 3.6. Estas probetas se enroscaron a un par de portaprobetas que facilitaron el agarre con las mordazas de la máquina de tracción (figuras 3.5 (b)). Los portaprobetas se confeccionan

de un diámetro mucho mayor que el de las probetas a ensayar (más del doble) para garantizar que lo único que se deforme durante el ensayo sea el material a ensayar.

En el caso de los ensayos realizados en solución, los portaprobetas se pintaron con una pintura resistente a alta temperaturas y se lo recubrió con cinta de teflón para aislarlo totalmente.

Para el caso de la aleación Ni-Cr, se utilizó un alambre de diámetro de 1,6 mm (figura 3.5 (c)). Cuando se trabaja con probetas hechas de alambres es muy importante que la distancia entre las mordazas que sostienen el alambre sea la misma en todos los ensayos. En nuestro caso esta distancia se estableció en 190 mm.

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

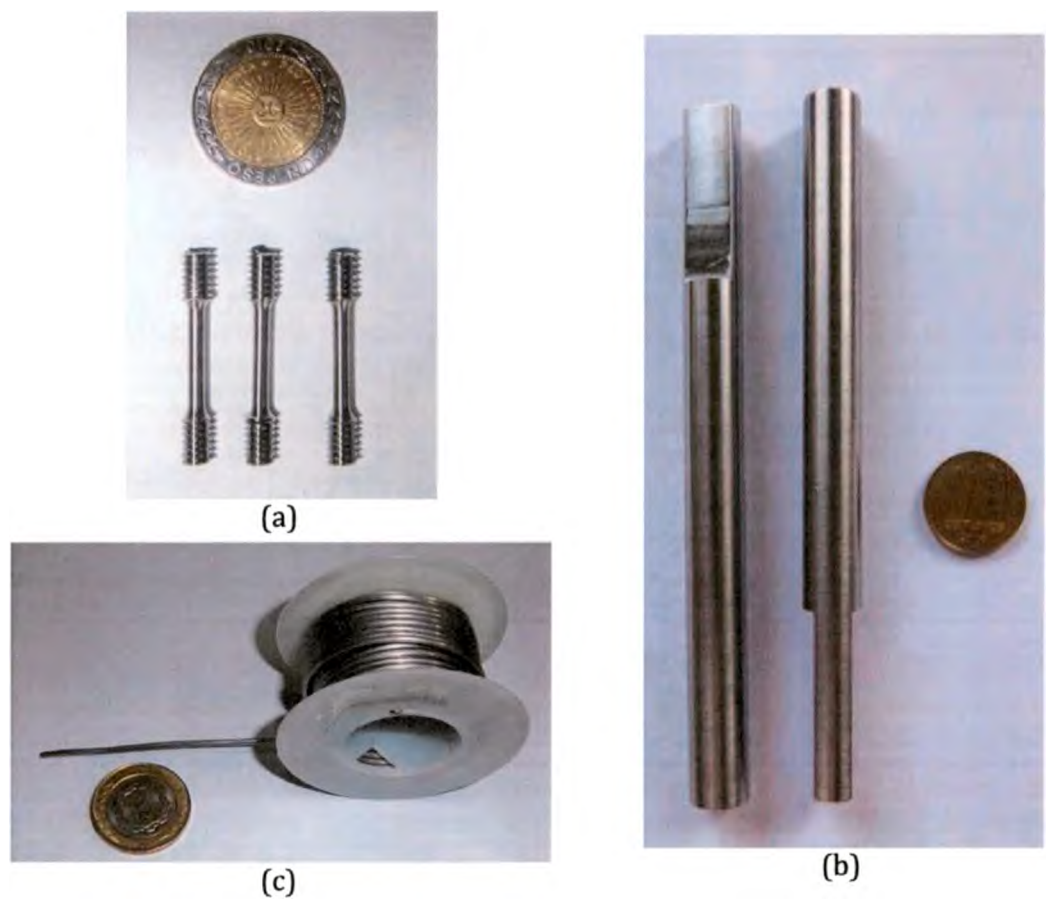


Figura 3.5: Imágenes de probetas utilizadas en los ensayos de tracción a baja velocidad de deformación: (a) Probetas obtenidas por mecanizado de varillas de las aleaciones C-22, 600, 800H, 201 y B-3, (b) Portaprobetas y, (c) Alambre de la aleación Ni-Cr.

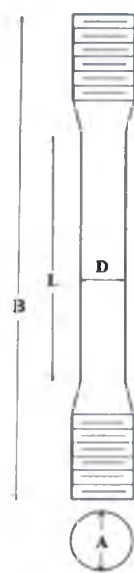
	Medidas			Aleaciones
	Grupo 1	A	4,8 mm	C-22 600 201 800H
		B	32 mm	
		L	15 mm	
		D	2,5 mm	
	Grupo 2	A	4,8 mm	C-22 600 201 800H
		B	38 mm	
		L	18 mm	
		D	2,9 mm	
	Grupo 3	A	4,8 mm	B-3
		B	30 mm	
		L	18 mm	
		D	2,5 mm	

Figura 3.6: Esquema y medidas de las probetas de las aleaciones C-22, 600, 800H, 201 y B-3.

3.3.2.2 Equipamiento utilizado

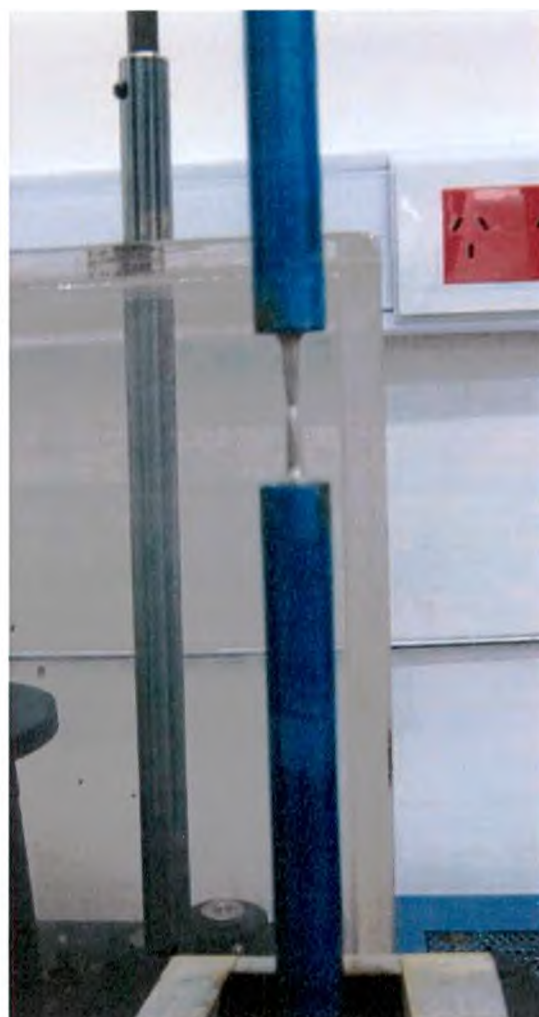
Para este tipo de ensayo es necesario emplear máquinas de tracción de velocidad de deformación constante. Para esto se utilizan máquinas de tracción comunes, que fueron modificadas para reducir considerablemente la velocidad de deformación. Hay disponibles equipos comerciales, ya que los requerimientos mecánicos son pocos. Lo importante es asegurar que la probeta esté expuesta a un medio corrosivo representativo del proceso en estudio. En esta Tesis, los ensayos de tracción se llevaron a cabo utilizando una máquina de tracción INSTRON®, y una máquina de tracción EMIC®. Las velocidades de deformación empleadas en esta técnica están comprendidas entre 10^{-7} y 10^{-4} s^{-1} . Particularmente, los ensayos de tracción se llevaron a cabo a una velocidad de deformación aproximada a $1,5 \cdot 10^{-6} \text{ s}^{-1}$. Esta velocidad se selecciona en función a lo recomendado para estas aleaciones y por los utilizados por otros autores en estudios similares [1-4].

En caso de los ensayos realizados en condiciones que promuevan la CBT se utilizó un Potenciostato – Galvanostato LYP®, para controlar y mantener el potencial bajo las condiciones necesarias.

Los ensayos de tracción se realizaron bajo dos condiciones bien determinadas. En la primera, el material se encuentra expuesto al aire a temperatura ambiente. Este ensayo se utiliza luego como ensayo control (figura 3.7). Los datos extraídos de estos se utilizarán como base para saber luego, si el material sufre o no CBT. Para el segundo caso, en donde el material debe estar bajo condiciones adversas se utilizó una celda electroquímica.



(a)

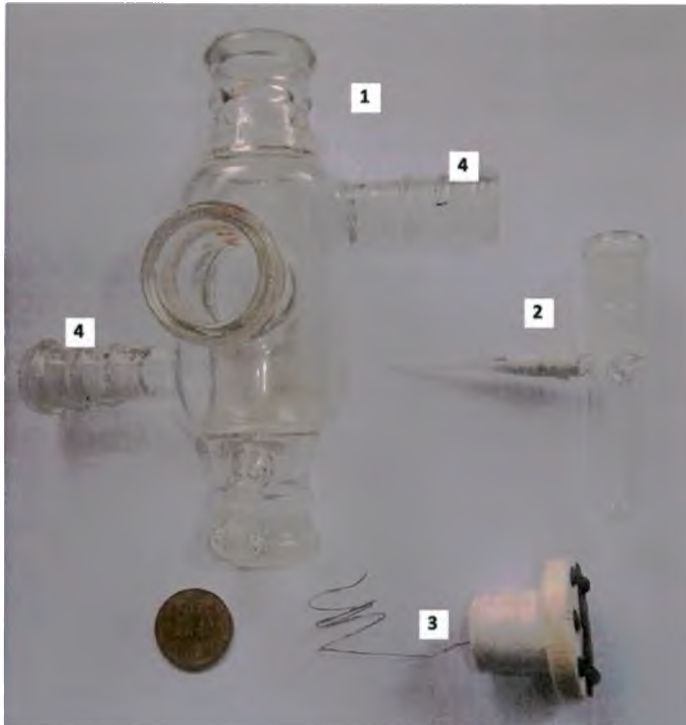


(b)

Figura 3.7: (a) Imagen de la máquina de tracción utilizada para los ensayos de tracción a baja velocidad de deformación. (b) Imagen de una probeta cuando es ensayada al aire y a temperatura ambiente (ensayo control).

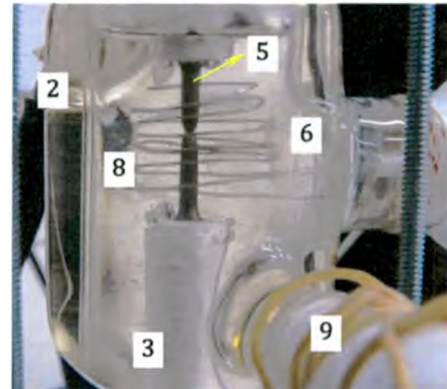
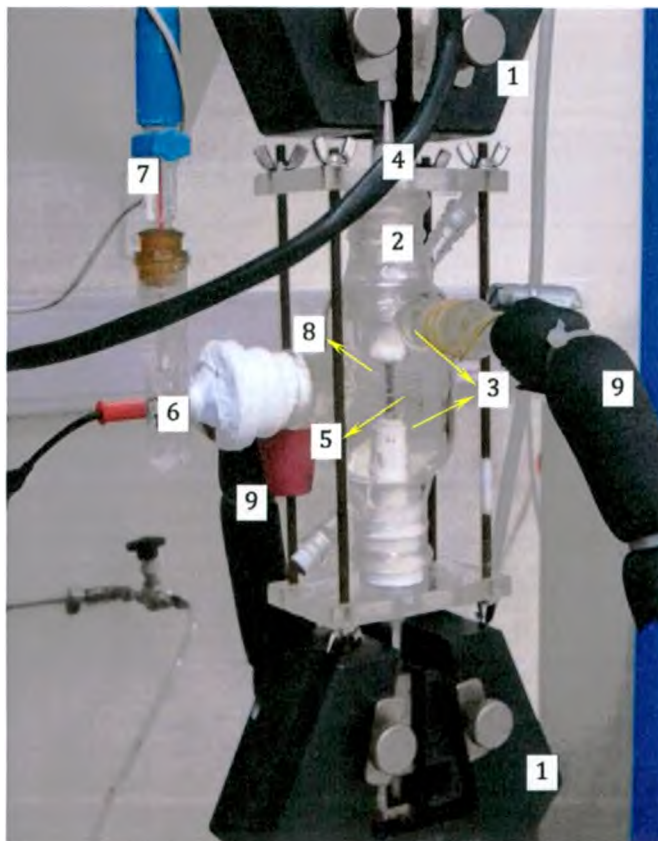
Celda electroquímica

La celda electroquímica fue especialmente diseñada para poder exponer al material a un medio agresivo, a un potencial determinado y a una temperatura de 90°C , mientras que se lleva a cabo la tracción de la probeta. La celda hecha con vidrio Pyrex®, es una celda electroquímica clásica de tres electrodos que posee diferentes entradas en donde permite el ingreso del contraelectrodo de platino y del capilar de Luggin que conecta el electrodo de referencia de calomel. La conexión con el electrodo de trabajo se realizó por fuera de la celda a través del portaprobetas. Un juego de tapones de PTFE (Politetrafluoretileno), evitan que se escape la solución durante el ensayo. La celda electroquímica posee una camisa que permite el ingreso de agua a alta temperatura que se bombea a través de un termostato. Este termostato permite mantener la temperatura en $90^{\circ}\text{C} \pm 3^{\circ}\text{C}$. Los ensayos de tracción se realizaron en un medio aireado naturalmente. En las figura 3.8 y 3.9 se presentan imágenes que permiten un mejor entendimiento del sistema experimental utilizado.



- 1- Celda electroquímica
- 2- Capilar de Luggin
- 3- Contraelectrodo de platino
- 4- Entrada y salida de agua.

Figura 3.8: Imagen de los componentes utilizados para armar la celda electroquímica utilizada en los ensayos de tracción a baja velocidad de deformación.



- 1. Mordazas
- 2. Celda electroquímica
- 3. Portaprobetas
- 4. Conexión al electrodo de trabajo
- 5. Probeta: electrodo de trabajo
- 6. Capilar de Luggin
- 7. Electrodo de referencia de calomel
- 8. Contraelectrodo de platino
- 9. Entrada y salida de agua a alta temperatura

Figura 3.9: Celda electroquímica armada para los ensayos de tracción a baja velocidad de deformación

3.3.3 CARACTERIZACIÓN DE PELÍCULAS

Se llevó a cabo la caracterización de películas formadas sobre la superficie de la aleación C-22. Para ello se realizó primero la formación de la película y luego, la identificación y evaluación a través de Espectroscopia Fotoelectrónica de Rayos X (XPS: *X-ray Photoelectron Spectroscopy*).

3.3.3.1 Formación de la película

La formación de la película se realizó con electrodos de trabajo armados a partir de cortes de 1 cm x 1 cm de una chapa de 1 mm de espesor de la aleación C-22. Estas probetas fueron pulidas con papel abrasivo de carburo de silicio, finalizándose el acabado superficial con papel número 1200. Esta operación se realizó dentro de la hora previa al comienzo de cada ensayo electroquímico.

Una vez armados estos electrodos, se utilizó el mismo equipamiento que el utilizado para la realización de las curvas de polarización.

En la Tabla 3.2 se presentaron las soluciones que se utilizaron para la formación de las películas. Estas soluciones fueron seleccionadas para poder evaluar las diferencias que presentan las películas en un medio en donde no se presenta CBT, (en soluciones de cloruros), y en una solución en donde se sabe que la aleación C-22 presenta fisuración, (soluciones con bicarbonato de sodio). Al mismo tiempo, para cada solución, se seleccionaron dos potenciales a los cuales se formaron las películas. El primer potencial se seleccionó en el rango de potenciales en donde la aleación C-22 se encuentra en la zona pasiva, y el segundo potencial se eligió teniendo en cuenta la presencia del pico anódico que presenta este material en las soluciones que contienen bicarbonato. En resumen, las condiciones para la formación de las películas fueron:

- 1,148 mol/L NaHCO_3 , 90°C, $E_{ap} = 0$ mV (zona pasiva)
- 1,148 mol/L NaHCO_3 , 90°C, $E_{ap} = 400$ mV (zona posterior al pico)
- 1 mol/L NaCl , 90°C, $E_{ap} = 100$ mV (zona pasiva)
- 1 mol/L NaCl , 90°C, $E_{ap} = 400$ mV (equivalente a la zona posterior al pico en solución con bicarbonato)

El procedimiento a seguir para la formación de la película se basó en los siguientes pasos:

1. Registro de E_{CORR} por 15 minutos
2. Aplicación de una densidad de corriente catódica constante de $50 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ 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 $0,167 \text{ mV/s}$.
4. Una vez alcanzado el potencial deseado, se mantuvo en modo potencioestático por 9 horas.

Una vez finalizado el ensayo, las probetas se limpiaron suavemente con agua destilada, se secaron con circulación de aire a T ambiente y se enviaron al Laboratorio de Nanoscopías y Fisicoquímica de Superficies – INIFTA – La Plata.

3.3.3.2 Caracterización de la película

La caracterización de la película se realizó a través del análisis de Espectroscopia Fotoelectrónica de Rayos X.

Los espectros se tomaron excitando con radiación de 1486,6 eV (Al K α , no monocromático), voltaje del ánodo 13 kV y una potencia de 200 W. Se utilizó un analizador de energías Hemisférico PHOIBOS 100 MCD, SPECS operando con una energía de paso de 40eV. La escala de energía se calibró con una muestra de Au-Cu: Au 4f_{7/2}:84 eV y Cu 2p_{3/2}:932.66 eV. Como referencia interna para corregir posibles efectos de carga se utilizó el C 1s (285,0 eV). La cuantificación, en átomos por ciento, se realizó teniendo en cuenta las sensibilidades relativas y suponiendo que los elementos se encuentran distribuidos homogéneamente en el volumen analizado (aproximadamente 5 nm de profundidad).

Para la determinación de las diferentes especies, se ajustaron los datos a través del SOFTWARE XPSPEAK 4.1.

3.4 REFERENCIAS

- 1 - D. V. Fix, J. C. Estill, G. A. Hust, L. L. Wong and R. B. Rebak, "Environmentally Assisted Cracking behavior of Nickel Alloy in Simulated Acidic and Alkaline Ground Waters Using U-bend Specimens", Corrosion'04, Paper N° 04549, NACE International, 2004.
- 2 - K. J. King, Lana L. W., J. C. Estill and R. B. Rebak, "Slow Strain Rate Testing of Alloy 22 in Simulated Concentrated Ground Waters", Corrosion'04, Paper N° 04548, NACE International, 2004.
- 3 - K.T. Chiang, D.S. Dunn, and G.A. Cragnolino, "Effect of Simulated Groundwater Chemistry on Stress Corrosion Cracking of Alloy 22", Corrosion'05, Paper N° 05463, NACE International, 2005.
- 4 - K.T. Chiang, D.S. Dunn, and G.A. Cragnolino, "Combined Effect of Bicarbonate and Chloride Ions on Stress Corrosion Cracking Susceptibility of Alloy 22," Paper No. 06506, Corrosion 2006, NACE International, 2006.
- 5 - P. K. Shukla, D.S. Dunn, K. T. Chiang, and O. Pensado, "Stress corrosion cracking model for Alloy 22 in the potential yucca mountain repository environment", Paper No. 06502, Corrosion 2006, NACE International, 2006.
- 6 - 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.
- 7 - 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./ 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.
- 8 - ASTM G129 - 00 (2004), "Standard Practice for Slow Strain Rate Testing to Evaluate the Susceptibility of Metallic Materials to Environmentally Assisted Cracking", in Annual Book of ASTM Standards, vol. 03.02 (West Conshohocken, PA: ASTM Intl., 2004), pp. 552 - 558.
- 9 - ASTM E8 - 01 (2003), "Standard Test Methods for Tension Testing Metallic Materials", American Association State Highway and Transportation Officials Standard AASHTO N° T68.

4.RESULTADOS

En este capítulo se presentarán los resultados obtenidos en el trabajo de Tesis.

Estos se dividirán en tres secciones, los correspondientes al estudio del comportamiento anódico, los correspondientes al estudio de la susceptibilidad a la corrosión bajo tensión y los correspondientes al estudio de películas superficiales anódicas.

ÍNDICE

4.1 Estudio del comportamiento anódico: Curvas de polarización potenciodinámica.....	99
4.1.1 Curvas de polarización de las aleaciones base níquel en soluciones conteniendo iones bicarbonato:.....	99
4.1.2 Curvas de polarización en 1,148 mol/L NaHCO_3 + 1,5 mol/L NaCl.....	115
4.1.3 Curvas de polarización en 1 mol/L NaCl a 90°C	117
4.1.4 Curvas de polarización en 0,5 mol/L $\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (pH:9,5) a 90°C y 0,05 mol/L $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ (pH: 10) a 90°	120
4.2 Estudio de la susceptibilidad a la corrosión bajo tensión.....	125
4.2.1 Ensayos de tracción a velocidad de deformación lenta en 1,148 mol/L NaHCO_3 + 1,5 mol/L NaCl a 90°C	125
4.2.2 Ensayos de tracción a velocidad de deformación lenta en 1,148 mol/L NaHCO_3 a 90°C.....	142
4.2.3 Curvas de tracción a velocidad de deformación lenta en 1 mol/L NaCl a 90°C y con pH modificado	169
4.2.4 Curvas de tracción a velocidad de deformación lenta en 0,5 mol/L $\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (pH:9,5) a 90°C y 0,05 mol/L $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ (pH: 10) a 90°C	170
4.2.5 Velocidad de propagación de fisuras.....	187
4.3 Caracterización por XPS de Películas anódicas en la aleación C-22	189
4.4 Referencias	193

4.1 ESTUDIO DEL COMPORTAMIENTO ANÓDICO: CURVAS DE POLARIZACIÓN POTENCIODINÁMICA

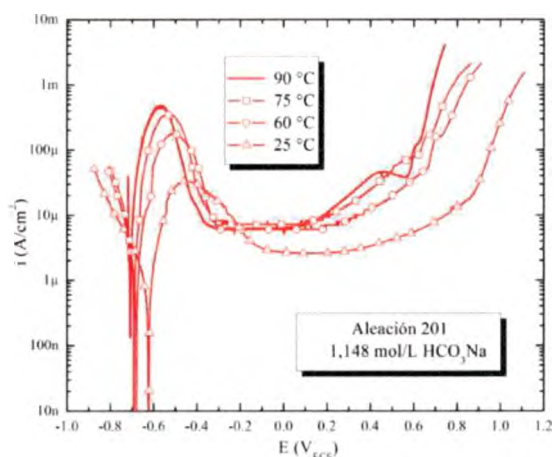
Las curvas de polarización se realizaron en las aleaciones estudiadas en este trabajo utilizando un medio libre de oxígeno. De esta manera permitieron evaluar el comportamiento anódico, en un intervalo extendido de potenciales, que poseen las aleaciones en sus zonas activas, pasivas y transpasivas, en función de la composición del medio y de la temperatura. Cada curva se realizó como mínimo por duplicado.

4.1.1 CURVAS DE POLARIZACIÓN DE LAS ALEACIONES BASE NÍQUEL EN SOLUCIONES CONTENIENDO IONES BICARBONATO:

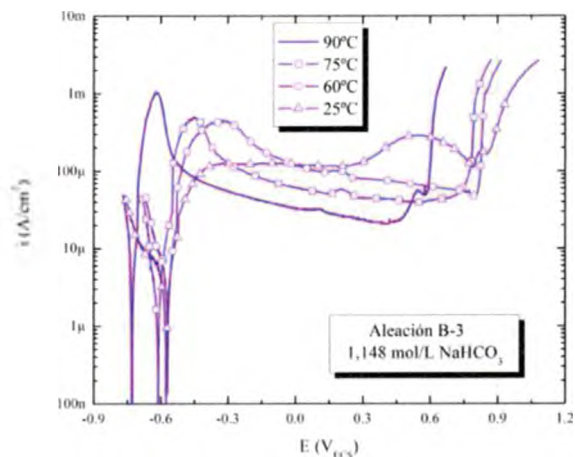
Se ha propuesto que la presencia de CBT de la aleación C-22 en contacto con soluciones con iones bicarbonato puede estar relacionada con la presencia de un pico de corriente que se presenta en la zona de la transpasividad del material y que la susceptibilidad parece aumentar al aumentar la concentración de cloruros ^[1]. Por esa razón se plantea un estudio del comportamiento anódico de las aleaciones base níquel, en soluciones con iones bicarbonato a distintas concentraciones de iones cloruro. Además se ha encontrado que la temperatura presenta una importante influencia sobre la susceptibilidad a la CBT de la aleación C-22 ^[2]. Para conocer el efecto de este parámetro sobre la presencia del pico anódico, los ensayos se llevaron a cabo a diferentes temperaturas.

En las figuras 4.1-4.3 se presentan las curvas de polarización obtenidas para las aleaciones 201, B-3, 800H, Ni-Cr, 600 y C-22, realizadas en soluciones desairadas de 1,148 mol/L NaHCO₃, 1,148 mol/L NaHCO₃ + 0,1 mol/L NaCl y 1,148 mol/L NaHCO₃ + 1 mol/L NaCl a 25°C, 60°C, 75 °C y 90°C, respectivamente. Los datos representativos que se obtuvieron a partir de las curvas de polarización en función del material y de la temperatura de ensayo se presentan en las tablas 4.1-4.3. Los valores que se presentan corresponden al valor de potencial de corrosión en el medio desairado (E_{Corr}), el potencial ($E_{a/p}$) y la densidad de corriente máxima ($i_{a/p}$) al que se presenta el pico de transición activo/pasiva, la densidad de corriente presente en la zona de pasividad (i_{pas}), el potencial (E_{PICO}) y la densidad de corriente máxima (i_{PICO}) al que se presenta el pico de corriente anódico y la densidad de corriente en la zona de pseudopasividad (i_{ppas}). Un detalle pormenorizado de todas las mediciones realizadas puede encontrarse en el Apéndice.

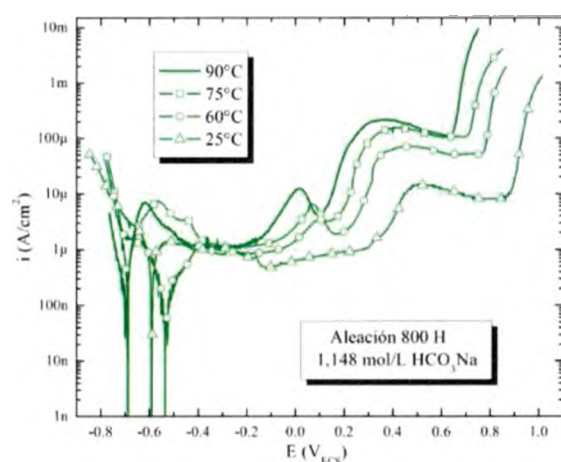
Se pudo observar que, las aleaciones presentaron las mismas características en las curvas, independientemente de la concentración de iones cloruro agregado a la solución de bicarbonato. Además, los potenciales característicos de las curvas resultantes presentaron una tendencia a desplazarse a potenciales menores a medida que la temperatura aumentaba.



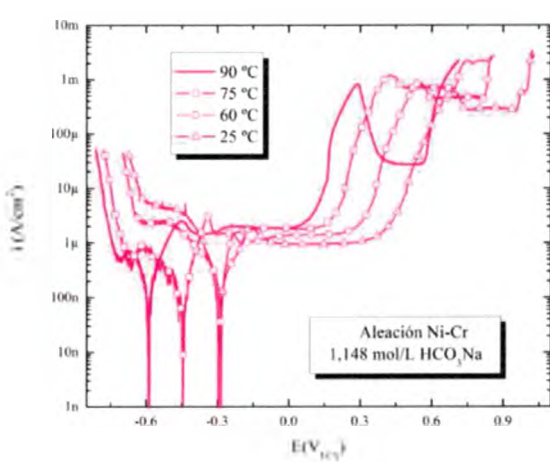
(a)



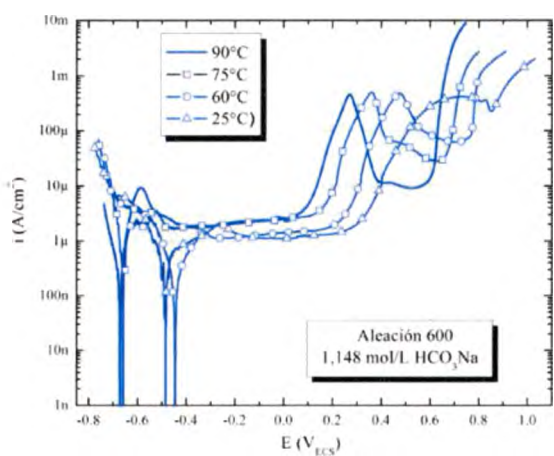
(b)



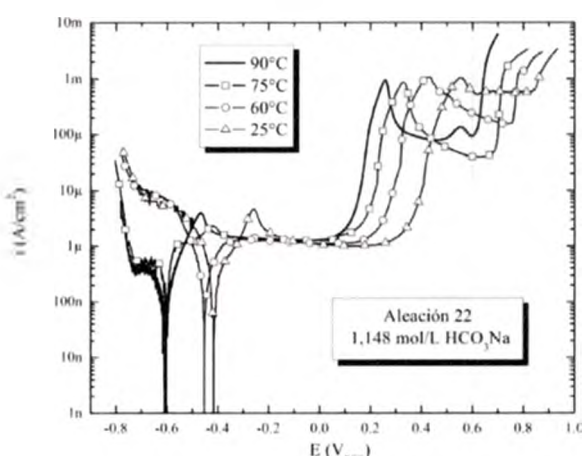
(c)



(d)



(e)

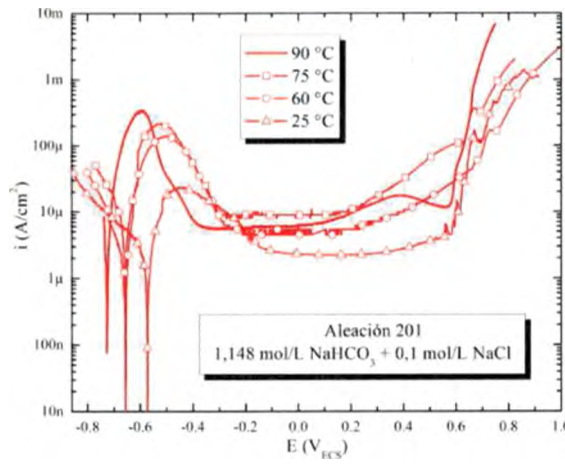


(f)

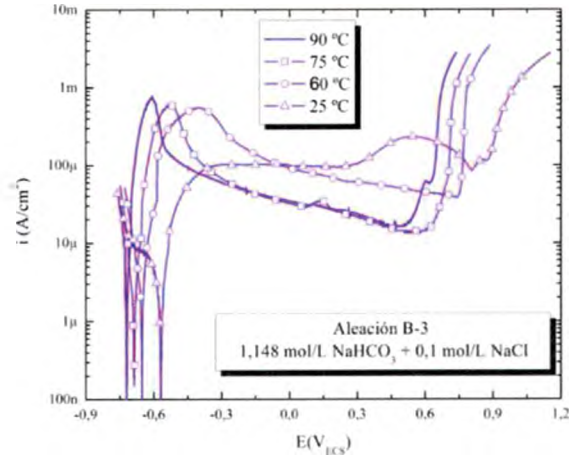
Figura 4.1: Curvas de polarización de las aleaciones (a) 201, (b) B-3, (c) 800H, (d) Ni-Cr, (e) 600 y (f) C-22 en solución desairada de 1,148 mol/L NaHCO_3 , a 25°C, 60°C, 75°C y 90°C.

1,148 mol/L NaHCO ₃							
Temp. (°C)	E _{Corr} (mV _{ECS})	E _{a/p} (mV _{ECS})	i _{a/p} (A/cm ²)	i _{pas} (A/cm ²)	E _{PICO} (mV _{ECS})	i _{PICO} (A/cm ²)	i _{ppas} (A/cm ²)
Aleación 2011							
25	-628	-458	3,40E-05	2,60E-06			
60	-675	-509	1,80E-04	6,20E-06			
75	-694	-528	3,57E-04	6,90E-06			
90	-707	-566	4,80E-04	6,50E-06	445	4,58E-05	
Aleación B-3							
25	-575			1,10E-04	547	2,83E-04	
60	-581	-331	4,36E-04	4,90E-05			
75	-610	-448	5,00E-04	4,50E-05			
90	-733	-614	1,07E-03	3,30E-05	541	5,56E-05	
Aleación 800H							
25	-571			4,80E-07	504	1,40E-05	
60	-588			8,60E-07	104	3,40E-06	
					448	6,90E-05	
75	-688	-569	7,37E-06	1,17E-06	70	6,50E-06	
					366	1,40E-04	
90	-692	-620	6,90E-06	1,09E-06	17	1,25E-05	
					356	2,40E-04	
Aleación Ni-Cr							
25	-288			9,30E-07	692	6,60E-04	2,40E-04
60	-290			1,37E-06	549	1,30E-03	4,40E-04
75	-44			1,80E-06	430	1,30E-03	6,70E-04
90	-588			1,98E-06	280	9,30E-04	2,81E-04
Aleación 600							
25	-448			1,17E-06	724	4,30E-04	
60	-481			1,39E-06	473	4,83E-04	6,08E-05
75	-656			2,44E-06	359	5,12E-04	3,60E-05
90	-673			2,35E-06	271	4,91E-04	1,06E-05
Aleación C-22							
25	-412			1,00E-06	550	1,10E-03	5,53E-04
60	-457			1,10E-06	428	1,06E-03	1,54E-04
75	-600			1,21E-06	329	8,99E-04	3,89E-05
90	-605			1,31E-06	259	9,70E-04	8,60E-05

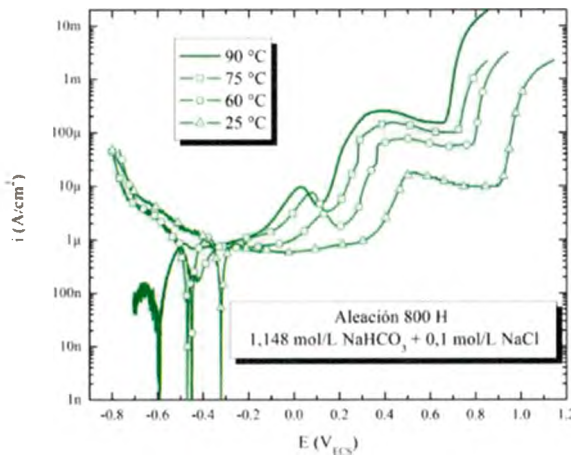
Tabla 4.1: Valores de E_{Corr}, E_{a/p}, i_{a/p}, i_{Pas}, E_{PICO}, i_{PICO}, i_{PPas}, de las aleaciones 201, B-3, 800H, Ni-Cr, 600 y C-22 obtenidos a partir de las curvas de polarización realizadas en 1,148 mol/L NaHCO₃ a 25°C, 60°C, 75°C y 90°C.



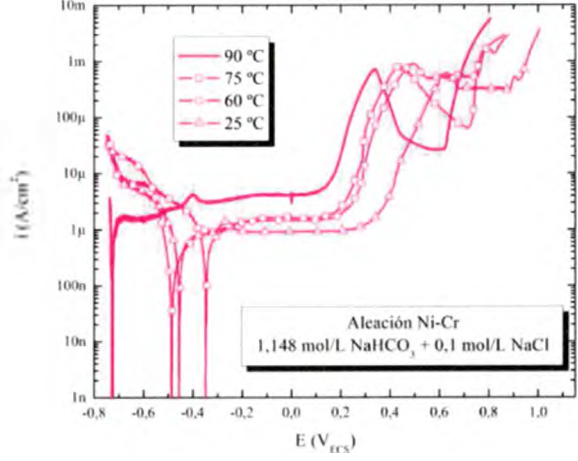
(a)



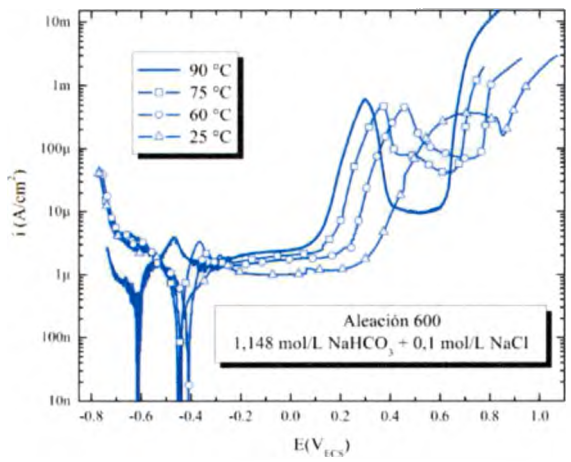
(b)



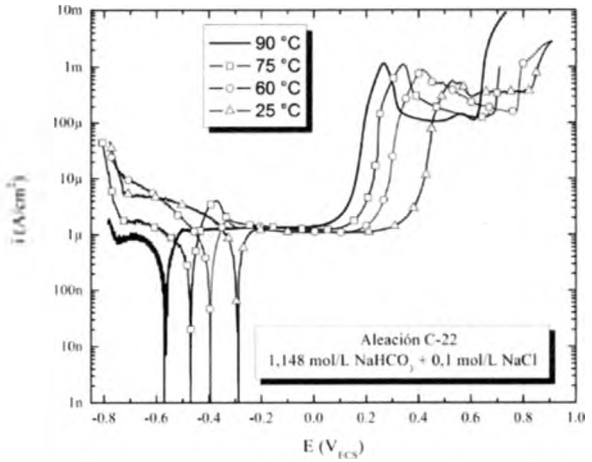
(c)



(d)



(e)

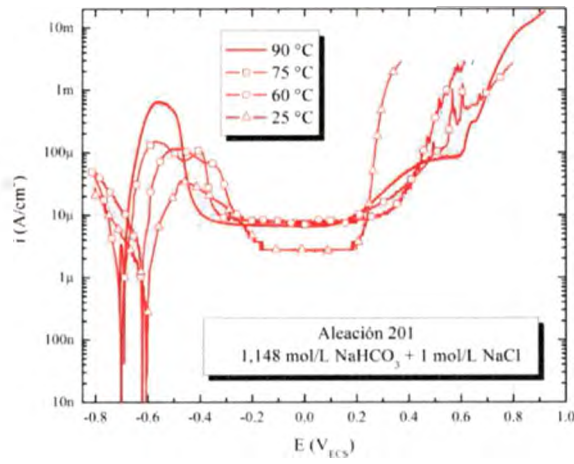


(f)

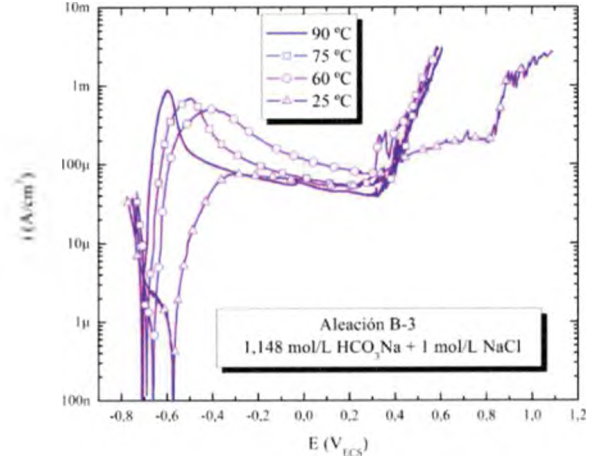
Figura 4.2: Curvas de polarización de las aleaciones (a) 201, (b) B-3, (c) 800H, (d) Ni-Cr, (e) 600 y (f) C-22 en solución desairada de 1,148 mol/L NaHCO_3 + 0,1 mol/L NaCl, a 25°C, 60°C, 75°C y 90°C.

1,148 mol/L NaHCO ₃ + 0,1 mol/L NaCl							
Temp. (°C)	E _{Corr} (mV _{ECS})	E _{a/p} (mV _{ECS})	i _{a/p} (A/cm ²)	i _{Pas} (A/cm ²)	E _{PICO} (mV _{ECS})	i _{PICO} (A/cm ²)	i _{PPas} (A/cm ²)
Aleación 201							
25	-577	-429	2,41E-05	2,20E-06			
60	-652	-483	1,41E-04	4,70E-06			
75	-658	-510	2,20E-04	8,90E-06			
90	-722	-596	3,60E-04	6,00E-06	393	1,70E-05	
Aleación B-3							
25	-569			9,30E-05	554	2,30E-04	
60	-653	-403	5,70E-04	3,75E-05			
75	-689	-518	5,96E-04	1,40E-05			
90	-720	-609	7,62E-04	1,60E-05			
Aleación 800H							
25	-315			5,90E-07	500	1,80E-05	
60	-449			7,90E-07	125	3,10E-06	
					436	6,80E-05	
75	-473			1,20E-06	77	8,10E-06	
					406	1,50E-04	
90	-594			1,10E-06	28	1,01E-05	
					376	2,50E-04	
Aleación Ni-Cr							
25	-457			9,11E-07	634	6,30E-04	3,15E-04
60	-485			1,50E-06	493	8,78E-04	5,20E-04
75	-350			1,60E-06	431	8,29E-04	6,70E-05
90	-727			4,03E-06	336	7,40E-04	2,60E-05
Aleación 600							
25	-442	-283	2,05E-06	1,10E-06	706	3,70E-04	
60	-408	-331	2,10E-06	1,10E-06	455	4,60E-04	6,70E-05
75	-453	-368	3,50E-06	1,82E-06	366	5,24E-04	4,30E-05
90	-611	-470	3,90E-06	2,60E-06	306	6,06E-04	4,01E-05
Aleación C-22							
25	-285			1,12E-06	530	5,70E-04	3,65E-04
60	-392	-377	3,80E-06	1,25E-06	419	9,00E-04	1,70E-04
75	-467			1,33E-06	346	1,10E-03	1,36E-04
90	-568			1,40E-06	266	1,20E-03	1,10E-04

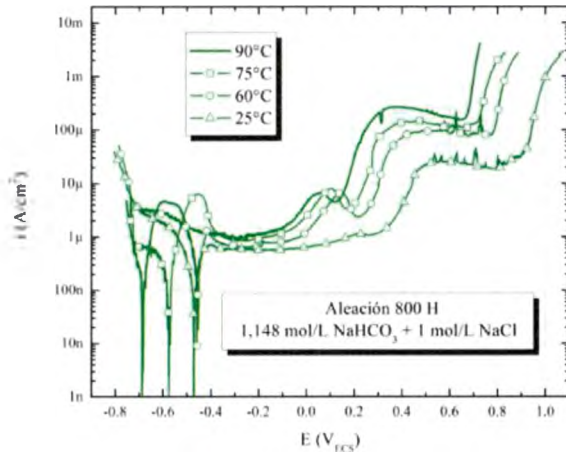
Tabla 4.2: Valores de E_{Corr}, E_{a/p}, i_{a/p}, i_{Pas}, E_{PICO}, i_{PICO}, i_{PPas}, de las aleaciones 201, B-3, 800H, Ni-Cr, 600 y C-22 obtenidos a partir de las curvas de polarización realizadas en 1,148 mol/L NaHCO₃ + 0,1 mol/L NaCl a 25°C, 60°C, 75°C y 90°C.



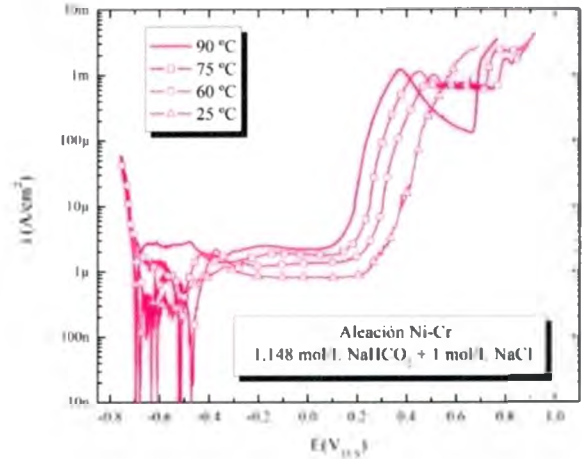
(a)



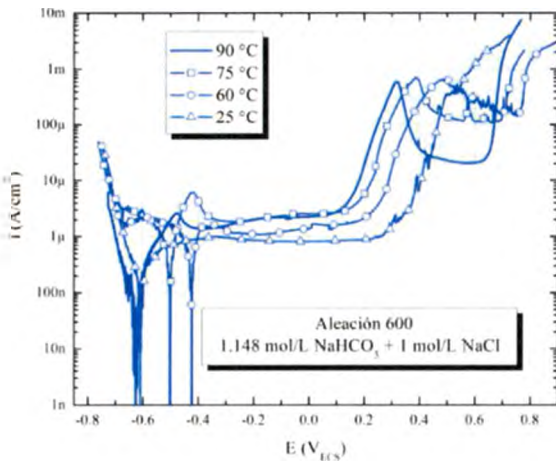
(b)



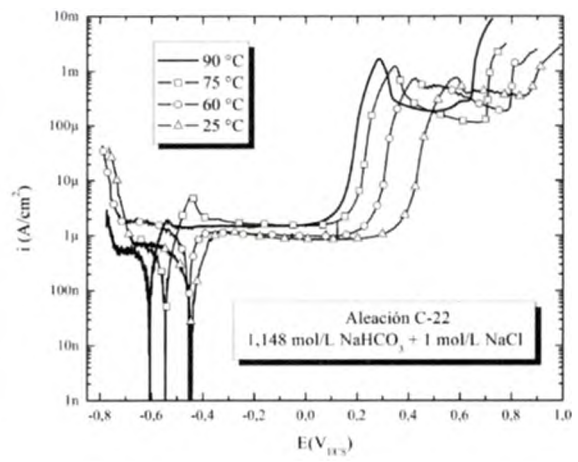
(c)



(d)



(e)



(f)

Figura 4.3: Curvas de polarización de las aleaciones (a) 201, (b) B-3, (c) 800H, (d) Ni-Cr, (e) 600 y (f) C-22 en solución desairada de 1,148 mol/L NaHCO_3 + 1 mol/L NaCl, a 25°C, 60°C, 75°C y 90°C

1,148 mol/L NaHCO ₃ + 1 mol/L NaCl							
Temp. (°C)	E _{Corr} (mV _{ECS})	E _{a/p} (mV _{ECS})	i _{a/p} (A/cm ²)	i _{Pas} (A/cm ²)	E _{PICO} (mV _{ECS})	i _{PICO} (A/cm ²)	i _{PPas} (A/cm ²)
Aleación 201I							
25	-603	-457	3,50E-05	2,70E-06			
60	-625	-468	1,15E-04	7,04E-06			
75	-685	-554	1,50E-04	6,60E-06			
90	-698	-548	6,70E-04	6,35E-06	448	6,80E-05	
Aleación B-3							
25	-576			4,60E-05	687	1,90E-04	
60	-658	-397	4,80E-04	7,70E-05			
75	-688	-497	7,06E-04	6,50E-05			
90	-713	-602	9,20E-04	4,90E-05			
Aleación 800H							
25	-456			5,50E-07	535	2,70E-05	
60	-473	-411	1,21E-06	7,70E-07	147	6,90E-06	
					491	1,01E-04	
75	-577	-450	6,26E-06	9,09E-07	109	7,40E-06	
					414	1,52E-04	
90	-687	-580	5,13E-06	1,00E-06	63	7,70E-06	
					310	2,70E-04	
Aleación Ni-Cr							
25	-474			8,30E-07			
60	-514			1,26E-06	509	1,07E-03	
75	-626			1,80E-06	453	1,10E-03	
90	-624			2,50E-06	374	1,30E-03	
Aleación 600							
25	-612			8,60E-07			
60	-425	-478	2,80E-06	1,30E-06	489	6,80E-04	1,53E-04
75	-501	-418	6,60E-06	2,14E-06	387	7,50E-04	1,08E-04
90	-687	-482	2,40E-06	2,50E-06	318	5,90E-04	2,14E-05
Aleación C-22							
25	-445			7,90E-07	584	7,80E-04	3,60E-04
60	-450			1,00E-06	424	7,00E-04	1,80E-04
75	-542	-450	5,10E-06	1,50E-06	349	1,30E-03	1,20E-04
90	-605			1,67E-06	286	1,60E-03	2,80E-04

Tabla 4.3: Valores de E_{Corr}, E_{a/p}, i_{a/p}, i_{Pas}, E_{PICO}, i_{PICO}, i_{PPas}, de las aleaciones 201, B-3, 800H, Ni-Cr, 600 y C-22 obtenidos a partir de las curvas de polarización realizadas en 1,148 mol/L NaHCO₃ + 1 mol/L NaCl a 25°C, 60°C, 75°C y 90°C.

Las aleaciones 201(figuras 4.1(a), 4.2(a) y 4.3(a)) y B-3 (figuras 4.1(b), 4.2(b) y 4.3(b)), presentaron un comportamiento electroquímico similar. Ambas aleaciones mostraron un marcado pico de transición activo/pasiva, seguido de una zona de pasividad y un posterior incremento de la corriente.

Estas características se observaron en los tres medios ensayados. En el caso de la aleación 201, el potencial de corrosión (E_{Corr}) disminuyó con el aumento de la temperatura. El pico de transición activo/pasiva también exhibió un marcado cambio con la temperatura, desplazándose a menores potenciales y a corrientes más elevadas a

medida que ésta aumentaba. A medida que la temperatura de ensayo fue mayor, el rango de potenciales al cual se presentó la zona de pasividad también aumentó. La corriente medida en la zona de pasividad fue similar para las temperaturas de 60°C, 75°C y 90°C, mientras que a 25°C, mostró valores de corriente menores. Cuando la temperatura de ensayo fue de 90 °C, la curva mostró un leve aumento de la corriente que originó un pico. Luego de la zona pasiva sobrevino un brusco aumento de la corriente que dio lugar a la transpasividad del material.

Al igual que la aleación 201, la aleación B-3 presentó una disminución del E_{CORR} con respecto a la temperatura. Para los tres medios estudiados, el pico de transición activo/pasiva no se presentó cuando la temperatura fue de 25°C. A esta temperatura, la corriente de pasividad se mantuvo constante por aproximadamente 700 mV para luego elevarse de tal forma de mostrar una meseta hasta llegar a un cierto potencial donde comenzó la transpasividad del material. Para las demás temperaturas, se observó un pico de transición activo/ pasivo, el cual se presentó a menores potenciales y de una forma más definida a medida que la temperatura fue mayor. A diferencia de las demás aleaciones, las corrientes de pasividad observadas para la aleación B-3 disminuyeron con el aumento de la temperatura. La transpasividad del material se presentó a menores potenciales a medida que la temperatura de ensayo fue mayor.

El perfil de las curvas obtenidas para la aleación 800H fue distinto (figuras 4.1(c), 4.2(c) y 4.3(c)). El valor de E_{CORR} mostró una disminución con el aumento de la temperatura. Para la temperatura de 25°C, la región de pasividad se presentó en un amplio rango de potenciales. Posteriormente, al conseguir un cierto valor de potencial, la corriente comenzó a aumentar de forma paulatina, alcanzando un valor máximo de densidad de corriente. Luego se presentó un rápido aumento de la corriente. Para las demás temperaturas, las curvas mostraron dos aumentos de corriente. El primer aumento se presentó con la forma de un pico bien marcado, el cual se desplazó a menores potenciales con el aumento de la temperatura. Luego del primer pico, la aleación 800H presentó un segundo aumento de la corriente. Este pico, no tan bien definido como el primero, alcanzó un valor máximo de corriente y luego disminuyó gradualmente. El punto más alto de este pico aumentó en corriente y disminuyó en potencial a medida que la temperatura de ensayo fue mayor. El comportamiento de la aleación 800H en función de la temperatura fue similar para los tres medios ensayados.

Las aleaciones Ni-Cr, 600 y C-22 presentaron un comportamiento electroquímico semejante. Las tres aleaciones presentaron una amplia zona de pasividad, seguida de un incremento de la corriente la cual luego disminuyó formando un pico de corriente. Luego la corriente volvió a permanecer constante presentando una zona pseudopasiva, para finalmente aumentar abruptamente.

La aleación Ni-Cr (figuras 4.1(d), 4.2(d) y 4.3(d)) presentó una clara disminución del E_{CORR} con la temperatura. El rango al cual se presentó la zona de pasividad fue similar para todas las temperaturas, mientras que sus corrientes aumentaron levemente con ella. Luego de la pasividad, la aleación presentó un pico que se volvió más marcado cuando mayor fue la temperatura. El potencial al cual se presentó el pico (E_{PICO}), disminuyó a medida que aumentó la temperatura. Posterior al pico, la corriente se mantuvo constante por un lapso de aproximadamente 200 mV, presentando una segunda zona de pasividad o zona pseudopasiva. Esta zona pseudopasiva se presentó a menores corrientes cuando la temperatura fue de 90°C. Para las curvas obtenidas en las soluciones con iones cloruros se observó que la zona pseudopasiva se presentó únicamente a bajas temperaturas.

La variación de las curvas de polarización con respecto a la temperatura de la aleación 600 (figuras 4.1(e), 4.2(e) y 4.3(e)) fue análoga a la que presentó la aleación Ni-Cr. Se observó una disminución del E_{CORR} y un aumento de la corriente de pasividad a medida que la temperatura de ensayo fue mayor. Para la temperatura de 25°C el pico anódico no se mostró de forma bien definida como si lo hizo para las demás temperaturas. En la curva obtenida para la solución de 1,148 mol/L $NaHCO_3$ + 1 mol/L NaCl a 25°C no se observó el pico de corriente.

Luego del pico anódico, se observó una zona de pseudopasividad, en donde la corriente se mantuvo constante por un rango de potencial. Las corrientes alcanzadas en esta zona, fueron menores a las que presentó la aleación Ni-Cr y se observó una marcada disminución con la temperatura.

Siguiendo la misma tendencia que las demás aleaciones, la aleación C-22 (figuras 4.1(f), 4.2(f) y 4.3(f)), mostró una disminución del E_{CORR} con la temperatura. La corriente de pasividad se mantuvo cercana 1×10^{-6} A/cm², independientemente de la temperatura de ensayo y del medio utilizado. El pico de corriente se observó a todas las temperaturas. Se vio que el potencial al cual se presentó el pico (E_{PICO}) disminuyó con la temperatura. La corriente máxima alcanzada en el pico (i_{PICO}) fue similar a todas las temperaturas, cuando el medio de ensayo fue la solución de iones bicarbonato sin presencia de cloruros. Para las demás soluciones i_{PICO} aumentó con la temperatura. Al igual que en las aleaciones Ni-Cr y 600, la aleación mostró una zona de pseudopasividad posterior al pico anódico. La densidad de corriente en esta zona varió con la temperatura, mostrando menores valores a medida que la temperatura de ensayo fue mayor.

Una vez finalizado los ensayos, las probetas se limpiaron por ultrasonido y se observaron en los microscopios ópticos (MO) y electrónico de barrido (MEB). En las figuras 4.4 a 4.9 se presentan las micrografías obtenidas luego de las curvas de polarización realizadas a las aleaciones 201, B-3, 800H, Ni-Cr, 600 y C-22, en soluciones desairadas de 1,148 mol/L $NaHCO_3$, 1,148 mol/L $NaHCO_3$ + 0,1 mol/L NaCl y 1,148 mol/L $NaHCO_3$ + 1 mol/L NaCl a 25°C, 60°C, 75 °C y 90°C, respectivamente.

Las micrografías obtenidas para la aleación 201 (figura 4. 4), mostraron que todas las probetas presentaron picado, independientemente de la temperatura de ensayo. Se observaron picaduras aisladas en la superficie de la probeta. El tamaño y profundidad de las picaduras aumentó con la concentración de iones cloruros en la solución.

La aleación B-3, también presentó picaduras sobre la superficie de las probetas a todas las temperaturas de ensayo (figura 4.5). En este caso, se presentaron en una mayor densidad y con forma semiesférica. Las micrografías obtenidas de las probetas ensayadas en 1,148 mol/L $NaHCO_3$ + 1 mol/L NaCl a baja temperatura mostraron que las picaduras se presentaron semiesféricas y en forma agrupada.

Las imágenes obtenidas por microscopio electrónico de barrido de la aleación 800H (figura 4.6) mostraron que la aleación presenta picaduras para todas las temperaturas ensayadas. Se observó un aumento en la población de picaduras en la superficie de las probetas con la temperatura de ensayo. En las micrografías obtenidas para las menores temperaturas se observó que la morfología de estas picaduras es cristalográfica. Diversos autores han estudiado la microestructura de la aleación 800 [7-9]. Todos ellos coinciden en que en general se suelen presentar diversos tipos de precipitados. Estos precipitados se encuentran en la matriz austenítica y a lo largo de los bordes de grano. La aleación 800 contiene titanio y carbono, y tiende a formar carburo de titanio y nitruro de titanio durante la exposición de altas temperaturas. Uno de los principales precipitados encontrados al estudiar la microestructura de la aleación

presenta gran tamaño en comparación a los demás y poseen morfología cúbica. Se ha informado que estos precipitados son nitruros de titanio que se forman durante el proceso de solidificación y que son muy difíciles de eliminar durante el proceso de recocido [7-9]. Considerando que la aleación, 800H presenta la misma cantidad de Ti en su composición que la aleación 800, es posible suponer que las picaduras de forma cúbica que se presentan en las micrografías, pueden ser debidas a los precipitados que nitruro de titanio que estaban presentes en la matriz austenítica y que durante las curvas de polarización actuaron como precursores de picaduras.

Las micrografías obtenidas para la aleación Ni-Cr (figura 4.7), permitieron ver que, a medidas de que la temperatura de ensayo aumentó, el daño producido por la corrosión generalizada disminuyó considerablemente, sin embargo se observó picado en todas las probetas. Para la temperatura de 90°C, solamente se observó picaduras sobre la superficie de la probeta.

En la aleación 600 se observaron picaduras para todas las temperaturas. Estas picaduras fueron de menor tamaño y profundidad que las observadas en las aleaciones anteriormente descritas (figura 4.8). Aunque, la mayoría de las picaduras presentes en esta aleación se presentaron de forma semiesférica, se observó picaduras de forma irregular de mayor tamaño y profundidad que las antes mencionadas

En el caso de las probetas de la aleación C-22 se advirtió que para las temperaturas más bajas, la superficie de las probetas se cubrieron de una película gruesa y muy rugosa que no permitió visualizar si la probeta presentó picaduras (figura 4.9). La presencia de esta película rugosa fue menor con el aumento de la concentración de iones cloruros. La probeta ensayada a 1,148 mol/L NaHCO_3 + 1 mol/L NaCl mostró una superficie limpia, sin presencia de ataque localizado. Para las demás concentraciones, las superficies de las probetas de la aleación C-22 mostraron una superficie limpia con presencia defectos superficiales. No se observó daño producido por ataque localizado.

Se advirtió que las soluciones utilizadas para realizar las curvas de polarización presentaron una variación del pH de la solución. Al inicio de cada ensayo, la solución presentó un pH de aproximadamente 8 - 8,5, mientras que una vez que finalizado el ensayo el pH alcanzó el valor de 10.

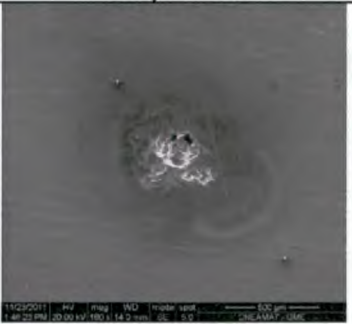
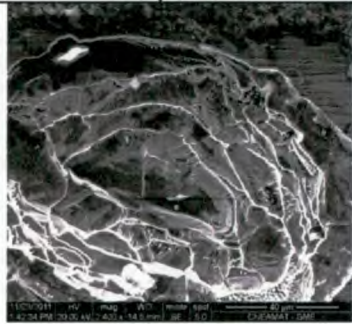
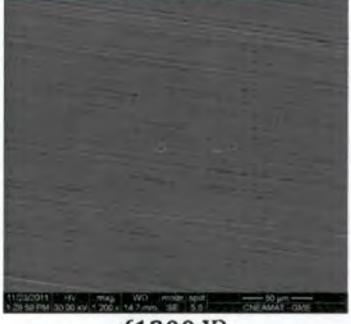
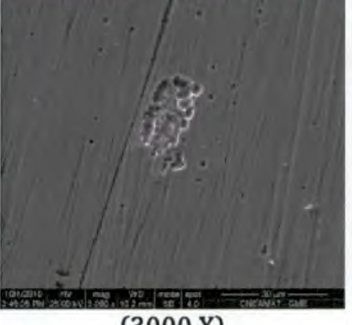
201	1,148 mol/L NaHCO ₃	1,148 mol/L NaHCO ₃ + 0,1 mol/L NaCl	1,148 mol/L NaHCO ₃ + 1 mol/L NaCl
25°C (a)	 (8000 X)	 (160 X)	 (2400 X)
60 °C (b)	 (1600 X)	 (2400 X)	 (300 X)
75 °C (c)	 (1200 X)	 (2000 X)	 (1100 X)
90°C (d)	 (6000 X)	 (3000 X)	 (1000 X)

Figura 4.4: Micrografías de la probeta prismática de la aleación 201 luego de las curvas de polarización en 1,148 mol/L NaHCO₃, 1,148 mol/L NaHCO₃ + 0,1 mol/L NaCl y 1,148 mol/L NaHCO₃ + 1 mol/L NaCl, a(a) 25°C, (b) 60°C, (c) 75°C y (d) 90°C.

B-3	1,148 mol/L NaHCO ₃	1,148 mol/L NaHCO ₃ + 0,1 mol/L NaCl	1,148 mol/L NaHCO ₃ + 1 mol/L NaCl
25°C (a)	 (280 X)	 (400 X)	 (400 X)
60 °C (b)	 (1200 X)	 (400 X)	 (400 X)
75 °C (c)	 (1200 X)	 (400 X)	 (400 X)
90°C (d)	 (2400 X)	 (1200 X)	 (600 X)

Figura 4.5: Micrografías de la probeta prismática de la aleación B-3 luego de las curvas de polarización en 1,148 mol/L NaHCO₃, 1,148 mol/L NaHCO₃ + 0,1 mol/L NaCl y 1,148 mol/L NaHCO₃ + 1 mol/L NaCl, a(a) 25°C, (b) 60°C, (c) 75°C y (d) 90°C.

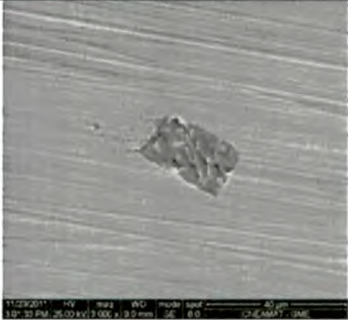
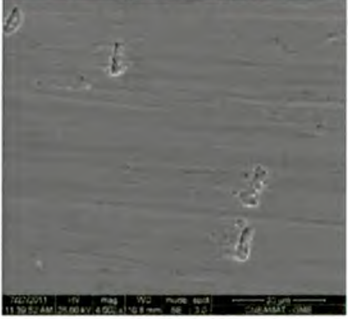
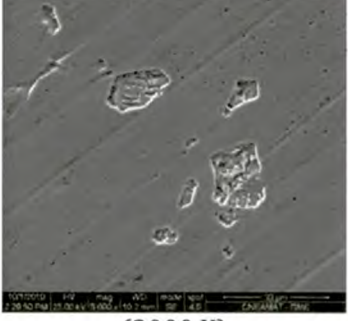
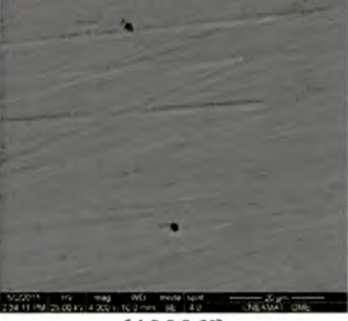
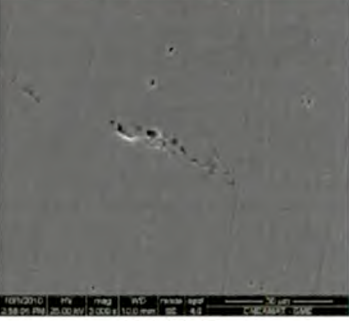
800H	1,148 mol/L NaHCO ₃	1,148 mol/L NaHCO ₃ + 0,1 mol/L NaCl	1,148 mol/L NaHCO ₃ + 1 mol/L NaCl
25°C (a)	 (4000 X)	 (3000 X)	 (1600 X)
60 °C (b)	 (2000 X)	 (3000 X)	 (3000 X)
75 °C (c)	 (4000 X)	 (4000 X)	 (2000 X)
90°C (d)	 (3000 X)	 (4000 X)	 (3000 X)

Figura 4.6: Micrograffas de la probeta prismática de la aleación 800H luego de las curvas de polarización en 1,148 mol/L NaHCO₃, 1,148 mol/L NaHCO₃ + 0,1 mol/L NaCl y 1,148 mol/L NaHCO₃ + 1 mol/L NaCl, a(a) 25°C, (b) 60°C, (c) 75°C y (d) 90°C.

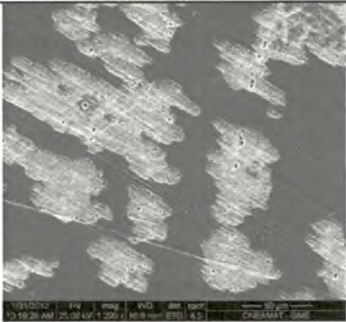
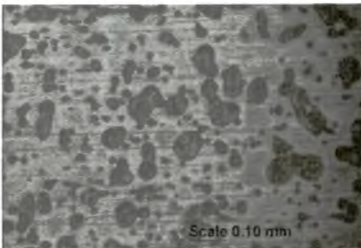
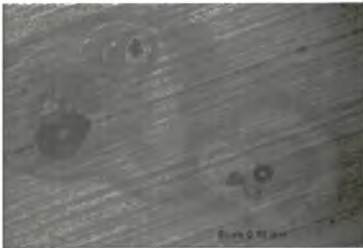
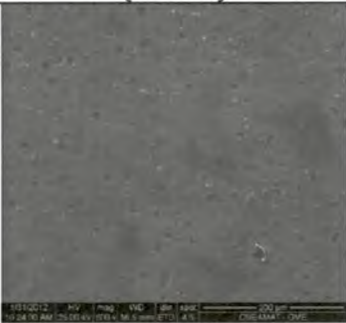
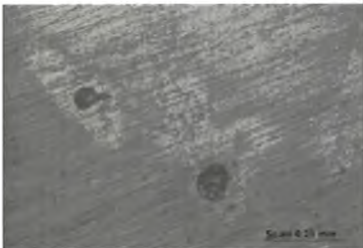
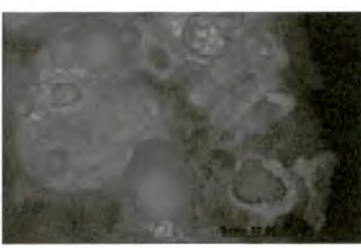
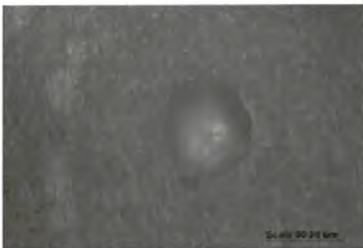
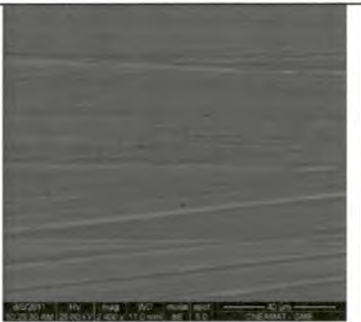
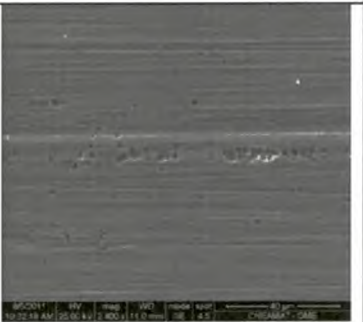
Ni-Cr	1,148 mol/L NaHCO ₃	1,148 mol/L NaHCO ₃ + 0,1 mol/L NaCl	1,148 mol/L NaHCO ₃ + 1 mol/L NaCl
25°C (a)	 (1200 X)	 (400 X)	 (400 X)
60 °C (b)	 (600 X)	 (400 X)	 (400 X)
75 °C (c)	 (600 X)	 (400 X)	 (400 X)
90°C (d)	 (2400 X)	 (2400 X)	 (2400 X)

Figura 4.7: Micrografías de la probeta prismática de la aleación Ni-Cr luego de las curvas de polarización en 1,148 mol/L NaHCO₃, 1,148 mol/L NaHCO₃ + 0,1 mol/L NaCl y 1,148 mol/L NaHCO₃ + 1 mol/L NaCl, a(a) 25°C, (b) 60°C, (c) 75°C y (d) 90°C.

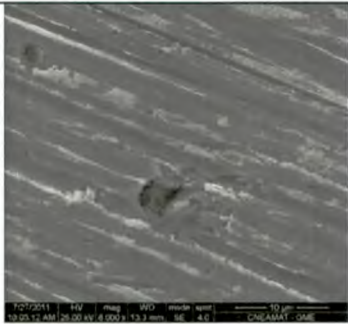
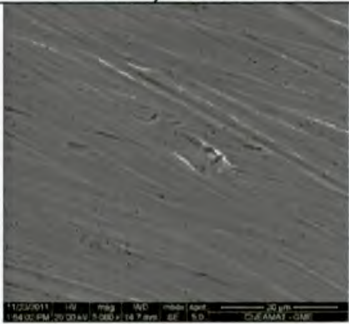
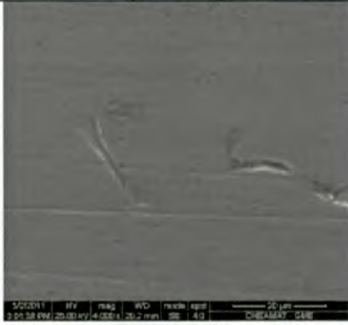
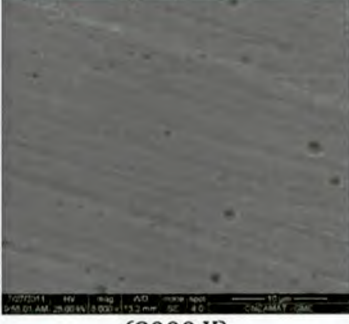
600	1,148 mol/L NaHCO_3	1,148 mol/L NaHCO_3 + 0,1 mol/L NaCl	1,148 mol/L NaHCO_3 + 1 mol/L NaCl
25°C (a)	 (8000 X)	 (5000 X)	 (24000 X)
60 °C (b)	 (4000 X)	 (2400 X)	 (1200 X)
75 °C (c)	 (6000 X)	 (8000 X)	 (4000 X)
90°C (d)	 (8000 X)	 (1200 X)	 (6000 X)

Figura 4.8: Micrografías de la probeta prismática de la aleación 600 luego de las curvas de polarización en 1,148 mol/L NaHCO_3 , 1,148 mol/L NaHCO_3 + 0,1 mol/L NaCl y 1,148 mol/L NaHCO_3 + 1 mol/L NaCl , a(a) 25°C, (b) 60°C, (c) 75°C y (d) 90°C.

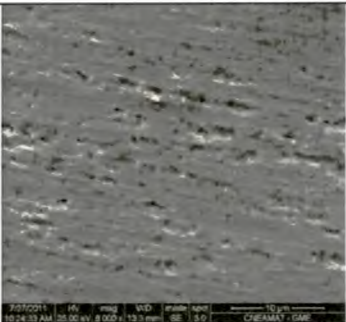
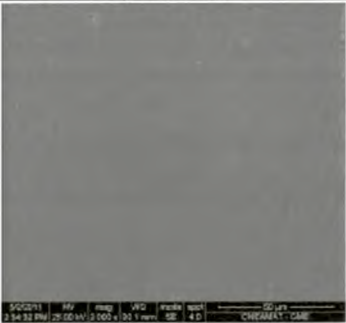
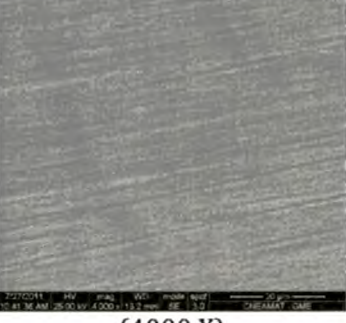
C-22	1,148 mol/L NaHCO ₃	1,148 mol/L NaHCO ₃ + 0,1 mol/L NaCl	1,148 mol/L NaHCO ₃ + 1 mol/L NaCl
25°C (a)	 (8000 X)	 (1600 X)	 (600 X)
60 °C (b)	 (2000 X)	 (1600 X)	 (1200 X)
75 °C (c)	 (3000 X)	 (2000 X)	 (2000 X)
90°C (d)	 (2000 X)	 (4000 X)	 (800 X)

Figura 4.9: Micrografías de la probeta prismática de la aleación C-22 luego de las curvas de polarización en 1,148 mol/L NaHCO₃, 1,148 mol/L NaHCO₃ + 0,1 mol/L NaCl y 1,148 mol/L NaHCO₃ + 1 mol/L NaCl, a(a) 25°C, (b) 60°C, (c) 75°C y (d) 90°C.

4.1.2 CURVAS DE POLARIZACIÓN EN 1,148 mol/L NaHCO₃ + 1,5 mol/L NaCl

Al principio del trabajo de esta Tesis se contó únicamente con las aleaciones 201, 800H, 600 y C-22 para poder realizar ensayos de tracción. Teniendo en cuenta que se deseaba estudiar la presencia CBT de las aleaciones base níquel en las condiciones más adversas, se seleccionó una solución agresiva y mayor temperatura de ensayo posible. Los ensayos se llevaron a cabo en una solución de 1,148 mol/L NaHCO₃ + 1,5 mol/L NaCl, a 90°C. Para poder relacionar los resultados con las características anódicas que presentan estas aleaciones se realizaron curvas de polarización potenciodinámicas bajo las mismas condiciones.

En las figuras 4.10 se presentan las curvas de polarización obtenidas para las aleaciones 201, 800H, 600 y C-22, realizadas en soluciones desairadas de 1,148 mol/L NaHCO₃ + 1,5 mol/L NaCl, a 90°C. En la tabla 4.4 se presentan los datos representativos que se obtuvieron a partir de estas curvas en función del material y de la temperatura de ensayo. Los valores que se presentan corresponden al valor de potencial de corrosión en el medio desairado (E_{Corr}), el potencial ($E_{a/p}$) y la densidad de corriente máxima ($i_{a/p}$) al que se presenta el pico de transición activo/pasiva, la densidad de corriente presente en la zona de pasividad (i_{pas}), el potencial (E_{PICO}) y la densidad de corriente máxima (i_{PICO}) al que se presenta el pico de corriente anódico y la densidad de corriente en la zona de pseudo pasividad (i_{PPas}). Un detalle pormenorizado de todas las mediciones realizadas puede encontrarse en el Apéndice.

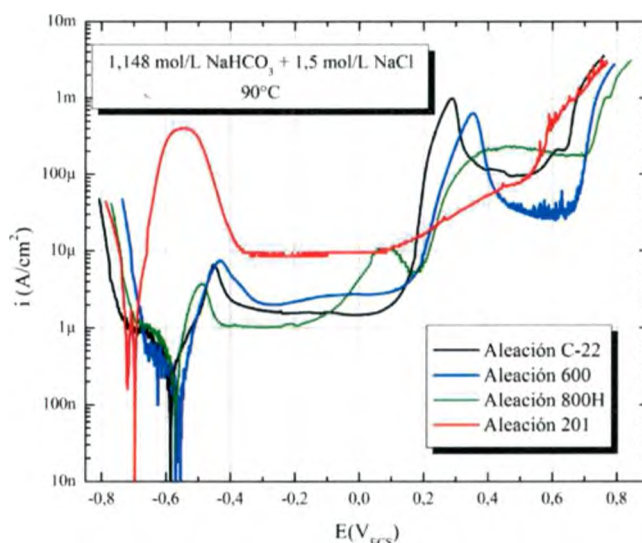


Figura 4.10: Curvas de polarización de las aleaciones 201, 800H, 600 y C-22 en solución desairada de 1,148 mol/L NaHCO₃ + 1,5 mol/L NaCl, a 90°C.

Las características que presentaron las curvas de polarización de las distintas aleaciones fueron similares a las desarrolladas para los medios de ensayo anteriores.

La Aleación 201 mostró un pico significativo de transición activo/pasiva seguida de una zona de pasividad. La corriente de pasividad se mantuvo aproximadamente por 400 mV en un valor constante cercano a $9,1 \times 10^{-6}$ A/cm². Ésta fue la más elevada en comparación con las corrientes medidas para las demás aleaciones. Esto podría deberse a que la aleación 201 es la única de las cuatro aleaciones en este medio que no posee Cr en su composición. A partir de un potencial de 120 mV_{ECS}, la corriente comenzó a subir

dando lugar a la transpasividad del material. La aleación 800H presentó una zona de pasividad pequeña comparada con las zonas pasivas presentes en las aleaciones 201, 600 y C-22. La aleación 800H mostró dos aumentos de corriente previos a la zona de transpasividad. El primer aumento se presentó con la forma de un pico bien marcado a un potencial cercano a los 85 mV_{ECS}. Luego del primer pico, la aleación 800H presentó un segundo aumento de la corriente. De forma mucho más lenta, la aleación 800H alcanzó un valor máximo de corriente y luego disminuyó gradualmente. Luego, la corriente aumentó bruscamente. La aleación 600 y C-22, presentaron una zona de pasividad, seguida de un pico anódico y una zona de pseudopasividad. En la aleación 600 se observó que luego de presentarse el pico anódico, la corriente alcanza valores más bajos que la aleación C-22.

1,148 mol/L NaHCO ₃ + 1,5 mol/L NaCl a 90°C							
Aleación	E _{Corr} (mV _{ECS})	E _{a/p} (mV _{ECS})	i _{a/p} (A/cm ²)	i _{Pas} (A/cm ²)	E _{PICO} (mV _{ECS})	i _{PICO} (A/cm ²)	i _{PPas} (A/cm ²)
201	-697	-550	4,20E-04	9,10E-06			
800H	-566	-448	3,70E-06	1,00E-06	85	1,13E-05	
					447	2,40E-04	
600	-556	-443	8,18E-06	2,23E-06	358	6,50E-04	2,70E-05
C-22		-545	7,60E-06	1,60E-06	286	1,05E-03	1,04E-04

Tabla 4.4: Valores de E_{Corr}, E_{a/p}, i_{a/p}, i_{Pas}, E_{PICO}, i_{PICO}, i_{PPas}, de las aleaciones 201, 800H, 600 y C-22 obtenidos a partir de las curvas de polarización realizadas en 1,148 mol/L NaHCO₃ + 1,5 mol/L NaCl a 90°C.

Al igual que con las soluciones anteriores, se observó una variación del pH. Al inicio de cada ensayo, la solución presentó un pH aproximado a 8,5, mientras que una vez finalizado el ensayo el pH alcanzó el valor de 10.

Una vez concluido la curva de polarización, se retiró la probeta de la solución y, posterior limpieza con agua destilada, se le realizó una observación por medio de microscopios ópticos y electrónicos de barrido. En la figura 4.11 se presentan las imágenes obtenidas en el microscopio luego de las curvas de polarización en 1,148 mol/L NaHCO₃ + 1,5 mol/L NaCl a 90°C, de las aleaciones 201 (a), 800H (b), 600 (c) y C-22 (d), respectivamente.

En las micrografías obtenidas para la aleación 201(figura 4. 11 (a)), se observó un extremo daño causado por corrosión por picado. Estas picaduras se presentaron rodeadas de productos de corrosión que se mostraron de forma resquebrajada en la superficie. Las aleaciones 800H y 600 presentaron picaduras a lo largo de toda la superficie de la probeta (figura 4. 11 (b) y (c)). En las micrografías de la aleación C-22 se observó una superficie limpia, sin presencia de productos de corrosión. No se observó daño producido por corrosión localizada.

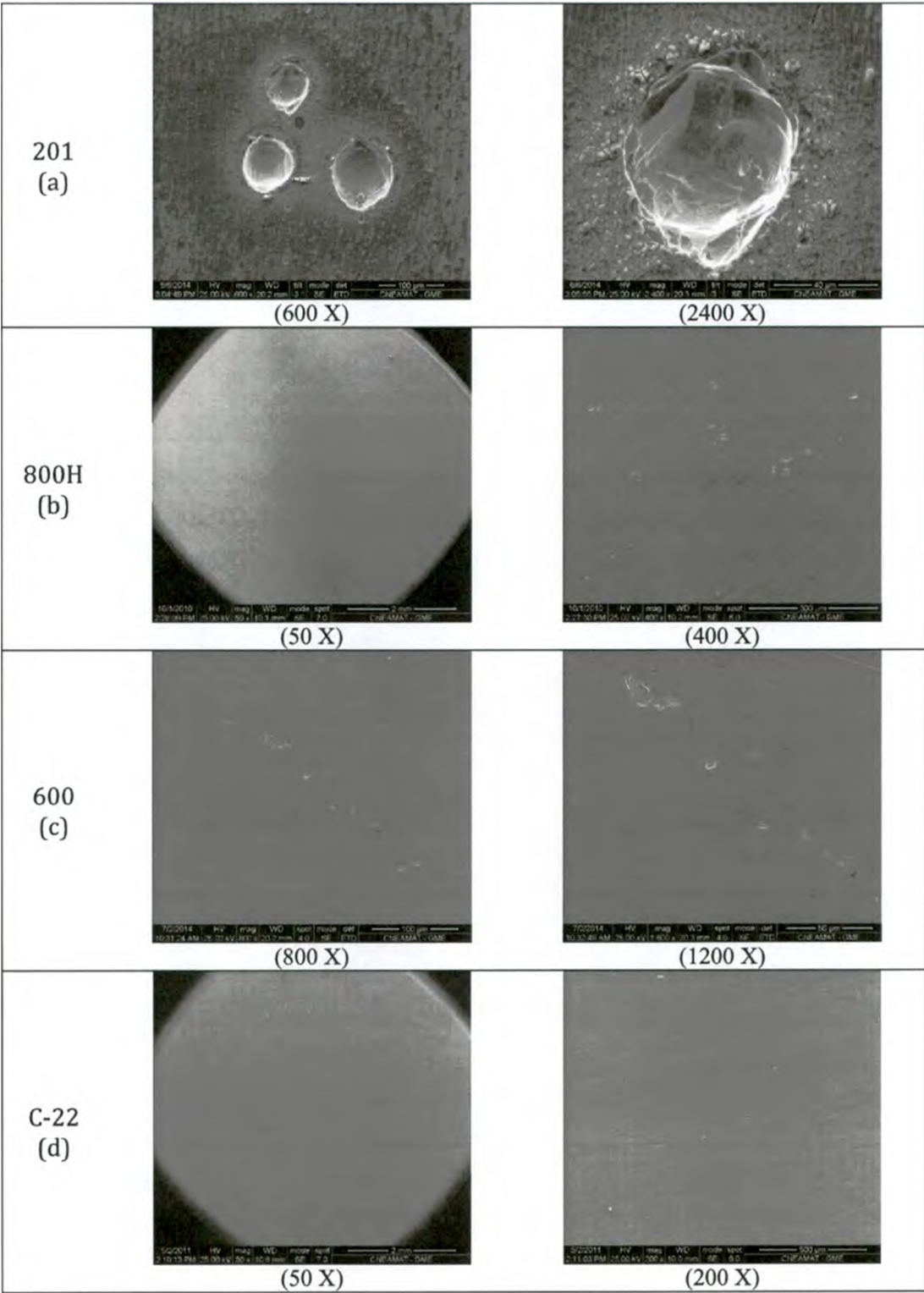


Figura 4.11: Micrografía de la probeta prismática de la aleación (a) 201, (b) 800H, (c) 600 y (d) C-22 luego de las curvas de polarización en 1,148 mol/L NaHCO_3 + 1,5 mol/L NaCl a 90°C.

4.1.3 CURVAS DE POLARIZACIÓN EN 1 MOL/L NaCl A 90°C

Se ha observado hasta el momento, que en todos los medios ensayados, la aleación C-22 presenta un pico de corriente en la zona de la transpasividad (pico anódico). Este pico también se observa en las aleaciones Ni-Cr, 600 y de forma no muy bien definida, en

la aleación 800H. El común denominador en todos los casos es la presencia de iones bicarbonato en la solución de ensayo. Se planteó entonces, eliminar el ion bicarbonato. En la figura 4.12 se presentan las curvas de polarización obtenidas para las aleaciones 201, B-3, 800H, Ni-Cr, 600 y C-22, realizadas en soluciones desairadas de 1 mol/L NaCl, a 90°C. En la tabla 4.5 se presentan los datos representativos que se obtuvieron a partir de estas curvas en función del material y de la temperatura de ensayo. Un detalle pormenorizado de todas las mediciones realizadas puede encontrarse en el Apéndice.

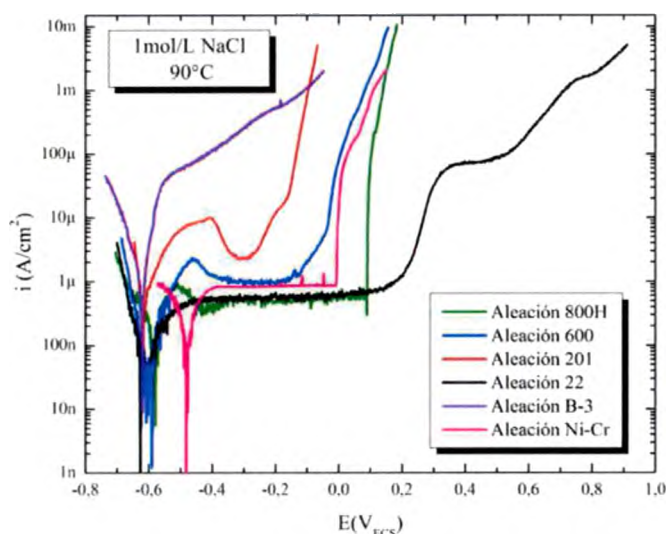


Figura 4.12: Curvas de polarización de las aleaciones 201, B-3, 800H, Ni-Cr, 600 y C-22 en solución desairada de 1 mol/L NaCl, a 90°C.

Se destacó que ninguna de las aleaciones presentó un pico anódico en la curva de polarización realizadas en 1 mol/L de NaCl a 90°C.

La curva de polarización de la aleación 201 presentó un E_{Corr} de -617 mV_{ECS}, seguido por un amplio pico de transición activo/pasiva. Luego la corriente disminuyó hasta valores cercanos a los $2,26 \times 10^{-6}$ A/cm². Esta corriente se mantuvo constante por un lapso de aproximadamente 50 mV, formando una zona de pasividad muy pequeña. Luego, sobrevino la transpasividad del material. La aleación B-3 presentó un E_{Corr} similar al de la aleación 201. Luego la corriente comenzó a aumentar. No presentó pico de transición activo/pasiva, ni tampoco zona de pasividad. Las aleaciones 800H, Ni-Cr, 600 C-22 presentaron un comportamiento similar. Las tres aleaciones, presentaron una amplia zona de pasividad, a valores de corrientes muy por debajo que la mostró la aleación 201, seguido luego de un abrupto aumento de la corriente.

Se controló el pH de la solución, midiéndolo antes y después del ensayo. El pH se mantuvo en un valor constante de 6 en todos los casos.

Se planteó la hipótesis de que la presencia del pico anódico presente en las curvas de polarización obtenidas en soluciones con bicarbonato de sodio estaba relacionado, no con el ion en sí, sino con el pH de la solución. Por esta razón se realizaron curvas de polarización en la aleación C-22 en una solución de 1 mol/L de NaCl, a la cual se le modificó el pH agregando pequeñas cantidades de una solución de 0,01 mol/L de Na(OH). De esta forma se obtuvieron valores de pH cercanos a los medidos en las soluciones de bicarbonato de sodio (pH 8 - 10). En la figura 4.13 se presenta las curvas de polarización de la aleación C-22, obtenidas en una solución desairada de 1 mol/L

NaCl, 1 mol/L NaCl + 0,01 mol/L Na(OH) pH: 8 y 1 mol/L NaCl + 0,01 mol/L Na(OH) pH: 9.5–10, a 90°C. En la tabla 4. 5 se presentan los datos representativos obtenidos de estas curvas.

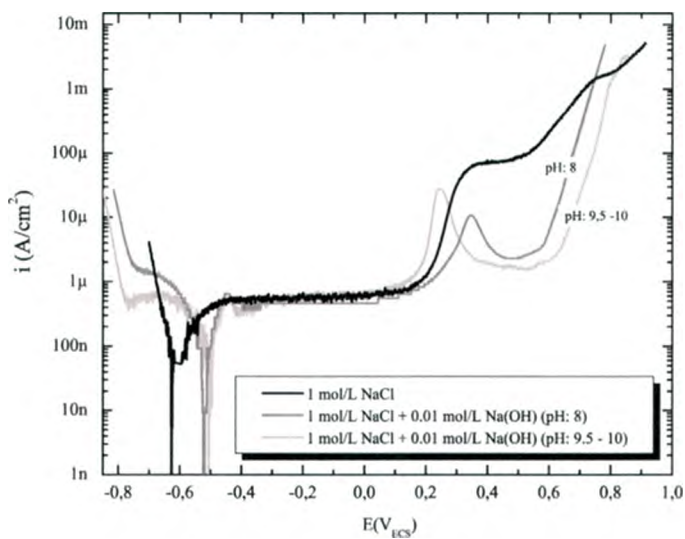


Figura 4.13: Curvas de polarización de las aleaciones C-22 en solución desairada de 1 mol/L NaCl, 1 mol/L NaCl + 0,01 mol/L Na(OH) pH: 8 y 1 mol/L NaCl + 0,01 mol/L Na(OH) pH: 9.5–10, a 90°C.

A partir de estas curvas de polarización, se pudo advertir que, a partir de un pH cercano a 8, la aleación presentó un pico anódico en las curvas de polarización. A medida que el pH fue mayor, este pico se presentó a potenciales menores y a corrientes mayores. Cuando el pH fue cercano a 8, el pico anódico se presentó en E_{PICO} igual a 350 y un i_{PICO} de $1,1 \times 10^{-5} \text{ A/cm}^2$. Mientras que para un pH en el rango de 9,5 a 10, el pico anódico se presentó en valores de E_{PICO} igual a 245 y un i_{PICO} de $2,47 \times 10^{-5} \text{ A/cm}^2$. Cabe destacar que los potenciales al cual se presentan el pico anódico (E_{PICO}) en estos casos fueron similares a los potenciales al cual se presenta el pico anódico en las curvas de polarización en soluciones con bicarbonato. Sin embargo, los valores de las corrientes máxima alcanzados (i_{PICO}) fueron menores a las corrientes máximas obtenidas en los picos anódicos obtenidos en las curvas de polarización en soluciones con iones bicarbonato.

En las curvas de polarización realizadas en las soluciones de 1 mol/L NaCl con pH modificado, se observó que luego del pico anódico, la corriente permanece constante presentando una zona pseudopasiva, al igual que en las curvas obtenidas en soluciones con iones bicarbonato. Sin embargo, la corriente alcanzada en esta zona fue mucho menor que las obtenidas en los otros medios.

1 mol/L NaCl a 90°C							
Aleación	E _{Corr} (mV _{ECS})	E _{a/p} (mV _{ECS})	i _{a/p} (A/cm ²)	i _{Pas} (A/cm ²)	E _{PICO} (mV _{ECS})	i _{PICO} (A/cm ²)	i _{PPas} (A/cm ²)
201	-617	-403	1,02E-05	2,26E-06			
B-3	-619						
800H	-579	-511	4,28E-07	4,28E-07			
Ni-Cr	-478		8,41E-07	8,41E-07			
600	-584	-457	1,06E-06	1,06E-06			
C-22	-529		5,65E+07	6,65E-07			
C-22 pH: 8	-518			5,09E-07	350	1,10E-05	2,40E-06
C-22 pH: 9,5-10	-507			5,75E-07	245	2,75E-05	1,59E-06

Tabla 4.5: Valores de E_{Corr}, E_{a/p}, i_{a/p}, i_{Pas}, E_{PICO}, i_{PICO}, i_{PPas}, de las aleaciones 201, B-3, 800H, Ni-Cr, 600 y C-22 obtenidos a partir de las curvas de polarización realizadas en 1 mol/L NaCl a 90°C, y a partir de las curvas de polarización realizadas a la aleación C-22 en 1 mol/L NaCl + 0,01 mol/L Na(OH) a pH:8 y 1 mol/L NaCl a 90°C + 0,01 mol/L Na(OH) a pH:9,5 -10, a 90°C.

4.1.4 CURVAS DE POLARIZACIÓN EN 0,5 MOL/L Na₂WO₄·H₂O (PH:9,5) A 90°C Y 0,05 MOL/L Na₂B₄O₇·10H₂O (PH: 10) A 90°

Con el indicio de que el pico anódico presente en las curvas de polarización de las aleaciones 600, Ni-Cr, 800H y C-22 estaba relacionado con el pH de la solución y no con el ion bicarbonato, se realizaron curvas de polarización a las aleaciones base níquel en otros medios con pH similares a los presentados en las soluciones de bicarbonato de sodio. Se utilizó para este fin, soluciones de tungstato de sodio y borato de sodio.

En las figuras 4.14 y 4.15 se presentan las curvas de polarización obtenidas para las aleaciones 201, B-3, 800H, Ni-Cr, 600 y C-22, realizadas en soluciones desairadas de 0,5 mol/L Na₂WO₄·H₂O (pH: 9,5), a 90°C. En la tabla 4.6 se presentan los datos representativos que se obtuvieron a partir de estas curvas en función del material. Un detalle pormenorizado de todas las mediciones realizadas puede encontrarse en el Apéndice.

La aleación 201 y B-3 presentaron un potencial de corrosión cercano a los -622 mV_{ECS}, seguido por un pico de transición activo/pasiva (figura 4.14). Para la aleación 201 la corriente se mantuvo en valores cercanos a los 4,4 x10⁻⁷ A/cm², para luego aumentar lentamente y comenzar la transpasividad del material en un potencial de 674 mV_{ECS}. En la aleación B-3, luego de presentar un pico de transición activo/pasiva, la corriente se mantuvo en valores muy superiores a los observados en las demás aleaciones. Por un lapso de aproximadamente 800 mV, la corriente osciló sin mostrar una clara zona de pasividad. Presentó un pequeño pico de corriente a los -17 mV_{ECS} y la transpasividad del material se dio a los 875 mV_{ECS} (figura 4.14).

Las aleaciones 800H, 600, Ni-Cr y C-22, presentaron un comportamiento similar (figura 4.15). Todas estas aleaciones presentaron un pequeño pico de transición activo/pasiva, seguida de una amplia zona de pasividad. Todas ellas presentaron un pico anódico. El rango de potencial al cual se presentó este pico fue similar para todas las aleaciones. Además se notó que coincidió con el rango de potencial en el que se presentaron los picos anódicos en las soluciones de iones bicarbonato.

Para el valor de la corriente máxima del pico, se observó una diferencia en el máximo de corriente alcanzado por el pico (i_{PICO}). El valor de i_{PICO} aumentó de acuerdo a $600 < 800H < Ni-Cr \sim C-22$. En el caso de la aleación C-22 y 600 se noto que, luego del pico anódico, la corriente se mantuvo constante formando una zona pseudopasiva.

El pH de la solución se midió antes y después de finalizado el ensayo y se corroboró que se mantuvo constante, en un valor de 9,5.

Luego de finalizado el ensayo, las probetas se limpiaron por ultrasonido y se observaron por microscopio electrónico de barrido. En la figura 4.16 se presentan las imágenes obtenidas en el microscopio luego de las curvas de polarización en 0,5 mol/L $Na_2WO_4.H_2O$ (pH: 9,5), a 90°C, de las aleaciones 201, B-3, 800H, Ni-Cr, 600 y C-22, respectivamente.

La aleación 201, presentó una superficie limpia, con presencia de picaduras muy pequeñas que se exhibieron de forma aislada a lo largo de la superficie de la probeta. En las micrografías de la aleación B-3 se observó una superficie cubierta de productos de corrosión. Las picaduras se presentaron en toda la superficie de la probeta. Estas fueron de forma semiesférica, de gran diámetro, pero no muy profundas. Dentro de algunas picaduras se pudo ver productos de corrosión que se presentaron de forma quebrada. Estas mismas características, se observaron en la superficie de las probetas de la aleación Ni-Cr. La aleación 800H y 600 presentaron una superficie limpia de productos de corrosión con presencia de ataque localizado. Las micrografías obtenidas de la probeta de la aleación C-22 mostraron una superficie cubierta con picaduras de muy poca profundidad. Dentro de estas picaduras se observaron productos de corrosión que se presentaron de forma quebrada.

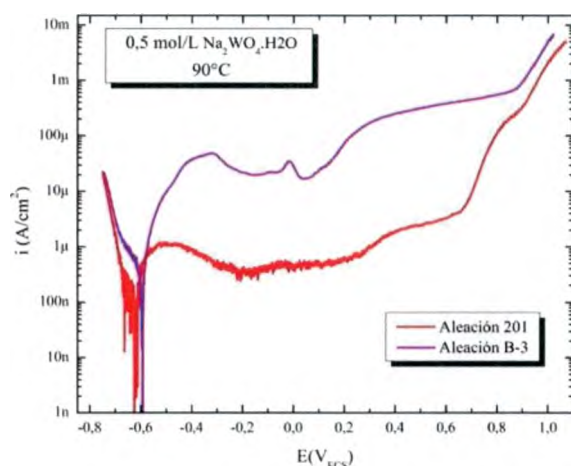


Figura 4.14: Curvas de polarización de las aleaciones 201 y B-3 en solución desairada de 0,5 mol/L $Na_2WO_4.H_2O$ (pH: 9,5), a 90°C.

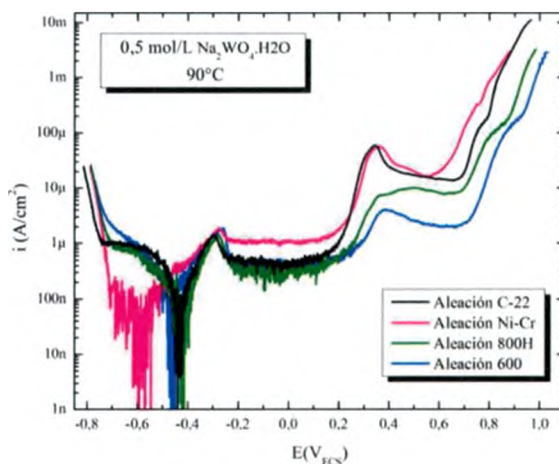


Figura 4.15: Curvas de polarización de las aleaciones C-22, Ni-Cr, 600 y 800H en solución desairada de 0,5 mol/L $Na_2WO_4.H_2O$ (pH: 9,5), a 90°C.

0,5 mol/L Na ₂ WO ₄ .H ₂ O (pH: 9,5), a 90°C.							
Aleación	E _{Corr} (mV _{ECS})	E _{a/p} (mV _{ECS})	i _{a/p} (A/cm ²)	i _{pas} (A/cm ²)	E _{PICO} (mV _{ECS})	i _{PICO} (A/cm ²)	i _{pas} (A/cm ²)
201	-622	-487	1,20E-06	4,18E-07			
B-3	-601	-320	5,60E-05	2,08E-05	-17	3,64E-05	
800H	-421	-278	1,40E-06	3,00E-07	425	9,30E-05	
Ni-Cr	-595	-274	1,60E-06	1,00E-06	354	6,03E-05	
600	-460	-264	1,90E-06	4,30E-07	384	3,90E-06	2,00E-06
C-22		-296	1,40E-06	4,80E-07	344	6,14E-06	1,40E-05

Tabla 4.6: Valores de E_{Corr}, E_{a/p}, i_{a/p}, i_{pas}, E_{PICO}, i_{PICO}, i_{pas} de las aleaciones 201, 800H, 600 y C-22 obtenidos a partir de las curvas de polarización realizadas en 0,5 mol/L Na₂WO₄.H₂O (pH: 9,5), a 90°C.

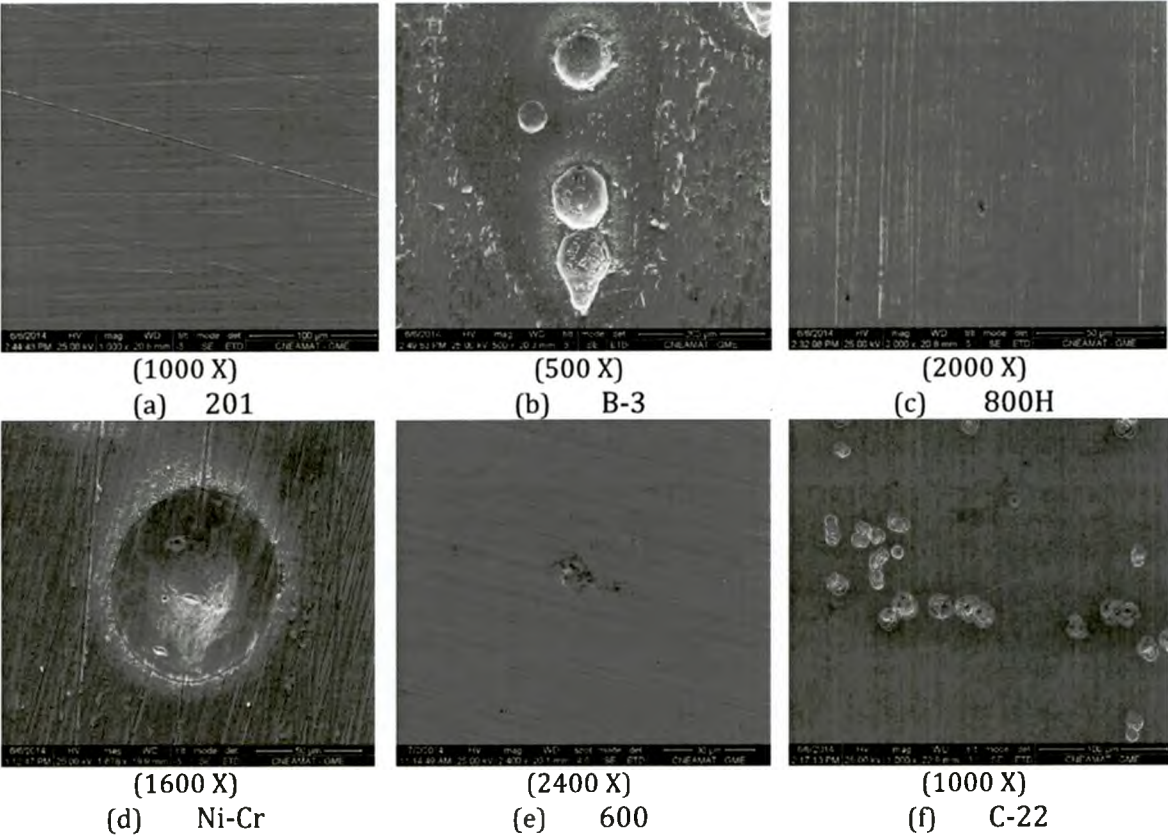


Figura 4.16: Micrografía de la probeta prismática de la aleación (a) 201, (b) B-3, (c) 800H, (d) Ni-Cr, (e) 600 y (f) C-22 luego de las curvas de polarización en 0,5 mol/L Na₂WO₄.H₂O (pH: 9,5), a 90°C.

El segundo medio con un pH cercano al observado en las soluciones de bicarbonato fue una solución de borato de sodio. En las figuras 4.17 y 4.18 se presentan las curvas de polarización obtenidas para las aleaciones 201, B-3, 800H, Ni-Cr, 600 y C-22, realizadas en soluciones desaireadas de 0,05 mol/L Na₂B₄O₇.H₂O (pH: 10), a 90°C. En la tabla 4.7 se presentan los datos representativos que se obtuvieron a partir de estas curvas en función del material. Un detalle pormenorizado de todas las mediciones realizadas puede encontrarse en el Apéndice. El pH de la solución se midió antes y

después de finalizado el ensayo y se corroboró que se mantuvo constante, en un valor de 10.

Las aleaciones 201 y B-3 presentaron un comportamiento análogo (figura 4.17). Ambas aleaciones presentaron un E_{Corr} similar, seguido por una amplia zona de pasividad. Luego se presentó la transpasividad del material. En la aleación B-3, antes de que la corriente aumentase bruscamente, se observó una zona en donde la corriente presentó aumentos oscilantes. Las aleaciones 600, Ni-Cr y C-22, presentaron un comportamiento similar (figura 4.18). Luego del potencial de corrosión, todas presentaron una amplia zona de pasividad seguida por la presencia de un pico anódico. Para la aleación 800H, no se observó una zona donde la corriente permaneciese constante, sino que, luego de presentarse el E_{Corr} , la corriente aumentó lentamente hasta formar el pico anódico. El rango de potencial al cual se presentó el pico anódico fue similar para todas las aleaciones. Sin embargo, se observó una diferencia en el máximo de corriente alcanzado por el pico (i_{PICO}). El valor de i_{PICO} aumentó de acuerdo a $800\text{H} < 600 < \text{Ni-Cr} < \text{C-22}$. Luego del pico, en todas las aleaciones de este grupo, se observó una zona pseudopasiva donde la corriente permaneció constante por un lapso de aproximadamente 200 mV. Al alcanzar aproximadamente los 680 mV_{ECS}, la corriente aumentó dando lugar a la transpasividad de las aleaciones.

Luego de finalizado el ensayo, las probetas se limpiaron por ultrasonido y se observaron por microscopio electrónico de barrido. En la figura 4.19 se presentan las imágenes obtenidas en el microscopio luego de las curvas de polarización en 0,05 mol/L $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (pH: 10), a 90°C, de las aleaciones 201, B-3, 800H, Ni-Cr, 600 y C-22, respectivamente.

Las micrografías de las aleaciones 201, 800H, 600 y C-22 presentaron una superficie limpia de productos de corrosión sin presencia de ataque localizado.

En las aleaciones B-3 y Ni-Cr se observó la presencia de picaduras a lo largo de toda la superficie de las probetas. Este resultado fue algo repetitivo e inesperado.

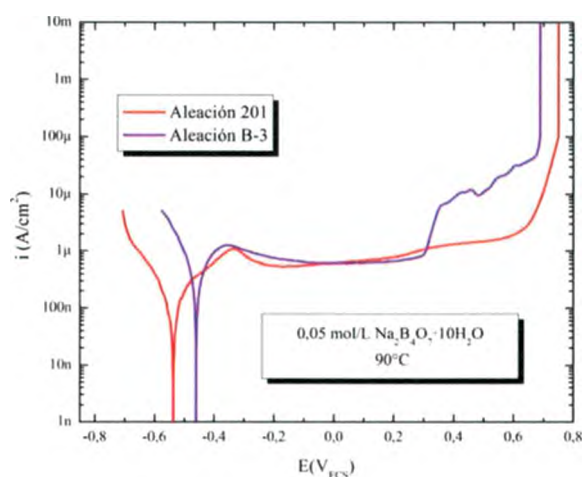


Figura 4.17: Curvas de polarización de las aleaciones 201 y B-3 en solución desairada de 0,05 mol/L $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (pH: 10), a 90°C

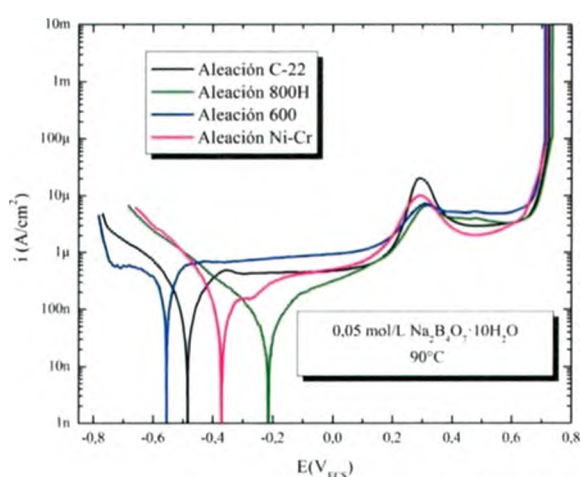


Figura 4.18: Curvas de polarización de las aleaciones C-22, Ni-Cr, 600 y 800H en solución desairada de 0,05 mol/L $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (pH: 10), a 90°C.

0,05 mol/L Na ₂ B ₄ O ₇ .H ₂ O (pH: 10), a 90°C							
Aleación	E _{Corr} (mV _{ECS})	E _{a/p} (mV _{ECS})	i _{a/p} (A/cm ²)	i _{Pas} (A/cm ²)	E _{PICO} (mV _{ECS})	i _{PICO} (A/cm ²)	i _{PPas} (A/cm ²)
201	-535	-332	1,30E-06	6,80E-07			
B-3	-460			6,13E-07			
800H	-214	316	7,10E-06	3,50E-06			
Ni-Cr	-372			5,25E-07	293	1,07E-05	2,10E-06
600	-555			8,38E-07	313	7,40E-06	5,07E-06
C-22	-484			4,54E-07	292	2,05E-05	2,96E-06

Tabla 4.7: Valores de E_{Corr}, E_{a/p}, i_{a/p}, i_{Pas}, E_{PICO}, i_{PICO}, i_{PPas}, de las aleaciones 201, B-3, 800H, Ni-Cr, 600 y C-22 obtenidos a partir de las curvas de polarización realizadas en 0,05 mol/L Na₂B₄O₇.H₂O (pH: 10), a 90°C.

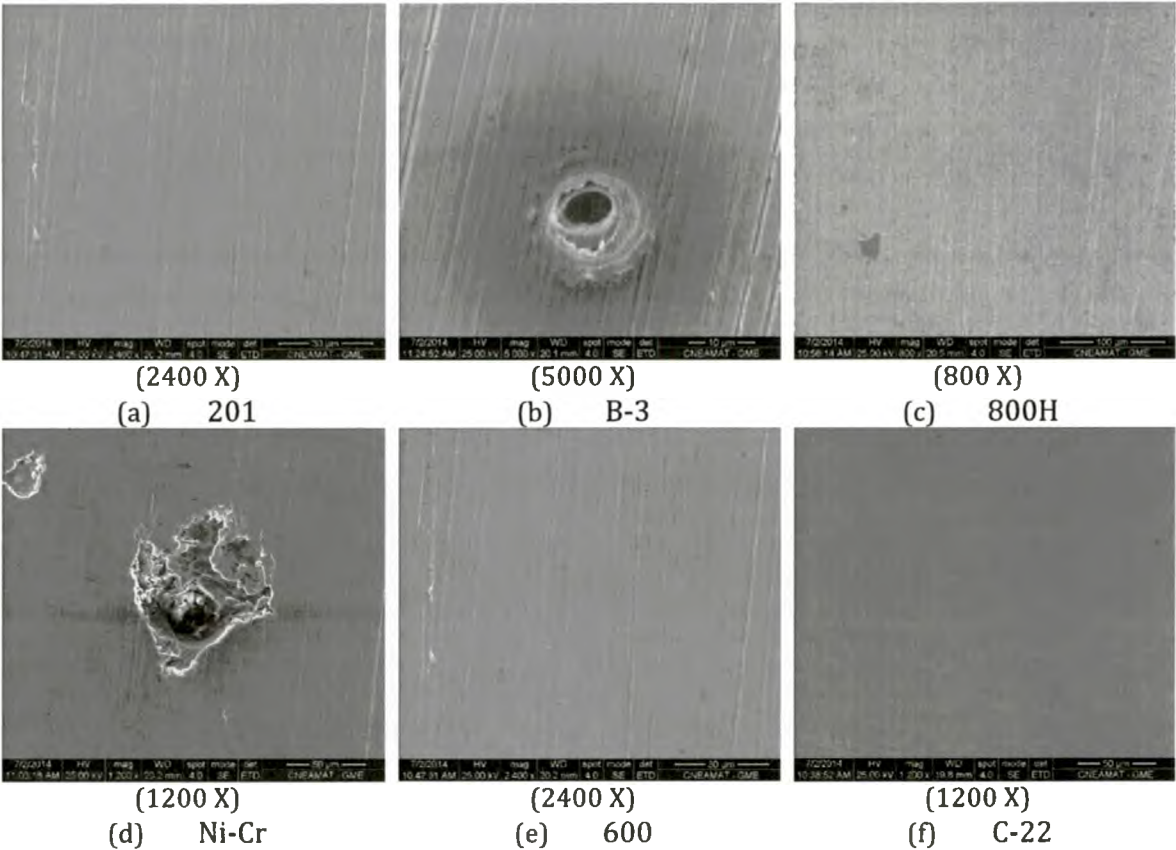


Figura 4.19: Micrografía de la probeta prismática de las aleaciones 201, B-3, 800H, Ni-Cr, 600 y C-22, luego de las curvas de polarización en 0,05 mol/L Na₂B₄O₇.H₂O (pH: 10), a 90°C.

4.2 ESTUDIO DE LA SUSCEPTIBILIDAD A LA CORROSIÓN BAJO TENSIÓN

4.2.1 ENSAYOS DE TRACCIÓN A VELOCIDAD DE DEFORMACIÓN LENTA EN 1,148 MOL/L NaHCO₃ + 1,5 MOL/L NaCl A 90°C

En una primera instancia del trabajo de esta Tesis se contó con probetas de las aleaciones C-22, 600, 800 y 201 para realizar los ensayos de tracción a baja velocidad de deformación. En busca de obtener información sobre la susceptibilidad a la CBT de estas aleaciones se decidió utilizar un medio lo suficientemente severo como para garantizar la fisuración de la aleación C-22 e indagar sobre las demás aleaciones. Por esa razón los ensayos de tracción se realizaron en una solución de 1,148 mol/L NaHCO₃ + 1,5 mol/L NaCl a 90°C. Estos ensayos se realizaron aplicando un potencial constante de +200 mV_{ECS}, +300mV_{ECS} y +400mV_{ECS}. Estos potenciales se seleccionaron en función a los datos obtenidos a partir de las curvas de polarización de las aleaciones realizadas bajo las mismas condiciones. La elección de estos potenciales nos permitió evaluar la susceptibilidad a la CBT de las aleaciones en estudio en el rango de potenciales al cual se presentan los picos anódicos.

Unos de los inconvenientes más importantes que se tuvo, relacionado con los ensayos de tracción, fue la limitada cantidad de probetas disponibles. Por esta razón no todos se realizaron por duplicado. Un detalle pormenorizado de todas las mediciones realizadas y cuales presentan su duplicado puede encontrarse en el Apéndice.

En la figuras 4.20, 4.26, 4.32 y 4.38, se presentan las curvas tensión vs tiempo obtenidas a partir de los ensayos de tracción realizados al aire (ensayo control) y en 1,148 mol/L NaHCO₃ + 1,5 mol/L NaCl a 90°C, y a 200 mV_{ECS}, +300mV_{ECS} y +400mV_{ECS}, para la aleaciones C-22, 600, 800H y 201, respectivamente. Las curvas representadas por una línea pertenece al ensayo control. Las curvas representadas por líneas y puntos pertenecen a las condiciones en las que se pretendió evaluar la susceptibilidad a la CBT. A partir de las curvas resultantes se obtuvieron los valores de tensión máxima, y tiempo de falla o ruptura. Una vez finalizados los ensayos, se midieron las dimensiones de las probetas que permitieron calcular el % de elongación de la probeta y % de reducción de área transversal de la probeta. Estos resultados se encuentran expresados en las tabla 4.8.

Las probetas se limpiaron en ultrasonido y se observaron en el microscopio electrónico de barrido (MEB). Se debe destacar que para establecer si un material sufrió CBT se tomaron en cuenta los resultados obtenidos a partir de las curvas resultantes del ensayo de tracción, más las imágenes obtenidas en el MEB.

En la figura 4.20, se observó que el ensayo de tracción realizado al aire de la aleación C-22 alcanzó un valor de tensión máxima de 724 MPa y el tiempo de ruptura se encontró en las 58,67 h. La exposición de la aleación en un medio corrosivo durante el ensayo de tracción modificó ambos valores, reduciéndolos. A medida que el potencial aplicado durante el ensayo fue mayor, menor fue la tensión máxima alcanzada y el tiempo de ruptura. Las micrografías obtenidas a partir de la observación de las probetas ensayadas se presentan en las figuras 4.21 al 4.24.

Las micrografías obtenidas de la probeta ensayada al aire (ensayo control) de la aleación C-22, exhibieron una importante deformación plástica, características de las

fracturas dúctiles (figura 4.21). Mientas que las micrografías de la probeta en forma longitudinal mostraron una visible reducción del área de la probeta, las imágenes del área de fractura presentaron una morfología básica de fractura dúctil, donde se observó una superficie de fractura con depresiones semiesféricas o semielipsoidales denominadas “cavidades” o “dimples” [10].

Las imágenes de la probeta ensayada en el medio y a un potencial aplicado de 200 mV_{ECS} no mostraron diferencias con la observada en el ensayo control (figura 4.22). Estas imágenes no mostraron evidencias de que la aleación C-22 hubiese sufrido CBT cuando se la ensayó en 1,148 NaHCO₃ + 1,5 NaCl, 90°C a 200 mV_{ECS}. Sin embargo, los resultados obtenidos a partir de las curvas de tensión vs tiempo indicaron una disminución tanto en la tensión máxima alcanzada como en el tiempo de ruptura (figura 4. 20). Para poder aclarar este conflicto, la probeta de tracción fue incluida y pulida longitudinalmente. Esto nos permitió observar si existieron fisuras que indicaran un principio de CBT. En la figura 4.25 se presentan las imágenes obtenidas de las probetas de tracción, luego del ensayo a en 1,148 NaHCO₃ + 1,5 NaCl, 90°C a 200 mV_{ECS}, incluidas y pulidas longitudinalmente. Al no observarse fisuras a lo largo la probeta, se pudo establecer que la diferencia observada con la curva control, no se debió a la fisuración de la aleación C-22.

A diferencia de lo observado en el ensayo a 200 mV_{ECS}, cuando las probetas de la aleación C-22 se ensayaron a 300 mV_{ECS} y 400 mV_{ECS}, exhibieron claras evidencias de sufrir CBT (figuras 4.23 y 4.24). Las micrografías de las probetas en forma longitudinal mostraron fisuras secundarias a lo largo de todo el cuerpo. No se observó una apreciable deformación plástica ni tampoco una reducción del área de fractura. Las micrografías del área de fractura mostraron una superficie bien diferenciada entre la fractura dúctil y la frágil tranagranular [10]. A medida que el potencial aplicado fue mayor, mayor fue el área correspondiente a la fractura frágil.

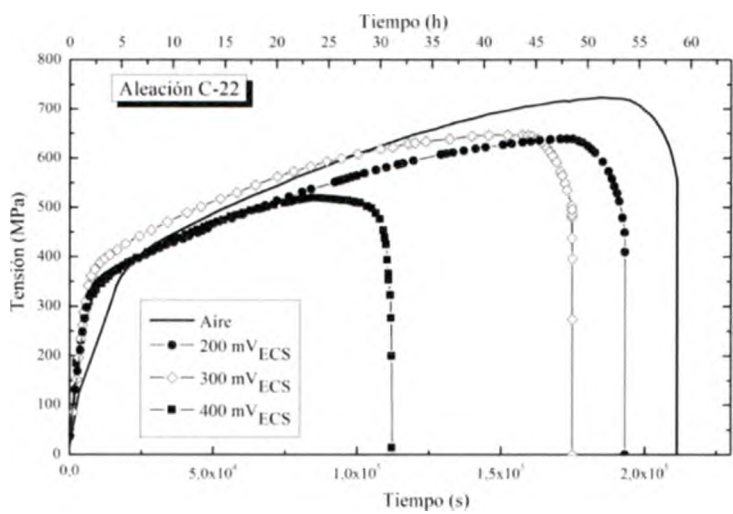


Figura 4.20 : Curvas tensión vs tiempo obtenidas a partir de los ensayos de tracción de la aleación C-22 realizadas en aire y en 1,1 mol/L NaHCO₃ + 1,5 mol/L NaCl a 90°C y 200 mV_{ECS}, 300 mV_{ECS} y 400 mV_{ECS}.

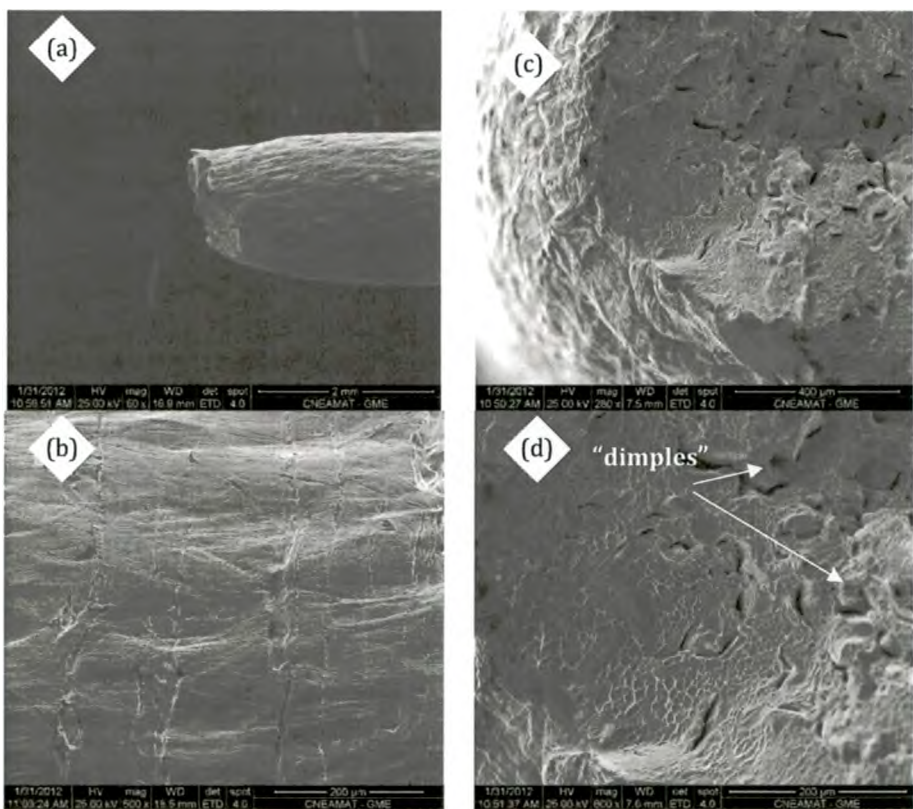


Figura 4.21: Micrografías de la probeta de la aleación C-22 luego del ensayo de tracción realizado al aire. (a) y (b): vista longitudinal. (c) y (d): vista transversal.

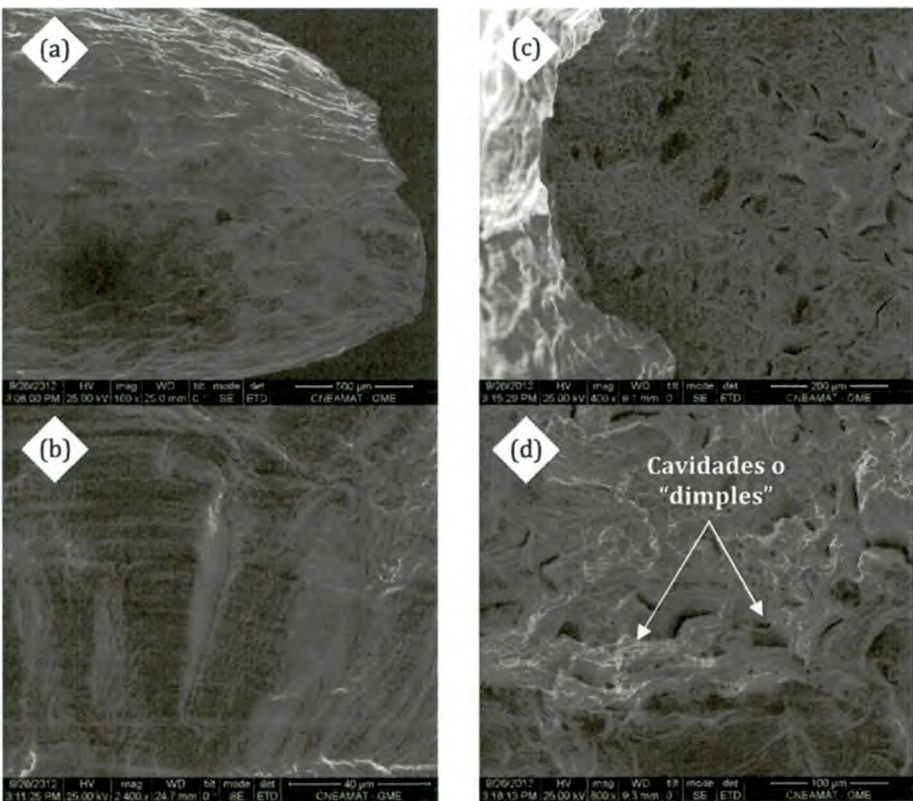


Figura 4.22: Micrografías de la probeta de la aleación C-22 luego del ensayo de tracción realizado en 1,148 NaHCO_3 + 1,5 NaCl , 90°C a 200 mV_{ECS} . (a), (b): vista longitudinal. (c) y (d): vista transversal.

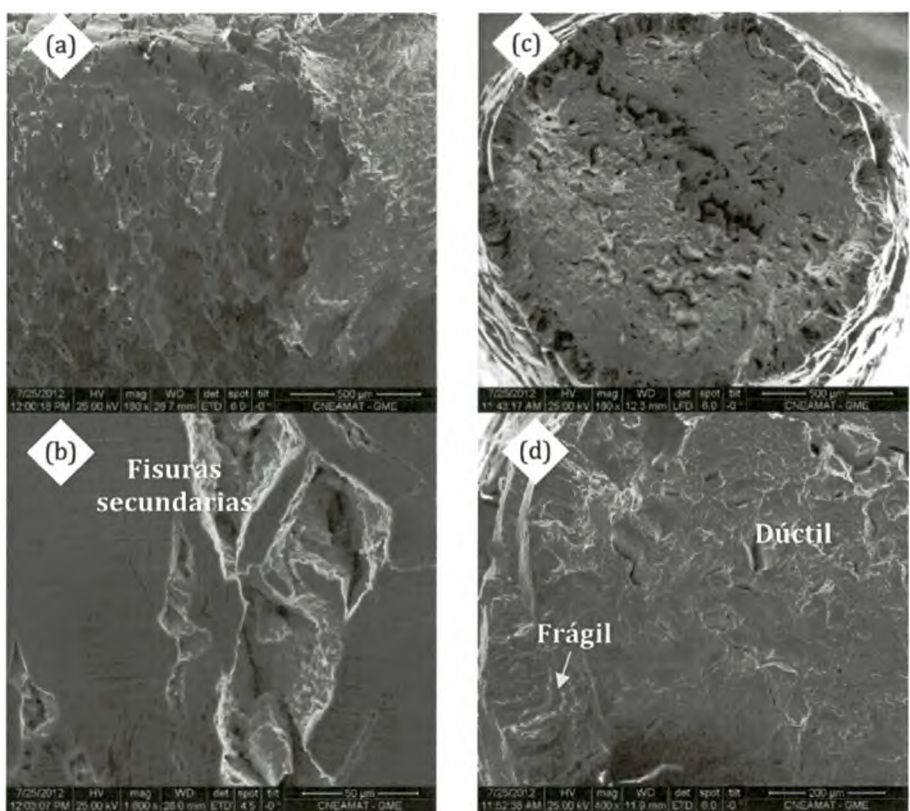


Figura 4.23: Micrografías de la probeta de la aleación C-22 luego del ensayo de tracción realizado en 1,148 NaHCO₃ + 1,5 NaCl, 90°C a 300 mV_{ECS}. (a) y (b): vista longitudinal. (c) y (d): vista transversal.

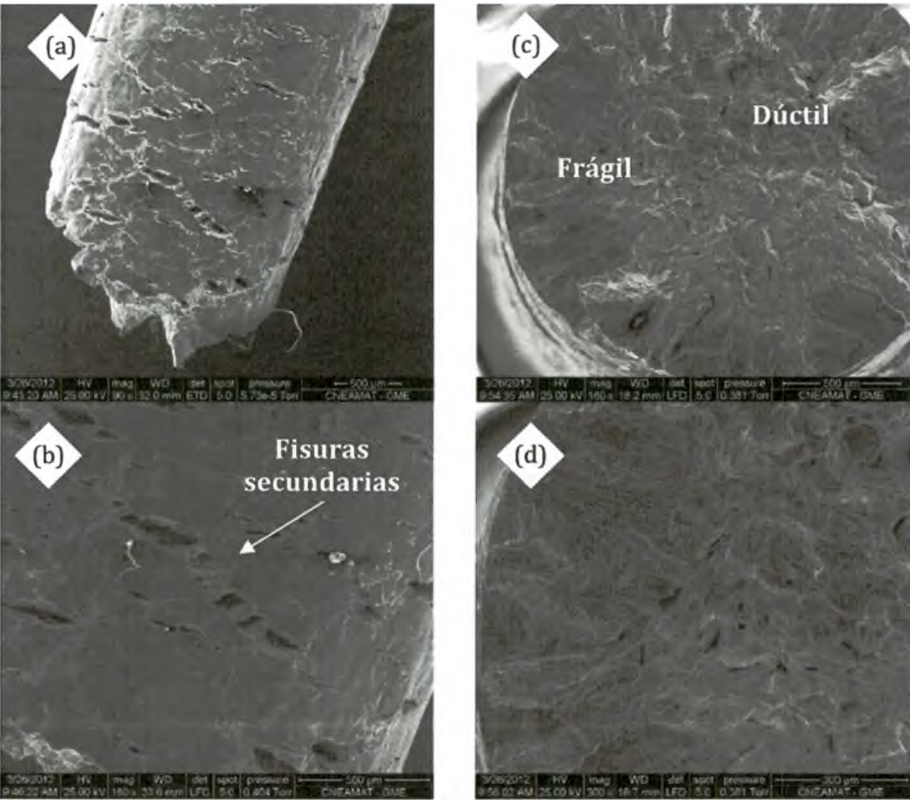


Figura 4.24: Micrografías de la probeta de la aleación C-22 luego del ensayo de tracción realizado en 1,148 NaHCO₃ + 1,5 NaCl, 90°C a 400 mV_{ECS}. (a), (b) y (c): vista longitudinal. (d), (e) y (f): vista transversal.

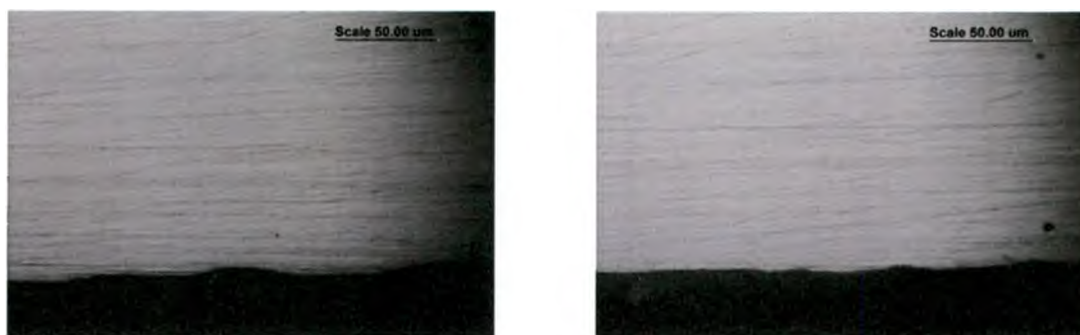


Figura 4.25: Micrografías de la probeta de tracción de la aleación C-22 incluida y pulida longitudinalmente, luego de realizado el ensayo en 1,148 NaHCO_3 + 1,5 NaCl , 90°C a $200\text{ mV}_{\text{ECS}}$. No se observaron fisuras.

En la figura 4.26, se presentan las curvas de tensión vs tiempo obtenidas a partir de los ensayos de tracción a velocidad de tracción lenta, realizados al aire y en 1,148 NaHCO_3 + 1,5 NaCl , 90°C a $200\text{ mV}_{\text{ECS}}$, $300\text{ mV}_{\text{ECS}}$ y $400\text{ mV}_{\text{ECS}}$, correspondiente a la aleación 600. En el ensayo control se observó que la tensión máxima fue similar a la presentada por la aleación C-22, 723 MPa. Sin embargo, el tiempo de duración fue de tan solo 30,33 h.

Las curvas obtenidas a partir de los ensayos realizados en el medio corrosivo, presentaron una disminución de la tensión máxima alcanzada. Se observó una disminución en el tiempo de ruptura únicamente en el ensayo a $400\text{ mV}_{\text{ECS}}$. En las figuras 4.27 a 4.30, se presentan las micrografías de la probeta de la aleación 600 luego del ensayo de tracción realizado al aire, y en 1,1 mol/L NaHCO_3 + 1,5 mol/L NaCl a 90°C a $200\text{ mV}_{\text{ECS}}$, $300\text{ mV}_{\text{ECS}}$ y $400\text{ mV}_{\text{ECS}}$, respectivamente.

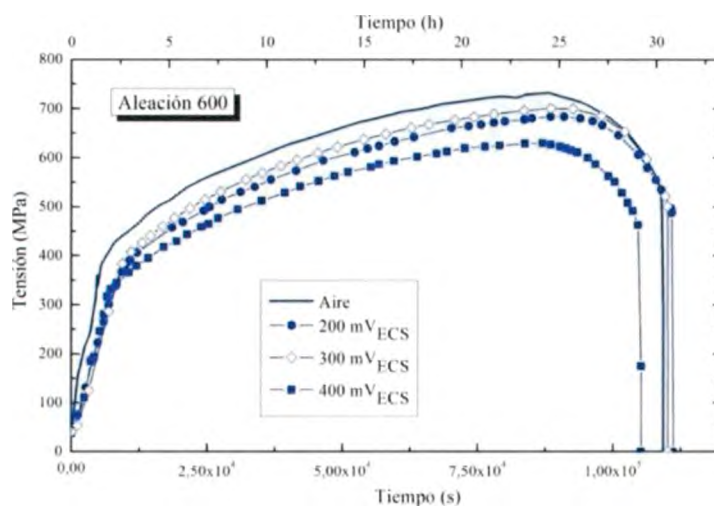


Figura 4.26 : Curvas tensión vs tiempo obtenidas a partir de los ensayos de tracción de la aleación 600 realizadas en aire y en 1,1 mol/L NaHCO_3 + 1,5 mol/L NaCl a 90°C y $200\text{ mV}_{\text{ECS}}$, $300\text{ mV}_{\text{ECS}}$ y $400\text{ mV}_{\text{ECS}}$.

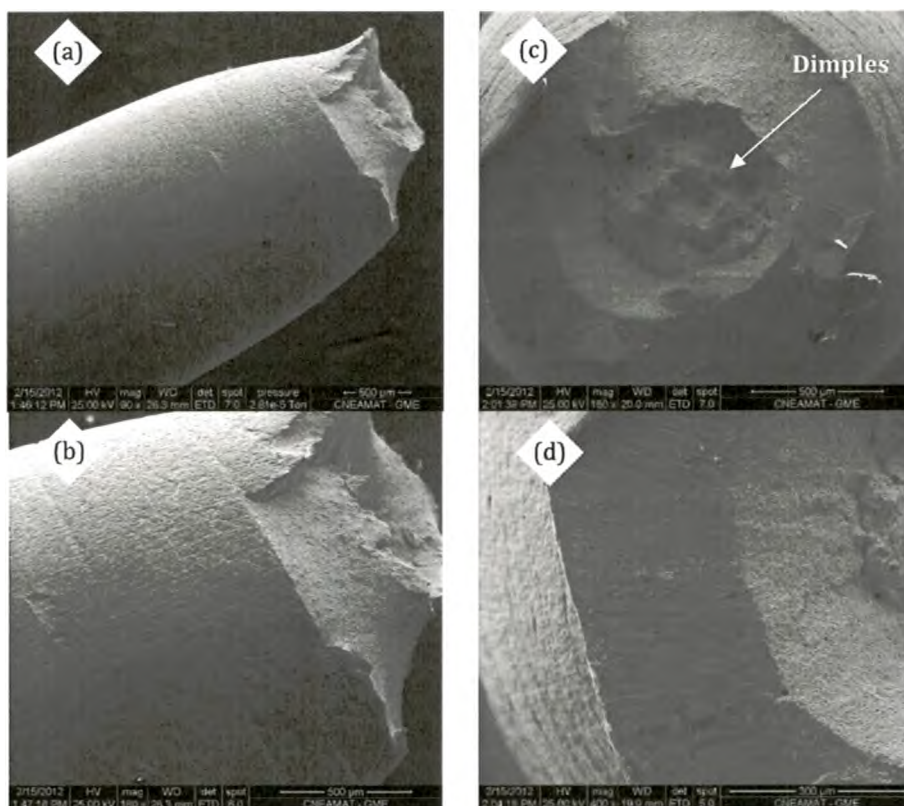


Figura 4.27 Micrografías de la probeta de la aleación 600 luego del ensayo de tracción realizado al aire (a) y (b): vista longitudinal. (c) y (d): vista transversal.

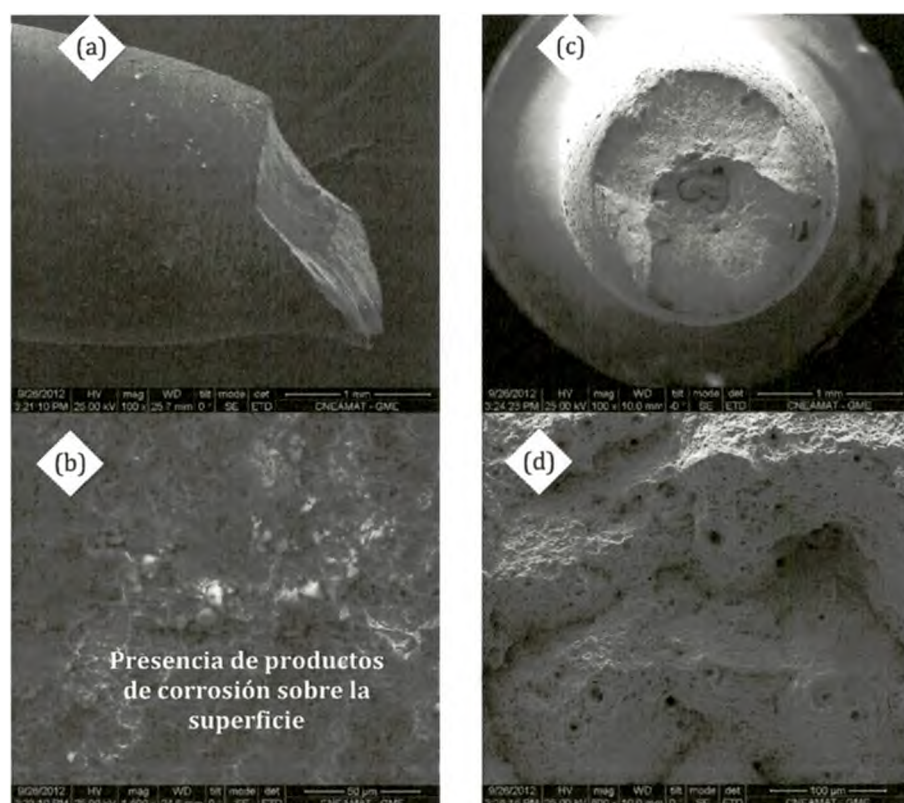


Figura 4.28: Micrografías de la probeta de la aleación 600 luego del ensayo de tracción realizado en 1,148 NaHCO_3 + 1,5 NaCl , 90°C a 200 mV_{ECS} . (a) y (b): vista longitudinal. (c) y (d): vista transversal.

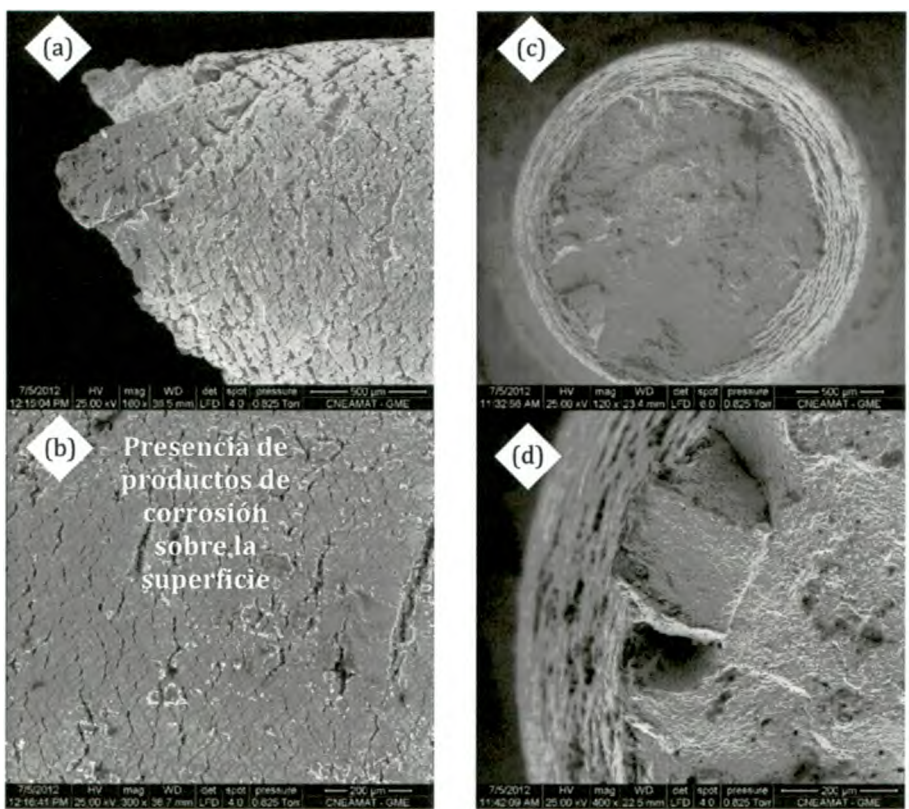


Figura 4.29: Micrografías de la probeta de la aleación 600 luego del ensayo de tracción realizado en 1,148 NaHCO₃ + 1,5 NaCl, 90°C a 300 mV_{ECS}. (a) y (b): vista longitudinal. (c) y (d): vista transversal.

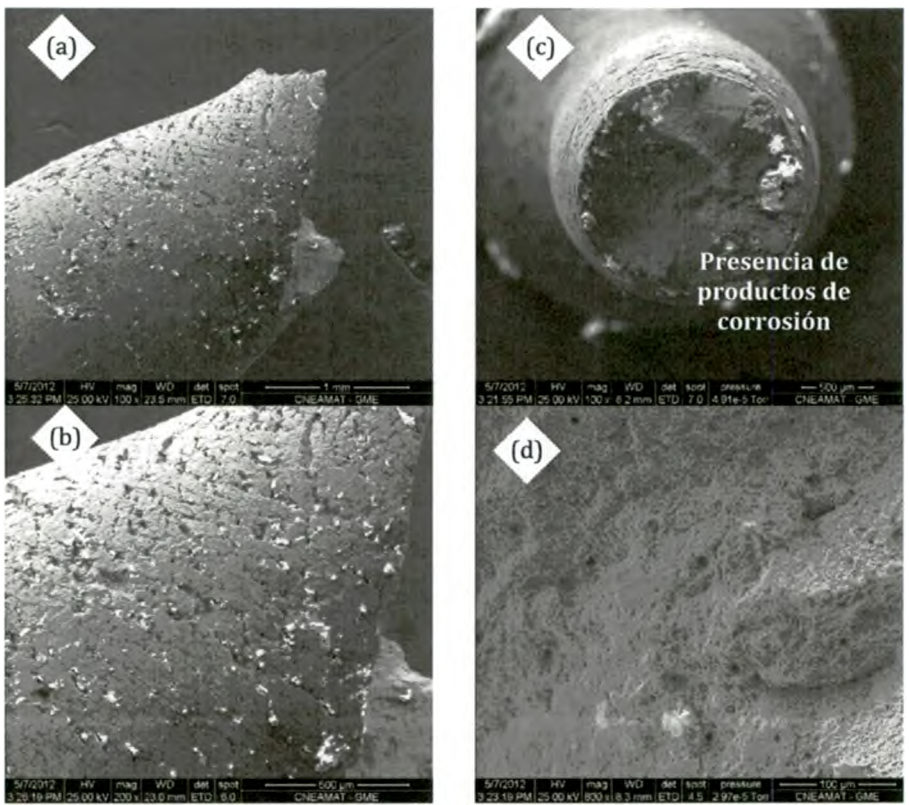


Figura 4.30: Micrografías de la probeta de la aleación 600 luego del ensayo de tracción realizado en 1,148 NaHCO₃ + 1,5 NaCl, 90°C a 400 mV_{ECS}. (a) y (b): vista longitudinal. (c) y (d): vista transversal.

Las micrografías obtenidas de la probeta ensayada al aire (ensayo control), mostraron una importante deformación plástica acompañada una visible reducción del área de la probeta en la zona de ruptura (figura 4.27). Se observó la presencia de cavidades características de fractura dúctil.

Las micrografías de la probeta de la aleación 600 ensayada a 200 mV_{ESC}, presentaron un formato similar al observado en la probeta del ensayo control. No presentaron evidencias de CBT. La superficie de la probeta se mostró cubierta de productos de corrosión cuarteados (figura 4.28).

Cuando el ensayo se realizó a los potenciales de 300 mV_{ECS} y 400 mV_{ECS}, las probetas presentaron algunas diferencias (figuras 4.29 y 4.30). En las micrografías obtenidas bajo estas condiciones, se observó la presencia de fisuras a lo largo del cuerpo de las mismas. Sin embargo en el área de fractura no se pudo diferenciar áreas de fractura dúctil y frágil. En ambas probetas se halló productos de corrosión sobre la superficie, y en la probeta ensayada a 400mV_{ECS} se observó daño producido por corrosión localizada.

Para poder obtener mayor información, las probetas de tracción fueron incluidas y pulidas longitudinalmente. En la figura 4.31 se presentan las imágenes obtenidas de las probetas de tracción, luego del ensayo a en 1,148 NaHCO₃ + 1,5 NaCl, 90°C a 300 mV_{ECS} y 400 mV_{ECS}, incluidas y pulidas longitudinalmente. Se observó que en ambos casos, las probetas presentaron pequeñas fisuras perendiculares a la dirección de tracción. Cuando el potencial aplicado fue de 400 mV, se notó que las fisuras nacían a partir de dos lugares diferentes. Algunas fisuras comenzaban desde el borde de la probeta, mientras que otras crecían a partir del fondo de las picaduras que se presentaron en el material. Debido a que en la zona de fractura no se pudo identificar claramente la presencia de una fractura frágil se estableció que la aleación 600 presentó fisuración incipiente.

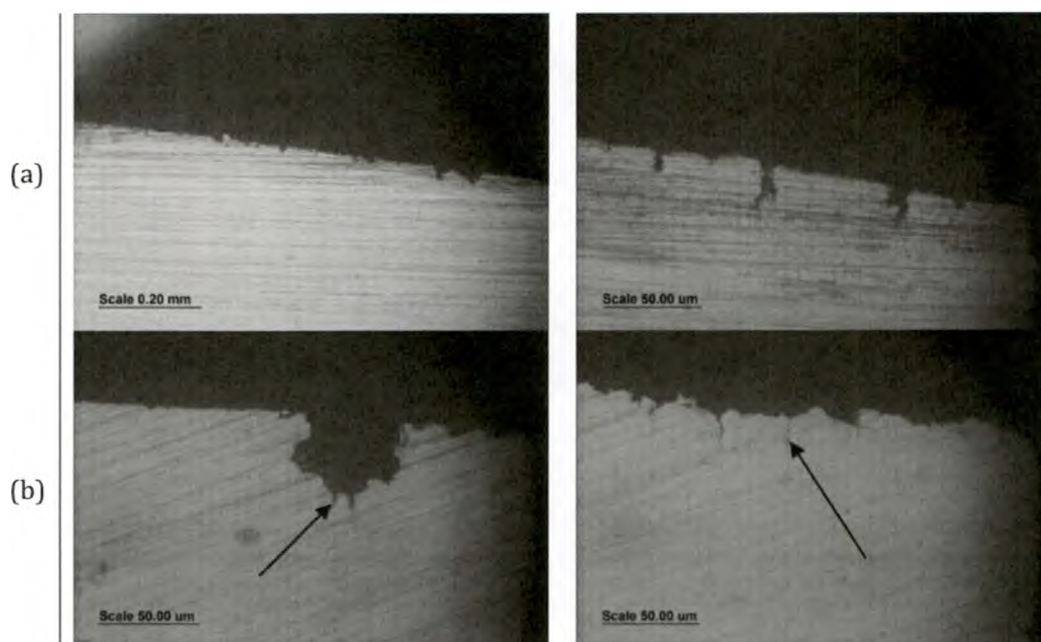


Figura 4.31: Micrografías de las probetas de tracción de la aleación 600 incluidas y pulida longitudinalmente, luego de realizado el ensayo en 1,148 NaHCO₃ + 1,5 NaCl, 90°C a (a) 300 mV_{ECS} y (b) 400 mV_{ECS}. Se observaron fisuras a lo largo de las probetas.

En la figura 4.32, se presentan las curvas de tensión vs tiempo obtenidas a partir de los ensayos de tracción, realizados al aire y en 1,148 NaHCO₃ + 1,5 NaCl, 90°C a 200 mV_{ECS} 300 mV_{ECS} y 400 mV_{ECS}, correspondientes a la aleación 800H. En el ensayo control

se observó que la tensión máxima fue de 568 MPa y el tiempo de ruptura fue de 28,53 h. Las curvas obtenidas a partir de los ensayos realizados en el medio y a 200 mV_{ECS} y 300 mV_{ECS} no presentaron variaciones significativas con respecto a la curva control. Cuando el potencial fue de 400 mV_{ECS}, la curva de tensión vs tiempo mostró una brusca disminución tanto en tensión máxima como en tiempo de ruptura.

Las micrografías obtenidas de las probetas luego de finalizado el ensayo se muestran en las figuras 4.33 a 4.36.

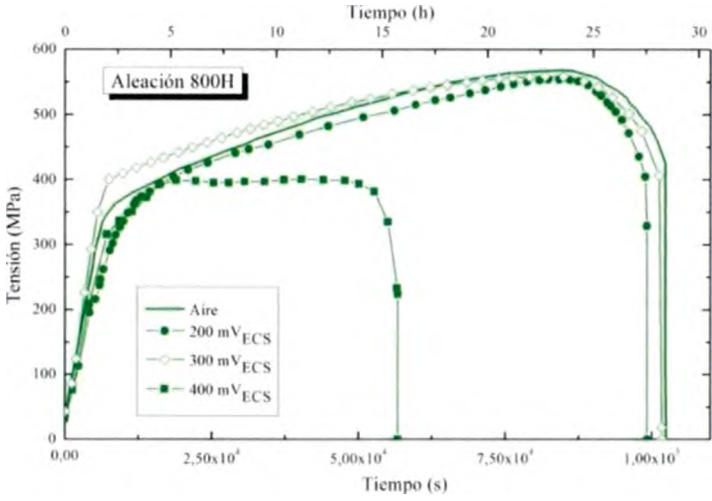


Figura 4.32 : Curvas tensión vs tiempo obtenidas a partir de los ensayos de tracción de la aleación 800H realizadas en aire y en 1,1 mol/L NaHCO₃ + 1,5 mol/L NaCl a 90°C y 200 mV_{ECS}, 300 mV_{ECS} y 400 mV_{ECS}.

Las micrografías obtenidas de la probeta ensayada al aire (ensayo control), mostraron las características típicas que presentan las rupturas por fractura dúctil: una importante deformación plástica acompañada con una notable reducción de área (figura 4.33).

La morfología presentada en la probeta ensayada en el medio y a un potencial aplicado de 200 mV_{ECS}, no mostró diferencias con la obtenida en el ensayo control (figura 4.34). Se observó la presencia de productos de corrosión en el área de ruptura de la probeta. Teniendo en cuenta además, que en la curva tensión vs tiempo correspondiente, la aleación no presentó diferencias significativas con la curva control, se pudo establecer que bajo estas condiciones la aleación 800H no presentó CBT.

En la probeta que se ensayó a 300 mV_{ECS}, se observó fisuras secundarias a lo largo del cuerpo de la misma. Sin embargo en el área de fractura no se presentaron evidencias de CBT (figura 4.35). Al igual que en los casos anteriores la probeta se incluyó y pulió longitudinalmente en busca de mayor información (figura 4.37). Se observó que la probeta presentó pequeñas fisuras perpendiculares a la dirección de tracción cuando se ensayó en 1,148 NaHCO₃ + 1,5 NaCl, 90°C a 300 mV_{ECS}.

Las micrografías obtenidas para las probetas ensayadas a 400 mV_{ECS} mostraron una extrema corrosión generalizada bajo estas condiciones de estudio. Debido a ello no se pudo determinar si la aleación 800H presentaba CBT.

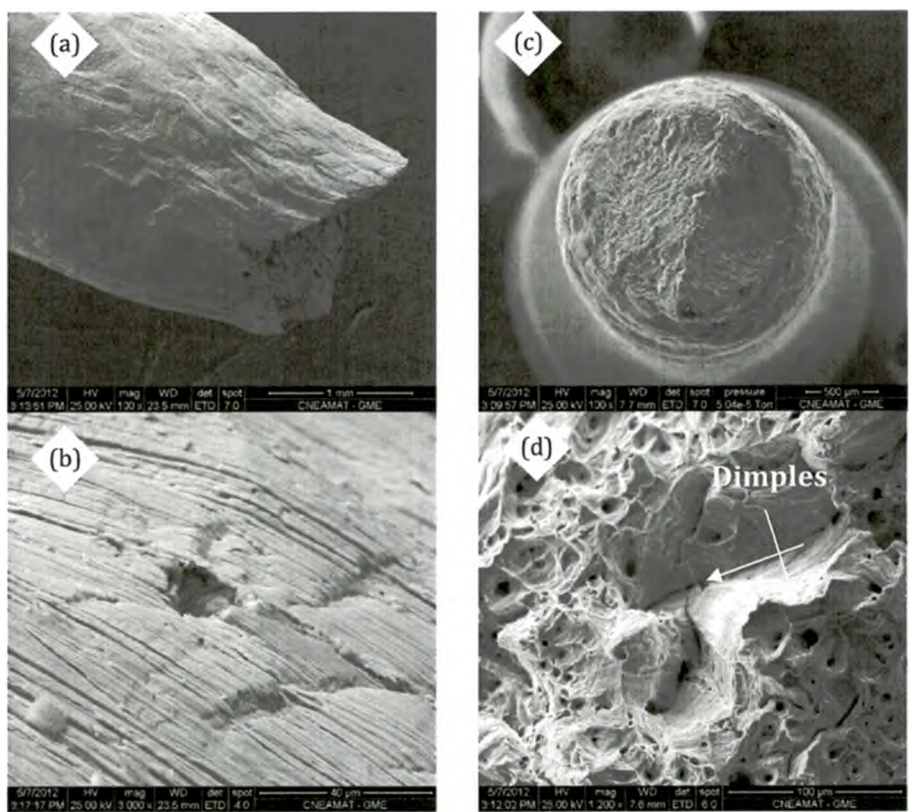


Figura 4.33: Micrografías de la probeta de la aleación 600 luego del ensayo de tracción realizado al aire. (a) y (b): vista longitudinal. (c) y (d): vista transversal.

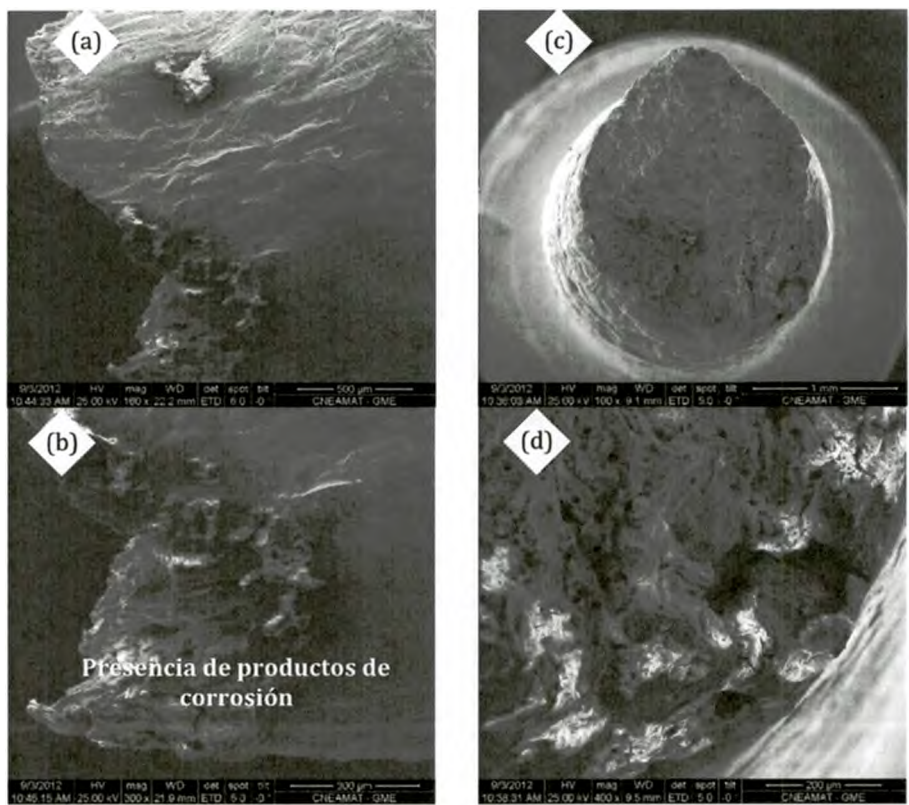


Figura 4.34: Micrografías de la probeta de la aleación 800H luego del ensayo de tracción realizado en 1,148 NaHCO_3 + 1,5 NaCl , 90°C a 200 mV_{ECS}. (a) y (b): vista longitudinal. (c) y (d): vista transversal.

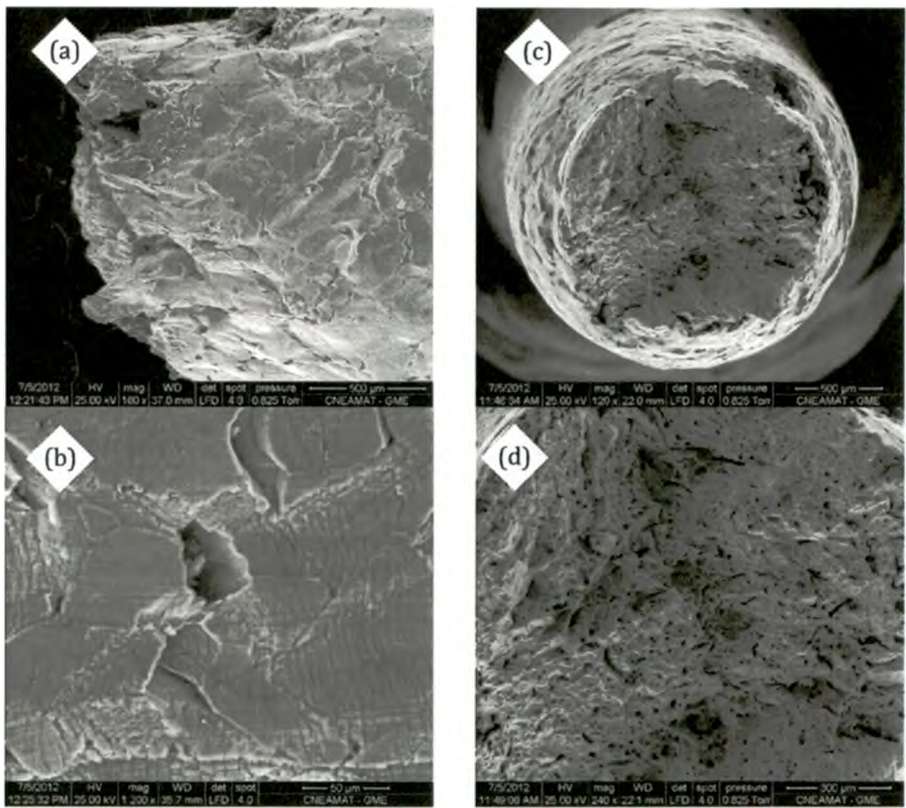


Figura 4.35: Micrografías de la probeta de la aleación 800H luego del ensayo de tracción realizado en 1,148 NaHCO₃ + 1,5 NaCl, 90°C a 300 mV_{ECS}. (a) y (b): vista longitudinal. (c) y (d): vista transversal.

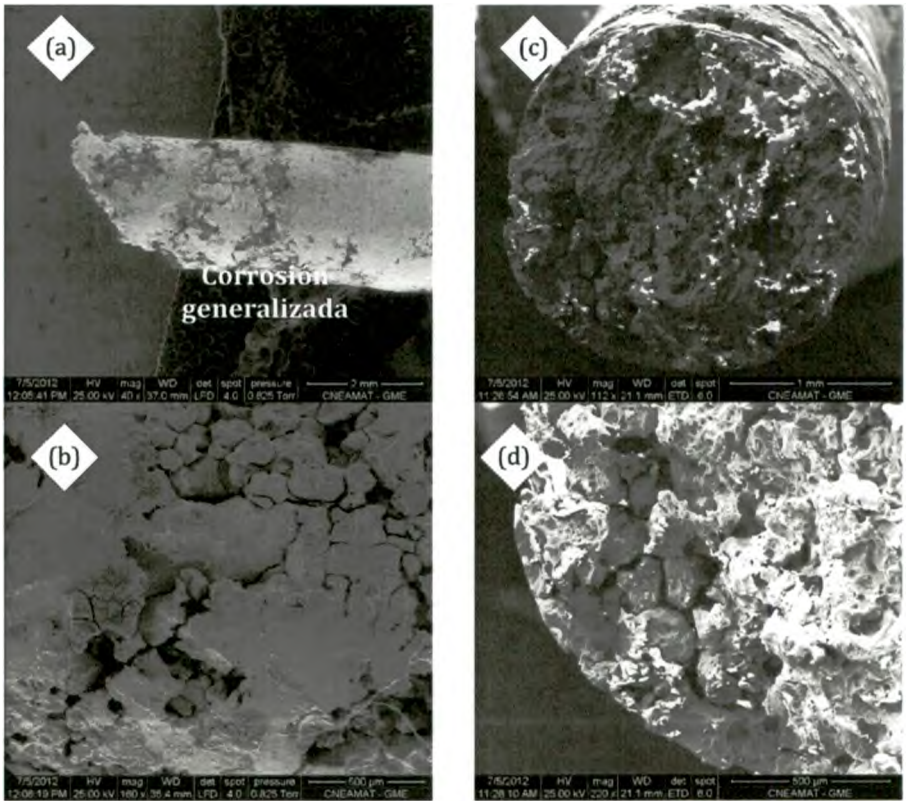


Figura 4.36: Micrografías de la probeta de la aleación 800H luego del ensayo de tracción realizado en 1,148 NaHCO₃ + 1,5 NaCl, 90°C a 400 mV_{ECS}. (a) y (b): vista longitudinal. (c) y (d): vista transversal.

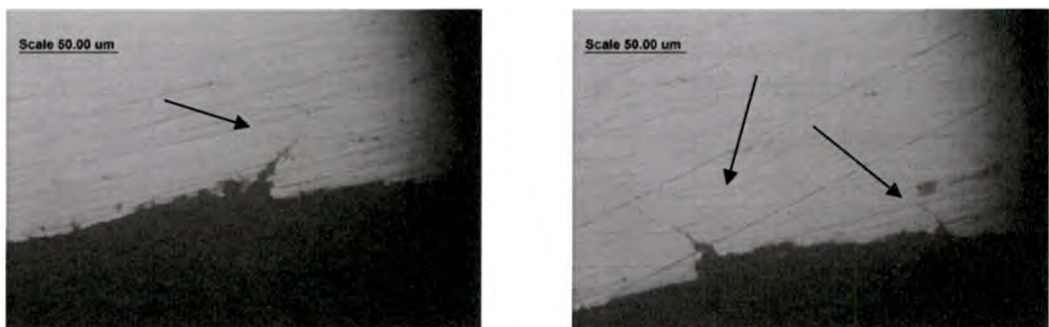


Figura 4.37: Micrografías de las probeta de tracción de la aleación 800H incluida y pulida longitudinalmente, luego de realizado el ensayo en 1,148 NaHCO_3 + 1,5 NaCl , 90°C a 300 mV_{ECS} . Se observaron fisuras a lo largo de las probetas.

En la figura 4. 38, se presentan las curvas de tensión vs tiempo obtenidas a partir de los ensayos de tracción a velocidad de tracción lenta, realizados al aire y en 1,148 NaHCO_3 + 1,5 NaCl , 90°C a 200 mV_{ECS} 300 mV_{ECS} y 400 mV_{ECS} , correspondientes a la aleación 201. En el ensayo control se observó que la tensión máxima fue de 414 MPa y el tiempo de ruptura fue de aproximadamente 25 h. Las curvas obtenidas a partir de los ensayos realizados en el medio y a los distintos potenciales no mostraron relación unos con otros. En todos los casos, la tensión máxima alcanzada fue menor a la obtenida en el ensayo control, mientras que el tiempo de ruptura mostró una gran discrepancia entre los ensayos. A diferencias de lo observado en las demás aleaciones, las probetas de la aleación 201 ensayadas en el medio sufrieron un extremo daño por corrosión generalizada. Esto pudo ser el causante de la diferencias entre las curvas tensión vs tiempo obtenidas para este material. En las figuras 4.39 a 4.42 se presentan las micrografías de las probetas de la aleación 201 obtenidas a partir de la observación por MEB. Mientras que la probeta ensayada al aire presentó una fractura dúctil con una importante reducción del área de fractura, las probetas ensayadas en el medio exhibieron un extremo daño por corrosión. Debido a esto no pudo determinarse si esta aleación 201 sufrió CBT bajo estas condiciones de estudio.

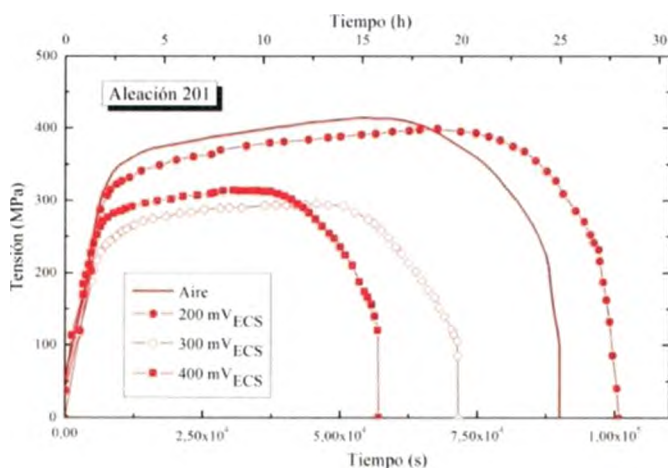


Figura 4.38 : Curvas tensión vs tiempo obtenidas a partir de los ensayos de tracción de la aleación 201 realizadas en aire y en 1,1 mol/L NaHCO_3 + 1,5 mol/L NaCl a 90°C y 200 mV_{ECS} , 300 mV_{ECS} y 400 mV_{ECS} .

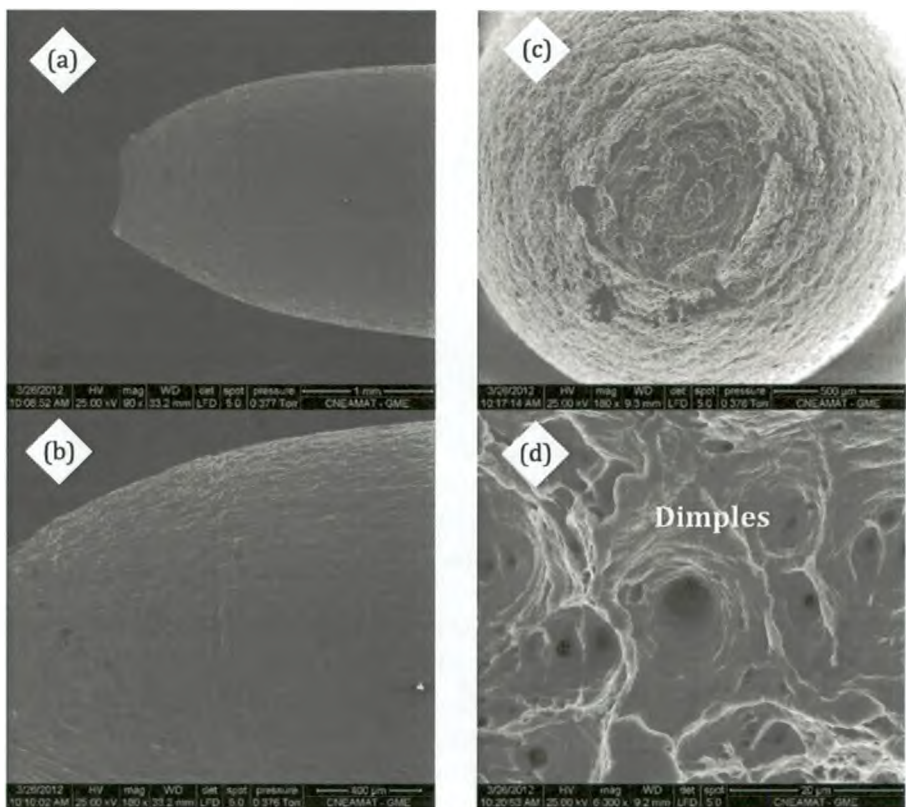


Figura 4.39 Micrografías de la probeta de la aleación 201 luego del ensayo de tracción realizado al aire. (a) y (b): vista longitudinal. (c) y (c): vista transversal.

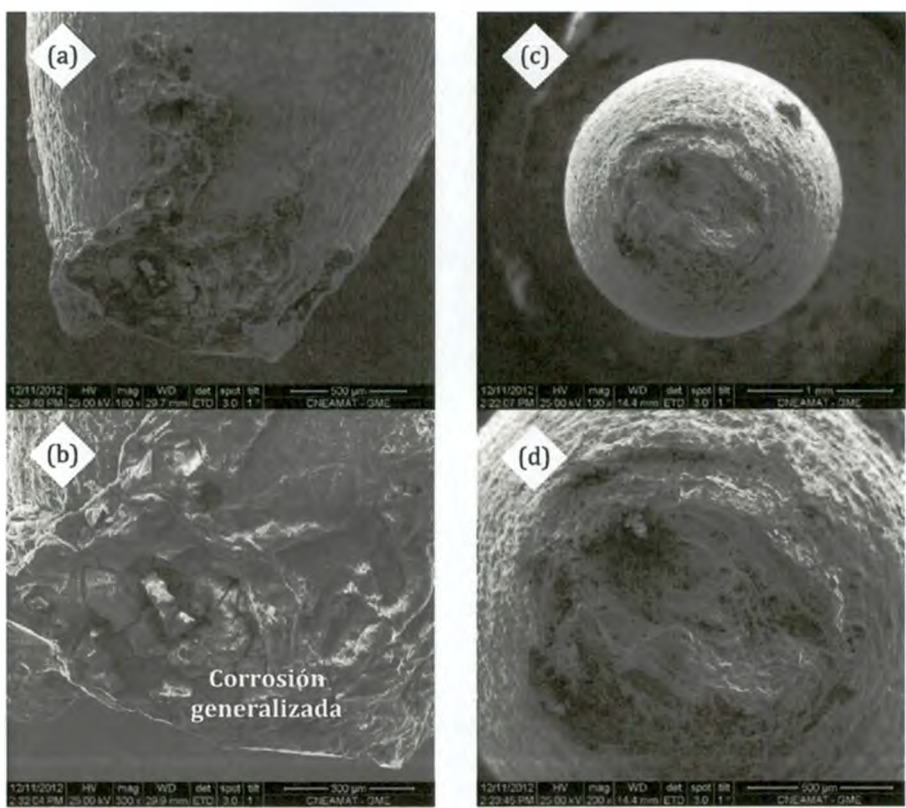


Figura 4.40: Micrografías de la probeta de la aleación 201 luego del ensayo de tracción realizado en 1,148 NaHCO_3 + 1,5 NaCl , 90°C a 200 mV_{ECS}. (a) y (b): vista longitudinal. (c) y (c): vista transversal.

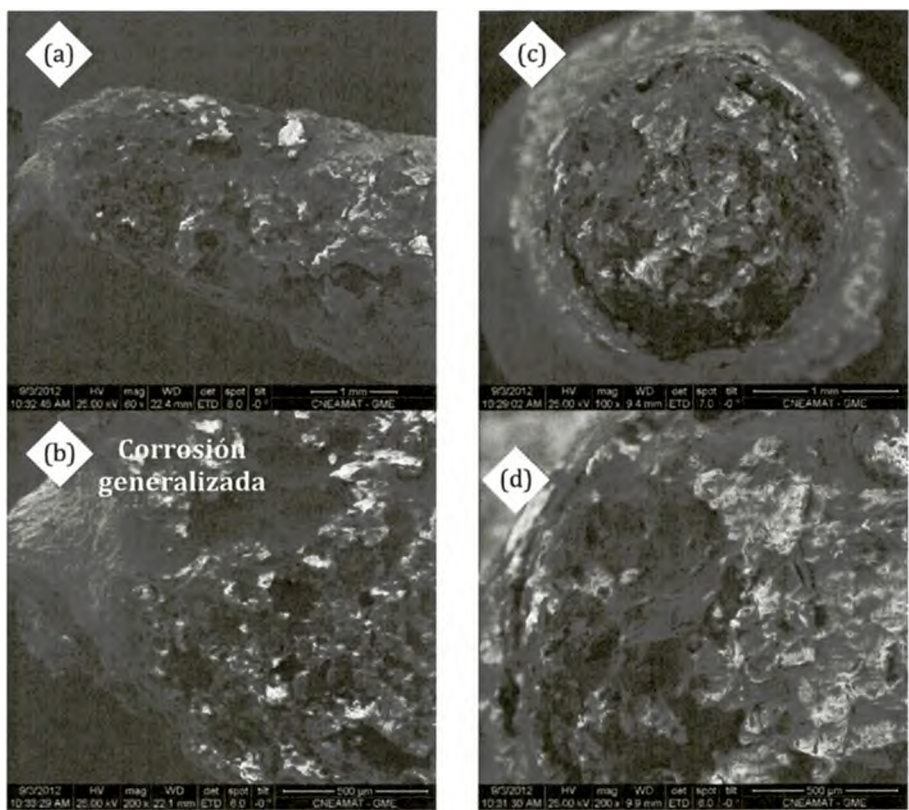


Figura 4.41: Micrografías de la probeta de la aleación 201 luego del ensayo de tracción realizado en 1,148 NaHCO₃ + 1,5 NaCl, 90°C a 300 mV_{ECS}. (a) y (b): vista longitudinal. (c) y (d): vista transversal.

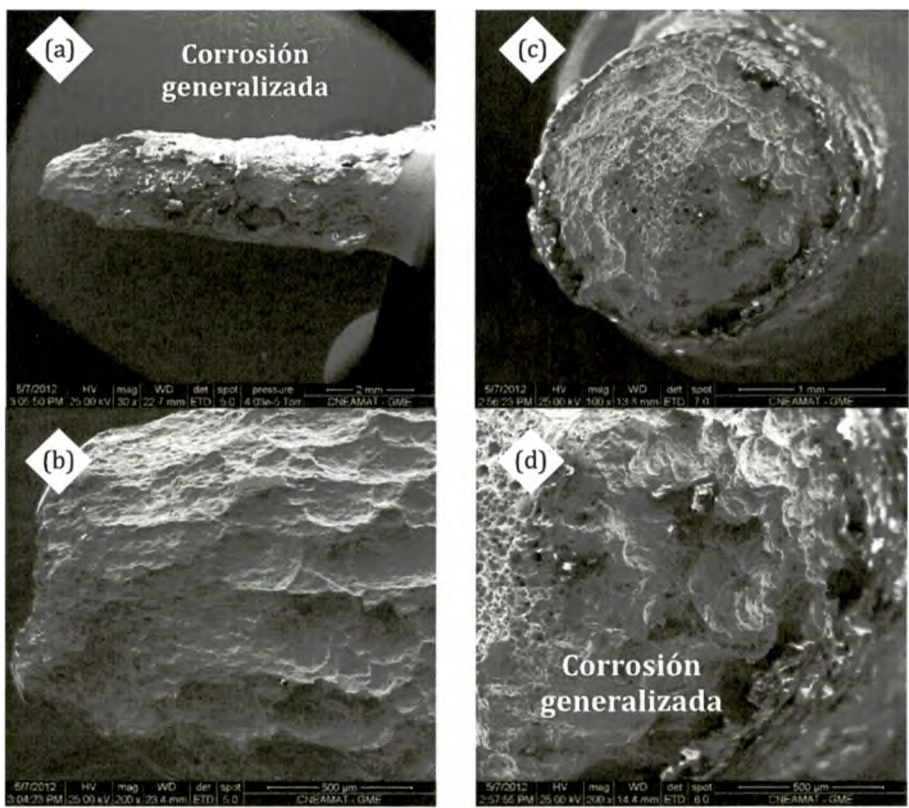


Figura 4.42: Micrografías de la probeta de la aleación 201 luego del ensayo de tracción realizado en 1,148 NaHCO₃ + 1,5 NaCl, 90°C a 400 mV_{ECS}. (a) y (b): vista longitudinal. (c) y (d): vista transversal.

Aleación	Medio de ensayo	Potencial aplicado (mV _{ECS})	Tensión máxima (MPa)	Elongación (%)	Reducción del área (%)	Tiempo de falla (h)	Resultado
201	Aire	No se aplica	414	24,81	89,65	24,99	Inerte
	1,1 mol/L NaHCO ₃ + 1,5 mol/l NaCl, 90°C	200	399	28,62	83,77	27,98	Severa corrosión generalizada
		300	313	13,65	67,58	15,85	
		400	296	16,87	74,15	19,88	
800H	Aire	No se aplica	568	24,96	49,47	28,53	Inerte
	1,1 mol/L NaHCO ₃ + 1,5 mol/l NaCl, 90°C	200	554	24,64	49,61	27,55	No CBT
		300	558	24,94	58,51	28,27	Principio de CBT
		400	400	11,46	30,52	15,75	Severa corrosión generalizada
600	Aire	No se aplica	723	22,86	59,03	30,33	Inerte
	1,1 mol/L NaHCO ₃ + 1,5 mol/l NaCl, 90°C	200	687	28,52	62,07	30,88	No CBT
		300	672	18,91	59,50	30,60	Principio de CBT
		400	629	22,26	54,75	29,13	Principio de CBT
C-22	Aire	No se aplica	724	42,65	71,79	58,67	Inerte
	1,1 mol/L NaHCO ₃ + 1,5 mol/l NaCl, 90°C	200	638	42,62	64,12	53,67	No CBT
		300	646	33,96	53,09	48,53	CBT
		400	518	24,83	49,39	31,00	CBT

Tabla 4.8: Valores de tensión máxima, % de elongación, % de reducción de área y tiempo de ruptura obtenidos a partir de las curvas de tracción realizados en las aleaciones 201, 800H, 600 y C-22 en aire y en 1,1 mol/L NaHCO₃ + 1,5 mol/l NaCl a 90°C y a 200mV_{ECS}, 300mV_{ECS} y 400 mV_{ECS}.

La representación gráfica del grado en que se modificaron las variables obtenidas a partir de los ensayos realizados en el medio, en función a las variables resultantes del ensayo control, se muestra en las figuras 4.43 a 4.46. En ellas se presentan la relación entre los valores obtenidos a partir del ensayo realizado en el medio y los valores obtenidos a partir del ensayo realizado al aire para las aleaciones C-22, 600, 800H y 201.

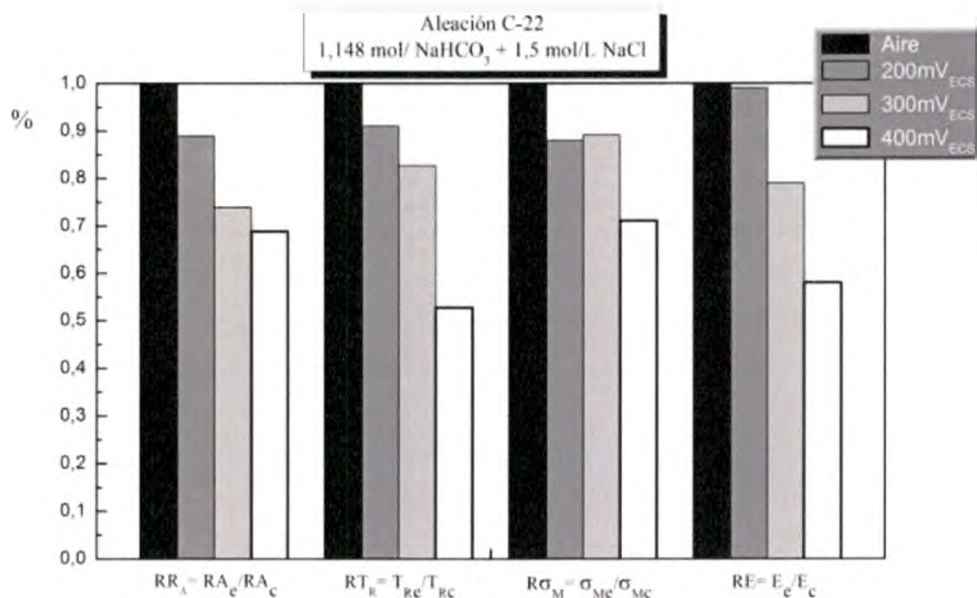


Figura 4.43: Relación de los Valores de tensión máxima, % de elongación, % de reducción de área y tiempo de ruptura, obtenidos a partir de los resultados de las curvas de tracción realizados a la aleación C-22 en aire y en 1,1 mol/L NaHCO_3 + 1,5 mol/l NaCl a 90°C y a 200mV_{ECS}, 300mV_{ECS} y 400 mV_{ECS}.

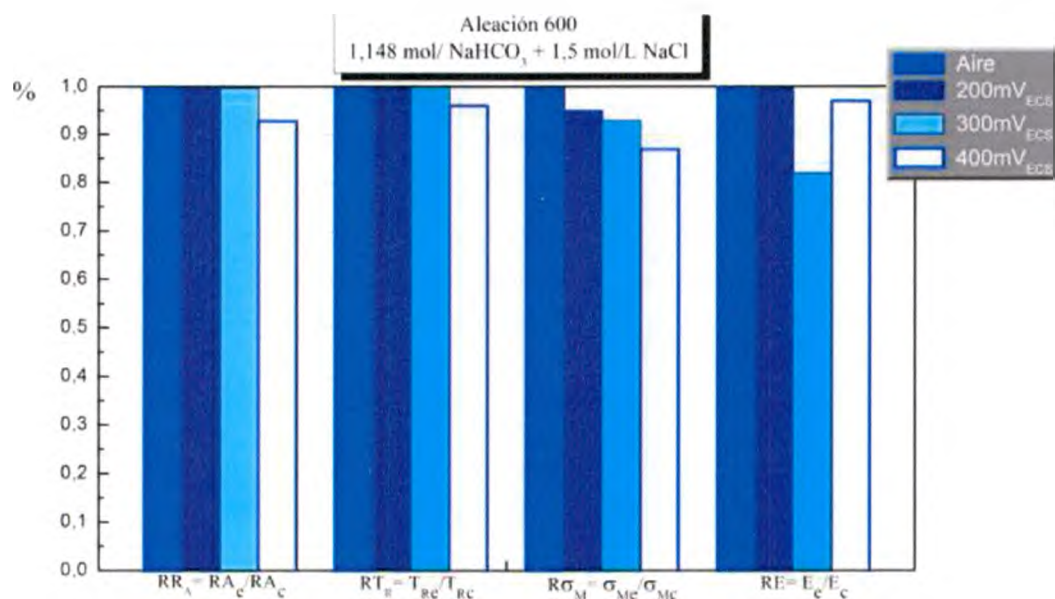


Figura 4.44: Relación de los Valores de tensión máxima, % de elongación, % de reducción de área y tiempo de ruptura, obtenidos a partir de los resultados de las curvas de tracción realizados a la aleación 600 en aire y en 1,1 mol/L NaHCO_3 + 1,5 mol/l NaCl a 90°C y a 200mV_{ECS}, 300mV_{ECS} y 400 mV_{ECS}.

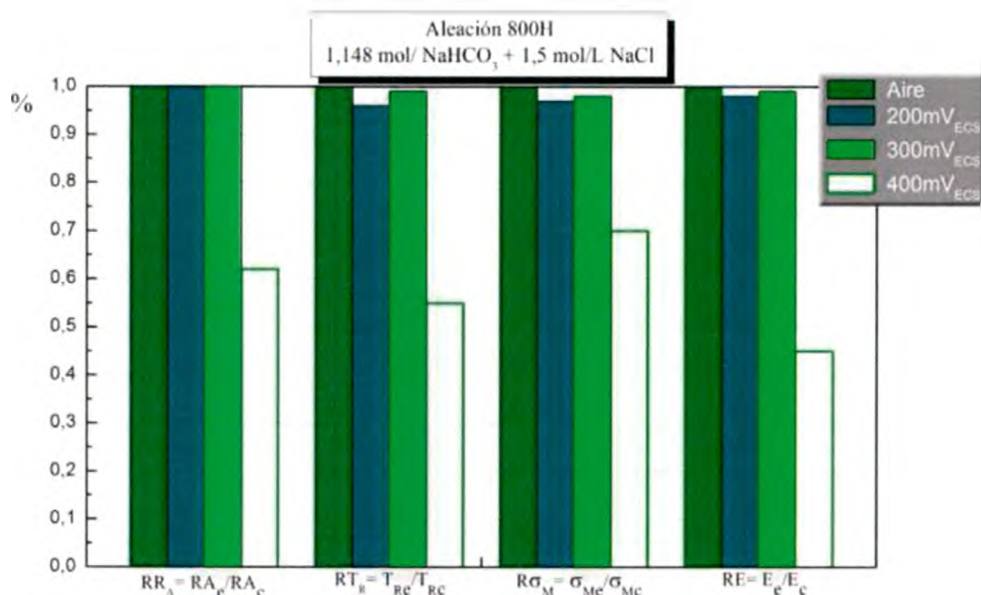


Figura 4.45: Relación de los Valores de tensión máxima, % de elongación, % de reducción de área y tiempo de ruptura, obtenidos a partir de los resultados de las curvas de tracción realizadas a la aleación 800H en aire y en 1,1 mol/L NaHCO₃ + 1,5 mol/l NaCl a 90°C y a 200mV_{ECS}, 300mV_{ECS} y 400 mV_{ECS}.

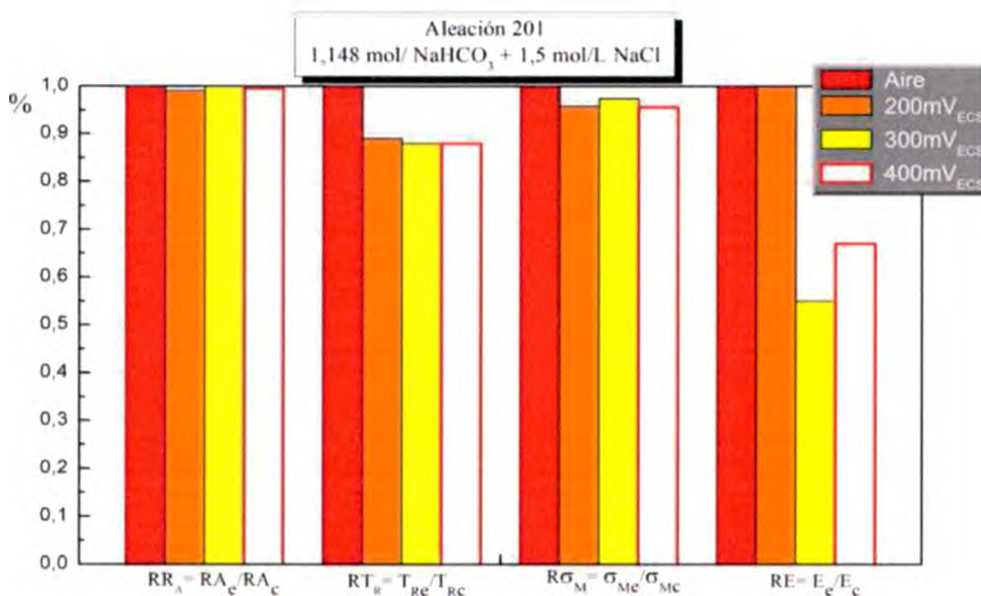


Figura 4.46: Relación de los Valores de tensión máxima, % de elongación, % de reducción de área y tiempo de ruptura, obtenidos a partir de los resultados de las curvas de tracción realizadas a la aleación 201 en aire y en 1,1 mol/L NaHCO₃ + 1,5 mol/l NaCl a 90°C y a 200mV_{ECS}, 300mV_{ECS} y 400 mV_{ECS}.

La figura 4.43 dejó ver claramente la relación directa entre la reducción de las variables y el potencial aplicado a la aleación C-22. Se observó una descenso de hasta el 50% del valor del tiempo de ruptura y de la elongación de la probeta cuando el potencial fue de 400 mV_{ECS}. En el caso de la aleación 600 (figura 4.44) se presentó una disminución del % de reducción de área y del tiempo de ruptura únicamente a 400

mV_{ECS}. La tensión máxima alcanzada disminuyó en función del potencial, mientras que el % de elongación de la probeta mostró valores más dispersos. La aleación 800H no presentó variación de las variables cuando el potencial aplicado fue de 200mV_{ECS} y 300mV_{ECS} (figura 4.45). Las variables presentaron una disminución de más del 50% cuando el potencial fue de 400mV_{ECS}. Esto está relacionado con la severa corrosión generalizada que presentó el material al ensayarlo bajo estas condiciones. La aleación 201, presentó una severa corrosión generalizada bajo todas las condiciones ensayadas. Debido a esto los valores de las variables fueron muy dispersos como se observó en la curvas de tensión vs tiempo correspondiente (figura 4.46).

4.2.2 ENSAYOS DE TRACCIÓN A VELOCIDAD DE DEFORMACIÓN LENTA EN 1,148 MOL/L NaHCO₃ A 90°C

En esta etapa del trabajo de Tesis se logró conseguir probetas de tracción de dos aleaciones nuevas: B-3 y Ni-Cr. Gracias a ello se realizaron las curvas de tracción en seis aleaciones base níquel diferentes. La extrema corrosión generalizada que presentaron las probetas de las aleaciones 800H, 201 cuando se ensayaron en 1,1 mol/L NaHCO₃ + 1,5 mol/l NaCl a 90°C, no permitió obtener información sobre la susceptibilidad a la CBT de estas aleaciones bajo esas condiciones. Debido a estos inconvenientes se decidió eliminar el ion cloruro de la solución. Para esta batería de ensayos se utilizaron probetas con las medidas correspondientes al grupo 2 y 3, expuestas en la Figura 3.6.

En la figuras 4.47, 4.53, 4.59, 4.65, 4.71 y 4.76, se presentan las curvas tensión vs tiempo obtenidas a partir de los ensayos de tracción realizados al aire (ensayo control) y en 1,148 mol/L NaHCO₃ a 90°C, y a 200 mV_{ECS}, 300mV_{ECS} y 400mV_{ECS}, para la aleaciones C-22, 600, 800, 201, B-3 y Ni-Cr, respectivamente. A partir de las curvas de tracción resultantes se obtuvieron los valores de tensión máxima, % de elongación de la probeta, % de reducción de área transversal de la probeta y tiempo de falla o ruptura. Estos resultados se encuentran expresados en las tabla 4.9.

Luego de finalizado los ensayos, las probetas se limpiaron en ultrasonido y se observaron en el microscopio electrónico de barrido (MEB). Se recuerda que para establecer si un material sufre CBT se tomaron en cuenta las curvas obtenidas a partir del ensayo de tracción más las imágenes obtenidas en el MEB.

En la figura 4.47, se observó que la curva tensión vs tiempo obtenido en ensayo de tracción realizado al aire de la aleación C-22 alcanzó un valor de tensión máxima de 765,8 MPa y el tiempo de ruptura se halló a las 109,8 h. Cuando el potencial aplicado fue de 200 mV_{ECS}, se observó una leve disminución del tiempo de ruptura y de la tensión máxima alcanzada. Para los demás potenciales, las curvas presentaron una mayor disminución de estos parámetros. A medida que el potencial aplicado durante el ensayo fue mayor, menor fue la tensión máxima alcanzada y el tiempo de ruptura. En las figuras 4.48 a 4.51, se presentan las micrografías de la probeta de la aleación C-22 luego del ensayo de tracción realizado al aire, y en 1,1 mol/L NaHCO₃ a 90°C y a 200 mV_{ECS}, 300 mV_{ECS} y 400 mV_{ECS}, respectivamente.

Las micrografías obtenidas de la probeta ensayada al aire (ensayo control) de la aleación C-22, exhibieron una importante deformación plástica, y una visible reducción del área de la probeta (figura 4.48). En el área de fractura se observó una superficie de fractura con presencias de cavidades o “dimples”, propias de la fractura dúctil.

La morfología observada del área de fractura de la probeta ensayada en el medio y a un potencial aplicado de 200 mV_{ECS} (figura 4.49), no mostró diferencias con la

observada en el ensayo control. Sin embargo, las micrografías de las probeta en forma longitudinal, mostraron presencia de pequeñas fisuras a lo largo del cuerpo de la misma.

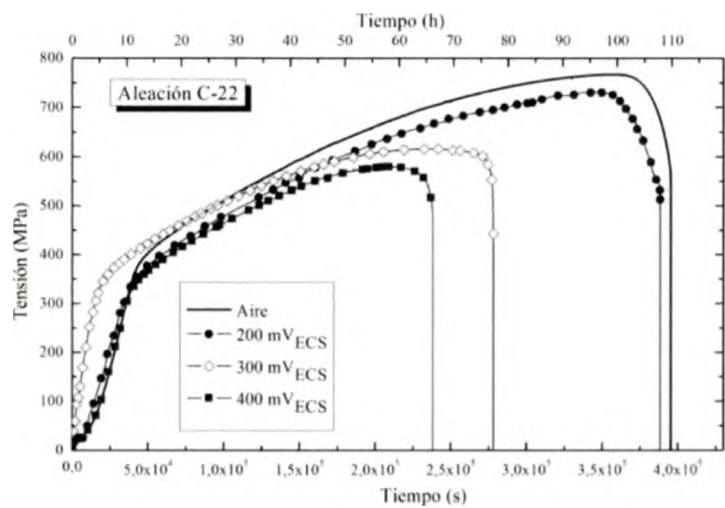


Figura 4.47 : Curvas tensión vs tiempo obtenidas a partir de los ensayos de tracción de la aleación C-22 realizadas en aire y en 1,1 mol/L NaHCO₃ a 90°C y 200 mV_{ECS}, 300 mV_{ECS} y 400 mV_{ECS}.

Para obtener mayor información, la probeta de tracción fue incluida y pulida longitudinalmente. En la figura 4.52 se presenta las imágenes obtenidas de las probetas de tracción, luego del ensayo a en 1,148 NaHCO₃ a 90°C y a 200 mV_{ECS}, incluidas y pulidas longitudinalmente. Se observaron fisuras a lo largo de todo el cuerpo de la probeta. Debido a que en la zona de fractura no se pudo identificar claramente la presencia de una fractura frágil se estableció que la aleación C-22 presentó fisuración incipiente.

Cuando el potencial aplicado fue de 300 mV_{ECS} y 400 mV_{ECS}, las micrografías mostraron que las probetas de la aleación C-22 exhibieron claras evidencias de CBT (figuras 4.50 y 4. 51). Las micrografías de las probetas exhiben fisuras secundarias a lo largo de todo el cuerpo. En la periferia del área de fractura se observó una morfología propia de una fractura frágil transgranular. Se observó que el área correspondiente a este tipo de fractura fue mayor, cuando mayor fue el potencial aplicado durante el ensayo.

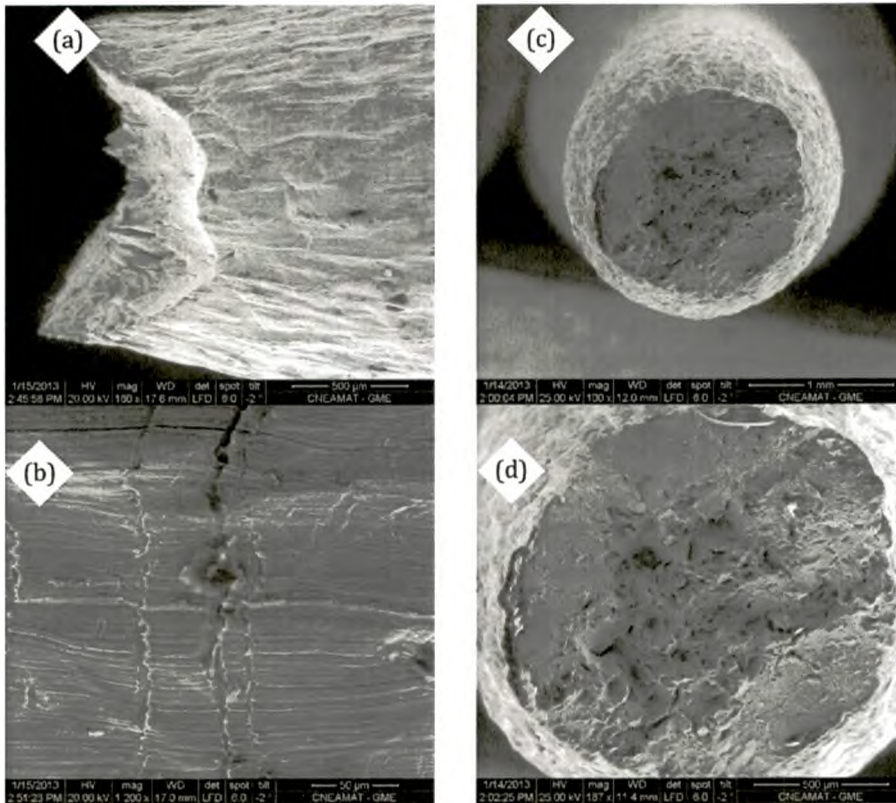


Figura 4.48: Micrografías de la probeta de la aleación C-22 luego del ensayo de tracción realizado al aire. (a) y (b): vista longitudinal. (c) y (d): vista transversal.

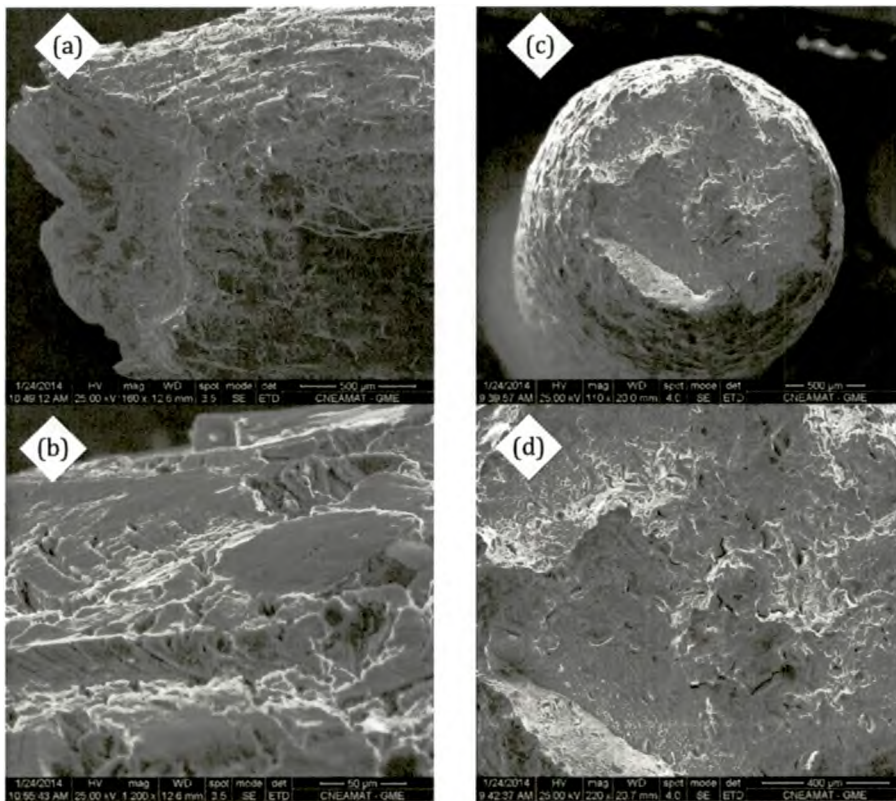


Figura 4.49: Micrografías de la probeta de la aleación C-22 luego del ensayo de tracción realizado en 1,148 NaHCO₃, 90°C a 200 mV_{Ecs}. (a) y (b): vista longitudinal. (c) y (d): vista transversal.

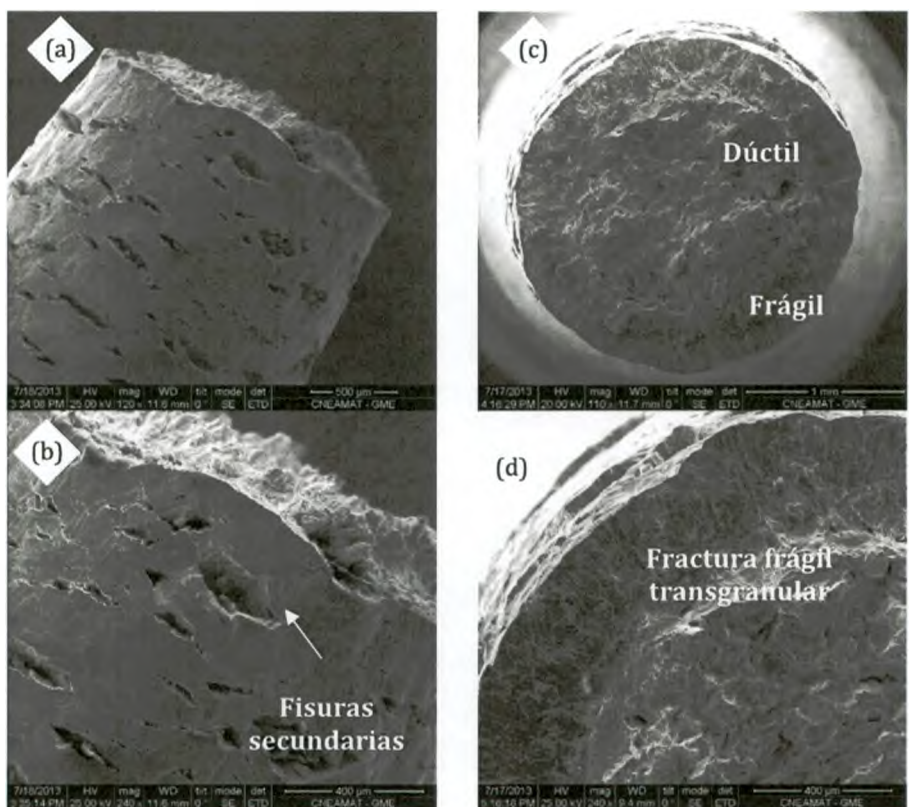


Figura 4.50: Micrografías de la probeta de la aleación C-22 luego del ensayo de tracción realizado en 1,148 NaHCO₃, 90°C a 300 mV_{ECS}. (a) y (b): vista longitudinal. (c) y (d): vista transversal.

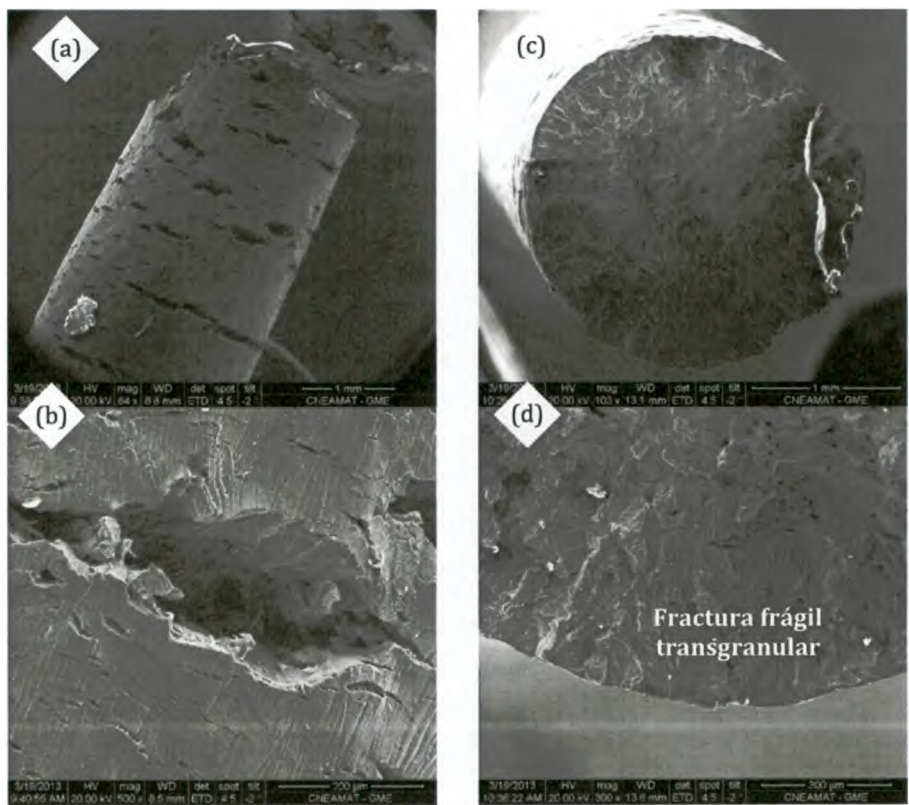


Figura 4.51: Micrografías de la probeta de la aleación C-22 luego del ensayo de tracción realizado en 1,148 NaHCO₃, 90°C a 300 mV_{ECS}. (a) y (b): vista longitudinal. (c) y (d): vista transversal.



Figura 4.52: Micrografías de la probeta de tracción de la aleación C-22 incluida y pulida longitudinalmente, luego de realizado el ensayo en 1,148 NaHCO_3 a 90°C y a $200\text{ mV}_{\text{ECS}}$.

En la figura 4.53, se presentan las curvas de tensión vs tiempo obtenidas a partir de los ensayos de tracción a velocidad de tracción lenta, realizados al aire y en 1,148 NaHCO_3 a 90°C y a $200\text{ mV}_{\text{ECS}}$, $300\text{ mV}_{\text{ECS}}$ y $400\text{ mV}_{\text{ECS}}$, correspondiente a la aleación 600.

En el ensayo control se observó que la tensión máxima fue similar a la presentada por la aleación C-22, $733,87\text{ MPa}$. Sin embargo, el tiempo de duración fue de tan solo $67,50\text{ h}$. Las curvas tensión vs tiempo obtenidas a partir de los ensayos realizados en el medio corrosivo a $200\text{ mV}_{\text{ECS}}$ y $300\text{ mV}_{\text{ECS}}$ no presentaron diferencias significativas con respecto a la curva obtenida en el ensayo control. Caso contrario ocurrió cuando el potencial fue de $400\text{ mV}_{\text{ECS}}$. La tensión máxima alcanzada y el tiempo de ruptura fueron menores a los exhibidos en el ensayo realizado al aire. En este caso, la máxima tensión alcanzada fue de $685,20\text{ MPa}$, mientras que el tiempo de ruptura alcanzó un valor de tan solo $61,55\text{ h}$.

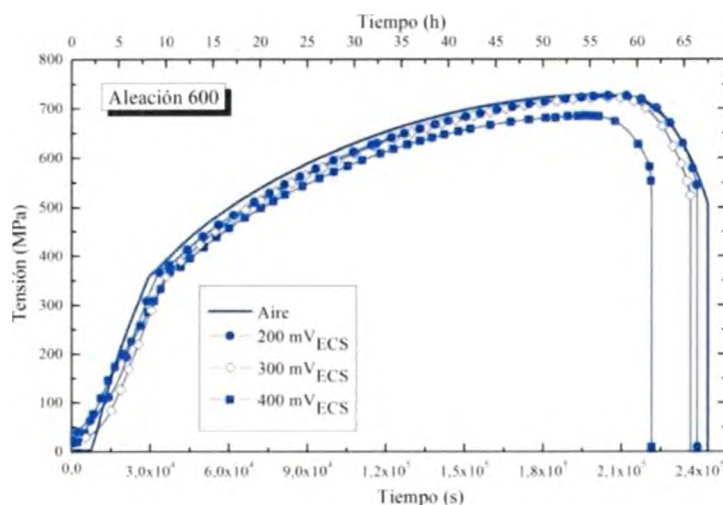


Figura 4.53 Curvas tensión vs tiempo obtenidas a partir de los ensayos de tracción de la aleación 600 realizadas en aire y en $1,1\text{ mol/L NaHCO}_3$ a 90°C y $200\text{ mV}_{\text{ECS}}$, $300\text{ mV}_{\text{ECS}}$ y $400\text{ mV}_{\text{ECS}}$.

En las figuras 4.54 a 4.57, se presentan las micrografías de la probeta de la aleación 600 luego del ensayo de tracción realizado al aire, y en $1,1\text{ mol/L NaHCO}_3$ a 90°C y a $200\text{ mV}_{\text{ECS}}$, $300\text{ mV}_{\text{ECS}}$ y $400\text{ mV}_{\text{ECS}}$, respectivamente.

Las micrografías obtenidas de la probeta ensayada al aire (ensayo control), mostraron una importante deformación plástica (figura 4.54). Las micrografías de la probeta en forma longitudinal mostraron una visible reducción del área de la probeta,

mientras que el área de fractura mostró una superficie opaca con presencia de presencias de cavidades (dimples) en el centro de la misma.

La morfología presentada en el área de fractura de la probeta al potencial de 200 mV_{ECS} no mostró diferencias con lo observado en la probeta del ensayo control (figura 4.55). Sin embargo al observar la probeta de forma longitudinal, se apreció la presencia de pequeñas fisuras. Si bien la curva tensión vs tiempo correspondiente no mostró evidencias de que el material sufriese CBT bajo estas condiciones, la presencia de estas fisuras indicaría lo contrario. Para poder obtener mayor información las probetas de tracción fueron incluidas y pulidas longitudinalmente. En la figura 4.58 se presentan las imágenes obtenidas de las probetas de tracción, luego del ensayo a en 1,148 NaHCO₃ a 90°C y a 200 mV_{ECS}, incluida y pulida longitudinalmente. Se observó que las probetas presentaron pequeñas fisuras perpendiculares a la dirección de tracción a lo largo de todo el cuerpo de la probeta. A partir de estos resultados se estableció que la aleación 600 presentó fisuración incipiente en estas condiciones.

Las micrografías obtenidas luego de realizado el ensayo en 1,148 NaHCO₃ a 90°C y a 300 mV_{ECS} y 400 mV_{ECS}, mostraron evidencias de CBT (figuras 4.56 y 4.57). Las micrografías de las probetas en forma longitudinal presentaron fisuras secundarias a lo largo del cuerpo de las mismas. La observación de área de ruptura mostró una zona central con una morfología de iguales características que las presentadas en el ensayo control, con presencias de cavidades distribuidas en toda la zona. Mientras que, en la periferia del área se observó una morfología propia de una fractura frágil transgranular. Se observó que el área correspondiente a este tipo de fractura fue mayor, cuando mayor fue el potencial aplicado durante el ensayo.

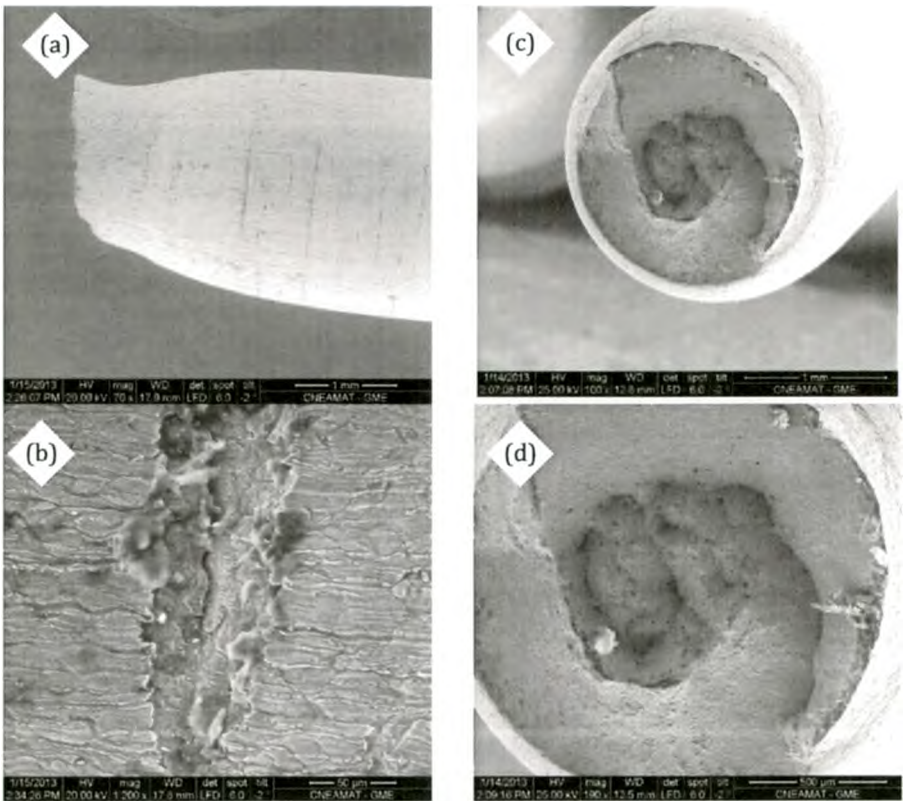


Figura 4.54 Micrografías de la probeta de la aleación 600 luego del ensayo de tracción realizado al aire. (a) y (b): vista longitudinal. (c) y (d): vista transversal.

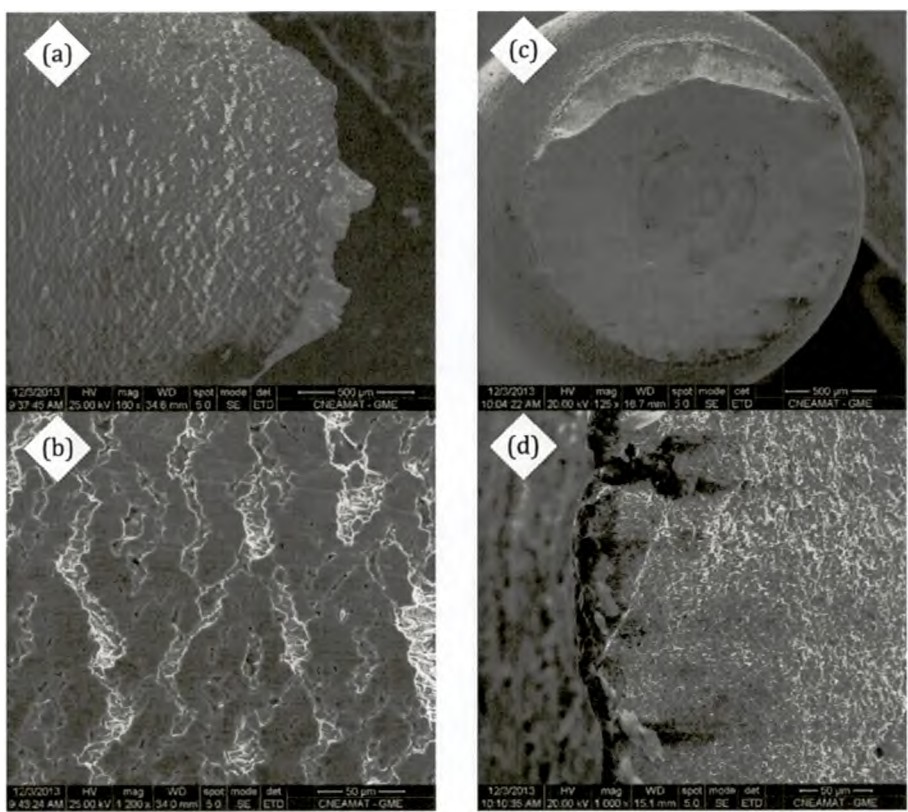


Figura 4.55: Micrografías de la probeta de la aleación 600 luego del ensayo de tracción realizado en 1,148 NaHCO₃, 90°C a 200 mV_{ECS}. (a) y (b): vista longitudinal. (c) y (d): vista transversal.

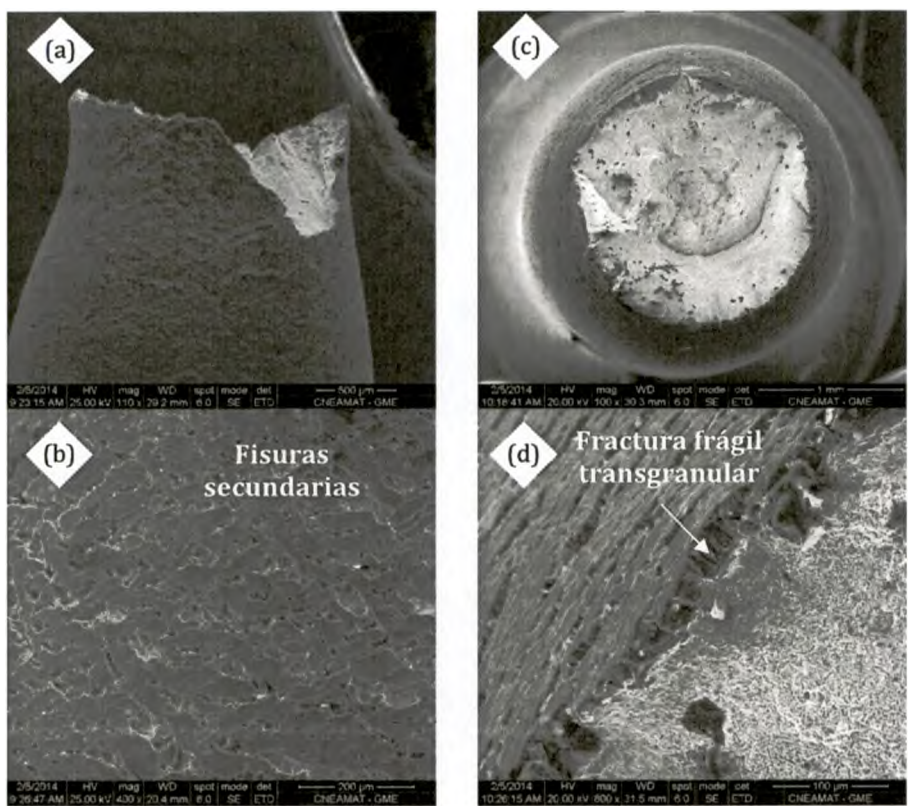


Figura 4.56: Micrografías de la probeta de la aleación 600 luego del ensayo de tracción realizado en 1,148 NaHCO₃, 90°C a 300 mV_{ECS}. (a) y (b): vista longitudinal. (c) y (d): vista transversal.

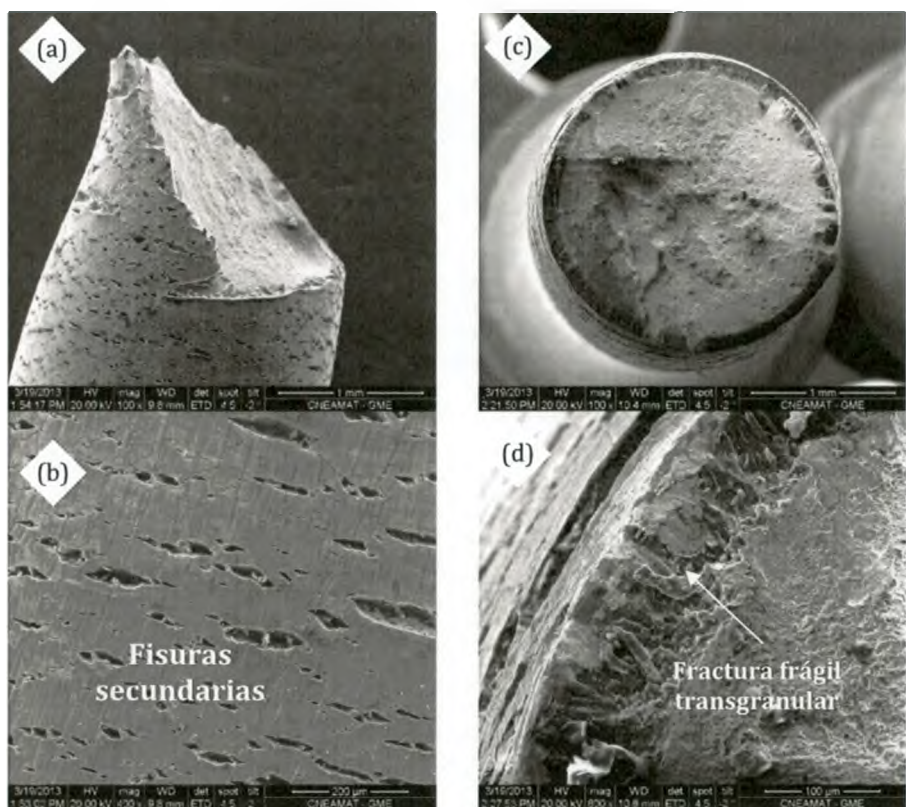


Figura 4.57: Micrografías de la probeta de la aleación 600 luego del ensayo de tracción realizado en 1,148 NaHCO_3 , 90°C a $400 \text{ mV}_{\text{ECS}}$. (a) y (b): vista longitudinal. (c) y (d): vista transversal.



Figura 4.58: Micrografías de la probeta de tracción de la aleación 600 incluidas y pulida longitudinalmente, luego de realizado el ensayo en 1,148 NaHCO_3 a 90°C y a $200 \text{ mV}_{\text{ECS}}$.

En la figura 4.59, se presentan las curvas de tensión vs tiempo obtenidas a partir de los ensayos de tracción a velocidad de tracción lenta, realizados al aire y en 1,148 NaHCO_3 a 90°C y a $200 \text{ mV}_{\text{ECS}}$, $300 \text{ mV}_{\text{ECS}}$ y $400 \text{ mV}_{\text{ECS}}$, correspondiente a la aleación 800H. En el ensayo control se observó que la tensión máxima fue de $681,8 \text{ MPa}$ y el tiempo de ruptura fue de $52,9 \text{ h}$. Las curvas obtenidas a partir de los ensayos realizados en el medio mostraron una disminución tanto en tiempo de ruptura como en la tensión máxima alcanzada. Esta disminución de los parámetros no mostró una dependencia con el potencial.

Al eliminar el ion cloruro del medio corrosivo, se eliminó la severa corrosión generalizada que sufrió anteriormente el material. Esto nos permitió evaluar de forma más segura la susceptibilidad a la CBT de la aleación 800H.

En las figuras 4.60 a 4.63, se presentan las micrografías de la probeta de la aleación 800H luego del ensayo de tracción realizado al aire, y en 1,1 mol/L NaHCO_3 a 90°C y a $200\text{ mV}_{\text{ECS}}$, $300\text{ mV}_{\text{ECS}}$ y $400\text{ mV}_{\text{ECS}}$, respectivamente.

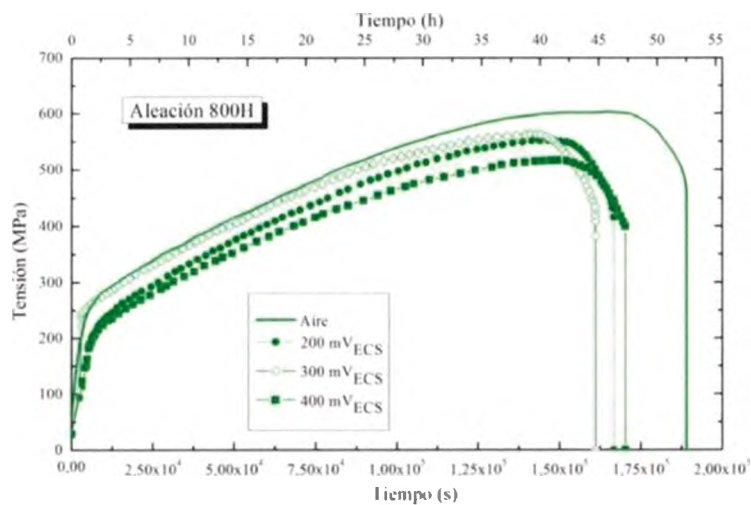


Figura 4.59 : Curvas tensión vs tiempo obtenidas a partir de los ensayos de tracción de la aleación 800H realizadas en aire y en 1,1 mol/L NaHCO_3 a 90°C y a $200\text{ mV}_{\text{ECS}}$, $300\text{ mV}_{\text{ECS}}$ y $400\text{ mV}_{\text{ECS}}$.

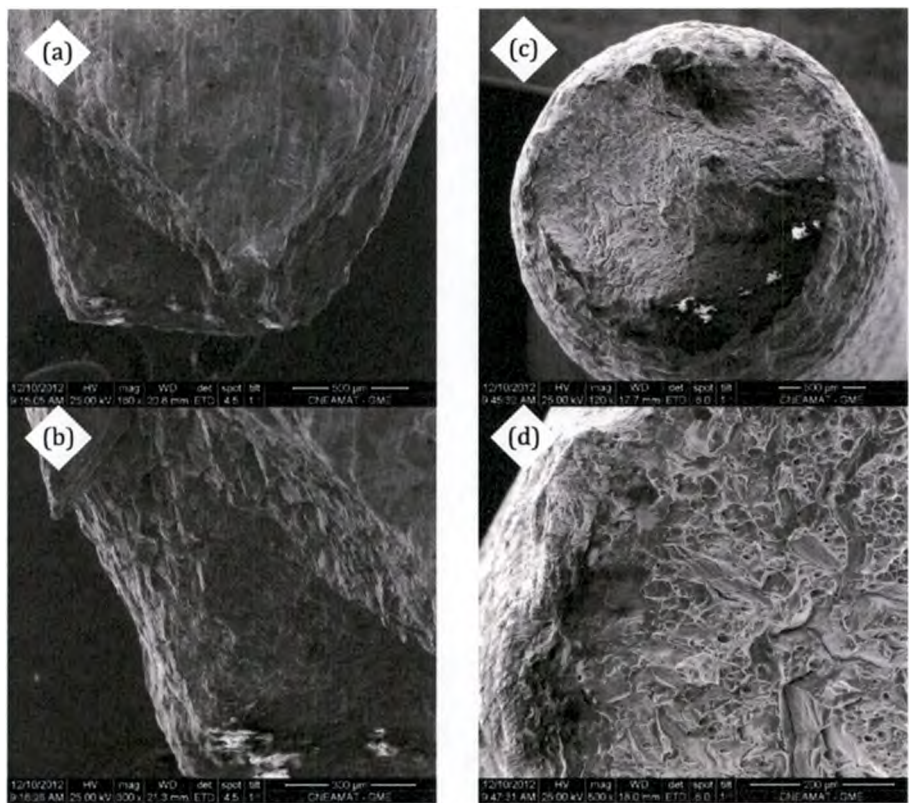


Figura 4.60: Micrografías de la probeta de la aleación 800H luego del ensayo de tracción realizado al aire. (a) y (b): vista longitudinal. (c) y (d): vista transversal.

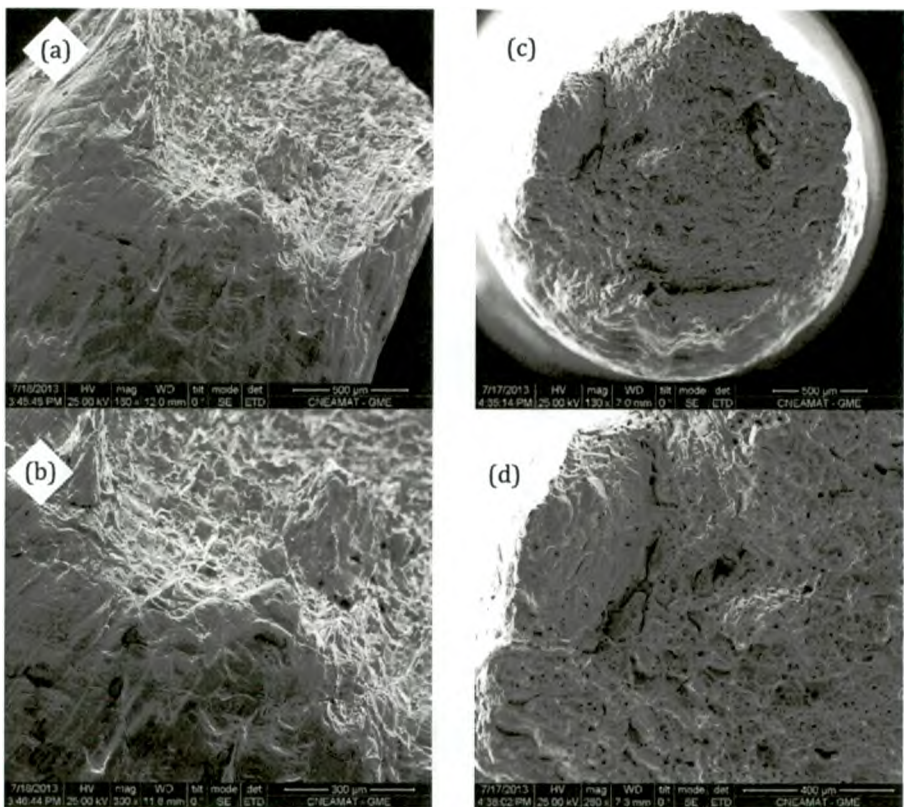


Figura 4.61: Micrografías de la probeta de la aleación 800H luego del ensayo de tracción realizado en 1,148 NaHCO₃, 90°C a 200 mV_{ECS}(a) y (b): vista longitudinal. (c) y (d): vista transversal.

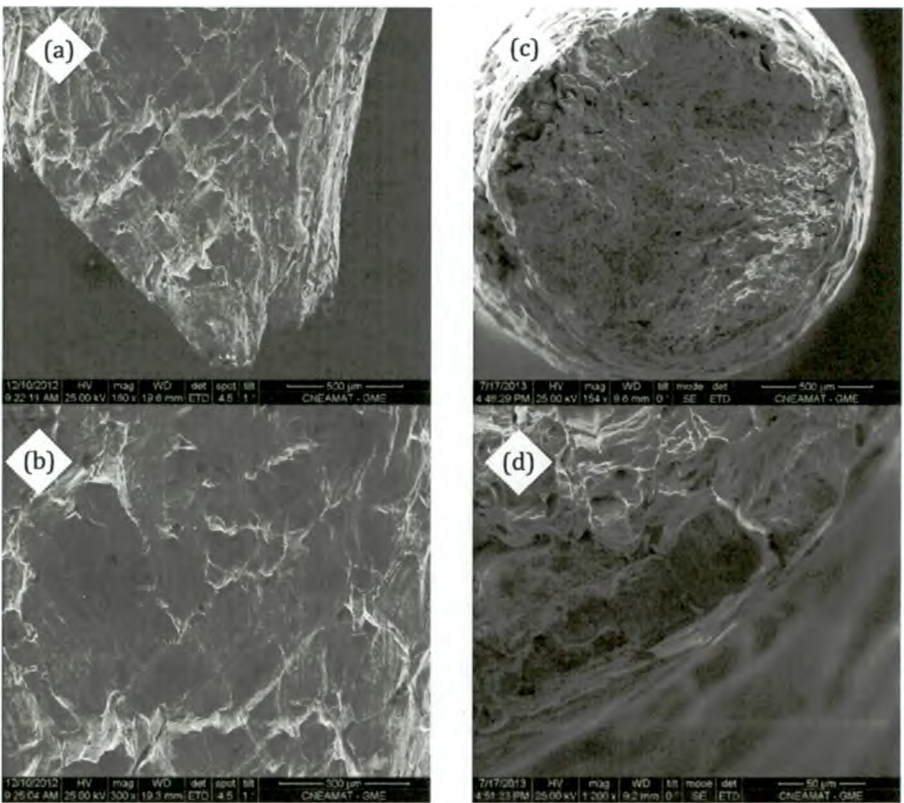


Figura 4.62 Micrografías de la probeta de la aleación 800H luego del ensayo de tracción realizado en 1,148 NaHCO₃, 90°C a 300 mV_{ECS}. (a) y (b): vista longitudinal. (c) y (d): vista transversal.

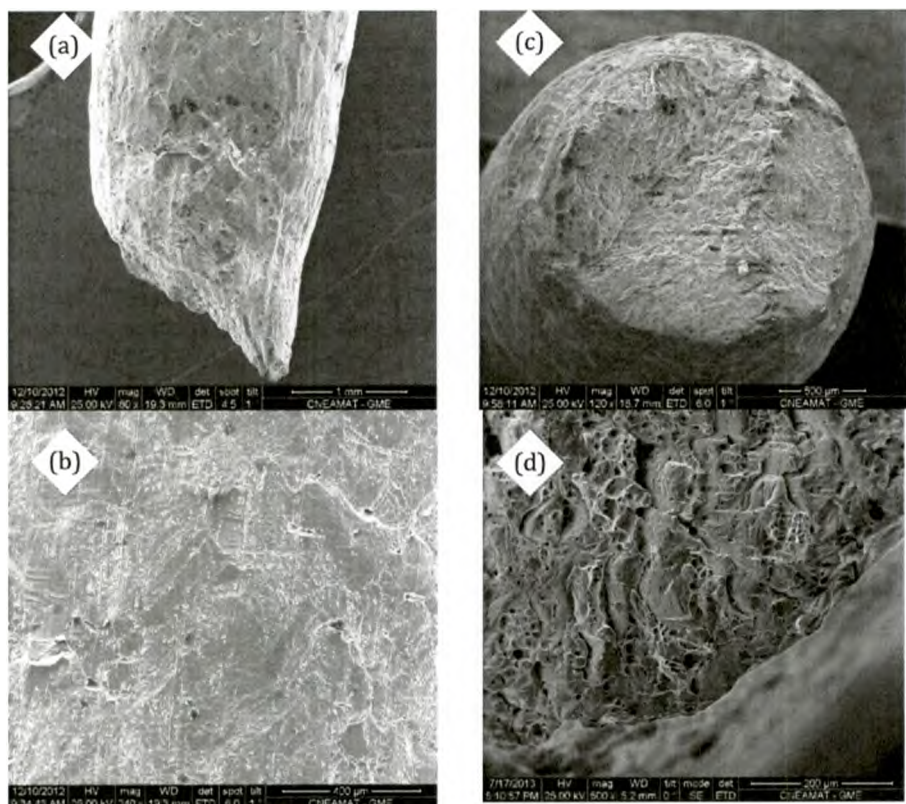


Figura 4.63: Micrografías de la probeta de la aleación 800H luego del ensayo de tracción realizado en 1,148 NaHCO₃, 90°C a 300 mV_{ECS}. (a) y (b): vista longitudinal. (c) y (d): vista transversal.

Las micrografías obtenidas de la probeta ensayada al aire (ensayo control), mostraron una importante deformación plástica acompañada con una reducción de área y una superficie de fractura con presencia de cavidades (*dimples*) distribuidas por toda la superficie (figura 4.60).

En las micrografías de las probetas de la aleación 800H ensayadas en el medio corrosivo (figura 4.61 al 4.63), no se observaron evidencias de que el material presentase CBT. En todos los casos, las probetas mostraron una superficie de fractura de iguales características que la observada en el ensayo realizado al aire. Debido a la variación que presentaron las curvas de tracción con respecto al ensayo control, las probetas se incluyeron y pulieron longitudinalmente en busca de la presencia de fisuras. En la figura 4.64 se presentan las imágenes obtenidas de las probetas de tracción, luego del ensayo a en 1,148 NaHCO₃ a 90°C y a (a) 200 mV_{ECS}, (b) 300 mV_{ECS} y (c) 400 mV_{ECS}, incluidas y pulidas longitudinalmente. Se observó que cuando el potencial aplicado fue de 200 mV_{ECS}, la probeta no presentó fisuras, confirmando que la aleación 800H no sufrió CBT bajo esta condición de ensayo. Sin embargo a 300 mV_{ECS} y a 400 mV_{ECS}, las probetas presentaron pequeñas fisuras perpendiculares a la dirección de tracción a lo largo del cuerpo de la misma. Estas fisuras fueron de mayor longitud para el potencial más elevado.

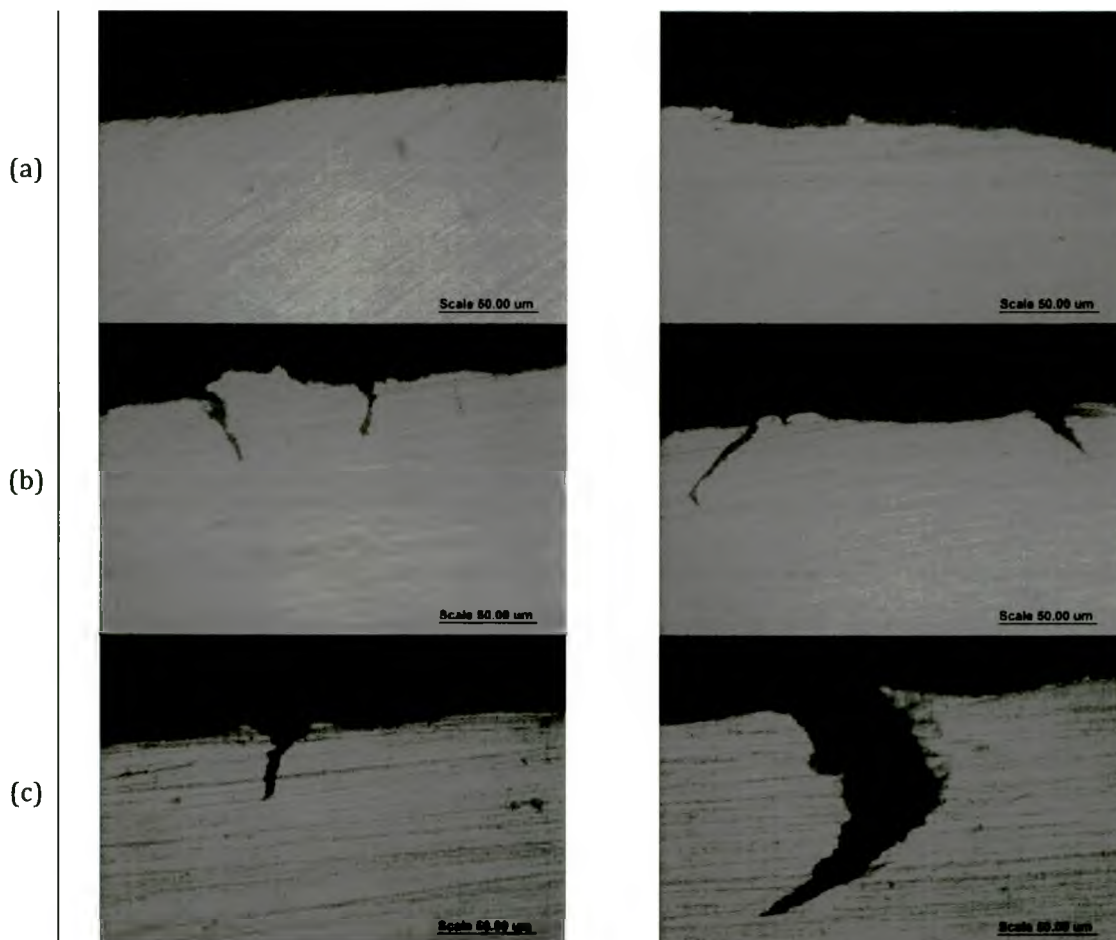


Figura 4.64: Micrografías de las probetas de tracción de la aleación 800H incluidas y pulida longitudinalmente, luego de realizado el ensayo en 1,148 NaHCO₃ a 90°C y a (a) 200 mV_{ECS}, (b) 300 mV_{ECS} y (c) 400 mV_{ECS}.

En la figura 4.65, se presentan las curvas de tensión vs tiempo obtenidas a partir de los ensayos de tracción a velocidad de tracción lenta, realizados al aire y en 1,148 NaHCO₃ a 90°C y a 200 mV_{ECS}, 300 mV_{ECS} y 400 mV_{ECS}, correspondiente a la aleación 201. En el ensayo control se observó que la tensión máxima fue de 418,11 MPa y el tiempo de ruptura fue de 49,28 h. Anteriormente, el análisis de las curvas tensión vs tiempo la aleación 201 había sido dificultado debido a la presencia del daño por la corrosión generalizada que sufrieron las probetas de esta aleación. Al eliminar el ion cloruro, se eliminó este inconveniente, lo que permitió evaluar la susceptibilidad a la CBT de la aleación 201 sin la contribución de la corrosión generalizada. Las curvas obtenidas a partir de los ensayos realizados en el medio mostraron una leve disminución en la tensión máxima alcanzada, mientras que el tiempo de ruptura disminuyó notablemente, alcanzado valores de aproximadamente 44 h. Esta disminución de los parámetros no mostró una dependencia con el potencial aplicado ya que la variación en las curvas tensión vs tiempo fue similar para los tres potenciales aplicados.

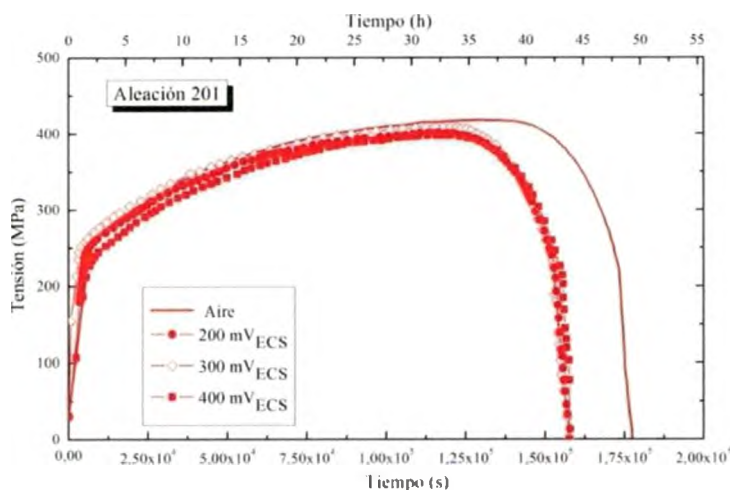


Figura 4.65 : Curvas tensión vs tiempo obtenidas a partir de los ensayos de tracción de la aleación 201 realizadas en aire y en 1,1 mol/L NaHCO_3 + 1,5 mol/L NaCl a 90°C y 200 mV_{ECS} , 300 mV_{ECS} y 400 mV_{ECS} .

En las figuras 4.66 al 4.69, se presentan las micrografías de la probeta de la aleación 201 luego del ensayo de tracción realizado al aire, y en 1,1 mol/L NaHCO_3 a 90°C y a 200 mV_{ECS} , 300 mV_{ECS} y 400 mV_{ECS} , respectivamente.

Las micrografías obtenidas de la probeta ensayada al aire (ensayo control), mostraron un área de ruptura típica de fractura dúctil (figura 4.66).

En las probetas ensayadas en el medio corrosivo no se observaron diferencias en la morfología de la fractura observada con respecto a la obtenida en el ensayo realizado al aire. Independientemente del potencial aplicado, todas las probetas presentaron una importante reducción del área, con cavidades en toda la superficie de fractura, sin la presencia de una zona de fractura frágil. Debido a la variación presentada en las curvas de tensión vs tiempo, las probetas se incluyeron y pulieron longitudinalmente en busca de la presencia de fisuras (figura 4.70). No se observaron fisuras en ninguno de las probetas observadas.

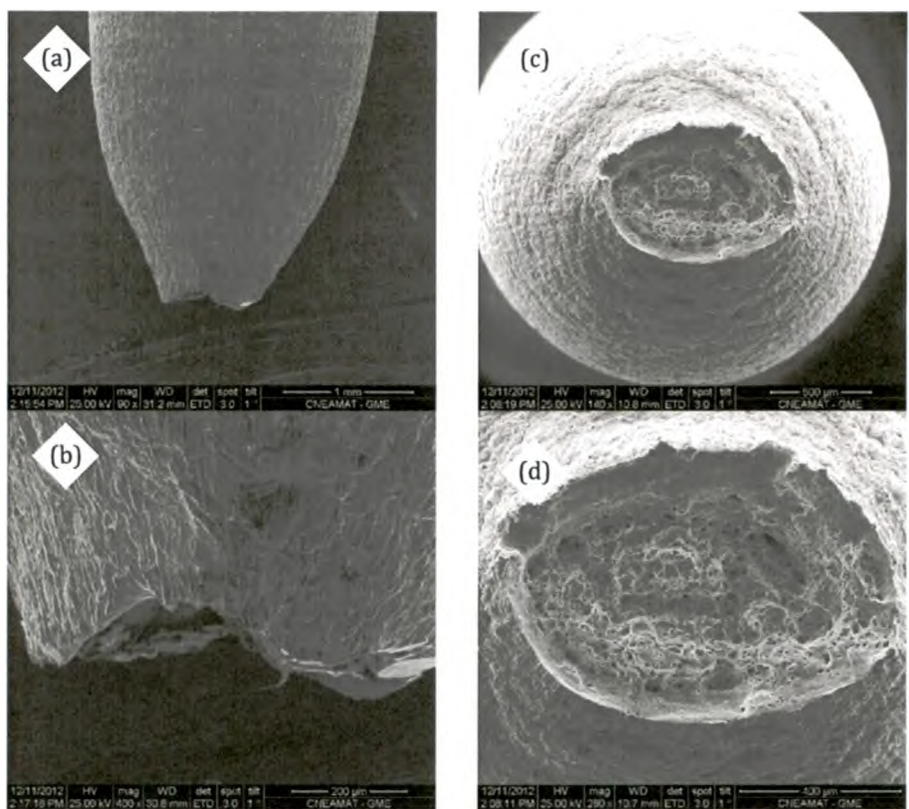


Figura 4.66: Micrografías de la probeta de la aleación 201 luego del ensayo de tracción realizado al aire. (a) y (b): vista longitudinal. (c) y (d): vista transversal.

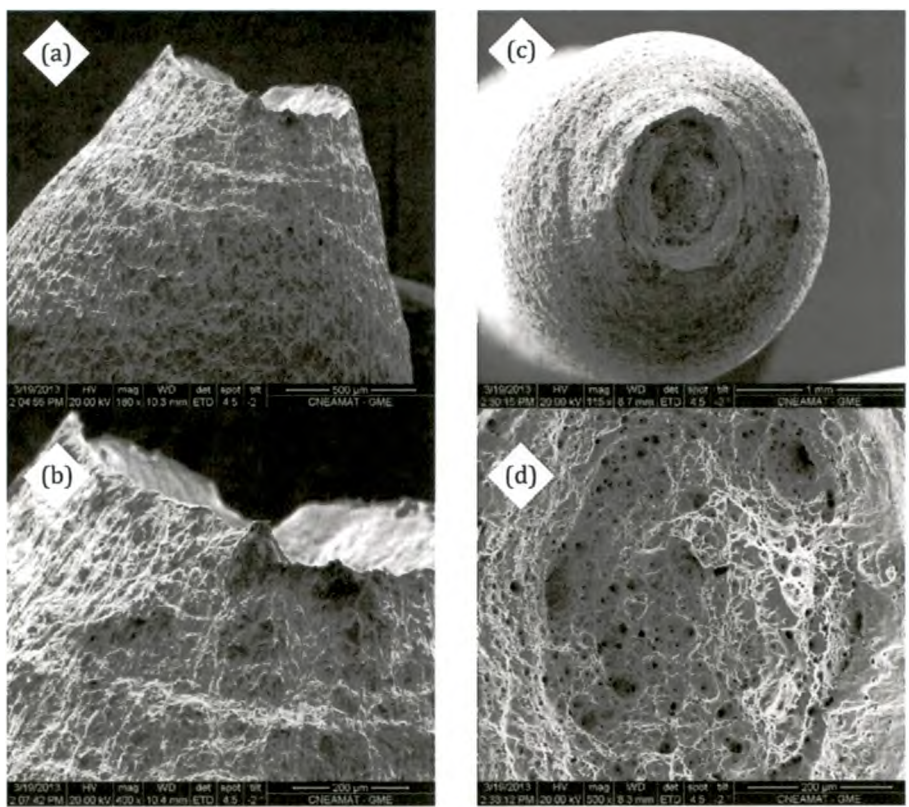


Figura 4.67: Micrografías de la probeta de la aleación 201 luego del ensayo de tracción realizado en 1,148 NaHCO₃, 90°C a 200 mV_{ECS}. (a) y (b): vista longitudinal. (c) y (d): vista transversal.

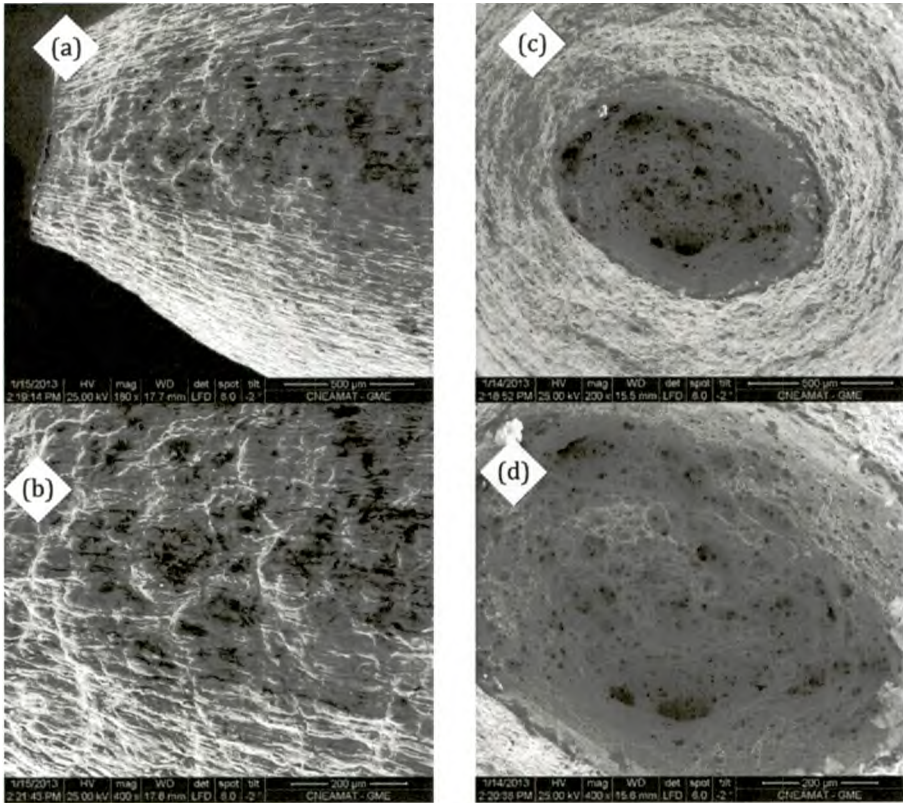


Figura 4.68: Micrografías de la probeta de la aleación 201 luego del ensayo de tracción realizado en 1,148 NaHCO₃, 90°C a 300 mV_{ECS}. (a) y (b): vista longitudinal. (c) y (d): vista transversal.

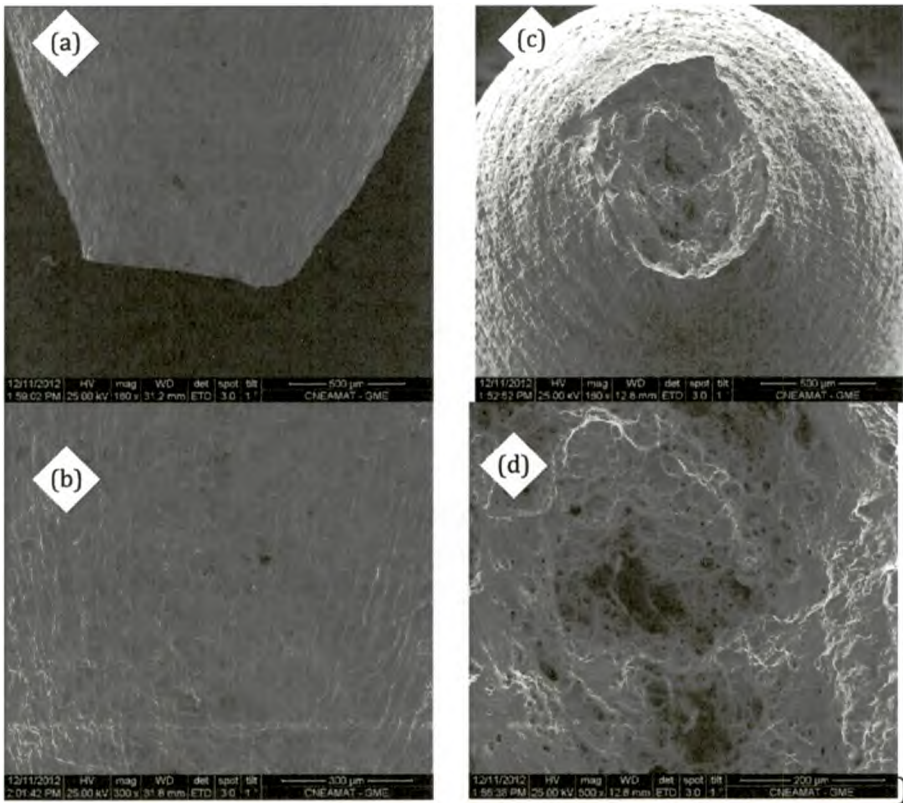


Figura 4.69: Micrografías de la probeta de la aleación 201 luego del ensayo de tracción realizado en 1,148 NaHCO₃, 90°C a 400 mV_{ECS}. (a) y (b): vista longitudinal. (c) y (d): vista transversal.



Figura 4.70: Micrografías de las probetas de tracción de la aleación 201 incluidas y pulida longitudinalmente, luego de realizado el ensayo en 1,148 NaHCO_3 a 90°C y a (a) $200\text{ mV}_{\text{ECS}}$, (b) $300\text{ mV}_{\text{ECS}}$ y (c) $400\text{ mV}_{\text{ECS}}$.

En este grupo de ensayos se agregaron dos nuevas aleaciones al estudio de la susceptibilidad a la CBT de las aleaciones base níquel. Estas fueron la aleación B-3 y la aleación Ni-Cr.

En la figura 4.71, se presentan las curvas tensión vs tiempo obtenidas para la aleación B-3 a partir del ensayo de tracción realizado al aire (ensayo control) y en 1,1 mol/L NaHCO_3 a 90°C y a $200\text{ mV}_{\text{ECS}}$, $300\text{ mV}_{\text{ECS}}$ y $400\text{ mV}_{\text{ECS}}$.

Se observó que la curva tensión vs tiempo obtenido en ensayo de tracción realizado al aire de la aleación B-3 alcanzó un valor de tensión máxima de 838,14 Mpa y el tiempo de ruptura se halló a las 60,4 h. Cuando el ensayo se realizó en presencia del medio corrosivo, las curvas resultantes mostraron una disminución tanto en la tensión máxima alcanzada como en el tiempo de ruptura. A medida que el potencial aplicado durante el ensayo fue mayor, menor fueron estos parámetros. En las figuras 4.72 a 4.75, se presentan las micrografías de la probeta de la aleación B-3 luego del ensayo de tracción realizado al aire, y en 1,1 mol/L NaHCO_3 a 90°C y a $200\text{ mV}_{\text{ECS}}$, $300\text{ mV}_{\text{ECS}}$ y $400\text{ mV}_{\text{ECS}}$, respectivamente.

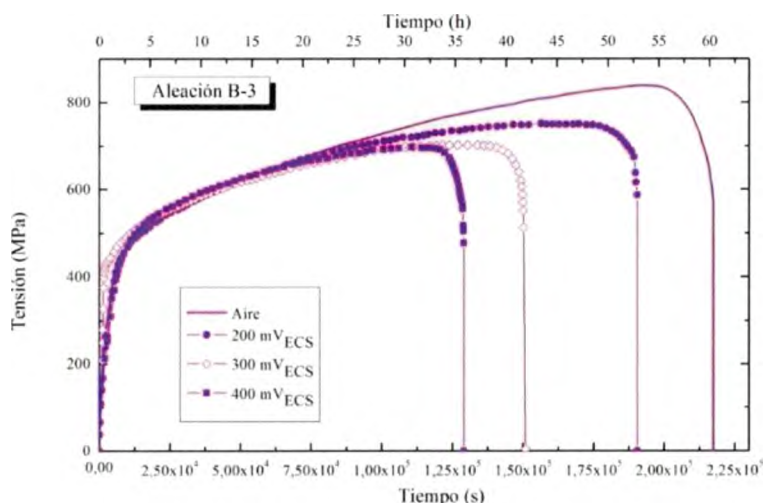


Figura 4.71: Curvas tensión vs tiempo obtenidas a partir de los ensayos de tracción de la aleación B-3 realizadas en aire y en 1,1 mol/L NaHCO_3 a 90°C y $200\text{ mV}_{\text{ECS}}$, $300\text{ mV}_{\text{ECS}}$ y $400\text{ mV}_{\text{ECS}}$.

Las micrografías obtenidas de la probeta ensayada al aire, mostraron una morfología de fractura típica de una fractura dúctil, acompañada con una considerable deformación plástica, reducción del área de fractura y la presencia de *dimples* en el área de fractura (figura 4.72).

Las micrografías de las probetas ensayadas en el medio presentaron evidencia de que el material presentó CBT cuando se lo ensayó en 1,148 NaHCO_3 a 90°C y a $200\text{ mV}_{\text{ECS}}$, $300\text{ mV}_{\text{ECS}}$ y $400\text{ mV}_{\text{ECS}}$ (figuras 4.73, 4.74 y 4.75). Independientemente del potencial aplicado, todas las probetas presentaron fisuras secundarias expuestas a lo largo de todo el cuerpo de las mismas, sin reducción de área apreciable y un área de fractura donde se observó una zona central correspondiente a la fractura dúctil, rodeada de una zona con morfología típica de una fractura frágil transgranular.

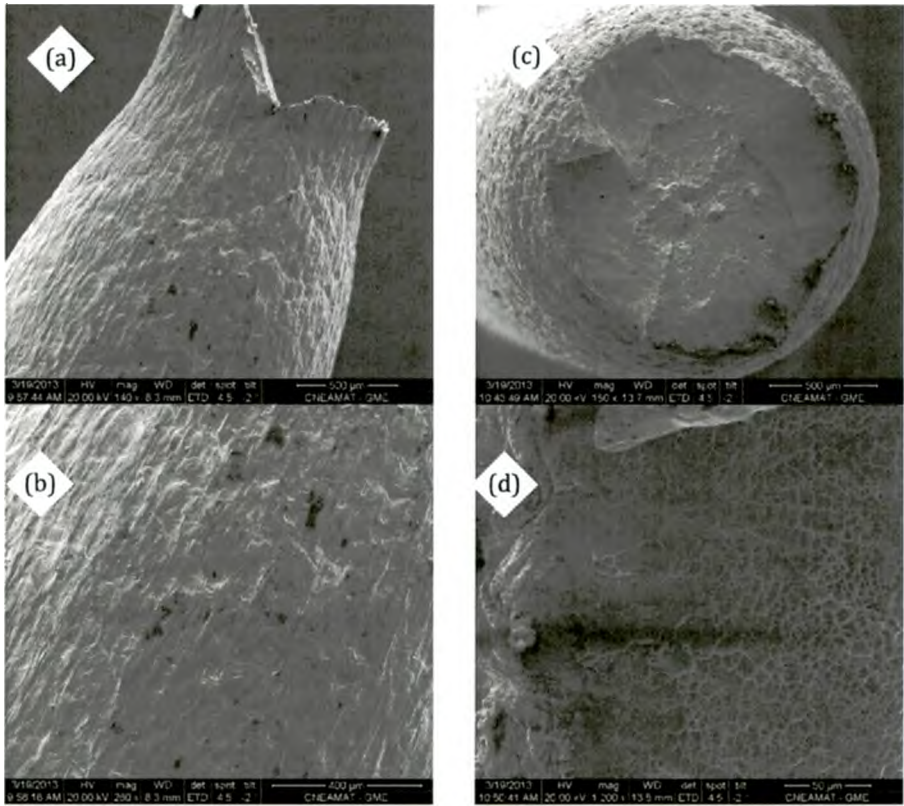


Figura 4.72: Micrografías de la probeta de la aleación B-3 luego del ensayo de tracción realizado al aire. (a) y (b): vista longitudinal. (c) y (d): vista transversal.

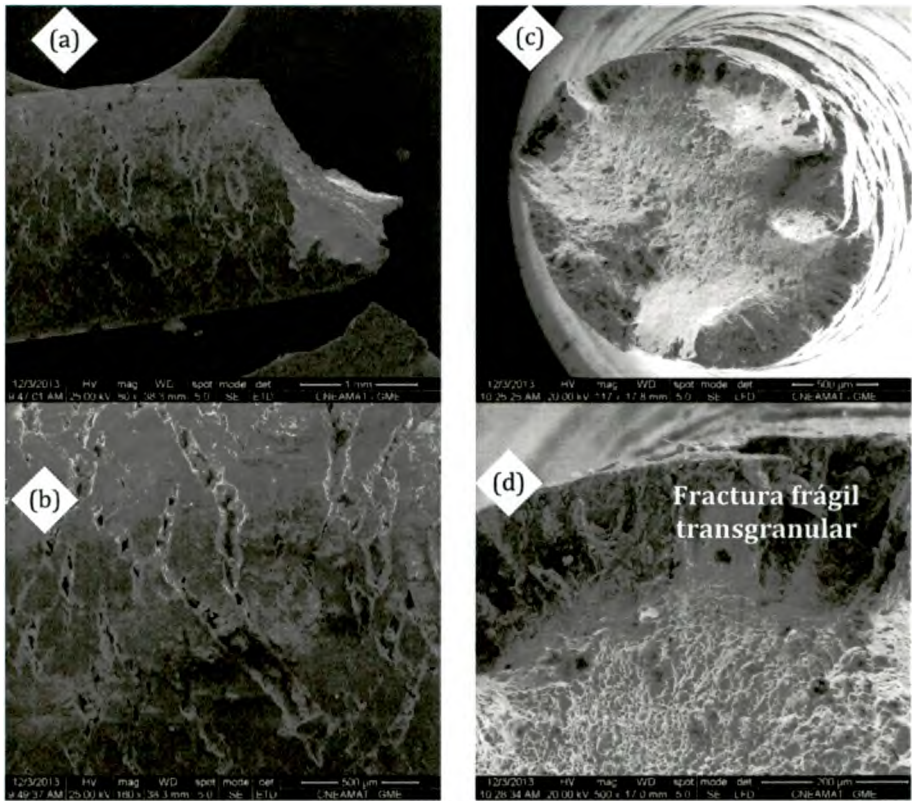


Figura 4.73: Micrografías de la probeta de la aleación B-3 luego del ensayo de tracción realizado en 1,148 NaHCO_3 , 90°C a 200 mV_{ECS}. (a) y (b): vista longitudinal. (c) y (d): vista transversal.

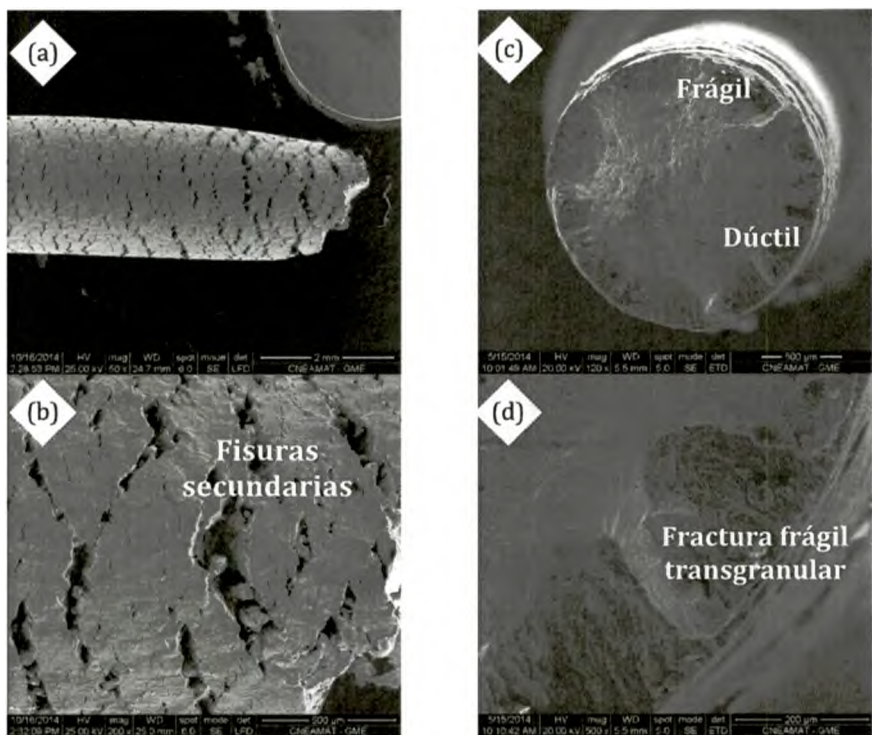


Figura 4.74: Micrografías de la probeta de la aleación B-3 luego del ensayo de tracción realizado en 1,148 NaHCO₃, 90°C a 300 mV_{ECS}. (a) y (b): vista longitudinal. (c) y (d): vista transversal.

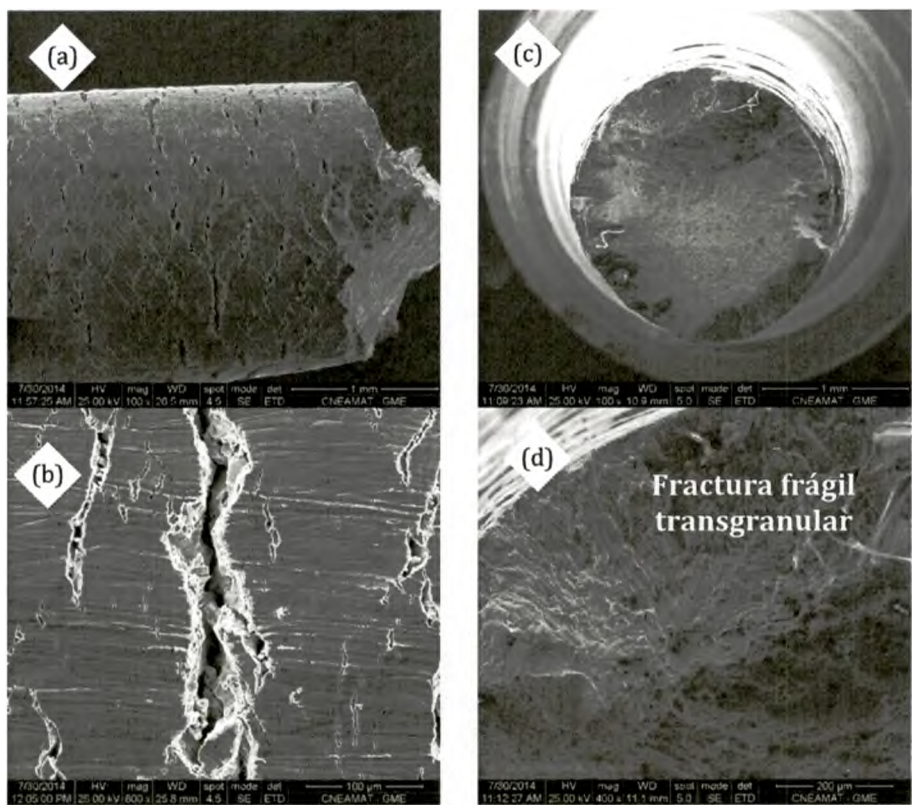


Figura 4.75: Micrografías de la probeta de la aleación B-3 luego del ensayo de tracción realizado en 1,148 NaHCO₃, 90°C a 400 mV_{ECS}. (a) y (b): vista longitudinal. (c) y (d): vista transversal.

En la figura 4.76, se presentan las curvas tensión vs tiempo obtenidas para la aleación Ni-Cr a partir del ensayo de tracción realizado al aire (ensayo control) y en 1,1 mol/L NaHCO_3 a 90°C y a 200 mV_{ECS}, 300 mV_{ECS} y 400 mV_{ECS}. Cabe recordar que para este material, se utilizó alambre como probeta de ensayo. Las curvas tensión vs tiempo mostraron un comportamiento diferente al observado en los demás materiales en cuanto al hecho que una vez que alcanzó la tensión máxima inmediatamente sobrevino la ruptura. En los otros materiales se observó que luego de alcanzar la tensión máxima, ésta disminuyó un periodo de tiempo antes de que la probeta se rompiera.

Para el ensayo control, la aleación Ni-Cr alcanzó un valor de tensión máxima de 704,19 MPa en el tiempo de ruptura fue de 45,58 h. Cuando el ensayo se realizó en presencia del medio corrosivo, las curvas tensión vs tiempo mostraron una leve disminución en la tensión máxima alcanzada, mientras que el tiempo de ruptura fue cada vez menor en función del potencial aplicado. En las figuras 4.77 a 4.80, se presentan las micrografías de la probeta de la aleación Ni-Cr luego del ensayo de tracción realizado al aire, y en 1,148 mol/L NaHCO_3 a 90°C y a 200 mV_{ECS}, 300 mV_{ECS} y 400 mV_{ECS}, respectivamente.

Las micrografías obtenidas de la probeta ensayada al aire (ensayo control) mostraron una fractura dúctil característica (figura 4.77). La morfología observada del área de fractura de la probeta ensayada en el medio y a un potencial aplicado de 200 mV_{ECS} (figura 4.78), no mostró diferencias con la observada en el ensayo control. Sin embargo, las micrografías de la probeta en forma longitudinal, muestran la presencia de pequeñas fisuras a lo largo del cuerpo. La probeta de tracción fue incluida y pulida longitudinalmente. En la figura 4.52 se presenta las imágenes obtenidas de las probetas de tracción, luego del ensayo a en 1,148 NaHCO_3 a 90°C y a 200 mV_{ECS}, incluidas y pulidas longitudinalmente. Al no observarse fisuras a lo largo la probeta, se confirmó que la aleación Ni-Cr no sufre CBT bajo estas condiciones de estudio.

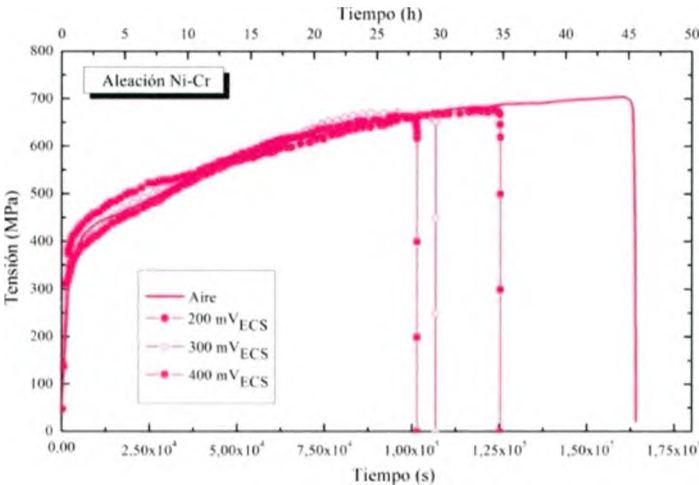


Figura 4.76 : Curvas tensión vs tiempo obtenidas a partir de los ensayos de tracción de la aleación Ni-Cr realizadas en aire y en 1,1 mol/L NaHCO_3 a 90°C y 200 mV_{ECS}, 300 mV_{ECS} y 400 mV_{ECS}.

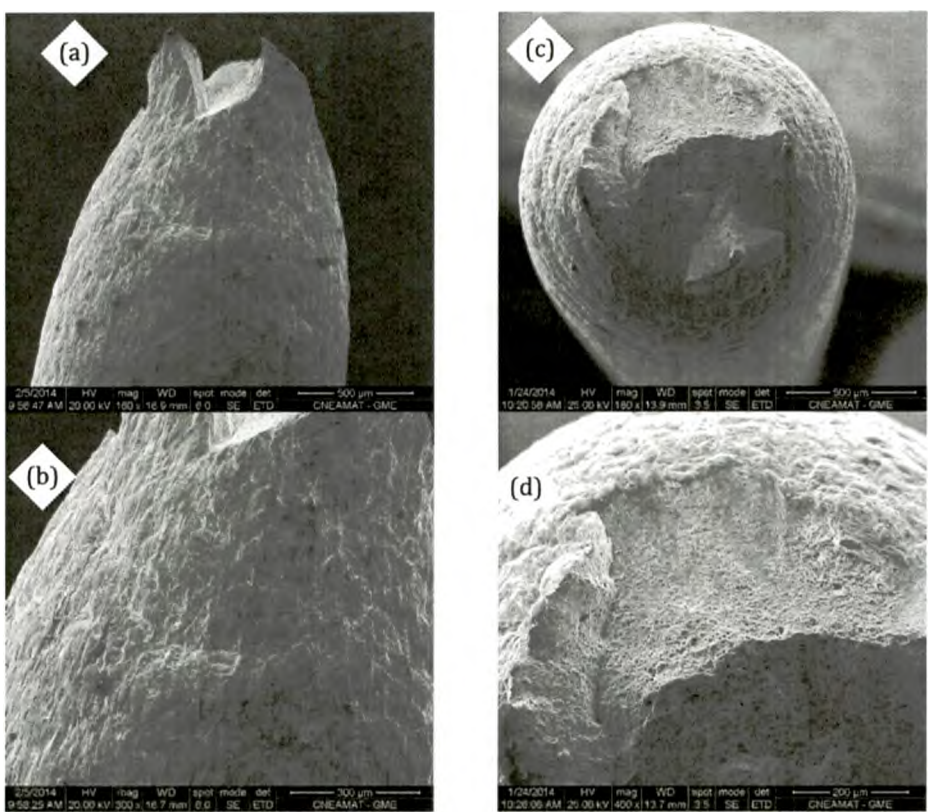


Figura 4.77: Micrografías de la probeta de la aleación Ni-Cr luego del ensayo de tracción realizado al aire. (a) y (b): vista longitudinal. (c) y (d): vista transversal.

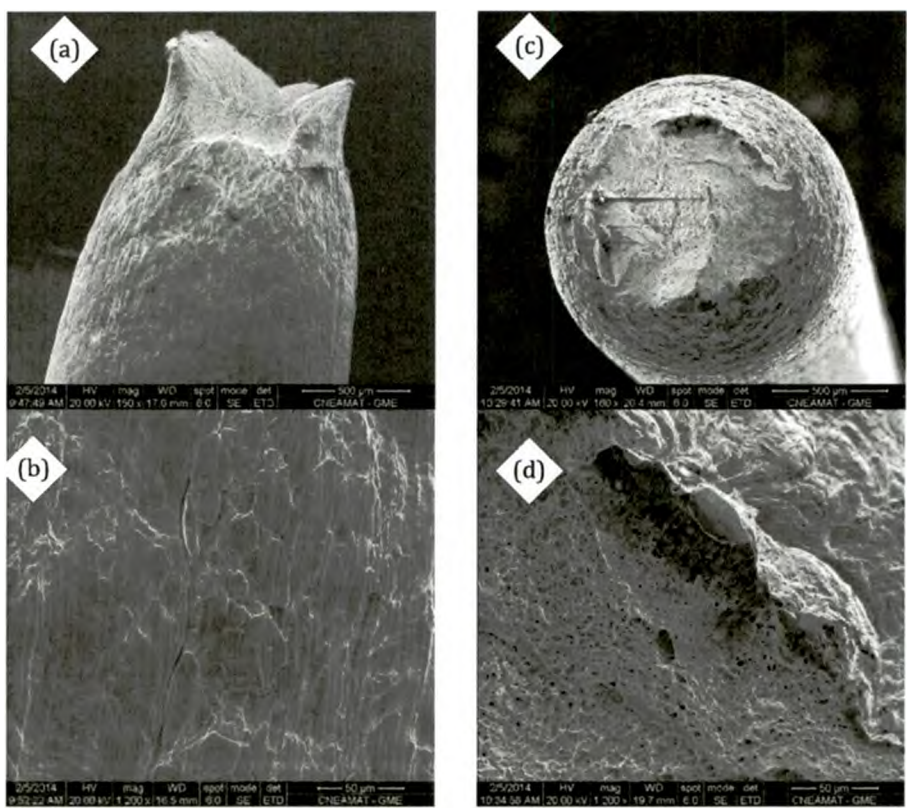


Figura 4.78: Micrografías de la probeta de la aleación Ni-Cr luego del ensayo de tracción realizado en 1,148 NaHCO₃, 90°C a 200 mV_{ECS}. (a) y (b): vista longitudinal. (c) y (d): vista transversal.

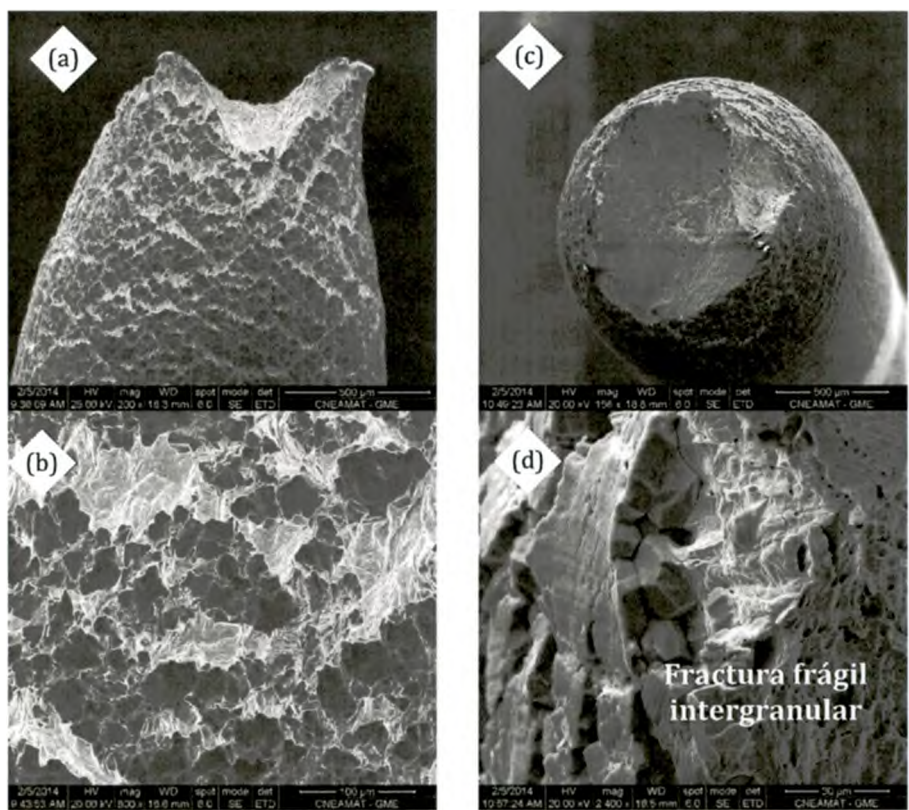


Figura 4.79: Micrografías de la probeta de la aleación Ni-Cr luego del ensayo de tracción realizado en 1,148 NaHCO₃, 90°C a 300 mV_{ECS}. (a) y (b): vista longitudinal. (c) y (d): vista transversal.

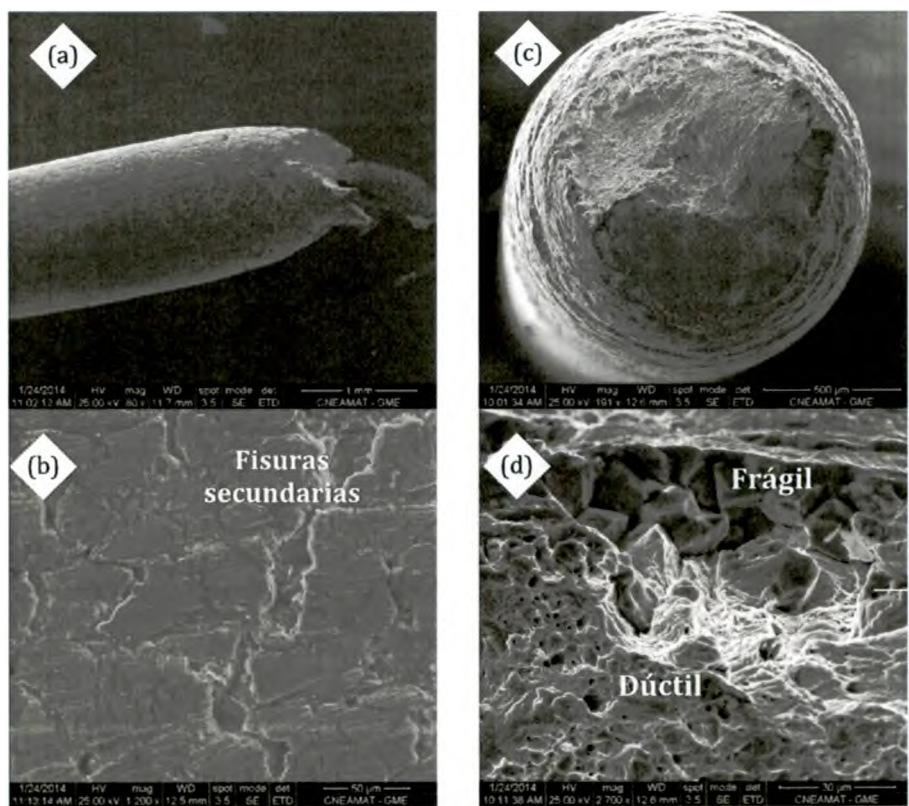


Figura 4.80: Micrografías de la probeta de la aleación Ni-Cr luego del ensayo de tracción realizado en 1,148 NaHCO₃, 90°C a 400 mV_{ECS}. (a) y (b): vista longitudinal. (c) y (d): vista transversal.

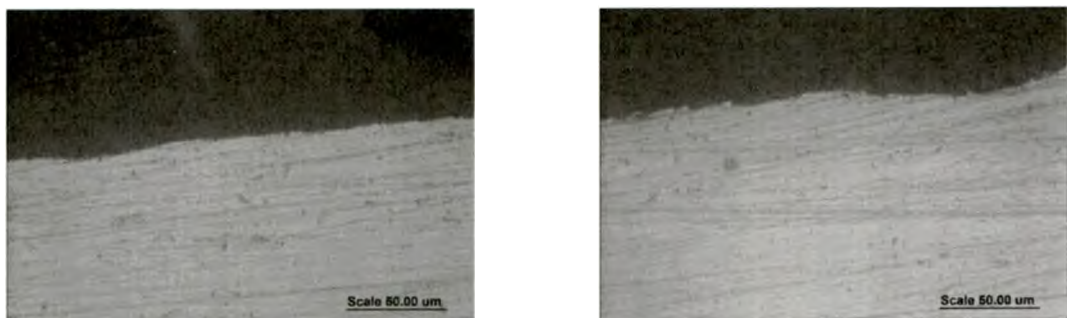


Figura 4.81: Micrografías de la probeta de tracción de la aleación Ni-Cr incluida y pulida longitudinalmente, luego de realizado el ensayo en 1,148 NaHCO₃ a 90°C y a 200 mV_{ECS}.

Cuando el potencial aplicado fue de 300 mV_{ECS} y 400 mV_{ECS}, las micrografías mostraron que las probetas de la aleación Ni-Cr exhibieron claras evidencias de CBT (figuras 4.79 y 4.80). Las micrografías de las probetas presentan fisuras a lo largo de todo el cuerpo. El área de fractura de las probetas mostró una superficie bien diferenciada entre fractura dúctil y frágil. En la zona central se observó una morfología de iguales características que las presentadas en el ensayo control, con presencias de cavidades distribuidas en toda la zona. Sin embargo, en la periferia del área se observó una morfología propia de una fractura frágil. A diferencia de las demás aleaciones la fractura frágil fue intergranular.

La representación gráfica del grado en que se modificaron las variables obtenidas a partir de los ensayos realizados en este medio, en función a las variables resultantes del ensayo control, se muestran en la figuras 4.82- 4.87. En ella se presenta la relación entre los valores obtenidos a partir del ensayo realizado en el medio y los valores obtenidos a partir del ensayo realizado al aire para las C-22, 600, 800H, 201 B-3 y Ni-Cr. En estas gráficas se pudo apreciar claramente el efecto del potencial aplicado sobre las distintas variables.

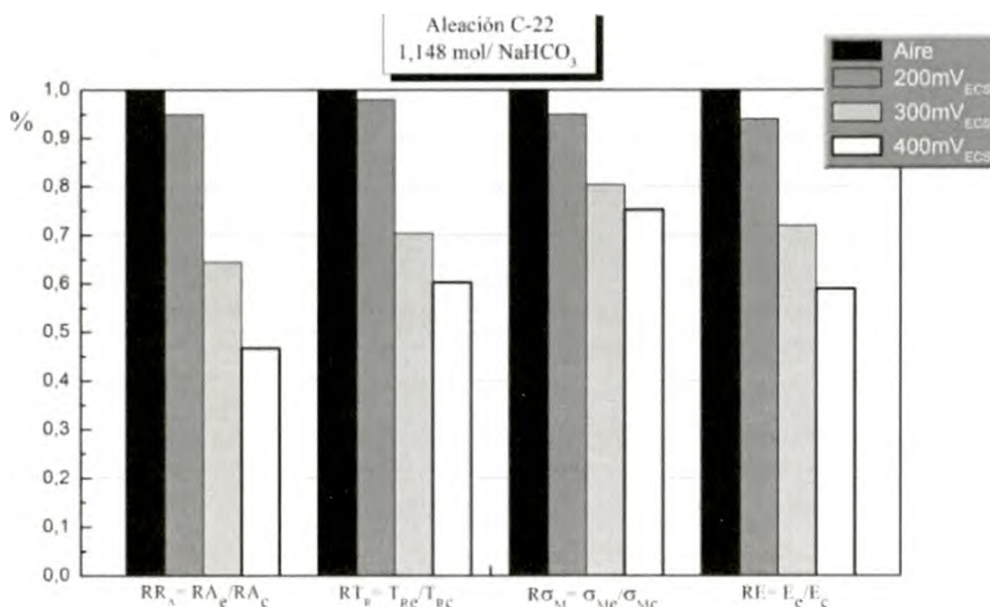


Figura 4.82: Relación de los Valores de tensión máxima, % de elongación, % de reducción de área y tiempo de ruptura, obtenidos a partir de los resultados de las curvas de tracción realizadas a la aleación C-22 en aire y en 1,1 mol/L NaHCO₃ a 90°C y a 200mV_{ECS}, 300mV_{ECS} y 400 mV_{ECS}.

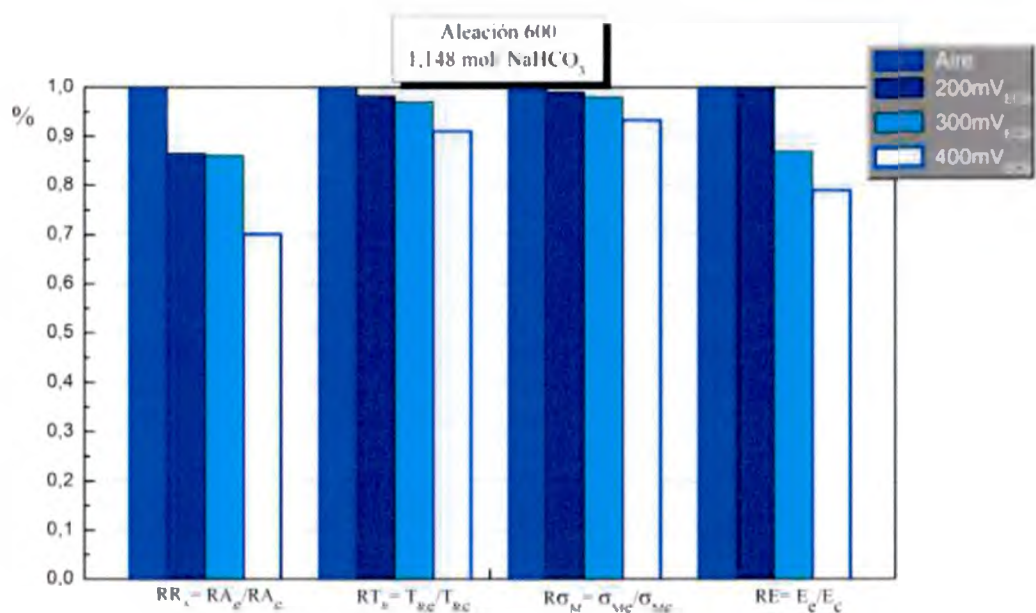


Figura 4.83: Relación de los Valores de tensión máxima, % de elongación, % de reducción de área y tiempo de ruptura, obtenidos a partir de los resultados de las curvas de tracción realizadas a la aleación 600 en aire y en 1,1 mol/L NaHCO₃ a 90°C y a 200mV_{ECS}, 300mV_{ECS} y 400 mV_{ECS}.

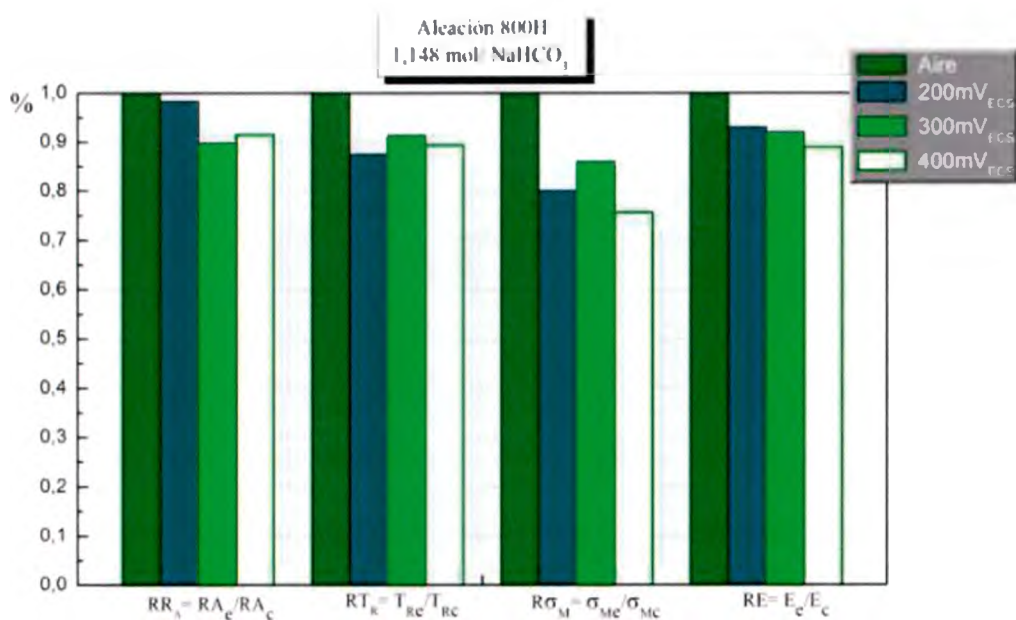


Figura 4.84: Relación de los Valores de tensión máxima, % de elongación, % de reducción de área y tiempo de ruptura, obtenidos a partir de los resultados de las curvas de tracción realizadas a la aleación 800H en aire y en 1,1 mol/L NaHCO₃ a 90°C y a 200mV_{ECS}, 300mV_{ECS} y 400 mV_{ECS}.

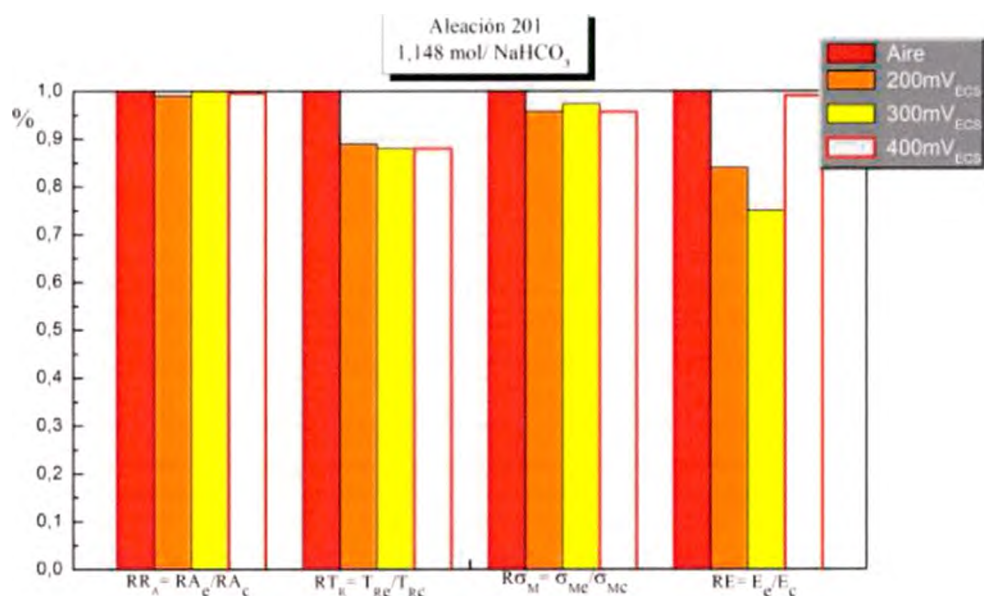


Figura 4.85: Relación de los Valores de tensión máxima, % de elongación, % de reducción de área y tiempo de ruptura, obtenidos a partir de los resultados de las curvas de tracción realizados a la aleación 201 en aire y en 1,1 mol/L NaHCO₃ a 90°C y a 200mV_{ECS}, 300mV_{ECS} y 400 mV_{ECS}.

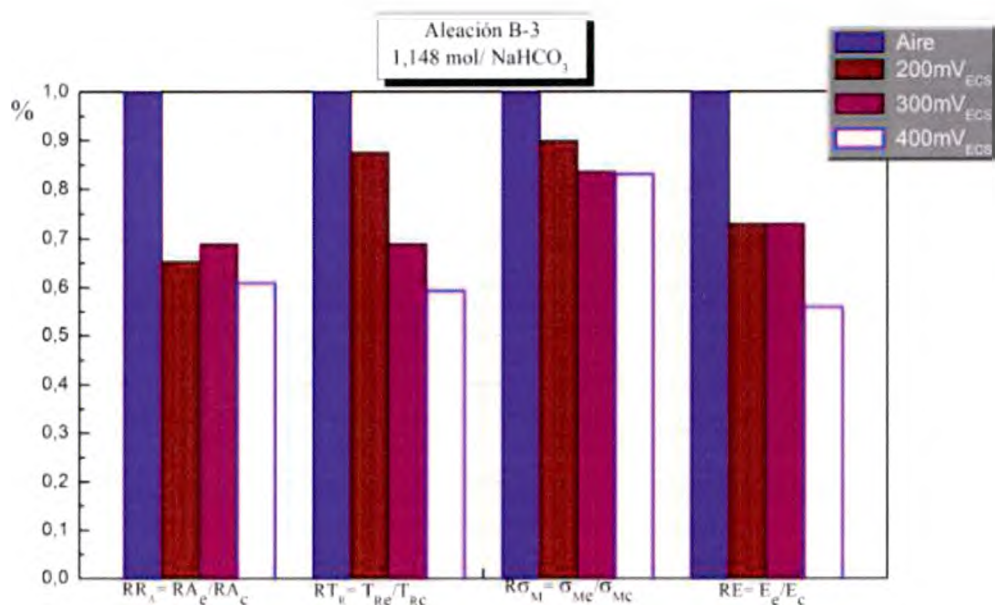


Figura 4.86: Relación de los Valores de tensión máxima, % de elongación, % de reducción de área y tiempo de ruptura, obtenidos a partir de los resultados de las curvas de tracción realizados a la aleación B-3 en aire y en 1,1 mol/L NaHCO₃ a 90°C y a 200mV_{ECS}, 300mV_{ECS} y 400 mV_{ECS}.

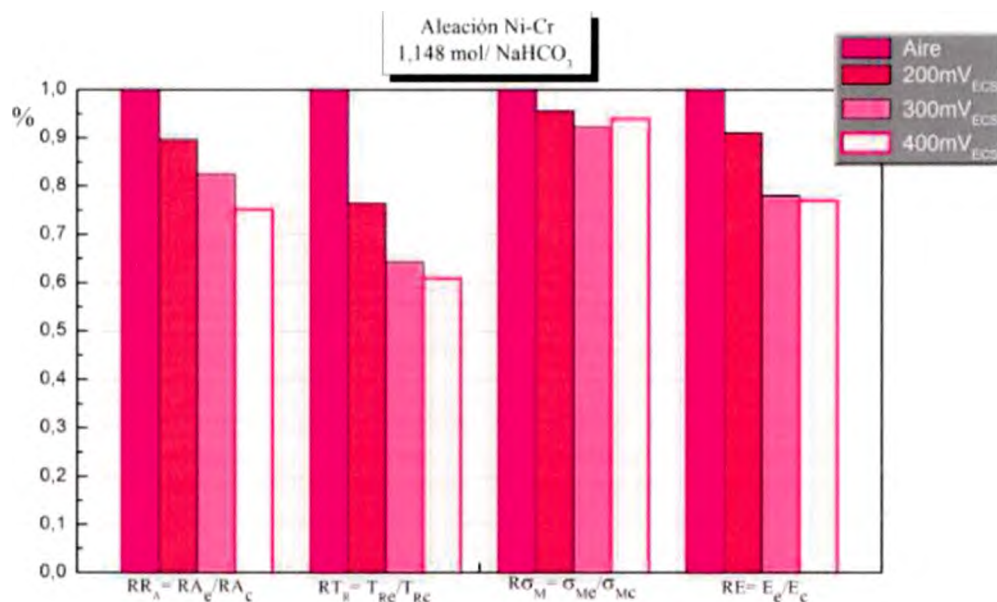


Figura 4.87: Relación de los Valores de tensión máxima, % de elongación, % de reducción de área y tiempo de ruptura, obtenidos a partir de los resultados de las curvas de tracción realizados a la aleación Ni-Cr en aire y en 1,1 mol/L NaHCO_3 a 90°C y a 200mV_{ECS}, 300mV_{ECS} y 400 mV_{ECS}.

Aleación	Medio de ensayo	Potencial aplicado, mV _{ECS}	Tensión máxima (MPa)	Elongación (%)	Reducción del área (%)	Tiempo de falla (h)	Resultado
201	Aire	No se aplica	418,11	39,71	85,48	49,28	Inerte
		200	400,85	33,47	85,25	44,00	No CBT
		300	407,12	29,80	86,08	43,77	No CBT
		400	398,3	39,24	85,17	43,79	No CBT
800H	Aire	No se aplica	681,86	40,15	62,88	52,89	Inerte
		200	557,94	37,51	61,87	46,30	No CBT
		300	592,11	37,00	56,57	48,33	Principio de CBT
		400	516,34	36,9	57,55	47,33	Principio de CBT
600	Aire	No se aplica	733,87	41,35	68,12	67,50	Inerte
		200	726,99	42,12	59,09	66,38	Principio de CBT
		300	723,99	36,01	58,80	65,67	CBT
		400	685,20	33,70	47,86	61,55	CBT
B-3	Aire	No se aplica	838,14	43,95	69,94	60,38	Inerte
		200	751,65	32,11	45,71	52,90	CBT
		300	701,62	32,23	48,63	41,91	CBT
		400	697,26	24,82	42,83	35,85	CBT
Ni-Cr	Aire	No se aplica	704,99	27,17	71,40	45,58	Inerte
		200	674,42	24,90	64,00	34,81	No CBT
		300	650,69	21,30	56,88	29,30	CBT
		400	662,0	21,09	53,7	28,20	CBT
C-22	Aire	No se aplica	765,79	63,16	68,05	109,82	Inerte
		200	731,69	59,17	64,64	107,86	Principio de CBT
		300	615,62	45,94	43,92	77,28	CBT
		400	575,7	37,61	31,83	66,20	CBT

Tabla 4.9: Valores de tensión máxima, % de elongación, % de reducción de área y tiempo de ruptura obtenidos a partir de las curvas de tracción realizados en las aleaciones 201, 800H, 600, B3, Ni-Cr y C-22 en aire y en 1,1 mol/L NaHCO₃ a 90°C y a 200 mV_{ECS}, 300 mV_{ECS} y 400 mV_{ECS}.

4.2.3 CURVAS DE TRACCIÓN A VELOCIDAD DE DEFORMACIÓN LENTA EN 1 mol/L NaCl A 90°C Y CON pH MODIFICADO

En el estudio del comportamiento anódico de la aleación C-22 se mostró que, para que en las curvas de polarización se presente el pico anódico previo a la zona de tanspasividad, en necesario que el pH de la solución se encuentre en un rango de 8 a 10 (figura 4.13). El estudio de la susceptibilidad a la CBT de la aleación C-22 ya ha sido estudiado por numerosos autores y se ha encontrado que esta aleación es inmune a sufrir fisuración cuando se lo ensaya en soluciones concentradas de NaCl [6,11,12]. Sin embargo no hay resultados relacionados cuando a esta solución se le modifica el pH. Para obtener información de cómo se comporta la aleación C-22 bajo estas condiciones se realizó un ensayo de tracción en una solución de 1 mol/l NaCl a la cual se le agregó pequeñas cantidades de una solución de 0,01 mol/L Na(OH), hasta obtener un pH entre 9,5 a 10.

En la figura 4.88, se presentan las curvas tensión vs tiempo obtenidas para la aleación C-22 a partir del ensayo de tracción realizado al aire (ensayo control) y en 1 mol/L NaCl + 0,01 mol/L Na(OH) (pH 9,5 -10) a 90°C y a 400 mV_{ECS}. Se seleccionó el potencial de 400 mV_{ECS} debido a que cuando la aleación C-22 se ensayó en los medios con bicarbonato (similar pH) presentó claras evidencias de CBT a ese potencial. Como se puede observar en la figura, la curva de tensión vs tiempo obtenida a partir del ensayo realizado en el medio no mostró cambios con respecto a la curva obtenida con el ensayo control. La máxima tensión alcanzada fue de 752,42 MPa y el tiempo de ruptura alcanzó las 111,6 h. Mientras que la probeta presentó un % de reducción de área del 69,47 % y un % de elongación de 45,1 %. Estos valores son similares a los obtenidos en el ensayo realizado al aire (tabla 4.9). Al medir el pH una vez finalizado el ensayo se encontró que lamentablemente el valor de éste no se había mantenido. El pH fue de 6, al igual que una solución de 1 mol/L NaCl sin el agregado de la solución de Na(OH). Bajo estas condiciones, es de esperar que la aleación C-22 no presente CBT. Las imágenes obtenidas al observar esta probeta en el MEB lo confirmaron al mostrar una morfología de fractura dúctil similar a la observada en el las probetas ensayadas al aire (figura 4.89).

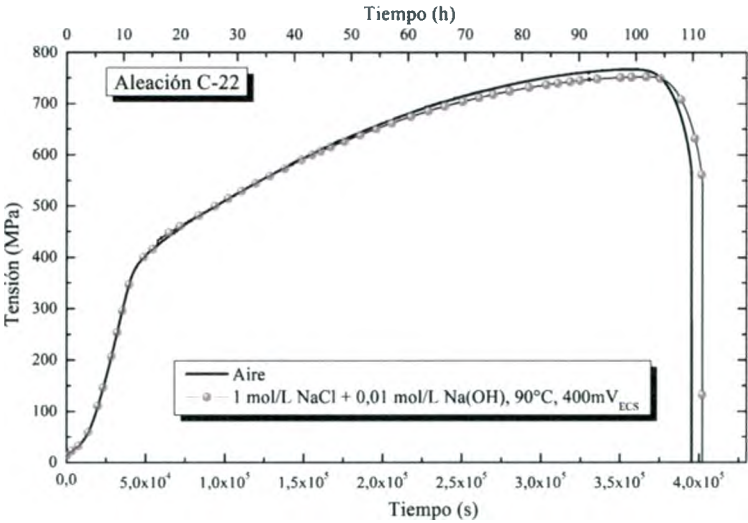


Figura 4.88 : Curvas tensión vs tiempo obtenidas a partir de los ensayos de tracción de la aleación C-22 realizadas en aire y 1 mol/L NaCl + 0,01 mol/L Na(OH) (pH 9,5 -10) a 90°C y a 400 mV_{ECS}.

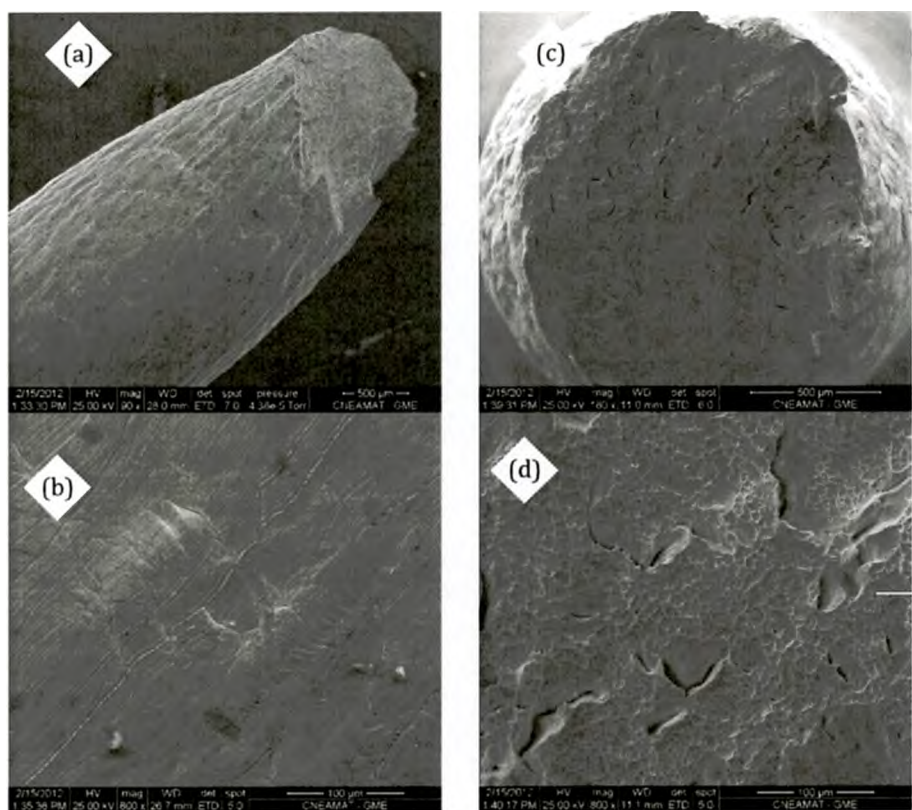


Figura 4.89: Micrografías de la probeta de la aleación C-22 luego del ensayo de tracción realizado en 1 mol/L NaCl + 0,01 mol/L Na(OH) (pH 9,5 -10) a 90°C y a 400 mV_{ECS}. (a) y (b): vista longitudinal. (c) y (d): vista transversal.

4.2.4 CURVAS DE TRACCIÓN A VELOCIDAD DE DEFORMACIÓN LENTA EN 0,5 MOL/L Na₂WO₄ .H₂O (pH:9,5) A 90°C Y 0,05 MOL/L Na₂B₄O₇.10H₂O (pH: 10) A 90°C

Teniendo en cuenta los resultados obtenidos a partir de las curvas de polarización realizadas en 0,5 mol/L Na₂WO₄ .H₂O (pH:9,5) y 0,05 mol/L Na₂B₄O₇.10H₂O (pH: 10), a 90°C, se llevaron a cabo ensayos de tracción a las aleaciones C-22, 600, 800H, 201, B-3 y Ni-Cr estos medios. Se decidió aplicar un potencial constante de 400 mV_{ECS} durante los ensayos. A partir de las curvas de tracción resultantes se obtuvieron los valores de tensión máxima, % de elongación de la probeta, % de reducción de área transversal de la probeta y tiempo de falla o ruptura. Estos resultados se encuentran expresados en las tabla 4.10.

En las figuras 4.90 a 4.95 se presentan las curvas de tensión vs tiempo realizadas para la aleación C-22, 600, 800H, 201, B-3 y Ni-Cr, realizadas en 0,5 mol/L Na₂WO₄ .H₂O (pH: 9,5) y 0,05 mol/L Na₂B₄O₇.10H₂O (pH: 10) a 90°C, y a un potencial aplicado de 400 mV_{ECS}. Para una mejor comprensión, las curvas tensión vs tiempo obtenidas en estos medios se presentan junto a las curvas tensión vs tiempo obtenidas en el ensayo control y en 1,1 mol/L NaHCO₃ a 90°C y a 400 mV_{ECS}.

En los resultados conseguidos para la aleación C-22 se observó que la mayor diferencia con el ensayo control la presentó la curva obtenida en 0,5 mol/L Na₂WO₄ .H₂O (pH: 9,5). La curva tensión vs tiempo en 0,05 mol/L Na₂B₄O₇.10H₂O (pH: 10), mostró una leve disminución en la tensión máxima alcanzada y en el tiempo de ruptura. En las figuras 4.96 y 4.97 se presentan las micrografías obtenidas para la aleación C-22 luego de realizado el ensayo de tracción en 0,5 mol/L Na₂WO₄ .H₂O (pH: 9,5), a 90°C y a

400mV_{ECS}, y en 0,05 mol/L Na₂B₄O₇·10H₂O (pH: 10) a 90°C y a 400mV_{ECS}. Las micrografías mostraron que la probeta ensayada en 0,5 mol/L Na₂WO₄·H₂O (pH: 9,5) presentó una morfología de fractura frágil transgranular y el cuerpo mostró la presencia de fisuras secundarias a lo largo de ella. Estas imágenes, más la variación que presenta la curva tensión vs tiempo con respecto al ensayo control permiten concluir que la aleación C-22 presenta CBT bajo estas condiciones. Al observar el área de fractura de la probeta ensayada en 0,05 mol/L Na₂B₄O₇·10H₂O (pH: 10) no se vio la presencia de un área bien definida correspondiente a una fractura frágil, sin embargo, en las micrografías del cuerpo de la probeta se observó fisuras secundarias a lo largo de todo el cuerpo. Para poder obtener mayor información, la probeta ensayada en 0,05 mol/L Na₂B₄O₇·10H₂O (pH: 10), se incluyó y pulió longitudinalmente en busca de la presencia de fisuras. Las imágenes obtenidas se presentan en la figura 4.108. Se observó pequeñas fisuras a lo largo de toda la probeta. Esta información completó los resultados obtenidos a partir de la curva tensión vs tiempo y permitió afirmar que la aleación C-22 presentó fisuración incipiente.

Para las aleaciones 600, 800H y 201 el comportamiento presentado fue similar. Las curvas de tensión vs tiempo realizadas para estas aleaciones en 0,5 mol/L Na₂WO₄·H₂O (pH: 9,5) y 0,05 mol/L Na₂B₄O₇·10H₂O (pH: 10) a 90°C, y a 400 mV_{ECS}, mostraron una variación con respecto a la curva obtenida en el ensayo control. Sin embargo, las micrografías obtenidas de las probetas no mostraron evidencias de que alguna de estas aleaciones sufriera CBT (figuras 4.98 y 4.99, 4.100 y 4.101, 4.102 y 4.103). Para obtener mayor información, las probetas se incluyeron, pulieron longitudinalmente y se observaron en busca de presencia de fisuras. Las micrografías obtenidas se presentan en la figura 4.109. No se observó fisuras en ninguna de las probetas.

En el caso de la aleación B-3, la curva obtenida en la solución de borato de sodio no presentó modificaciones en comparación con la curva obtenida en el ensayo control. En el caso del ensayo realizado en 0,5 mol/L Na₂WO₄·H₂O (pH: 9,5), la curva tensión vs tiempo obtenido mostró una disminución tanto en la máxima tensión alcanzada como en el tiempo de ruptura en relación a lo derivado en el ensayo realizado al aire. La observación de las probetas por MEB llevó al mismo resultado que el obtenido por las curvas de tensión vs tiempo. La probeta ensayada en 0,5 mol/L Na₂WO₄·H₂O (pH: 9,5) mostró una superficie de fractura compuesta por una zona central dúctil, rodeada de una zona periférica correspondiente a una fractura frágil transgranular. En el cuerpo de la probeta se observó la presencia de fisuras secundarias (figura 4.104). En cambio, las micrografías de la probeta ensayada en 0,05 mol/L Na₂B₄O₇·10H₂O (pH: 10), no mostró evidencias de sufrir CBT (figura 4.105).

Las curvas obtenidas para la aleación Ni-Cr presentaron la misma variación con respecto a la curva obtenida en el ensayo control. Ambas alcanzaron una tensión máxima similar, en un tiempo total de ensayo equivalente. En las figuras 4.106 y 4.107 se presentan las micrografías obtenidas para la aleación Ni-Cr luego de realizado el ensayo de tracción en 0,5 mol/L Na₂WO₄·H₂O (pH: 9,5), a 90°C y a 400mV_{ECS}, y en 0,05 mol/L Na₂B₄O₇·10H₂O (pH: 10) a 90°C y a 400mV_{ECS}. Se observó que ambas probetas presentaron una morfología similar a la que presentó la probeta ensayada al aire (figura 4.77), sin evidencias de sufrir CBT. Para poder obtener mayor información, las probetas fueron incluidas y pulidas longitudinalmente. No se advirtieron fisuras a lo largo la probeta, para ninguno de los medios ensayados (figura 4.110).

En resumen, las únicas aleaciones que presentaron fisuración en estos medios fueron la aleación C-22 y B-3.

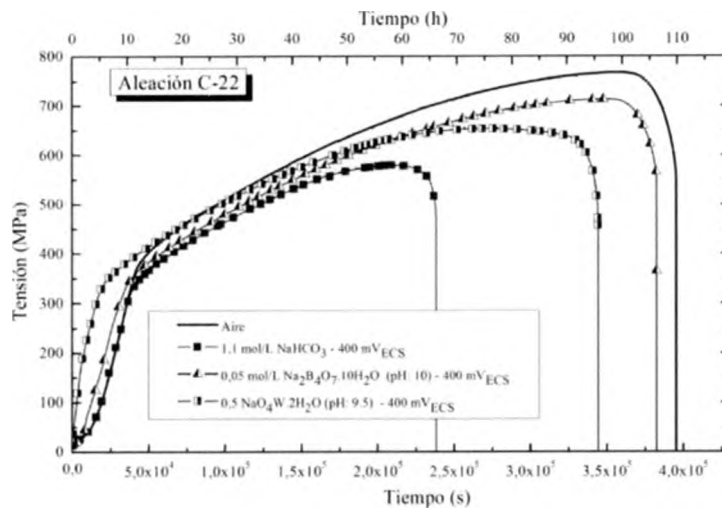


Figura 4.90 : Curvas tensión vs tiempo obtenidas a partir de los ensayos de tracción de la aleación C-22 realizadas en aire y diferentes soluciones a 90°C y a 400 mV_{ECS}.

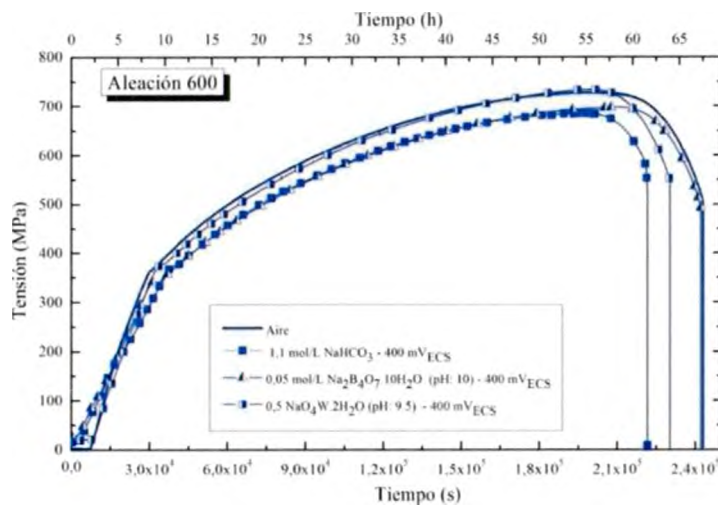


Figura 4.91 : Curvas tensión vs tiempo obtenidas a partir de los ensayos de tracción de la aleación 600 realizadas en aire y diferentes soluciones a 90°C y a 400 mV_{ECS}.

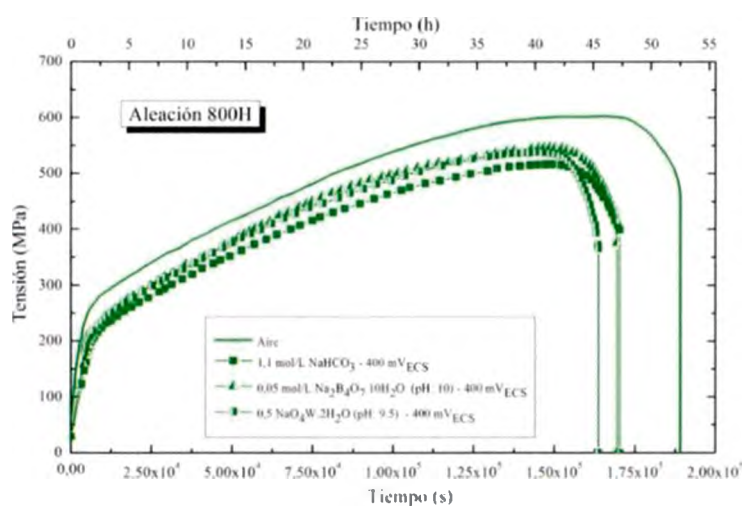


Figura 4.92 : Curvas tensión vs tiempo obtenidas a partir de los ensayos de tracción de la aleación 800H realizadas en aire y diferentes soluciones a 90°C y a 400 mV_{ECS}.

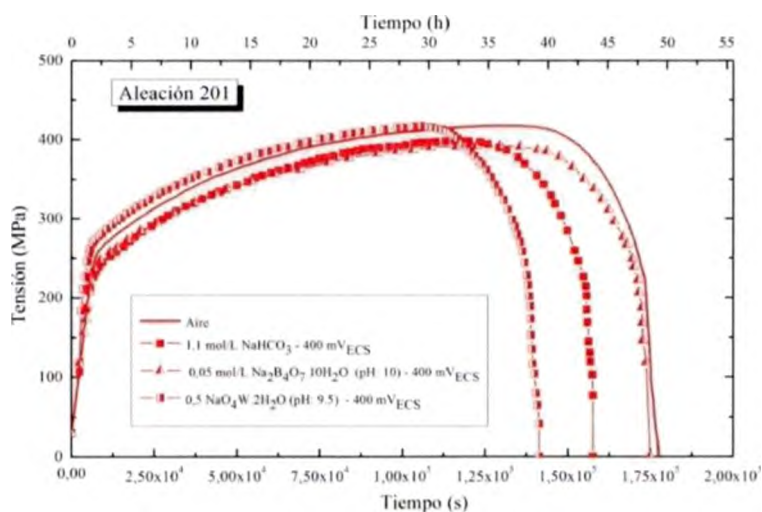


Figura 4.93 : Curvas tensión vs tiempo obtenidas a partir de los ensayos de tracción de la aleación 201 realizadas en aire y diferentes soluciones a 90°C y a 400 mV_{ECS}.

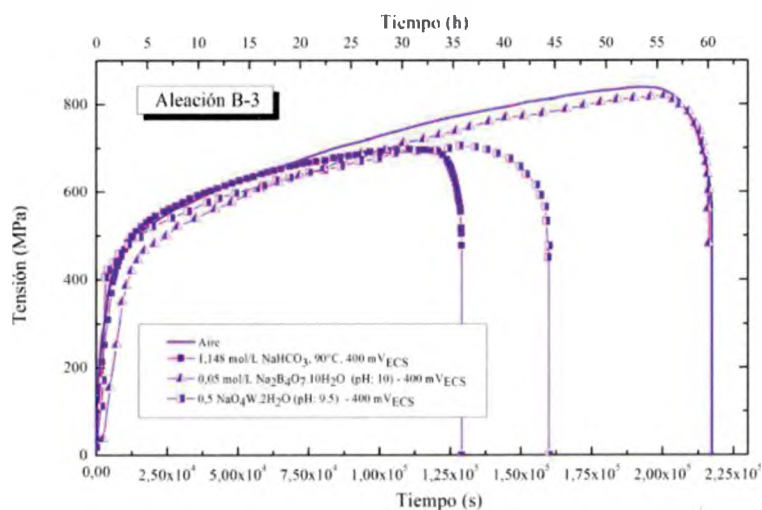


Figura 4.94 : Curvas tensión vs tiempo obtenidas a partir de los ensayos de tracción de la aleación B-3 realizadas en aire y diferentes soluciones a 90°C y a $400 \text{ mV}_{\text{ECS}}$.

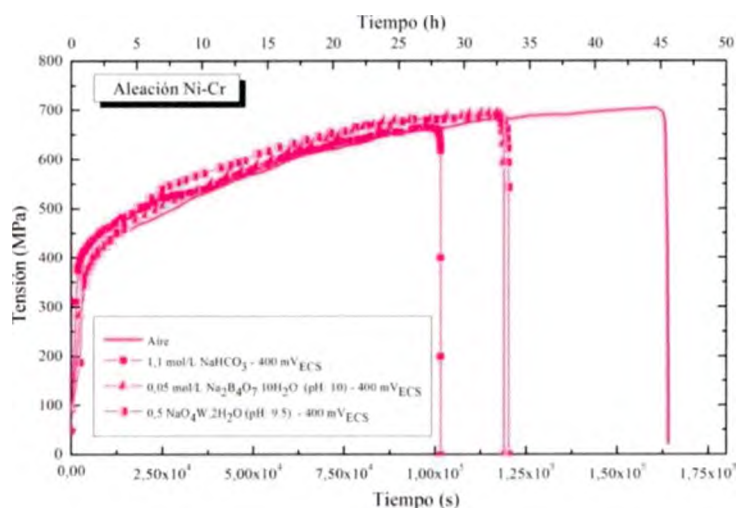


Figura 4.95 : Curvas tensión vs tiempo obtenidas a partir de los ensayos de tracción de la aleación Ni-Cr realizadas en aire y diferentes soluciones a 90°C y a $400 \text{ mV}_{\text{ECS}}$.

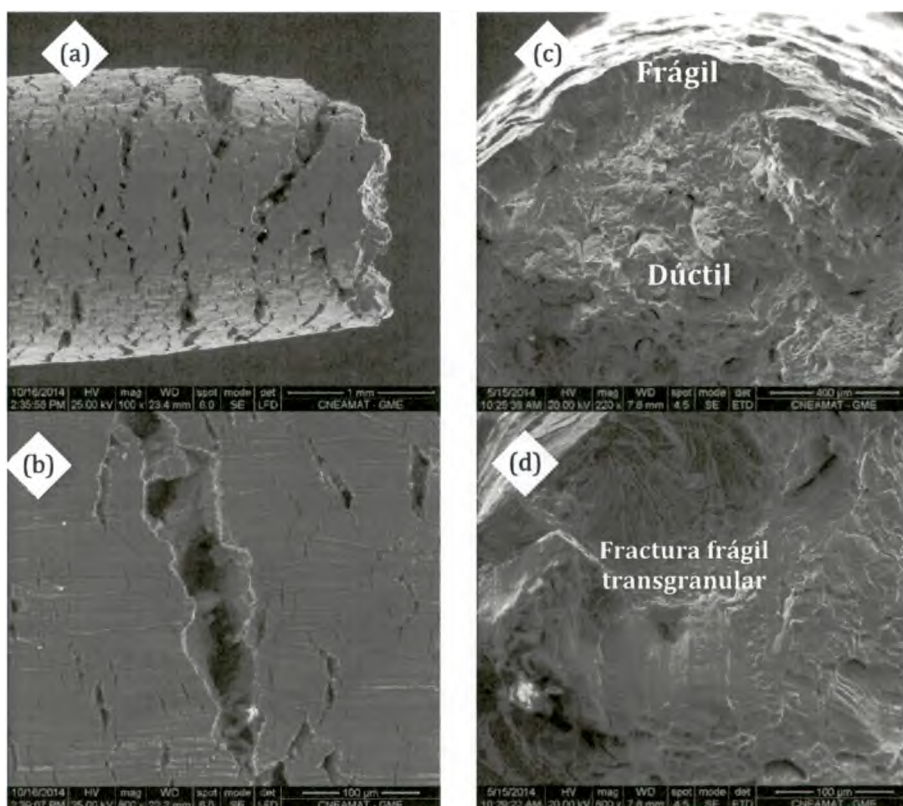


Figura 4.96: Micrografías de la probeta de la aleación C-22 luego del ensayo de tracción realizado en 0,5 NaO₄W.2H₂O pH: 9.5 a 90°C y a 400 mV_{ECS}. (a) y (b): vista longitudinal. (c) y (d): vista transversal.

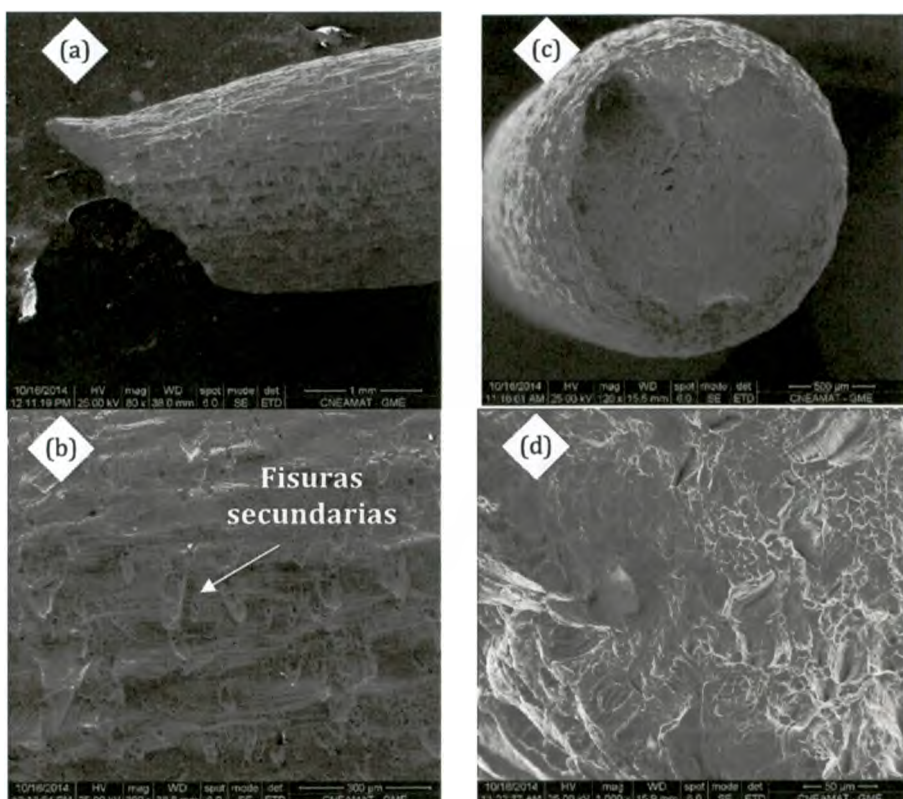


Figura 4.97: Micrografías de la probeta de la aleación C-22 luego del ensayo de tracción realizado en 0,05 mol/L Na₂B₄O₇.10H₂O (pH: 10) a 90°C y a 400 mV_{ECS}. (a) y (b): vista longitudinal. (c) y (d): vista transversal.

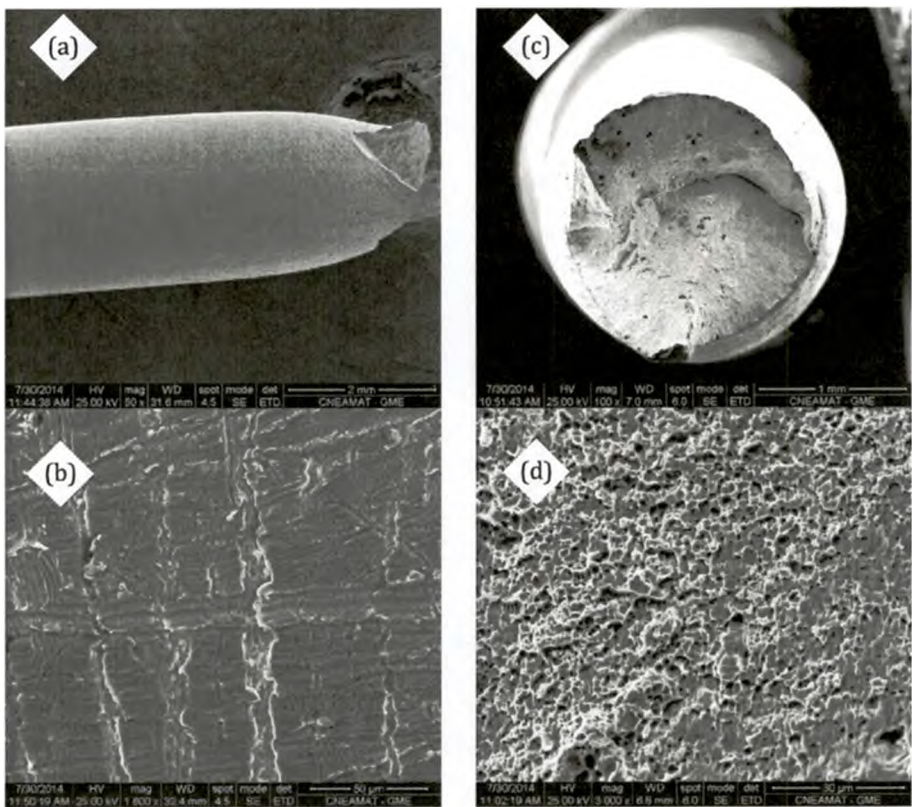


Figura 4.98: Micrografías de la probeta de la aleación 600 luego del ensayo de tracción realizado en $0,5 \text{ NaO}_4\text{W}.2\text{H}_2\text{O}$ pH: 9.5 a 90°C y a $400 \text{ mV}_{\text{ECS}}$. (a) y (b): vista longitudinal. (c) y (d): vista transversal.

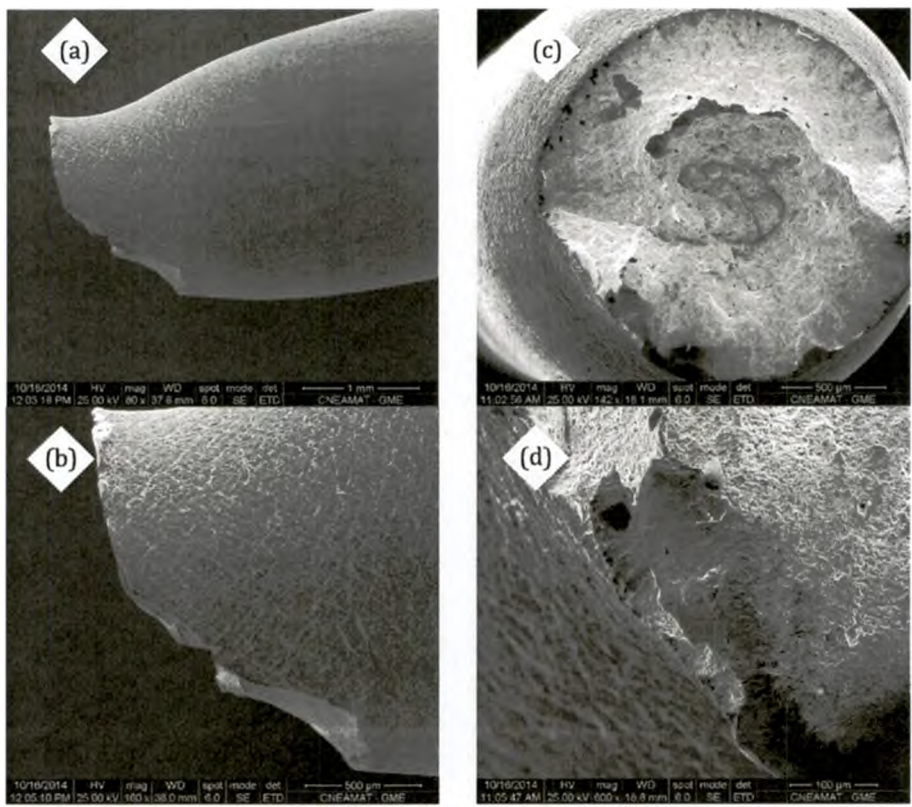


Figura 4.99: Micrografías de la probeta de la aleación 600 luego del ensayo de tracción realizado en $0,05 \text{ mol/L Na}_2\text{B}_4\text{O}_7.10\text{H}_2\text{O}$ (pH: 10) a 90°C y a $400 \text{ mV}_{\text{ECS}}$. (a) y (b): vista longitudinal. (c) y (d): vista transversal.

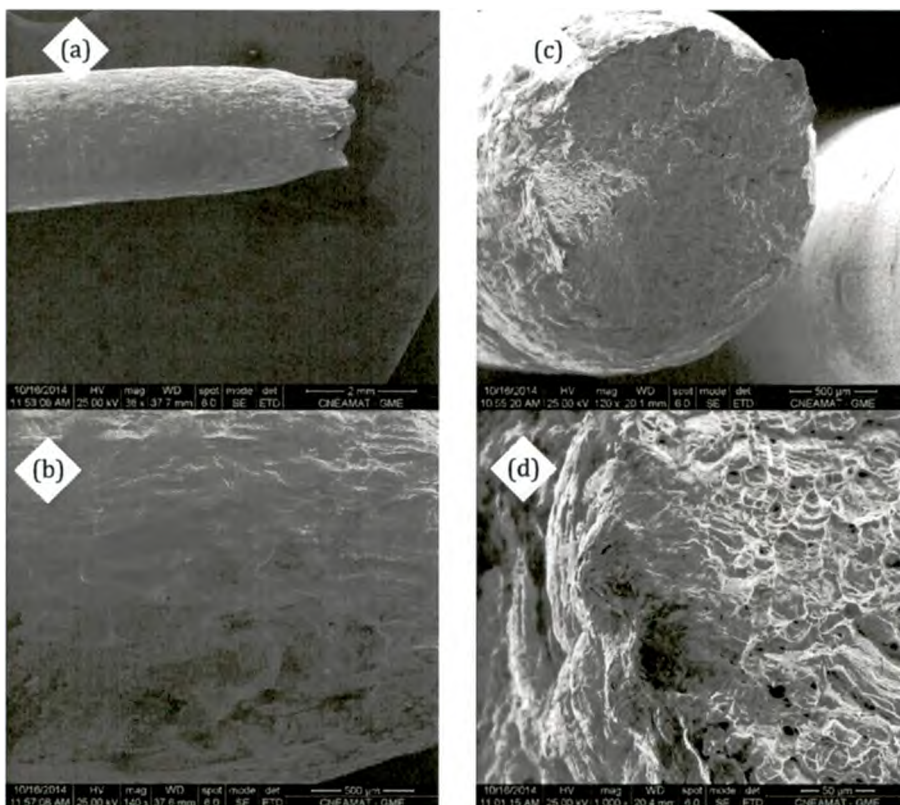


Figura 4.100: Micrografías de la probeta de la aleación 800H luego del ensayo de tracción realizado en 0,5 $\text{NaO}_4\text{W.2H}_2\text{O}$ pH: 9.5 a 90°C y a $400 \text{ mV}_{\text{ECS}}$. (a) y (b): vista longitudinal. (c) y (d): vista transversal.

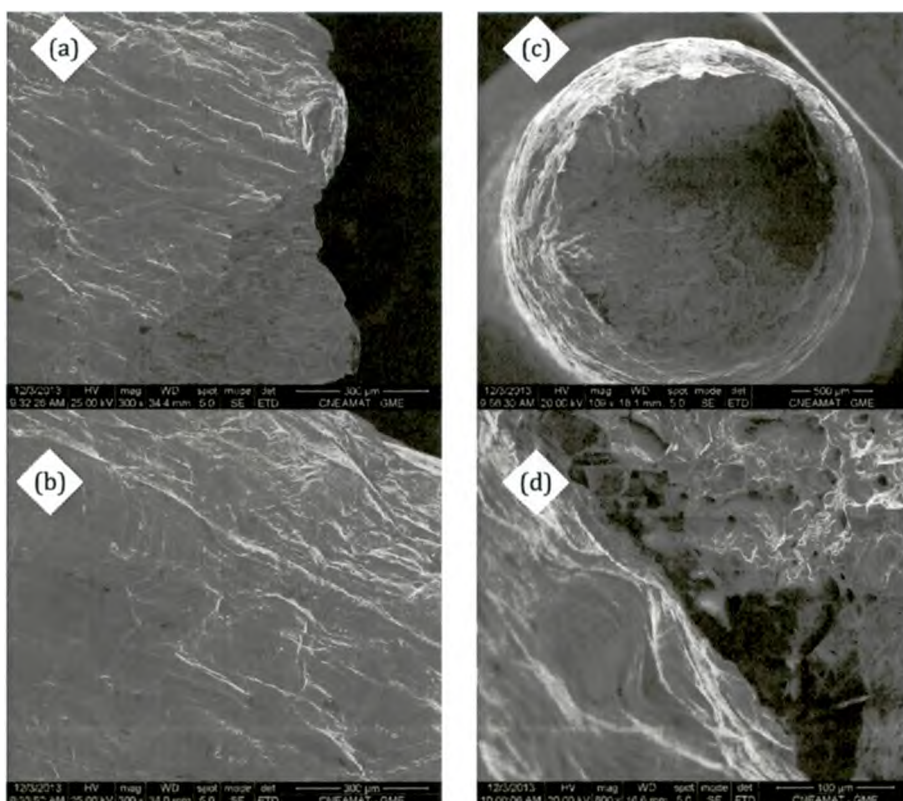


Figura 4.101: Micrografías de la probeta de la aleación 800H luego del ensayo de tracción realizado en 0,05 mol/L $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7.10\text{H}_2\text{O}$ (pH: 10) a 90°C y a $400 \text{ mV}_{\text{ECS}}$. (a) y (b): vista longitudinal. (c) y (d): vista transversal.

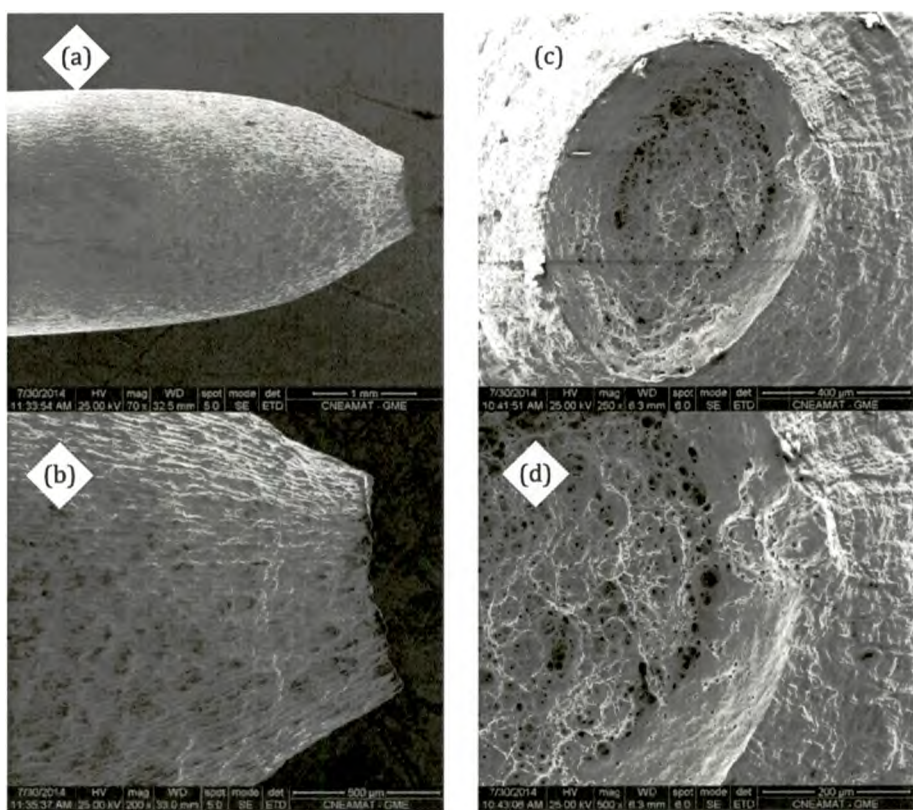


Figura 4.102: Micrografías de la probeta de la aleación 201 luego del ensayo de tracción realizado en 0,5 NaO₄W.2H₂O pH: 9.5 a 90°C y a 400 mV_{ECS}. (a) y (b): vista longitudinal. (c) y (d): vista transversal.

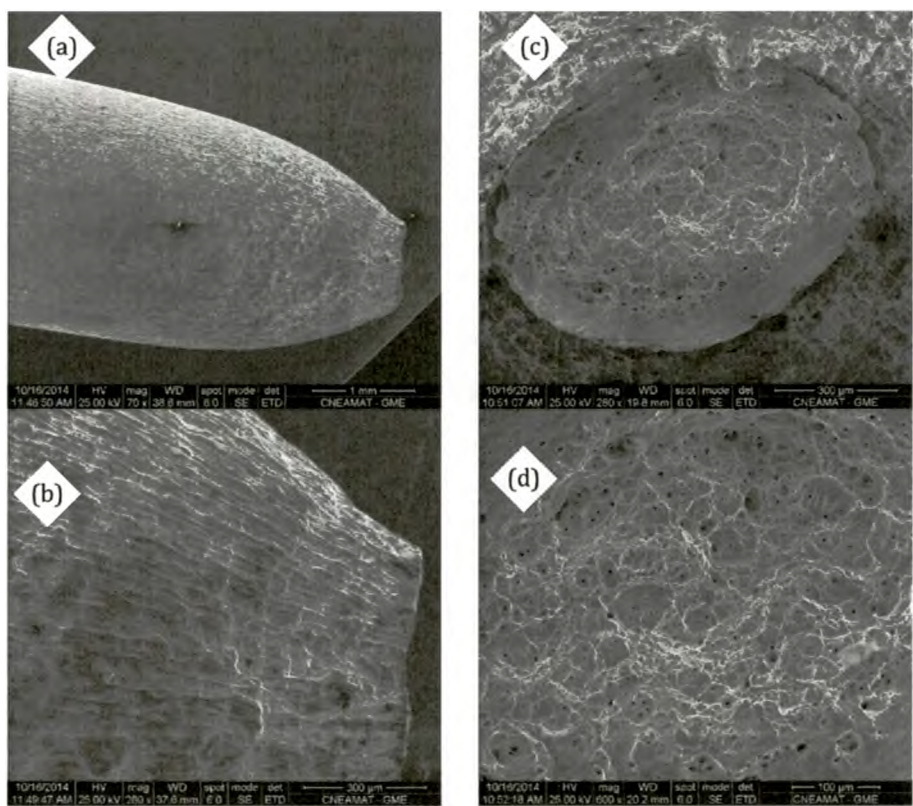


Figura 4.103: Micrografías de la probeta de la aleación 201 luego del ensayo de tracción realizado en 0,05 mol/L Na₂B₄O₇.10H₂O (pH: 10) a 90°C y a 400 mV_{ECS}. (a) y (b): vista longitudinal. (c) y (d): vista transversal.

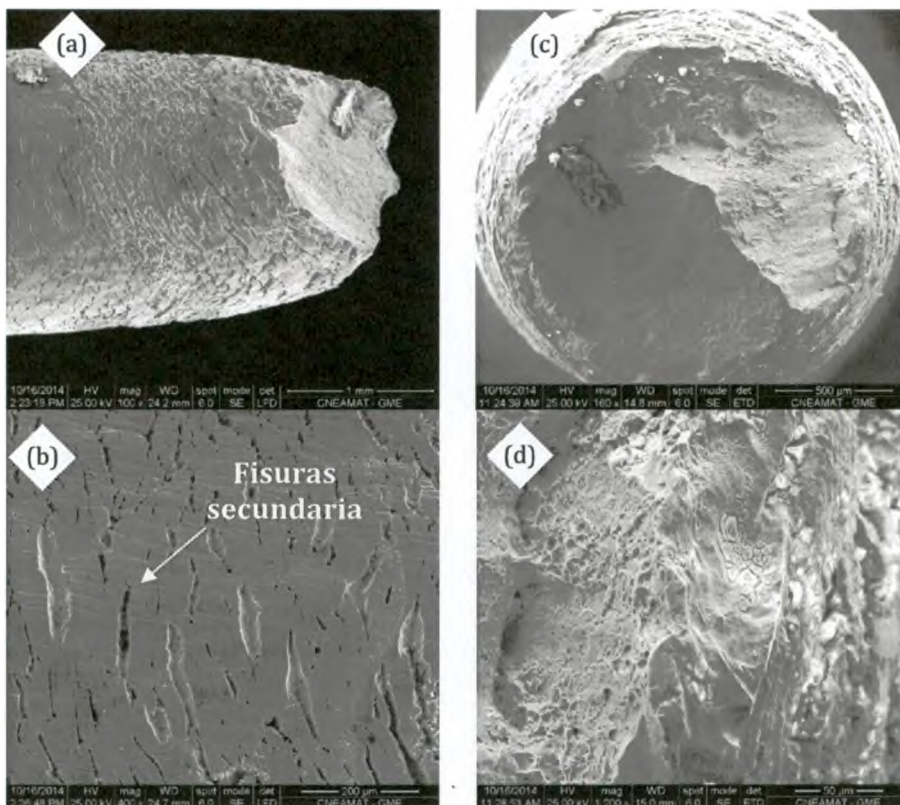


Figura 4.104: Micrografías de la probeta de la aleación B-3 luego del ensayo de tracción realizado en 0,5 NaOH.2H₂O pH: 9.5 a 90°C y a 400 mV_{ECS}. (a) y (b): vista longitudinal. (c) y (d): vista transversal.

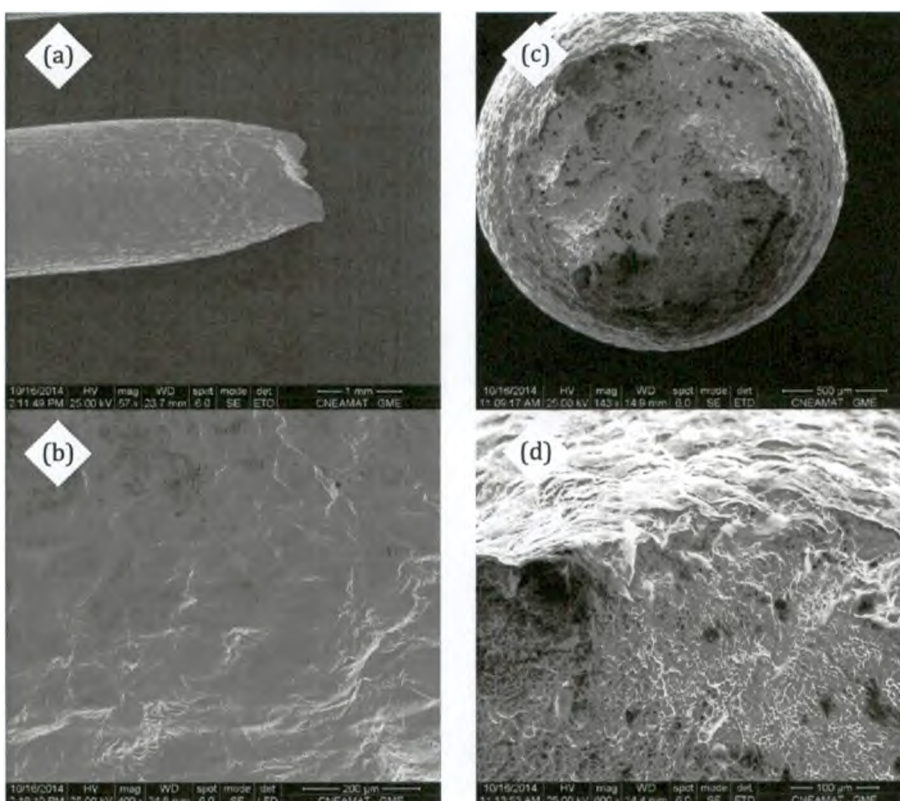


Figura 4.105 Micrografías de la probeta de la aleación B-3 luego del ensayo de tracción realizado en 0,05 mol/L Na₂B₄O₇.10H₂O (pH: 10) a 90°C y a 400 mV_{ECS}(a) y (b): vista longitudinal. (c) y (d): vista transversal.

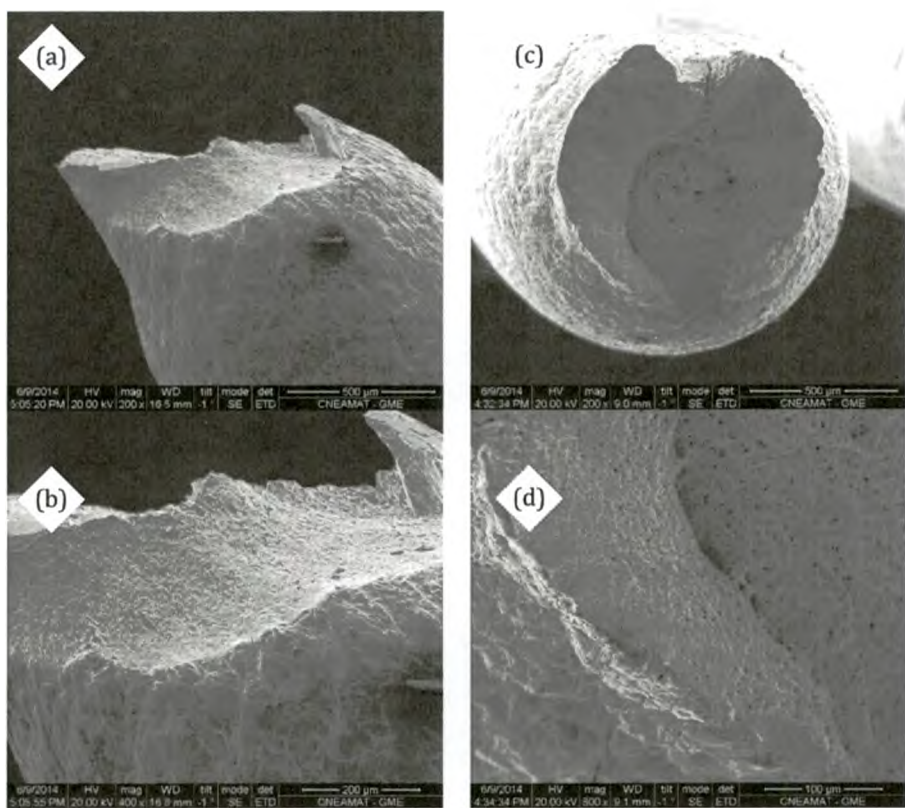


Figura 4.106 Micrografías de la probeta de la aleación Ni-Cr luego del ensayo de tracción realizado en 0,5 NaO₄W.2H₂O pH: 9.5 a 90°C a 400 mV_{ECS}. (a) y (b): vista longitudinal. (c) y (d): vista transversal.

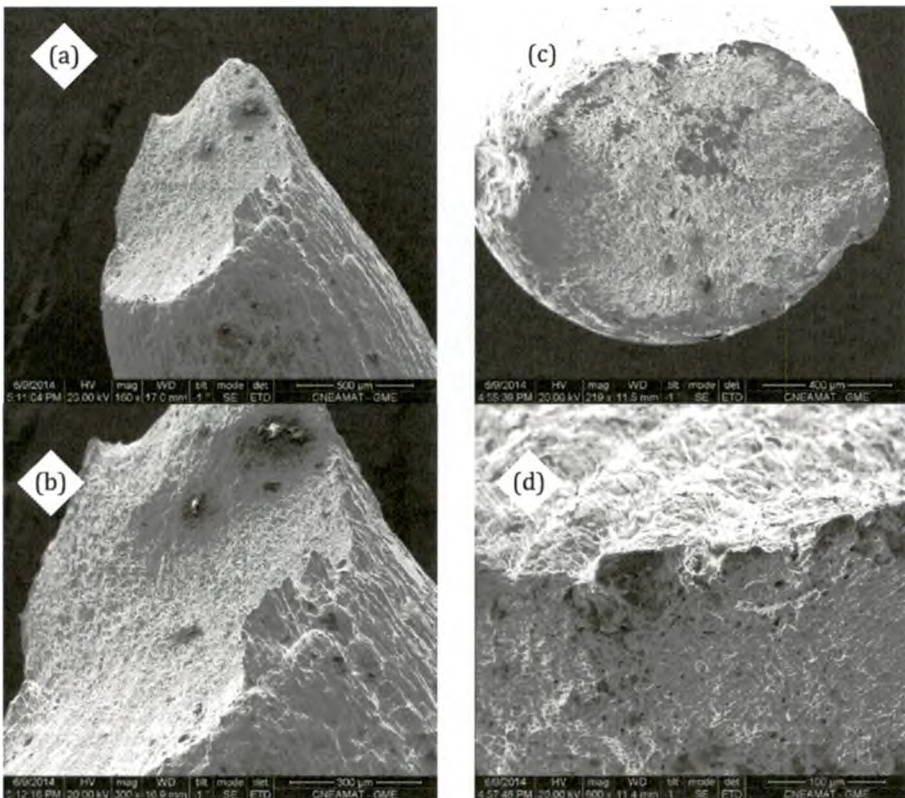


Figura 4.107: Micrografías de la probeta de la aleación Ni-Cr luego del ensayo de tracción realizado en 0,05 mol/L Na₂B₄O₇.10H₂O (pH: 10) a 90°C y a 400 mV_{ECS}. (a) y (b): vista longitudinal. (c) y (d): vista transversal.



Figura 4.108: Micrografías de la probeta de tracción de la aleación C-22 incluida y pulida longitudinalmente, luego de realizado el ensayo en 0,05 mol/L $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ (pH: 10) a 90°C y a 400mV_{ECS}.

Aleación	(a) 0,5 mol/L $\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (pH: 9,5)	(b) 0,05 mol/L $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ (pH: 10)
600		
800H		
201		

Figura 4.109: Micrografías de la probeta de tracción de las aleaciones 600, 800H y 201, incluidas y pulidas longitudinalmente, luego de realizado el ensayo en (a) 0,5 mol/L $\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (pH: 9,5) a 90°C y a 400mV_{ECS}, y (b) 0,05 mol/L $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ (pH: 10) a 90°C y a 400 mV_{ECS}.

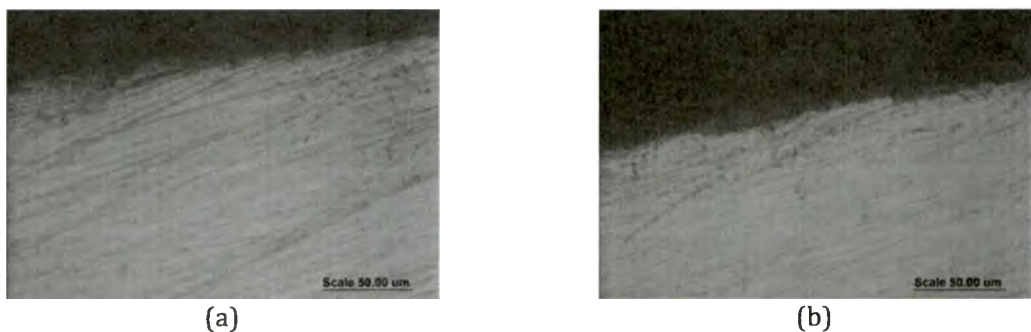


Figura 4.110: Micrografías de la probeta de tracción de la aleación Ni-Cr incluida y pulida longitudinalmente, luego de realizado el ensayo en 0,05 mol/L $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ (pH: 10) a 90°C y a 400mV_{ECS}.

La representación gráfica del grado en que se modificaron las variables obtenidas a partir de los ensayos realizados en este medio, en función a las variables resultantes del ensayo control, se muestran en la figuras 4.111 a 4.116. En ellas se presentan la relación entre los valores obtenidos a partir del ensayo realizado en los diferentes medios y los valores obtenidos a partir del ensayo realizado al aire para las C-22, 600, 800H, 201 B-3 y Ni-Cr.

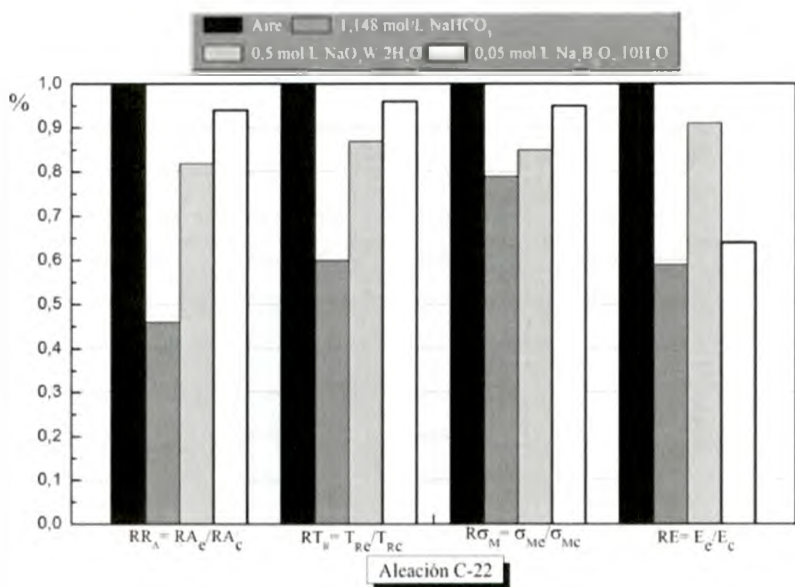


Figura 4.111: Relación de los Valores de tensión máxima, % de elongación, % de reducción de área y tiempo de ruptura, obtenidos a partir de los resultados de las curvas de tracción realizados a la aleación C-22 en aire y en 1,1 mol/L NaHCO_3 a 90°C y a 400 mV_{ECS}, 0,5 mol/L $\text{NaO}_4\text{W} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ pH: 9.5 a 90°C y a 400 mV_{ECS} y 0,05 mol/L $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ pH: 10 a 90°C y a 400 mV_{ECS}.

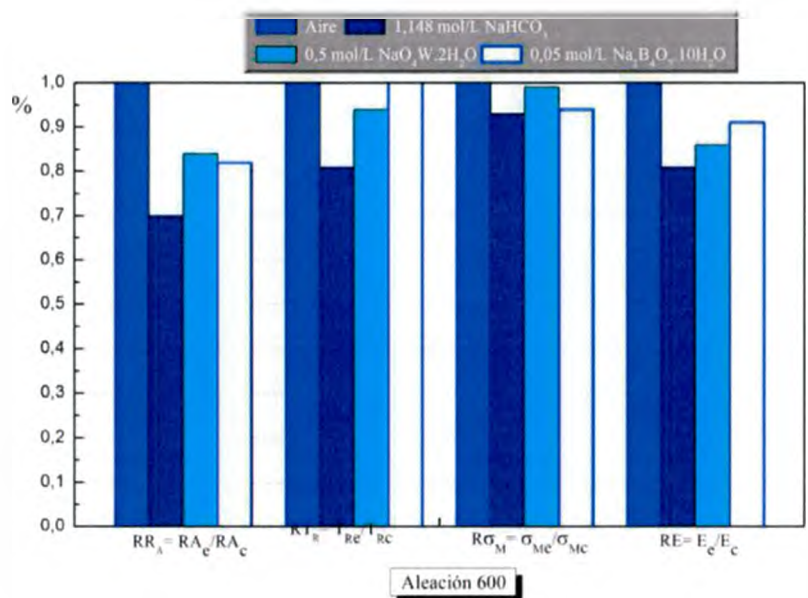


Figura 4.112: Relación de los Valores de tensión máxima, % de elongación, % de reducción de área y tiempo de ruptura, obtenidos a partir de los resultados de las curvas de tracción realizados a la aleación 600 en aire y en 1,1 mol/L $NaHCO_3$ a 90°C y a 400 mV_{ECS}, 0,5 mol/L $NaO_4W.2H_2O$ pH: 9.5 a 90°C y a 400 mV_{ECS} y 0,05 mol/L $Na_2B_4O_7.10H_2O$ pH: 10 a 90°C y a 400 mV_{ECS}

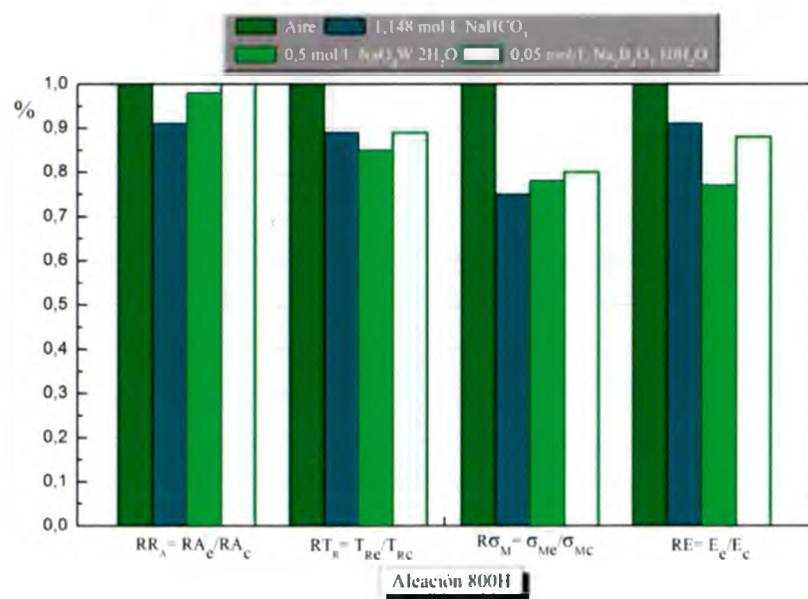


Figura 4.113: Relación de los Valores de tensión máxima, % de elongación, % de reducción de área y tiempo de ruptura, obtenidos a partir de los resultados de las curvas de tracción realizados a la aleación 800H en aire y en 1,1 mol/L $NaHCO_3$ a 90°C y a 400 mV_{ECS}, 0,5 mol/L $NaO_4W.2H_2O$ pH: 9.5 a 90°C y a 400 mV_{ECS} y 0,05 mol/L $Na_2B_4O_7.10H_2O$ pH: 10 a 90°C y a 400 mV_{ECS}

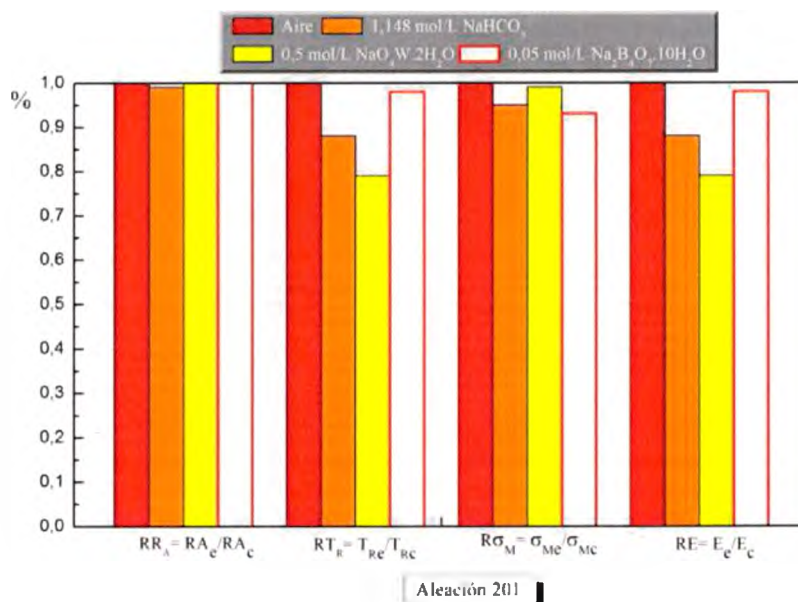


Figura 4.114: Relación de los Valores de tensión máxima, % de elongación, % de reducción de área y tiempo de ruptura, obtenidos a partir de los resultados de las curvas de tracción realizados a la aleación 201 en aire y en 1,1 mol/L $NaHCO_3$ a 90°C y a 400 mV_{ECS}, 0,5 mol/L $NaO_4W.2H_2O$ pH: 9.5 a 90°C y a 400 mV_{ECS} y 0,05 mol/L $Na_2B_4O_7.10H_2O$ pH: 10 a 90°C y a 400 mV_{ECS}

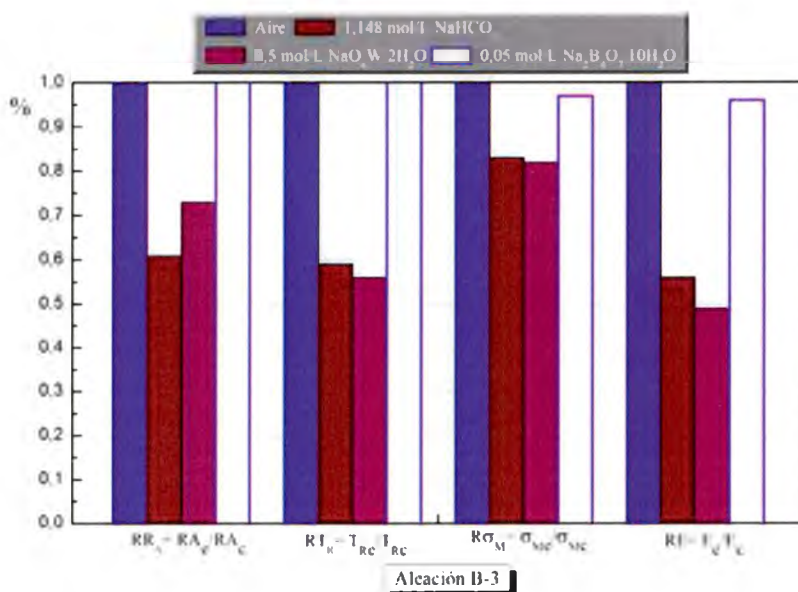


Figura 4.115: Relación de los Valores de tensión máxima, % de elongación, % de reducción de área y tiempo de ruptura, obtenidos a partir de los resultados de las curvas de tracción realizados a la aleación B-3 en aire y en 1,1 mol/L $NaHCO_3$ a 90°C y a 400 mV_{ECS}, 0,5 mol/L $NaO_4W.2H_2O$ pH: 9.5 a 90°C y a 400 mV_{ECS} y 0,05 mol/L $Na_2B_4O_7.10H_2O$ pH: 10 a 90°C y a 400 mV_{ECS}

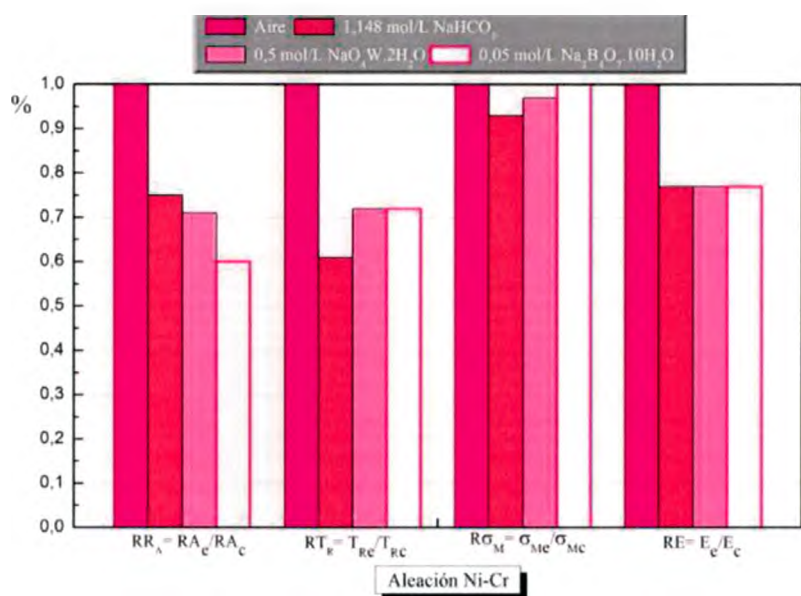


Figura 4.116: Relación de los Valores de tensión máxima, % de elongación, % de reducción de área y tiempo de ruptura, obtenidos a partir de los resultados de las curvas de tracción realizados a la aleación Ni-Cr en aire y en 1,1 mol/L $NaHCO_3$ a 90°C y a 400 mV_{ECS}, 0,5 mol/L $NaOH \cdot 2H_2O$ pH: 9.5 a 90°C y a 400 mV_{ECS} y 0,05 mol/L $Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$ pH: 10 a 90°C y a 400 mV_{ECS}

Aleación	Medio de ensayo	Potencial aplicado (mV _{ECS})	Tensión máxima (MPa)	Elongación (%)	Reducción del área (%)	Tiempo de falla (h)	Resultado
201	Aire	-	418,11	39,71	85,48	49,28	Inerte
	1,1 mol/L NaHCO ₃	400	398,3	39,24	85,17	43,79	No CBT
	0,5 mol/L NaO ₄ W.2H ₂ O pH: 9.5		417,67	31,41	88,68	39,29	No CBT
	0,05 mol/L Na ₂ B ₄ O ₇ .10H ₂ O pH: 10		392.22	37,65	85,76	48,58	No CBT
800H	Aire	-	681.86	40,15	62,88	52,89	Inerte
	1,1 mol/L NaHCO ₃	400	516.34	36,9	57,55	47,33	CBT
	0,5 mol/L NaO ₄ W.2H ₂ O pH: 9.5		537.42	31,20	62,00	45,48	No CBT
	0,05 mol/L Na ₂ B ₄ O ₇ .10H ₂ O pH: 10		546.53	35,57	63,20	47,08	No CBT
600	Aire	-	733.87	41,35	68,12	67,50	Inerte
	1,1 mol/L NaHCO ₃	400	685.20	33,70	47,86	61,55	CBT
	0,5 mol/L NaO ₄ W.2H ₂ O pH: 9.5		732.10	35,07	57,80	63,98	No CBT
	0,05 mol/L Na ₂ B ₄ O ₇ .10H ₂ O pH: 10		697.02	37,18	63,27	67,28	No CBT
B-3	Aire	-	838.14	43,95	69,94	60,38	Inerte
	1,1 mol/L NaHCO ₃	400	697.26	24,82	42,83	35,85	CBT
	0,5 mol/L NaO ₄ W.2H ₂ O pH: 9.5		688.75	21,04	51,29	33,39	CBT
	0,05 mol/L Na ₂ B ₄ O ₇ .10H ₂ O pH: 10		819.71	42,27	70,33	60,10	No CBT
Ni-Cr	Aire	-	704.99	27,17	71,40	45,58	Inerte
	1,1 mol/L NaHCO ₃	400	662.0	21,09	53,70	28,2	CBT
	0,5 mol/L NaO ₄ W.2H ₂ O pH: 9.5		688.39	21,04	51,29	33,00	No CBT
	0,05 mol/L Na ₂ B ₄ O ₇ .10H ₂ O pH: 10		708.36	21,05	42,59	33,01	No CBT
C-22	Aire	-	765.79	63,16	68,05	109,82	Inerte
	1,1 mol/L NaHCO ₃	400	575.7	37,61	31,83	66,20	CBT
	0,5 mol/L NaO ₄ W.2H ₂ O pH: 9.5		656.83	57,65	56,32	95,60	CBT
	0,05 mol/L Na ₂ B ₄ O ₇ .10H ₂ O pH: 10		730.34	40,44	63,60	106,25	Principio de CBT

Tabla 4.10: Valores de tensión máxima, % de elongación, % de reducción de área y tiempo de ruptura obtenidos a partir de las curvas de tracción realizados en las aleaciones 201, 800H, 600, B3, Ni-Cr y C-22 en aire y en 1,1 mol/L NaHCO₃ a 90°C y a 400 mV_{ECS}, 0,5 mol/L NaO₄W.2H₂O pH: 9.5 a 90°C y a 400 mV_{ECS} y 0,05 mol/L Na₂B₄O₇.10H₂O pH: 10 a 90°C y a 400 mV_{ECS}

4.2.5 VELOCIDAD DE PROPAGACIÓN DE FISURAS

Otra forma de medir el grado de susceptibilidad a la CBT es a partir de los valores de velocidad de propagación de las fisuras. La velocidad de propagación de fisuras se calculó dividiendo la longitud de la zona frágil observada en las probetas en el MEB por el tiempo de fractura, o dividiendo la longitud de la fisura más larga vista en el corte metalográfico por el tiempo de fractura. Para obtener el dato de la longitud de las fisuras, se utilizó un programa de análisis de imagen. A modo de ejemplo se presenta la figura 4.117 donde se muestra la medida de las fisuras más largas obtenidas a partir de las micrografías del área de fractura de las probetas o del corte metalográfico.

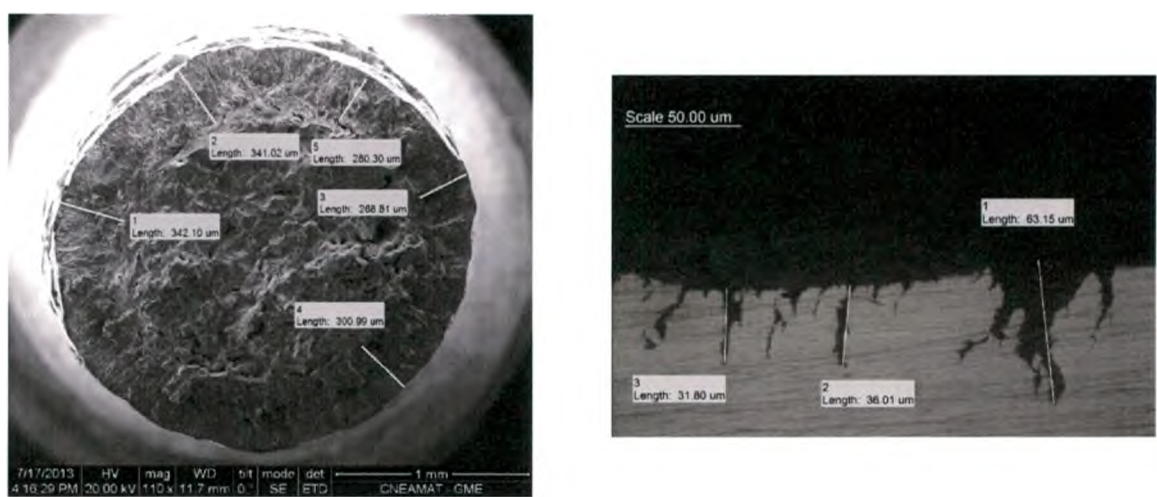


Figura 4.117: Ejemplo de la obtención de la longitud de fisura más larga para el cálculo de la velocidad de propagación de fisuras, a partir de (a) una micrografía del área metalográfico, y (b) a partir de una micrografía del corte metalográfico.

A partir de las longitudes de fisuras se calcularon las velocidades de propagación (V_P) para las diferentes aleaciones que presentaron CBT. Estas velocidades se presentan en la tabla 4.11. Los resultados se clasifican en función de la aleación, del medio de ensayo y del potencial aplicado. Para observar de forma gráfica las V_P se presenta la figura 4.118. En esta figura se presentan las velocidades de propagación calculadas para cada aleación en función del medio de ensayo y del potencial aplicado. Se notó que la aleación C-22 presentó V_P superiores a las obtenidas por las aleaciones 600 y 800H, cuando los ensayos de tracción se llevaron a cabo en 1,148 mol/L NaHCO_3 + 1,5 mol/L NaCl . Se observó también una dependencia con el potencial de la V_P de las probetas de la aleación C-22 en este medio. Este resultado fue similar al resultante del análisis de los paramentos de % de reducción de área, % de elongación, tensión máxima alcanzada y tiempo de ruptura para esta aleación, en este medio (Figura 4.43). Mientras que la V_P hallada para las probetas de la aleación 600 no mostró una relación con el potencial, para la aleación 800H solo presentó CBT la probeta ensayada a 300mV_{ECS}. Se recuerda la extrema corrosión generalizada que sufrió la probeta de este material a 400 mV_{ECS}, imposibilitando la extracción de datos confiables para determinar la presencia de fisuras.

Cuando el medio de ensayo fue 1,148 mol/L NaHCO_3 , se observó que las V_P de las probetas que presentaron fisuración mostraron una mayor dependencia con el potencial, en comparación con el medio anterior. Esta dependencia con el potencial

también se observó en las figuras 4.82 - 4.87. La aleación B-3 fue la aleación con mayores valores de V_P , seguida por la aleación C-22, 800H, 600 y Ni-Cr, respectivamente.

Las V_P obtenidas para las aleaciones C-22 y B-3 en 0,5 mol/L $\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ presentaron valores similares. La aleación C-22 fue el único material que presentó fisuración en 0,05 mol/L $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$. El valor obtenido de V_P en este medio fue el menor conseguido por la aleación C-22, en comparación con los demás medios.

Aleación	Medio	Potencial (mV _{ECS})	Resultado	Longitud de fisura (µm)	Tiempo de ruptura (h)	V_P (m/s)
C-22	1,148 mol/L NaHCO_3 + 1,5 mol/L NaCl	300	CBT	139,18	48,53	$7,97 \cdot 10^{-10}$
		400	CBT	404,85	31,00	$3,63 \cdot 10^{-9}$
	1,148 mol/L NaHCO_3	200	Principio de CBT	63,11	107,86	$1,63 \cdot 10^{-10}$
		300	CBT	342,19	77,28	$1,23 \cdot 10^{-9}$
		400	CBT	541,89	66,20	$2,27 \cdot 10^{-9}$
	0,5 mol/L $\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$	400	CBT	285,77	95,6	$8,30 \cdot 10^{-10}$
	0,05 mol/L $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$	400	Principio de CBT	44,51	106,25	$1,16 \cdot 10^{-10}$
600	1,148 mol/L NaHCO_3 + 1,5 mol/L NaCl	300	Principio de CBT	21,93	30,60	$1,99 \cdot 10^{-10}$
		400	Principio de CBT	24,49	29,13	$2,34 \cdot 10^{-10}$
	1,148 mol/L NaHCO_3	200	Principio de CBT	17,42	66,38	$7,29 \cdot 10^{-11}$
		300	CBT	53,21	65,67	$2,25 \cdot 10^{-10}$
		400	CBT	123,2	61,55	$5,56 \cdot 10^{-10}$
800H	1,148 mol/L NaHCO_3 + 1,5 mol/L NaCl	300	Principio de CBT	31,84	28,27	$3,13 \cdot 10^{-10}$
	1,148 mol/L NaHCO_3	300	Principio de CBT	50,96	48,33	$2,93 \cdot 10^{-10}$
		400	Principio de CBT	143,45	47,33	$8,42 \cdot 10^{-10}$
B-3	1,148 mol/L NaHCO_3	200	CBT	248,89	52,90	$1,31 \cdot 10^{-9}$
		300	CBT	320,68	41,91	$2,13 \cdot 10^{-9}$
		400	CBT	409,09	35,85	$3,17 \cdot 10^{-9}$
	0,5 mol/L $\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$	400	CBT	79,59	33,39	$6,62 \cdot 10^{-10}$
Ni-Cr	1,148 mol/L NaHCO_3	300	CBT	23,96	29,30	$2,27 \cdot 10^{-10}$
		400	CBT	31,16	28,20	$3,07 \cdot 10^{-10}$

Tabla 4.11: Velocidad de propagación de fisuras experimental calculadas para las aleaciones que presentan CBT o principio de CBT.

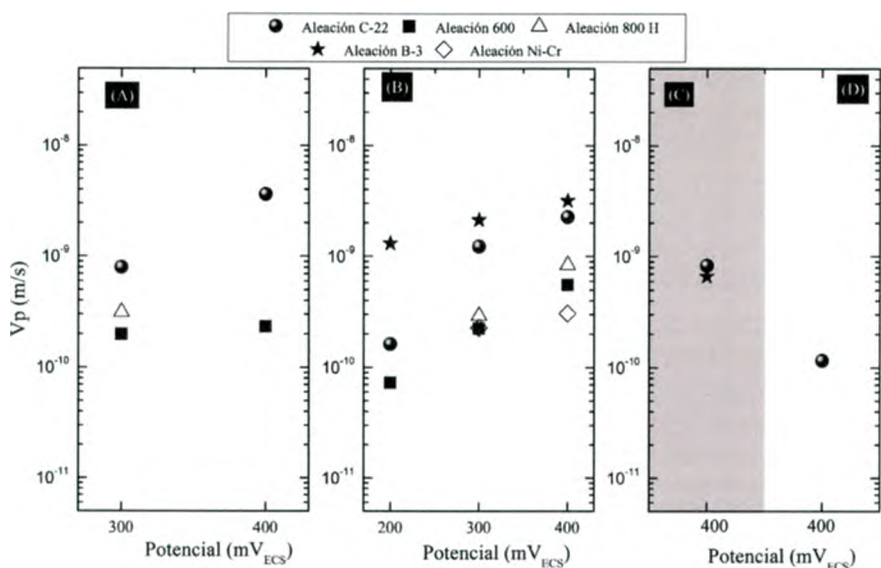


Figura 4. 118: Velocidad de propagación de fisuras de las diferentes aleaciones base níquel en función del potencial para los distintos medios estudiados: (A) 1,148 mol/L NaHCO_3 + 1,5 mol/L NaCl, (B) 1,148 mol/L NaHCO_3 , (C) 0,5 mol/L $\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, y (D) 0,05 mol/L $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$

4.3 CARACTERIZACIÓN POR XPS DE PELÍCULAS ANÓDICAS EN LA ALEACIÓN C-22

Se seleccionaron cuatro condiciones distintas para formar una película sobre la superficie en la aleación C-22. Estas condiciones se presentan en la tabla 4.12.

Muestra de la aleación C-22	Medio	Temperatura	Potencial
I - a	1,148 mol/L NaHCO ₃	90°C	0 mV _{ECS}
I - b			400 mV _{ECS}
II- a	1 mol/L NaCl		100 mV _{ECS}
II - b			400 mV _{ECS}

Tabla 4.12: Condiciones bajo las cuales se formaron las películas en la superficie de las probetas de la aleación C-22

Los espectros se tomaron excitando con radiación de 1486,6 eV (Al $K\alpha$, no monocromático), voltaje del ánodo 13 kV y una potencia de 200 W. Se utilizó un analizador de energías Hemisférico PHOIBOS 100 MCD, SPECS operando con una energía de paso de 40eV. La escala de energía se calibró con una muestra de Au-Cu: Au 4f $_{7/2}$:84 eV y Cu 2p $_{3/2}$:932.66 eV. Como referencia interna para corregir posibles efectos de carga se utilizó el C 1s (285,0 eV). La cuantificación, en átomos por ciento, se realizó teniendo en cuenta las sensibilidades relativas y suponiendo que los elementos se encuentran distribuidos homogéneamente en el volumen analizado (aproximadamente 5 nm de profundidad).

En la tabla 4.13, se indican los elementos hallados en las diferentes muestras y la contribución porcentual de cada uno de ellos. La totalidad de los resultados se puede consultar en el Apéndice.

Elementos	Muestra I - a	Muestra I - b	Muestra II - a	Muestra II - b
Ni	1,36± 0,05	10,42± 0,09	0,71± 0,04	1,23± 0,04
Cr	9,0±0,3		2,32± 0,05	
Mo	1,96±0,03		0,77±0,03	
Fe	0	0	0	0
W				0,76±0,03
O	44,0± 0,5	52,4± 0,4	28,6± 0,4	22,88± 0,11

Tabla 4.13: Elementos hallados y contribución porcentual de cada uno de ellos obtenidos a partir de las mediciones de XPS en las muestras I - a, I - b, II - a y II - b.

En todas las muestras se detectaron altos contenidos de carbono, entre 40% y 70% atómico. Esto puede atribuirse a contaminación de las muestras.

En los resultados de muestras con las películas formadas bajo condiciones de pasividad (muestras I-a y II-a), se encontraron los tres componentes principales de la aleación, Ni, Cr y Mo. En ambos casos, el Cr fue el elemento con mayor porcentaje entre los tres. En las muestras I-b y II-b, no se detecto Cr y Mo, pero sí Ni. El porcentaje de Ni en estas muestras aumentó en un 750% en la muestra I, y en un 180% para la muestra II. No se detectó Fe en ninguna de las muestras analizadas y el W se halló únicamente en la muestras II-b.

Tomando en cuenta los elementos mayoritarios de la aleación C-22, se ajustó los espectros correspondientes a Ni, Cr y Mo. Para la determinación de las diferentes especies, se ajustaron los datos a través del SOFTWARE XPSPEAK 4.1. El programa permitió además obtener el porcentaje de cada especie. En las figuras 4.119 a 4.121 se presentan los ajustes de los elementos Ni, Cr y Mo obtenidos para todas las muestras. Los picos representados a partir de puntos corresponden a los valores obtenidos en las medidas de XPS, mientras que las líneas corresponden a los ajustes.

En la muestra I-a, el níquel detectado correspondió en un 82% a níquel metálico (Ni°), mientras que el 18 % restante se lo halló combinado como Ni(OH)2. El pico correspondiente al cromo mostró una contribución como Cr(OH)3 de casi 90%, mientras que el 10% restante correspondió a Cr°. El ajuste realizado al espectro del molibdeno mostró la presencia de diferentes estados de oxidación: 44 % de Mo (VI), 16% Mo (IV) óxido, 1% Mo (IV) hidróxido y 38% de Mo°.

Para la muestra I-b, el ajuste del espectro determinó que el níquel se halló en un 65% como Ni(OH)2 y en 35% como NiO. Como se mencionó anteriormente, no se detecto la presencia de Cr o Mo en esta muestra.

En la muestras II-a, el níquel también se halló combinado como Ni(OH)2. Y al igual que en la muestra I-a, el mayor porcentaje se presentó para el Ni°. El cromo detectado se halló en tres estados de oxidación diferentes. El 69% correspondió a Cr(OH)3, el 27% a Cr2O3 y el 4% al Cr°. El molibdeno detectado se halló como Mo°, Mo(IV) y Mo (VI). A diferencia de la muestra I-a, el mayor porcentaje corresponde a la especie Mo(IV).

En la muestra II-b no se detectó la presencia de Cr y Mo en la película formada. El níquel detectado en esta muestra se presentó combinado como NiO. Sin embargo, el mayor porcentaje correspondió al Ni°.

El propósito de estos ensayos fue el de detectar diferencias de composición entre las películas de óxido formadas en la pasividad y en la zona cercana al pico anódico presente en las curvas de polarización que da en presencia de iones bicarbonato.

Se debe señalar que si bien se pudieron obtener diferencias entre cada muestra, los niveles de contaminación con carbono fueron altos. Además, la muestra I-a presentó una

elevada concentración de contaminantes como manganeso, zinc y aluminio, que resulta difícil de explicar conforme al bajo o nulo contenido de este elemento de la aleación en estudio.

Si se desea realizar trabajo futuros, será necesaria una preparación más cuidadosa de las muestras y la utilización de técnicas de análisis superficial y equipamientos adecuados, que permitan la obtención del perfil de concentraciones en profundidad (*depth profile*) de los elementos presentes en los diferentes óxidos formados.

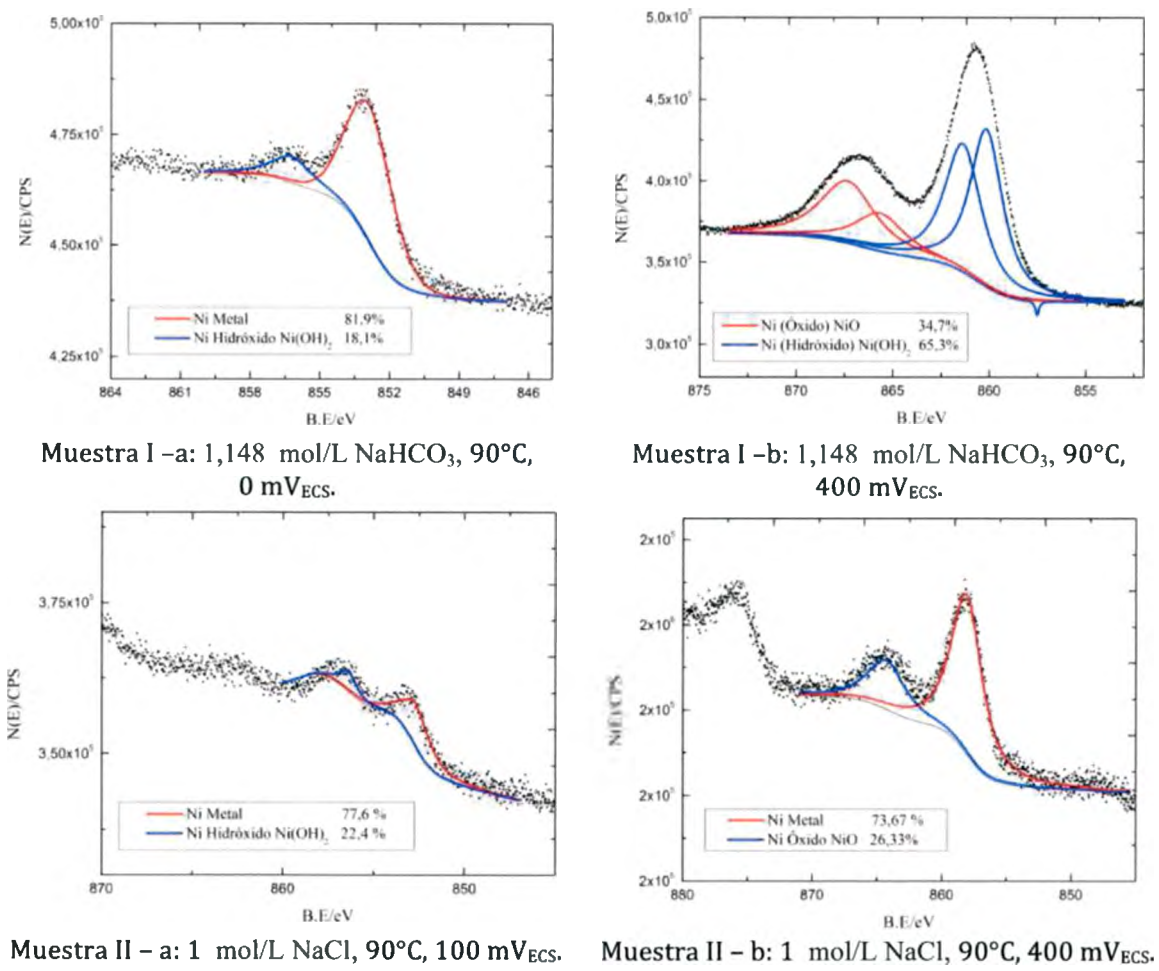
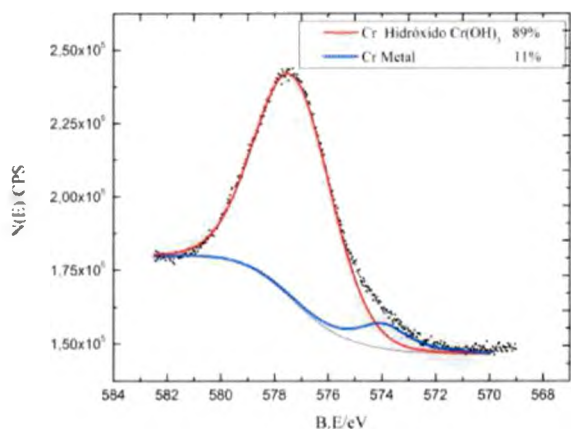
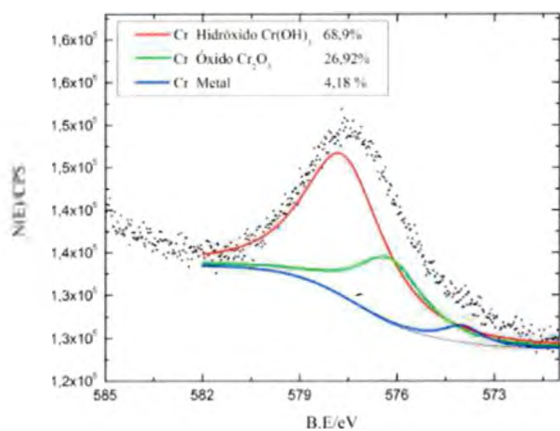


Figura 4.119: Ajuste del espectro de Ni detectado a partir de los ensayos de XPS realizados a las muestras I-a, I-b, II-a y II-b. Puntos: datos obtenidos por XPS. Línea: ajuste.

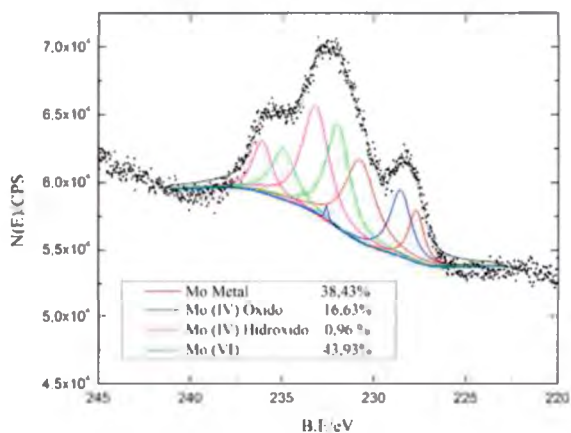


Muestra I –a: 1,148 mol/L NaHCO_3 - 90°C
0 mV_{ECS}.

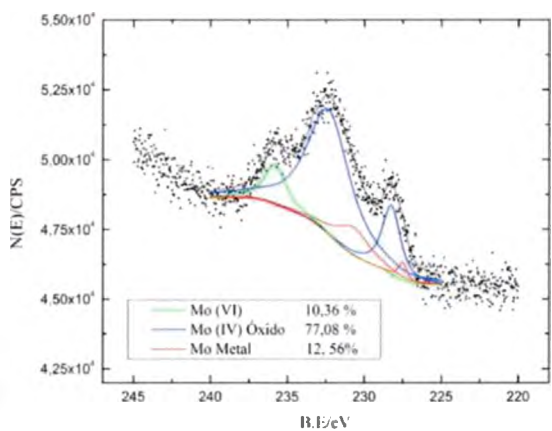


Muestra II – a: 1 mol/L NaCl - 90°C
100 mV_{ECS}.

Figura 4.120: Ajuste del espectro de Cr detectado a partir de los ensayos de XPS realizados a las muestras I-a y II-a. Puntos: datos obtenidos por XPS. Línea: ajuste.



Muestra I –a: 1,148 mol/L NaHCO_3 , 90°C,
0 mV_{ECS}.



Muestra II – a: 1 mol/L NaCl , 90°C,
100 mV_{ECS}.

Figura 4.121: Ajuste del espectro de Mo detectado a partir de los ensayos de XPS realizados a las muestras I-a y II-a. Puntos: datos obtenidos por XPS. Línea: ajuste.

4.4 REFERENCIAS

- 1 - K.T. Chiang, D.S. Dunn, and G.A. Cragnolino, "Effect of Groundwater Chemistry on Stress Corrosion Cracking," Paper No. 05463, Corrosion 2005, NACE International, Houston, Texas, 2005.
- 2 - K. J. King, Lana L. W., J. C. Estill and R. B. Rebak, "Slow Strain Rate Testing of Alloy 22 in Simulated Concentrated Ground Waters", Corrosion'04, Paper N° 04548, NACE International, 2004
- 3 - P.K. Shukla, D.S. Dunn, K.-T. Chiang, and O. Pensado, "Stress corrosion cracking model for Alloy 22 in the potential yucca mountain repository environment", Paper No. 06502, Corrosion 2006, NACE International, Houston, Texas, 2006
- 4 - M. Pourbaix, "Atlas of electrochemical equilibria in aqueous solutions", National Association of Corrosion Engineers, Library of Congress Catalog Card N° 65-11670, First English Edition, 1996.
- 5 - J. - M Le Canut, S. Maximovich, F. Dalard, "Electrochemical characterization of nickel-based alloys in sulphate solutions at 320°C ", Journal of Nuclear Materials, Vol. 334, pp. 13-27, 2004.
- 6 - K.T. Chiang, D.S. Dunn, and G.A. Cragnolino, "Combined Effect of Bicarbonate and Chloride Ions on Stress Corrosion Cracking Susceptibility of Alloy 22," Paper No. 06506, Corrosion 2006, NACE International, Houston, Texas, 2006.
- 7 - R. Dehmlaei, M. Shamanian, A. Kermanpur, "Microstructural characterization of dissimilar welds between alloy 800 and HP heat-resistant steel", Materials Characterization, Vol. 59, pp. 1447-1454, 2008.
- 8 - R.S. Dutta, R. Purandare, A. Lobo, S.K. Kulkarni b, G.K. Dey, " Microstructural aspects of the corrosion of Alloy 800", Corrosion Science, Vol. 46, pp. 2937-2953, 2004.
- 9 - M. Sireesha, V. Shankar, Shaju K. Albert, S. Sundaresan, "Microstructural features of dissimilar welds between 316LN austenitic stainless steel and alloy 800", Materials Science and Engineering , A 292, pp. 74-82, 2002.
- 10 - M Ipohorski, "Fractografía electrónica: su contribución al análisis de fallas", Revista Asociación Argentina de Materiales, Septiembre 2004 - Volumen 1 - N° 2, Registro N°ISSN 1668-4788
- 11 - D.S. Dunn, Y.-M. Pan, and G.A. Cragnolino, "Stress Corrosion Cracking of Nickel-Chromium-Molybdenum Alloys in Chloride Solutions", Corrosion'02, Paper N° 02425, NACE International, 2002.
- 12 - J. C. Estill, K. J. King, D. V. Fix, D. G. Spurlock, G. A. Hust, S. R. Gordon, R. D. McCright and R. B. Rebak, "Susceptibility of Alloy 22 to Environmentally Assisted Cracking in Yucca Mountain Relevant Environmenst", Corrosion'02, Paper N° 02535, NACE International, 2002.

5. DISCUSIÓN

En este capítulo se discutirán los aportes realizados en la presente Tesis referidos a los resultados obtenidos en el estudio del comportamiento anódico, de la susceptibilidad a la corrosión bajo tensión y los correspondientes al estudio de películas superficiales anódicas, de las aleaciones base níquel.

ÍNDICE

5.1 Comportamiento anódico de las aleaciones base níquel.....	196
5.1.1 Efecto de la composición de la aleación en la aparición del pico anódico.....	196
5.1.2 Efecto de los iones y su concentración en la aparición del pico anódico	198
5.1.3 Efecto de de la temperatura en la aparición del pico anódico.....	202
5.1.4 Efecto de la composición superficial en la aparición del pico anódico.....	202
5.2 Susceptibilidad a la corrosión bajo tensión de las aleaciones base níquel.....	203
5.2.1 Efecto de la composición de la aleación sobre la susceptibilidad a la Corrosión bajo tensión	204
5.2.2 Efecto del potencial aplicado sobre a la susceptibilidad a la corrosión bajo tensión de las aleaciones base níquel.....	204
5.2.3 Efecto de los iones y su concentración sobre a la susceptibilidad a la corrosión bajo tensión de las aleaciones base níquel	205
5.3 Mecanismos de Corrosión Bajo Tensión	206
5.3.1 Aplicación del método.....	207
5.4 Referencias.....	211

5.1 COMPORTAMIENTO ANÓDICO DE LAS ALEACIONES BASE NÍQUEL

El estudio del comportamiento anódico de las aleaciones base níquel se inició con el objetivo de poder explicar la presencia del pico de corriente que muestra la aleación C-22, en la zona de transpasividad del material. Es importante entender por qué se presenta este pico anódico y cuáles son los factores que lo modifican, ya que se ha propuesto que podría estar relacionado con la susceptibilidad a la CBT que presenta esta aleación, cuando es ensayado bajo las mismas condiciones en las que se presenta el pico anódico [1]. Este análisis se extenderá a las demás aleaciones base níquel utilizadas en este trabajo de Tesis.

5.1.1 EFECTO DE LA COMPOSICIÓN DE LA ALEACIÓN EN LA APARICIÓN DEL PICO ANÓDICO.

Hasta el momento, diferentes autores han reportado la presencia de un pico de corriente anódico en la aleación C-22, en la zona de transpasividad del material. Estos resultados surgieron del estudio del comportamiento frente a la corrosión de la aleación C-22 en ambientes caracterizados por soluciones multiiónicas. En la tabla 5.1 se presenta un resumen de los valores de E_{PICO} y i_{PICO} del correspondiente pico anódico que se encuentra en la aleación C-22, hallados en la bibliografía. Se destaca que el ion bicarbonato se encuentra presente en todos los medios de estudio presentados en esta tabla.

Medio	Temperatura (°C)	E_{PICO} (mV _{ECS})	i_{PICO} (A/cm ²)	Referencia
0,50 mol/L ClNa + 0,74 mol/L (NaHCO ₃ + Na ₂ CO ₃) (relación 1:1)	95	200	~10 ⁻³	[1]
0,18 mol/L ClNa + 0,8 mol/L NaHCO ₃	95	194	0,38·10 ⁻³	[2]
2 mol/L ClNa + 0,8 mol/L NaHCO ₃	95	246	0,66·10 ⁻³	[2]
1 mol/L NaCl + 0,1 mol/L NaHCO ₃	60	410	~10 ⁻³	[3]
SCW(*)	95	~ 250	~10 ⁻³	[4]
SCW sin SO ₄ ⁻²	95	~ 250	~10 ⁻³	[4]
SCW sin F ⁻	95	~ 250	~10 ⁻³	[4]
SCW sin NO ₃ ⁻	95	~ 250	~10 ⁻³	[4]
SCW	60	400	1·10 ⁻³	[5]
SCW	90	200	3·10 ⁻³	[5]

(*) Aguas subterráneas simuladas con mayor concentración que la real (Simulated Concentrated Water)

Tabla 5.1: Valores de E_{PICO} y i_{PICO} correspondientes al pico anódico presente en la aleación C-22, encontrados por diferentes autores.

En las curvas de polarización potenciodinámicas obtenidas para esta Tesis, se observó que la aleación C-22 presentó un pico anódico de corriente, cuando el medio presentó iones bicarbonato en su composición. La región de potenciales en la cual se presentó este pico anódico y la corriente máxima que alcanzó fueron similares a los observados en los resultados obtenidos por otros autores (tabla 5.1).

Además de la aleación C-22, las aleaciones 600 y Ni-Cr presentaron un pico anódico de similares características. La aleación 800H mostró un pico de corriente no tan bien definido como en las aleaciones anteriormente mencionadas, pero el máximo de corriente alcanzado coincide en la zona en que se presentó el pico en las aleaciones C-22, 600 y Ni-Cr, por lo que se lo consideró dentro del análisis. Se notó que todas estas aleaciones presentaron en común, que en su composición química, además del Ni, comparten una cierta cantidad de Cr.

Debido a la ausencia de un pico anódico en las curvas de la aleación 201, se estimó que este pico pudo estar asociado primordialmente con uno o varios de los aleantes de la aleación C-22. Y se presumió que, debido a que las aleaciones que no presentan Mo en su composición (aleación 600 y 800H) también presentaron el pico anódico, este aleante no fue el responsable de la aparición del pico anódico.

En base a este análisis, se planteó como hipótesis que la presencia del pico anódico en la aleación C-22 es debida a la presencia de Cr en su composición y no por su contenido de Mo. Esta hipótesis se confirmó al analizar las aleaciones B-3 y Ni-Cr. La aleación B-3 (Ni-28 6 Mo) no presentó un pico anódico en su curva de polarización, mientras que la Ni-Cr (Ni-20 Cr) sí lo hizo.

Se buscó correlacionar la variación de E_{PICO} y de i_{PICO} con la composición de las aleaciones. No se encontró ninguna correlación de su variación con el contenido de alguno de los aleantes de los materiales estudiados. Estos resultados indicarían que la sola presencia de cromo, por encima de un contenido mínimo, en la composición de la aleación, sería suficiente para que se observe el pico anódico.

Con la ayuda de los diagramas de Pourbaix [6] fue posible asociar el pico anódico con el cambio de oxidación de Cr. En la figura 5.1 se presenta el diagrama de Pourbaix del Cr que modificamos para la temperatura de 90°C. Además de presentar la modificación con respecto a la temperatura, se modificó la escala del potencial, expresándolo en V_{ECS} . Si se tiene en cuenta que el pH de la solución de los ensayos realizados se encuentra entre 8 y 10, y que el rango de potencial en donde se presentó el pico se encontró entre +100 y +400 mV_{ECS}, se podría relacionar el pico anódico con el cambio de oxidación del cromo, que pasa de un estado Cr^{+3} (Cr_2O_3) a Cr^{+6} (CrO_4^{2-}).

Recientemente, Mishra et al. [3] estudiaron el agotamiento de Cr y Mo que se presenta en las películas pasivas formadas en aleaciones Ni-Cr-Mo en medios conteniendo iones carbonatos y bicarbonatos. Mishra et al. [3] presentan curvas de polarización potenciodinámicas realizadas a las aleaciones C-22, 686 (58%Ni-21%Cr-16%Mo-4%W), 59 (59%Ni-23%Cr-16%Mo), 625 (62%Ni-21%Cr-9%Mo) y Haybrid-BC1 (62%Ni-21%Cr-22%Mo), en una solución de 1 mol/L NaCl + 0,1 mol/L $NaHCO_3$ (pH inicial: 8,2), a 60°C. En todas estas curvas se observa la presencia de un pico anódico en un rango similar al obtenido en las curvas de polarización realizadas en el trabajo de esta Tesis. Mishra et al. [3], concluyen que el pico anódico representa una aparente ruptura de la película pasiva atribuida a la conversión a Cr^{VI} a partir del Cr^{III} . Además, encuentran que el potencial al cual se presenta el pico anódico no guarda relación con la composición de las aleaciones.

Gruss et al. [7] observaron el mismo tipo de pico anódico en las curvas de polarización obtenidas para la aleación 625 en una solución multiiónica similar a la denominada SCW. Atribuye este pico a la disolución transpasiva de la especie Cr^{III} , proveniente de la película pasiva.

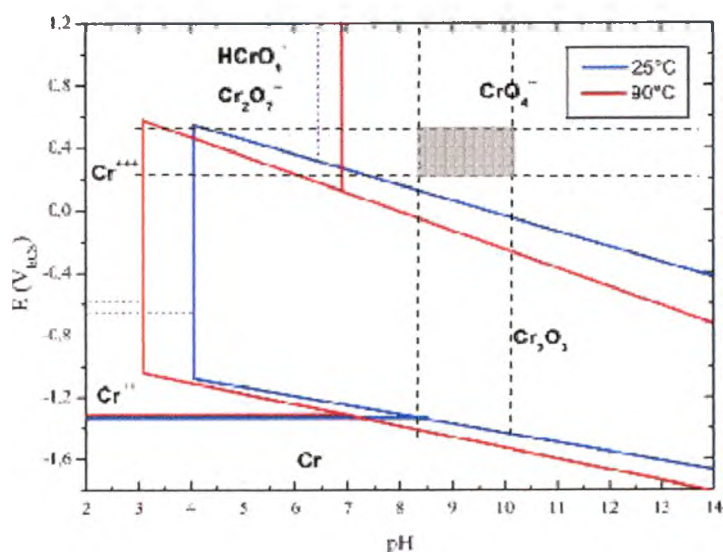


Figura 5.1: Diagrama Potencial (E) – pH correspondiente al Cr a 25°C y 90°C. Se observa el área correspondiente al rango de potencial en que se presentó el pico anódico en las distintas aleaciones base níquel. Los cálculos para las líneas del diagrama a 90°C fueron realizados en base al diagrama de 25°C [6]

Este mismo comportamiento, se observó en otras aleaciones con alto contenido de Cr en su composición. Estudios realizados por Alves et al. [8] sobre la influencia de los aleantes en el comportamiento de la película pasiva de aceros en medios conteniendo iones bicarbonatos muestran que únicamente aquellos aceros con Cr en su composición muestran un pico en las curvas de polarización obtenidas. Y debido a que no observa este pico en las curvas obtenidas para los aceros al carbono, atribuyen su aparición a la oxidación electroquímica de Cr^{III} a Cr^{VI} .

A partir de la evidencia encontrada en este trabajo y en la bibliografía relacionada, se concluyó que el pico anódico presente en las curvas de polarización de la aleación C-22, obtenida en soluciones con iones bicarbonato se debe a su contenido de Cr y se lo relacionó con el cambio de oxidación del cromo, cuando éste pasa de un estado Cr^{+3} (Cr_2O_3) a Cr^{+6} (CrO_4^{2-}).

5.1.2 EFECTO DE LOS IONES Y SU CONCENTRACIÓN EN LA APARICIÓN DEL PICO ANÓDICO

En la presente Tesis se estudió el efecto de la presencia de los iones y su concentración en el medio, en la aparición del pico anódico.

Anteriormente, Chiang et al. [9], evaluaron el efecto de la composición química de la solución SCW (*Simulated Concentrated Water*) sobre la presencia el pico anódico en la aleación C-22. Encuentran que la única curva de polarización que no presenta un pico anódico es aquella en la cual se elimina el ion bicarbonato de la solución SCW, sugiriendo que es necesaria la presencia del ion bicarbonato para que se presente el pico anódico en las curvas de polarización de la aleación C-22. En el trabajo realizado en esta Tesis se utilizó una serie de medios con diferentes concentraciones de iones cloruro y bicarbonato. A partir de los resultados obtenidos se corroboró lo encontrado por Chiang et al. [9].

Se realizaron curvas en soluciones con iones bicarbonato y cloruro en diferentes concentraciones y se observó que la aleación C-22 presentó un pico anódico en la zona

previa a la transpasivación. Sin embargo, cuando se la ensayó en la solución de NaCl, es decir, sin iones bicarbonato presente, no se observó un pico anódico en la curva resultante. Se encontró que este comportamiento se repitió con todas las aleaciones que presentaron un pico anódico en las soluciones con bicarbonato (600, Ni-Cr y 800H).

A partir de las curvas de polarización obtenidas en esta Tesis, se evaluó el efecto de la concentración de los iones cloruros en los valores obtenidos de E_{PICO} y I_{PICO} de las aleaciones C-22, 600, Ni-Cr y 800H.

Se encontró que las aleaciones Ni-Cr, 600 y C-22 presentaron un aumento del E_{PICO} con la concentración de cloruros solamente a las temperaturas de 75°C y 90°C. Para las temperaturas más bajas no se observó una relación entre estas variables. La aleación 800H no mostró una correlación entre la concentración del medio y el E_{PICO} en ninguna de las temperaturas estudiadas. Una derivación similar se obtuvo al analizar I_{PICO} en función de la concentración de iones cloruro. A bajas temperaturas no se observó una relación entre estos factores, mientras que para las temperaturas más altas, se entró un claro aumento de I_{PICO} con la concentración de cloruros en la aleación C-22. La aleación Ni-Cr presentó un comportamiento similar solamente a 90°C, y las aleaciones 600 y 800H mostraron un leve aumento de I_{PICO} con las concentraciones de las soluciones. Este comportamiento se puede observar en las figuras 5.5 y 5.3. En ellas muestra la variación de E_{PICO} y I_{PICO} presente en las aleaciones C-22, 600, 800H y Ni-Cr, en función a la concentración de las soluciones para todas las temperaturas utilizadas.

Este análisis sugiere una correlación directa entre la concentración de los iones cloruro y los valores de E_{PICO} e I_{PICO} a altas temperaturas. Esta correspondencia podría estar asociada con la mayor o menor susceptibilidad a la CBT que presentan estas aleaciones bajo las mismas condiciones. Se notó, que entre todas las aleaciones que presentaron un pico anódico, la aleación C-22 fue la única que presentó un claro efecto sinérgico entre el ion cloruro y el bicarbonato. Sin embargo este efecto solo se observó a altas temperaturas.

La evidencia experimental acumulada en la bibliografía indica que para que se presente el pico anódico en la aleación C-22, es necesaria la presencia de iones bicarbonato en el medio [1,2,7,9]. Sin embargo a partir de los resultados obtenidos en la presente Tesis se encontró que para que se presente un pico anódico un factor importante no es la presencia de iones bicarbonato, sino el pH de la solución. La curva de polarización obtenida para la aleación C-22 en una solución de NaCl a la cual se le modificó el pH, llevándolo hacia valores cercanos al 9,5 – 10, mostró un pico anódico similar al obtenido en las curvas realizadas en medios con bicarbonato. Resultados similares se obtuvieron recientemente en estudios realizados en la aleación Hybrid-BC1 (62%Ni-15%Cr-22%Mo) y en la aleación C-22 [3,10].

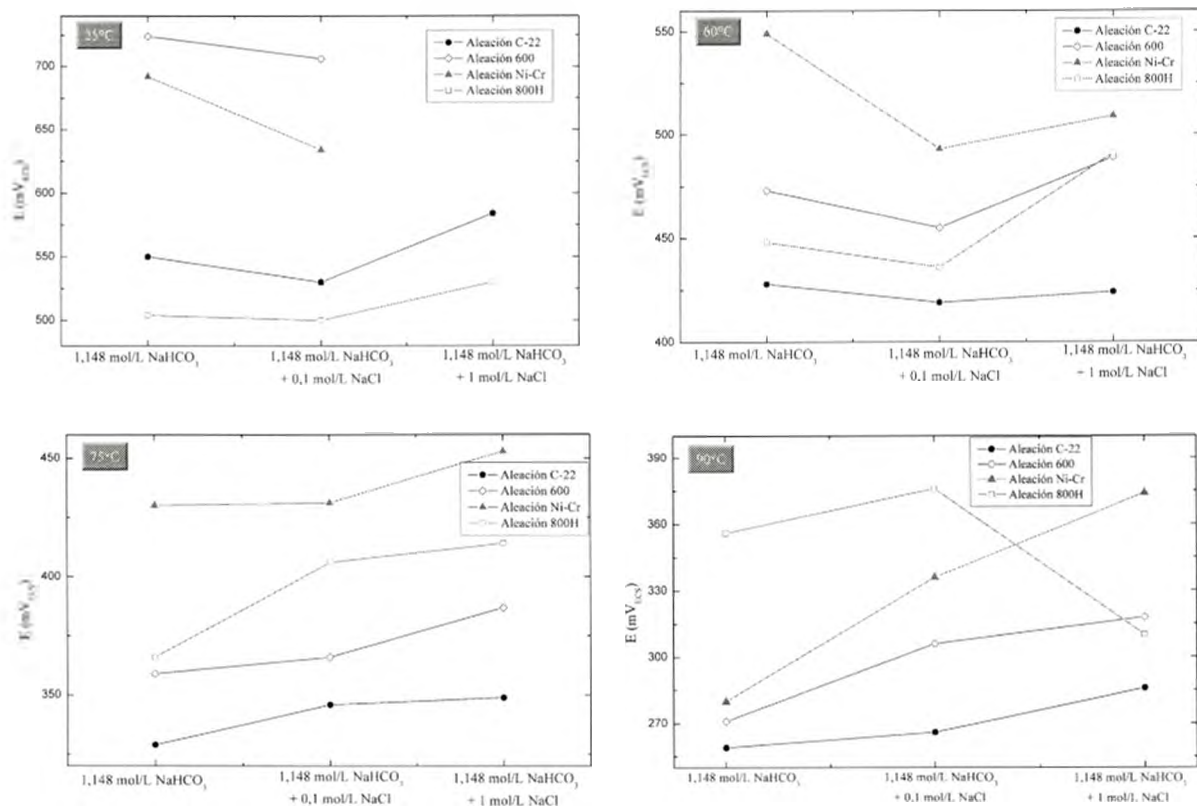


Figura 5.2: Variación de E_{PICO} presente en las aleaciones C-22, 600, 800H y Ni-Cr, en función de la concentración de las soluciones a todas las temperaturas de ensayo.

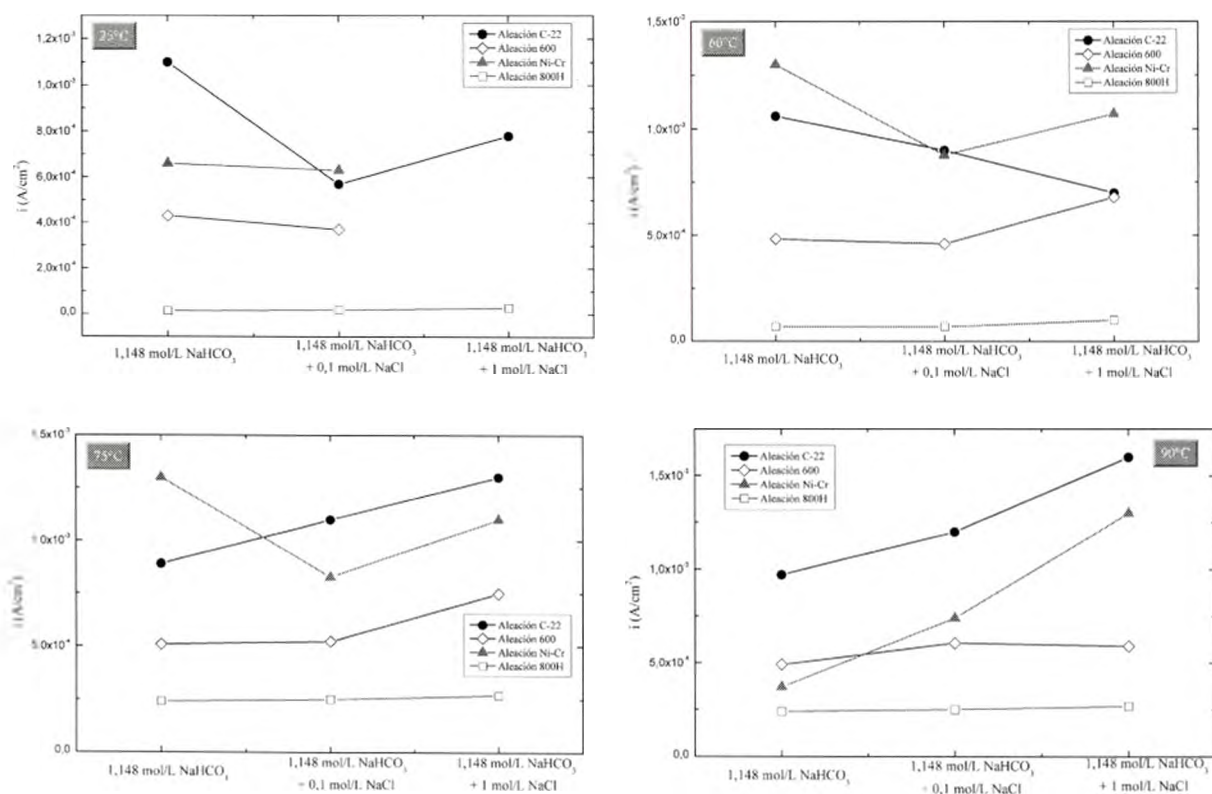
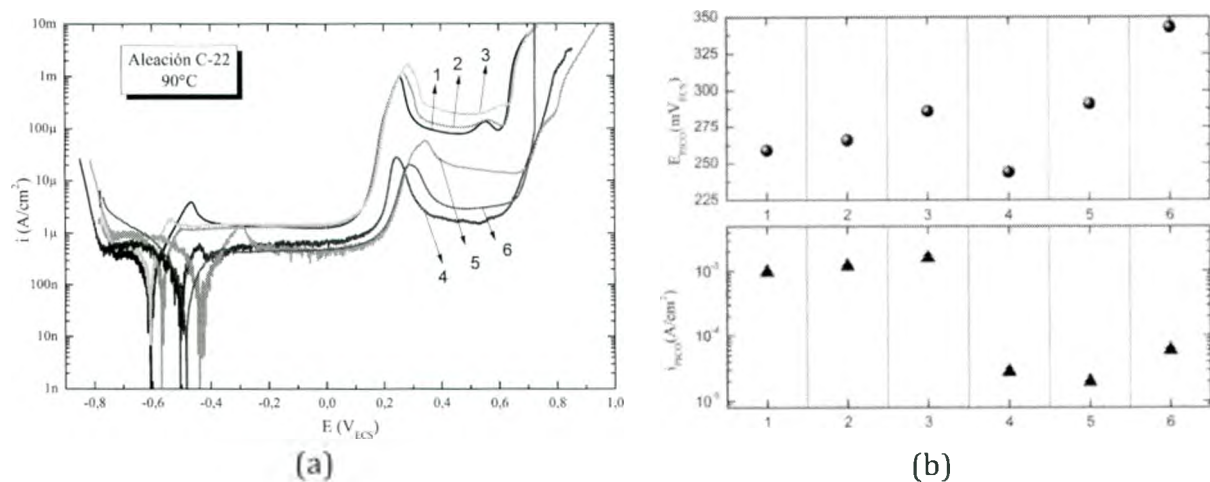


Figura 5.3: Variación de i_{PICO} presente en las aleaciones C-22, 600, 800H y Ni-Cr, en función de la concentración de las soluciones a todas las temperaturas de ensayo.

El efecto del pH en la presencia del pico anódico en la aleación C-22, se observó también al ensayar esta aleación en medios con pH similares. Las curvas de polarización obtenidas en una solución de tungstato de sodio a pH 9,5 y en una solución de borato de sodio a pH 10, confirman que el pH es el único factor necesario para que se presente el pico anódico en la aleación C-22.

Sin embargo, los valores de E_{PICO} y i_{PICO} fueron muy diferentes entre estos medios (Figura 5.4 (a)). En la figura 5.4 (b) se presenta los valores de E_{PICO} y i_{PICO} obtenidos a partir de las curvas de polarización de la aleación C-22 en función de los distintos medios. Si bien los valores de E_{PICO} mostraron una leve divergencia entre los medios, fue el valor de i_{PICO} el que mostró una mayor diferencia entre los medios con iones bicarbonato o los medios sin iones bicarbonato pero con similar pH. Estos resultados sugirieron que para obtener elevados valores de i_{PICO} , sería necesaria la presencia de iones bicarbonato en la solución.



- 1- 1,148 mol/L NaHCO₃

2- 1,148 mol/L NaHCO₃ + 0,1 mol/L NaCl

3- 1,148 mol/L NaHCO₃ + 1 mol/L NaCl

4- 1 mol/L NaCl + 0.01 mol/L NaOH (pH:9,5 -10)

5 - 0,5 mol/L Na₂WO₄·H₂O (pH:9,5)

6 - 0,05 mol/L NaB₄O₇·10H₂O (pH:10)

Figura 5.4: (a) Curvas de polarización de la aleación C-22 en diferentes medios con pH similar a 90°C. (b) Variación de E_{PICO} y i_{PICO} obtenidos a partir del pico presente en las curvas de polarización de la aleaciones C-22, en función de los distintos medios.

Se concluye que, para que se presente el pico anódico en las curvas de polarización de la aleación C-22, no es necesaria la presencia de iones bicarbonato sino que el pH de la solución se encuentre entre 9,5 y 10.

Se debe considerar que el incremento de la corriente, independientemente si luego se presenta o no el pico, implica la oxidación de Cr⁺³ (Cr₂O₃) a Cr⁺⁶ (CrO₄⁻). Se estima que a un pH por encima de 9 existiría la precipitación de algún compuesto que provoca una pasividad secundaria que no se presenta a pH menores y la consecuente formación de un pico de corriente. Es posible pensar que sea este compuesto precipitado el que origine que las aleaciones sean susceptibles a la CBT. La oxidación del Cr₂O₃ y su reemplazo por otro compuesto superficial podría ser la causa de la fisuración.

5.1.3 EFECTO DE LA TEMPERATURA EN LA APARICIÓN DEL PICO ANÓDICO

Todas las aleaciones, en todos los medios estudiados en esta Tesis, presentaron una modificación de las curvas de polarización cuando se modificó la temperatura de ensayo. Los resultados obtenidos mostraron que el valor del potencial al cual se presenta el pico anódico (E_{PICO}) en las aleaciones C-22, 600, Ni-Cr y 800H es muy dependiente de este parámetro. Específicamente, se desplazó hacia potenciales menores con el aumento de la temperatura (figura 5.5). En cuando a los valores de i_{PICO} , el comportamiento frente a la temperatura fue diferente. Para la aleación C-22 se observó un muy leve aumento con respecto a la temperatura, mientras que para las demás aleaciones se mantuvo prácticamente constante. El desplazamiento observado del valor de E_{PICO} con respecto a la temperatura se puede explicar mediante una simple influencia de la temperatura sobre la conversión termodinámica del Cr^{+3} a Cr^{+6} .

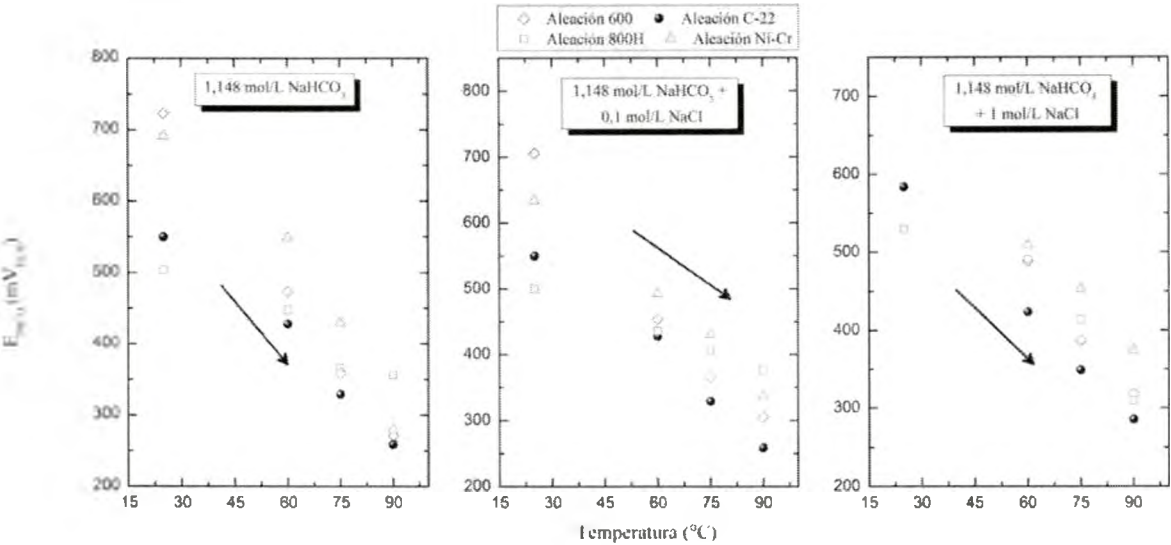


Figura 5.5: Efecto de la temperatura en los valores de E_{PICO} obtenidos a partir de las curvas de polarización potenciodinámicas de las aleaciones C-22, 600, 800H y Ni-Cr, en diferentes medios.

5.1.4 EFECTO DE LA COMPOSICIÓN SUPERFICIAL EN LA APARICIÓN DEL PICO ANÓDICO

Para obtener mayor información con respecto a los factores que determinan la presencia o no del pico anódico en las aleaciones base níquel, y más específicamente en la aleación C-22, se caracterizó a partir de ensayos de XPS, las películas formadas sobre la superficie de la aleación C-22 en condiciones donde se presenta el pico anódico y donde no lo hace.

Las excelentes propiedades que presenta la aleación C-22 frente a la corrosión, se deben en gran medida a las características de la película pasiva que presenta el material. Los aleantes mayoritarios (Cr y Mo) juegan un rol importante en la pasividad de este material. Mientras que el Cr participa principalmente en la formación de la película que actúa como barrera de protección frente a la corrosión, el Mo actúa como inhibidor de la corrosión localizada reparando la película pasiva luego de su ruptura [11-16]. La información experimental acumulada en la bibliografía indica que la película pasiva de la aleación C-22 presenta una estructura bicapa donde los iones Ni^{+2} , Cr^{+3} y Mo^{+4} predominan a bajos potenciales de pasividad, mientras a mayores potenciales se detectó la formación de Mo^{+6} [17-25].

Dunn et al. [26] caracterizan la película pasiva de la aleación C-22 formada electroquímicamente a diferentes potenciales en dos soluciones distintas a 95°C. Las soluciones utilizadas son la solución multiiónica denominada SCW (solución que contiene iones bicarbonato), y una solución conteniendo únicamente iones cloruro. Cuando el potencial aplicado se encontró en la zona de pasividad (100 mV_{ECS}), las películas pasivas formadas en ambos medios se caracterizaron como una delgada película de óxido con significativas concentraciones de Ni, Cr y Mo. Cuando el potencial aplicado es de 400 mV_{ECS}, la película formada en la solución clorada muestra similares características, mientras que la película formada en la soluciones SCW muestra una reducción en las concentraciones de Cr y Mo. Se ha sugerido que esta reducción de Cr en la película pasiva en la zona donde se presenta el pico anódico podría ser la causa de que la aleación C-22 presente CBT en esa región de potenciales.

Szmodis et al. [27] caracterizaron la película pasiva de la aleación C-22 formada en la solución SCW a 90°C, usando ensayos de XPS y microscopía de fuerza atómica. Encontraron que las lecturas realizadas en el rango donde se presenta el pico anódico (200 a 400 mV_{ECS}) presentaban un pico correspondiente al Ni, pero no se encontró Cr, Mo o W.

Los resultados obtenidos en esta Tesis a partir de los ensayos de XPS confirman que, a potenciales bajos (zona de pasividad), la superficie de la aleación C-22 está cubierta por un óxido rico en Cr⁺³ y contiene Mo en diferentes estados de oxidación. Al potencial de 400 mV_{ECS}, en ambos medios (cloruro de sodio y bicarbonato de sodio) se observó una película con aparente ausencia de Cr y Mo. A cambio, se observó un aumento considerable de Ni⁺². La diferencia principal que se observó en ambos medios fue, que para la solución de cloruros, el Ni⁺² presente se halló en forma de NiO, mientras que en la solución con bicarbonato de sodio, el níquel se halló formando Ni(OH)₂.

Estos resultados coinciden con los recientemente publicados por Mishra et al. [10]. Estos autores analizan la película formada en la aleación Hybrid BC-1 en una solución de cloruro de sodio y bicarbonato de sodio. Reportan una película pasiva sin presencia de Cr y Mo y un aumento en la cantidad de Ni, cuando el potencial al que formaron la película fue de 425 mV_{ECS}. Además encuentran que el Ni se presenta como Ni(OH)₂ con pequeñas contribuciones de NiO.

A partir de estos resultados se confirma la disolución del Cr luego del pico anódico pero además, se confirma que el Mo también presenta una reducción de su concentración luego de presentarse el pico anódico. Se sugiere que el aumento del porcentaje de Ni en la película, junto a la aparente disolución total del Cr y el Mo, serían condiciones necesarias que promuevan la CBT de la aleación C-22 en el rango de potenciales en el que se presenta el pico anódico. Pero no serían condiciones suficientes, ya que la aleación C-22 no presentó CBT en soluciones cloradas y también hubo disminución de Cr y Mo y aumento de Ni a esos potenciales.

5.2 SUSCEPTIBILIDAD A LA CORROSIÓN BAJO TENSIÓN DE LAS ALEACIONES BASE NÍQUEL

A partir de los ensayos realizados en esta Tesis, se ha encontrado que las aleaciones C-22, 600, Ni-Cr, 800H y B-3 presentan CBT en diferentes condiciones de estudio. Sin embargo el grado de susceptibilidad varió entre cada una de ellas. En esta sección se discutirá el efecto de la concentración de la solución y del potencial en la susceptibilidad a la CBT que presentaron estas aleaciones y se encontrará una relación

con el pico anódico presente en las curvas de polarización. Se buscará obtener la mayor información posible para poder atribuirlos a los mecanismos de fisuración ya existentes.

Debido a que en los ensayos de tracción a velocidad de deformación constante se utilizaron diferentes tipos de probetas, para poder medir el grado de susceptibilidad que sufrieron los materiales, se necesitará un parámetro que pueda unir todos los ensayos independientemente el tipo de probeta, material o del medio utilizados. Se seleccionó la velocidad de propagación de fisuras (V_p).

En general, los valores de V_p hallados en este trabajo se encontraron en el orden de las V_p encontradas en la bibliografía [4, 28-33].

5.2.1 EFECTO DE LA COMPOSICIÓN DE LA ALEACIÓN SOBRE LA SUSCEPTIBILIDAD A LA CORROSIÓN BAJO TENSIÓN

Se ha establecido con anterioridad que para que se presente un pico anódico en las curvas de polarización, en la zona de la transpasivación, es necesario que en la composición de la aleación se encuentre el Cr. Los resultados obtenidos a partir de los ensayos de tracción muestran que todas las aleaciones que presentaron un pico anódico en las curvas de polarización presentaron fisuras, especialmente cuando el medio contenía iones bicarbonato. Sin embargo, la aleación B-3 (Ni-28,5%Mo) también presentó CBT bajo las mismas condiciones. Estos resultados indicarían que la presencia del Cr no es una condición necesaria para que se presente CBT en las aleaciones base níquel.

Independientemente del medio y del potencial aplicado, la aleación C-22 y B-3 presentaron mayores V_p que las aleaciones 600, 800 y Ni-Cr, indicando una mayor susceptibilidad a este tipo de corrosión.

Estos resultados indican que la susceptibilidad a la CBT de las aleaciones base níquel, en estas condiciones, no depende de la composición química.

5.2.2 EFECTO DEL POTENCIAL APLICADO SOBRE A LA SUSCEPTIBILIDAD A LA CORROSIÓN BAJO TENSIÓN DE LAS ALEACIONES BASE NÍQUEL

Los resultados obtenidos a partir de los ensayos de tracción muestran que, independientemente de la concentración del medio, la V_p aumentó con el potencial aplicado (figura 5.6). Esto implicó un aumento en la susceptibilidad a la CBT de las aleaciones. Estos resultados coinciden con los obtenidos por King et al [33]. Los potenciales aplicados en estos ensayos se encuentran en el rango en el que se presenta el pico anódico.

El hecho que las aleaciones que presentan Cr en su composición (600, C-22, 800H y Ni-Cr) presenten una mayor susceptibilidad a la CBT a un potencial 400mV_{ECS} (región posterior al pico anódico) afirma la hipótesis de la oxidación del Cr₂O₃ y su reemplazo por otro compuesto superficial podría ser la causa de la fisuración.

En el caso de la aleación B-3, el aumento de la susceptibilidad a la CBT con el potencial, no puede ser atribuida a la oxidación del Cr₂O₃ ya que esta aleación tiene un porcentaje de Cr muy bajo, pero podría estar relacionado con la oxidación de los óxidos pasivos NiO y MoO₂ y la formación de compuestos superficiales a altos potenciales como iniciadores de la fisuración del material.

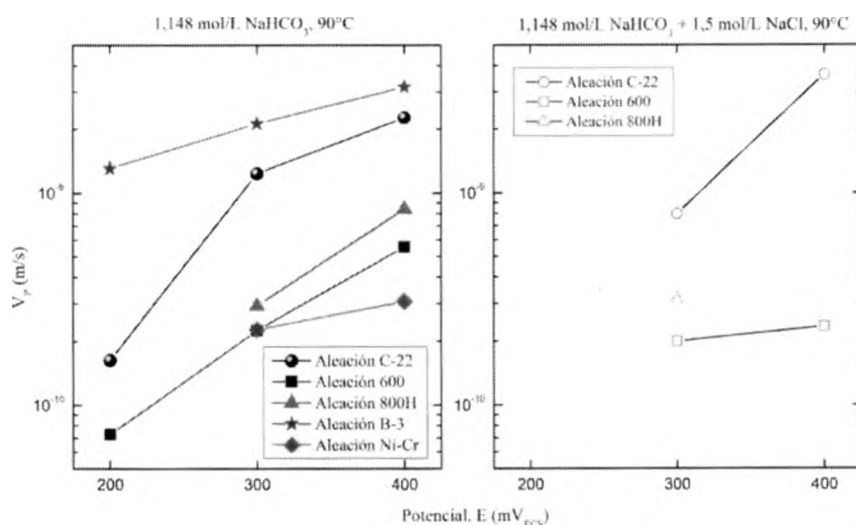


Figura 5.6: Efecto del potencial aplicado en los valores de V_p obtenidos a partir de los ensayos de velocidad de deformación lenta realizadas a las aleaciones C-22, 600, 800H y Ni-Cr, en diferentes medios.

5.2.3 EFECTO DE LOS IONES Y SU CONCENTRACIÓN SOBRE LA SUSCEPTIBILIDAD A LA CORROSIÓN BAJO TENSIÓN DE LAS ALEACIONES BASE NÍQUEL

En el análisis realizado sobre los factores que determinan la presencia del pico anódico en las curvas de polarización de las aleaciones base níquel se demostró que un factor necesario es el pH de la solución. Sin embargo se aclaró que en la intensidad del pico juega un rol importante la presencia de iones bicarbonato en la solución.

Los valores de velocidad de propagación de fisuras obtenidos a partir de los ensayos de tracción realizados a las aleaciones base níquel mostraron que manteniendo una concentración de iones bicarbonato y un potencial aplicado constante, el aumento de la concentración de iones cloruros no representó un aumento significativo en la susceptibilidad a la corrosión bajo tensión.

A diferencia de lo concluido por Chiang et al. [4], quienes sugieren un efecto sinérgico entre los iones cloruro y bicarbonato frente a la susceptibilidad a la corrosión bajo tensión de la aleación C-22, los resultados obtenidos en esta Tesis no mostraron una correlación entre estos parámetros. Este resultado indicaría que no se pudo demostrar una relación entre el comportamiento del pico anódico frente a la concentración de iones cloruro y el grado de susceptibilidad que presentó la aleación C-22. Tampoco se pudo determinar una correlación entre la concentración de los iones Cl⁻ y la V_p para las demás aleaciones que presentaron fisuración.

Sin embargo se observó una gran diferencia entre los valores de V_p obtenidos en las soluciones con iones bicarbonato y las demás soluciones que presentaron un pico anódico en las curvas de polarización. A partir de los resultados obtenidos se pudo ver que no todas las aleaciones que presentaron un pico anódico en las curvas de polarización, presentaron susceptibilidad a la CBT bajo las mismas condiciones. La aleación C-22 fue la única aleación que presentó fisuración en todas las soluciones en las que presentó un pico anódico aunque el grado de susceptibilidad varió con la intensidad del pico. Para las demás aleaciones, la presencia del pico anódico no garantizó la presencia de fisuración en los ensayos de tracción a velocidad de deformación lenta.

5.3 MECANISMOS DE CORROSIÓN BAJO Tensión

Como se ha establecido en la introducción de esta Tesis, desde que se comenzó el estudio de la CBT en metales, se han establecido un gran número de mecanismos que pretenden explicar este fenómeno, sin embargo luego de 150 años de estudio, aún no hay consenso sobre los mecanismos actuantes en la CBT de los metales. La aplicación de estos métodos tiene como objetivo principal no solo entender qué ocurre dentro de la estructura cristalina, sino también poder predecir el fenómeno, para luego, poder evitarlo. Una forma de establecer si los datos experimentales siguen alguno de los mecanismos propuesto es través de la comparación de la velocidad de propagación de fisuras.

Unos de los últimos mecanismos propuestos es el mecanismo de movilidad superficial ^[35]. A pesar de algunas limitaciones y críticas al modelo, ha sido utilizado por numerosos autores para estudiar y predecir la corrosión bajo tensión en diversos materiales y medios ^[36-44]. Se ha encontrado una muy buena correspondencia entre los valores encontrados experimentalmente y los calculados a partir de este mecanismo. Se aplicará este mecanismo a los datos obtenidos a partir del trabajo de esta Tesis.

De este mecanismo, surge una expresión de velocidad de propagación de fisuras (ecuación 1), que es función las tensiones aplicadas, la temperatura, y las propiedades del metal y del medio (a través del valor del coeficiente de difusión, el cual es también función de la temperatura).

$$V_p = \frac{D_s}{L} \left[\exp \left(\frac{\sigma \cdot a^3}{k \cdot T} \right) - 1 \right]$$

Ecuación 1

V_p (m.s⁻¹)

D_s: coeficiente de autodifusión superficial del contaminante superficial (m².s⁻¹)

L: camino de difusión (m),

σ: tensión en el fondo de la fisura (N.m⁻²)

a: diámetro atómico (m)

k: constante de Boltzman (J.K⁻¹)

T: temperatura (K)

El camino de difusión (**L**) es la distancia entre la zona tensionada y la libre de tensiones. Este valor estará dado en primera aproximación por la distancia que recorren los adátomos¹ hasta alcanzar un *kink*. Esta distancia es empleada en trabajos de electrocristalización, donde el efecto de la difusión superficial es importante y tiene un valor aproximado de 10⁻⁸ m.

Para el valor del *diámetro atómico* (**a**) se empleará como primera aproximación el espaciado atómico, ya que su valor exacto es difícil de calcular. Esta distancia interatómica, para la mayoría de los metales más comunes (Fe, Co, Cr, Ni, Cu), se encuentra en el orden de 2,5 x 10⁻¹⁰m.

El valor de la *tensión en el fondo de la fisura* (**σ**) es difícil de determinar exactamente, pero habida cuenta de la poca reducción de área y la baja deformación encontrada en piezas que fallaron por corrosión bajo tensión, es coherente reemplazar el valor de la tensión en el fondo de las fisuras por el límite de fluencia del material (**σ_{0,2}**).

¹ Un adátomo es un átomo que se encuentra sobre una superficie de cristal, y se puede considerar como el opuesto de una vacante superficial. La palabra es una contracción de "átomo adsorbido".

El *Coefficiente de autodifusión superficial (Ds)* del contaminante superficial es un parámetro que necesita mayor atención. Como no se dispone de suficientes valores experimentales de Ds en condiciones de interés para la corrosión bajo tensión, es necesario recurrir a ecuaciones empíricas. Gjostein^[45] demostró que los datos de difusión para varios metales cúbicos centrados en las caras (fcc) pueden ser racionalizados graficando el logaritmo del coeficiente de difusión superficial en función del cociente Tm/T (Tm es la temperatura de fusión del contaminante superficial). A partir de todo este análisis realizado por Gjostein, el valor de Ds puede efectuarse por medio de un cálculo empírico, a partir de la ecuación 2.

Es posible concluir que si se determina la naturaleza del compuesto superficial formado por la interacción entre el metal o aleación con el medio que lo rodea, y se conoce su correspondiente punto de fusión, con la ecuación 2 se puede calcular cuál será el coeficiente de autodifusión superficial para cada temperatura. Con dicho valor de Ds, y conocido el valor de la tensión en el fondo de la fisura (σ), es posible conocer con la ecuación 1 cuál será la velocidad a la que se propagarán las fisuras (V_P) en tal medio.

$$D_S = 740.10^{-4}exp^{-\left(\frac{30T_m}{RT}\right)} + 0,014.10^{-4}exp^{-\left(\frac{13T_m}{RT}\right)}$$

Ecuación 2

R: constante de los gases = 8.314 (J/ moles K).

Tm: temperatura absoluta de fusión del contaminante superficial

5.3.1 APLICACIÓN DEL MÉTODO

Unos de los puntos más importantes para poder determinar la velocidad de propagación a partir del modelo de movilidad superficial es el cálculo del Ds. Para ello se tomaron en cuenta los posibles compuestos superficiales formados por la interacción entre la aleación y el medio que lo rodea. En la tabla 5.2, se presentan los compuestos considerados para el cálculo de Ds, obtenidos a partir de la bibliografía.

Aleaciones	Compuestos	Referencias
Ni-Cr Mo	NiO, Ni(OH) ₂ Cr ₂ O ₃ , MoO ₂ , MoO ₃	[3], [10], [17], [18], [24], [26]
Ni-Fe-Cr	Fe ₃ O ₄ Cr ₂ O ₃ NiO, Ni(OH) ₂	[47], [48], [49]
Ni-Mo	NiO, Ni(OH) ₂ MoO ₂ , MoO ₃	[16]
Ni-Cr	Cr ₂ O ₃ , NiO, Ni(OH) ₂	[50], [51]

Tabla 5.2: Compuestos formados en las películas pasivas de las aleaciones base níquel considerados para el cálculo de Ds.

Los valores de D_s obtenidos a partir de la ecuación 2 y se presentan en la tabla 5.3. Para los cálculos se toman en cuenta las temperaturas de fusión de los compuestos y la temperatura de trabajo se considera igual a 90°C.

Compuesto	Punto de fusión (°C)	D_s (m/s)
Cr ₂ O ₃	2435	$9,89 \times 10^{-28}$
Fe ₃ O ₄	1565	$5,74 \times 10^{-21}$
MoO ₂	1100	$2,50 \times 10^{-17}$
MoO ₃	795	$6,11 \times 10^{-15}$
Ni(OH) ₂	230	$1,19 \times 10^{-10}$
NiO	1990	$2,00 \times 10^{-27}$

Tabla 5.3: Valores de D_s calculados a partir de la ecuación 2.

Para los demás parámetros se consideraron los valores de: L : 1×10^{-8} m, a : $2,5 \times 10^{-10}$ m, k : 1.380662×10^{-23} J/K y T : 90°C = 363 K. Para el valor de σ , se consideró el valor de $\sigma_{0,2}$ obtenido de bibliografía para las distintas aleaciones. Se recurrió a la bibliografía para obtener datos estadísticamente más confiables. El valor que se presenta es un promedio de los hallados en la literatura.

En la tabla 5.4 se presentan los valores considerados para el cálculo.

Aleación	C-22	600	800H	Ni-Cr	B-3
$\sigma_{0.2}$ (N/m ²)	$4,01 \times 10^8$	$2,35 \times 10^8$	$2,02 \times 10^8$	$3,30 \times 10^8$	$4,20 \times 10^8$
Referencia	[52], [55]	[53], [54]	[53], [56]	[57], [58]	[53], [55]

Tabla 5.4: Valores de $\sigma_{0,2}$ de las aleaciones base níquel, considerados para el cálculo de V_p a partir de la ecuación 1.

A partir de los valores de D_s , se calculó la velocidad de propagación de fisuras para cada aleación, teniendo en cuenta los posibles compuestos que se presentan en la superficie del material. Estos valores de V_p obtenidos a partir del mecanismo de movilidad superficial para las aleaciones base níquel que presentaron fisuración, se comparan con los valores de V_p obtenidos experimentalmente en la figura 5.7. Se pudo observar que para todas las aleaciones se presentan valores de V_p teóricos por encima y por debajo de los valores de V_p obtenidos experimentalmente en esta Tesis.

Valores muy pequeños de V_p obtenidos teóricamente, indicarían que el compuesto superficial considerado como el que se encuentra en interacción con el medio que lo rodea, actuaría protegiendo a la aleación frente a la corrosión bajo tensión. Mientras que valores de V_p elevados, indicarían al compuesto como peligroso frente a la CBT.

Teniendo en cuenta lo anterior, se observó que los resultados obtenidos a partir de los cálculos de V_p , indicaron al Cr₂O₃, NiO, MoO₂ y Fe₃O₄, como “inhibidores” de la CBT. Mientras que, el hidróxido de níquel (Na(OH)₂) y el trióxido de molibdeno (MoO₃) actuarían como precursores de la CBT.

De acuerdo a Galvele [35], el comportamiento de los compuestos frente a la CBT puede clasificarse en función de su punto de fusión. Para aquellos que presentan un alto punto de fusión (800 °C – 1200°C) se consideran seguros, mientras que los compuestos de puntos de fusión inferior a los 800°C serán considerados como peligrosos. Nuestros resultados coinciden con la clasificación propuesta por Galvele (ver tabla 5.3).

Los ensayos de XPS sobre la aleación C-22 realizados en la solución de bicarbonato y a un potencial dentro al rango en que se presenta el pico anódico mostraron la ausencia de Cr y Mo y un aumento en el contenido de Ni, presente en la película en forma de Ni(OH)₂. La aplicación del mecanismo de movilidad superficial podría explicar cualitativamente los resultados obtenidos en los ensayos de susceptibilidad a la CBT, al demostrar que el hidróxido de níquel actuó como un precursor de la CBT, si bien la gran diferencia entre las V_p predichas y las medidas (8 órdenes de magnitud) indican que la existencia de alguna otra limitación para la fisuración no tenida en cuenta en el modelo. Al mismo tiempo, el hecho que la aleación C-22 no presentara Cr o Mo pero sí Ni, mayormente como NiO, cuando el medio fue solamente NaCl, explicaría por qué en la aleación C-22 es prácticamente inhume a la CBT en este medio, inclusive a altas concentraciones de cloruros.

Estos resultados pueden extrapolarse a las aleaciones 600, 800H y Ni-Cr, lo que aclararía la presencia de fisuración en estas aleaciones aunque no la diferencia en las V_p. Para el caso de las aleación 600 y 800H se sugiere que, en condiciones cercanas al pico anódico, en donde no se encuentra Cr en la película superficial, en contacto con el medio no solo se encuentra el Ni(OH)₂, sino también, gracias a su contenido de Fe como Fe₃O₄. Este compuesto actuaría como protector frente a la CBT disminuyendo las V_p. Para el caso de la aleación Ni-Cr, el razonamiento es el mismo, si se considera que luego de la disolución del Cr, los compuestos presentes en la película superficial serían no solo el Ni(OH)₂, sino también NiO.

A partir de la aplicación del mecanismo de movilidad superficial, puede explicarse cualitativamente por qué la aleación B-3 presenta CBT aunque no presente un pico anódico en las curvas de polarización. Si se asume que a medida que aumenta el potencial aplicado en los ensayos de tracción, que la aleación B-3 presenta la formación de MoO₃ y Ni(OH)₂ a expensas de MoO₂ y NiO respectivamente, se explicaría la gran susceptibilidad que presenta este material, aunque no presente un pico anódico en las curvas de polarización como las aleaciones C-22, 600, 800H y Ni-Cr.

Todos estos resultados dejan en evidencia que la susceptibilidad a la CBT que presentan las aleaciones base níquel podría explicarse a partir del mecanismo de movilidad superficial si bien la concordancia es sólo cualitativa. Habría que profundizar en el mecanismo para justificar las grandes diferencias encontradas entre los valores predichos y los medidos de la velocidad de propagación de fisuras. Se sugiere que si se conocen las características que presenta la película superficial resultante en una dada condición, con la aplicación de este mecanismo se podría prever si la aleación presentará o no CBT bajo esas condiciones.

A partir de los resultados obtenidos se sugirió que para que se presente CBT en las aleaciones base níquel sería necesario que la película superficial presente sobre la aleación, al potencial al cual existe susceptibilidad a CBT, fuese un compuesto precursor de la fisuración. Para el caso de las aleaciones que presentan Cr en su composición, en particular la aleación C-22, la disolución de los óxidos protectores de Cr y el Mo de la película en la zona pasiva, causada por las condiciones de potencial y pH, vuelve al material susceptible a CBT, por la precipitación de Ni(OH)₂ como principal producto de corrosión de bajo punto de fusión. Para el caso de la aleación B-3 se sugiere que sería

necesaria la formación de MoO_3 y/o $\text{Ni}(\text{OH})_2$ a expensas de MoO_2 y NiO . Para confirmarlo sería necesario profundizar en el estudio de la composición de las películas anódicas por técnicas como XPS, AES y TOF SIMS.

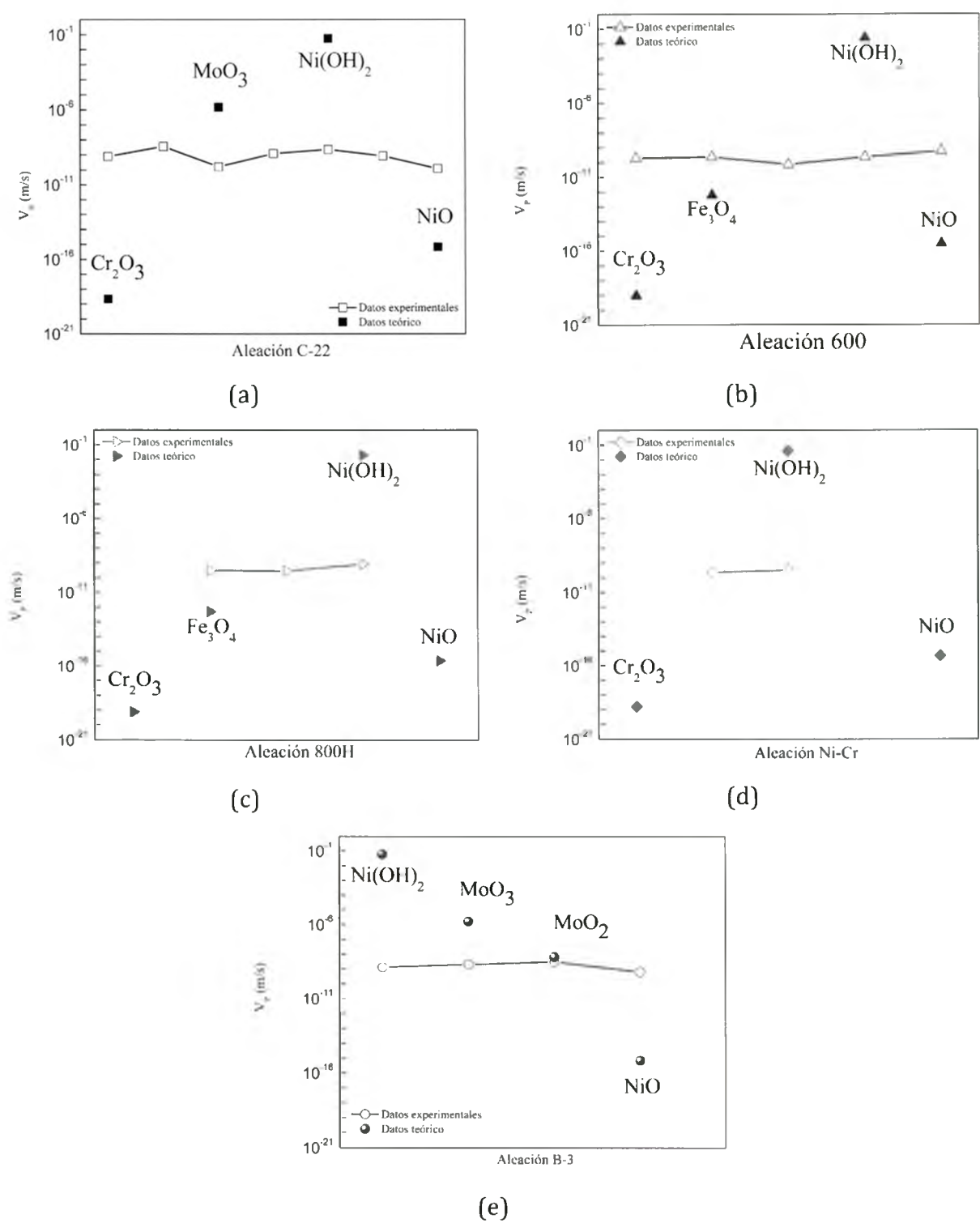


Figura 5.7: Valores de V_p obtenidos a partir del modelo de movilidad superficial para las aleaciones base níquel que presentaron fisuración, en comparación con los valores de V_p obtenidos experimentalmente partir de los ensayos de velocidad de deformación lenta realizadas a las aleaciones (a)C-22, (b)600, (c)800H (d) Ni-Cr y (e)B-3, en diferentes medios.

5.4 REFERENCIAS

- 1 - P. K. Shukla, D.S. Dunn, K. T. Chiang, and O. Pensado, "Stress corrosion cracking model for Alloy 22 in the potential yucca mountain repository environment", Paper No. 06502, Corrosion 2006, NACE International, 2006.
- 2 - K.T. Chiang, D.S. Dunn, and G.A. Cragolino, "Combined Effect of Bicarbonate and Chloride Ions on Stress Corrosion Cracking Susceptibility of Alloy 22," Paper No. 06506, Corrosion 2006, NACE International, 2006.
- 3 - A. K. Mishra, D. W. Shoesmith, "The activation/depasivation of nickel-chromium-molybdenum alloys: An oxyanion or a pH effect – Part II", *Electrochemical Acta*, Vol. 102, pp. 328 – 335, 2013.
- 4 - K.T. Chiang, D.S. Dunn, and G.A. Cragolino, "Effect of Simulated Groundwater Chemistry on Stress Corrosion Cracking of Alloy 22", *Corrosion*, Vol. 63, N°10, pp. 940-950, 2007.
- 5 - Raul B. Rebak, Kenneth J. Evans and Gabriel O. Ilevbare, "Crevice repassivation potentials of Alloy 22 in Simulated Concentrated Water", Paper No. 07584, Corrosion 2007, NACE International, 2007.
- 6 - M. Pourbaix, "Atlas of electrochemical equilibria in aqueous solutions", National Association of Corrosion Engineers, Library of Congress Catalog Card N° 65-11670, First English Edition, 1996
- 7 - K.A. Gruss, G.A. Cragolino, D.S. Dunn, N. Sridhar, "Repassivation Potential for Localized corrosion of alloys 625 and C22 in Simulated Repository Environments", Paper No. 149, Corrosion 98, NACE International, 1998.
- 8 - V. A. Alves and C. M. A. Brett, "Influence of alloying on the passive behavior of steels in bicarbonate medium", *Corrosion Science*, Vol. 44, pp. 1949 – 1965, 2002.
- 9 - K.T. Chiang, D.S. Dunn, and G.A. Cragolino, Effect of Simulated Groundwater chemistry on stress corrosion cracking of alloy 22, Paper 05463, Corrosion 2005.
- 10 - A. K. Mishra, S. Ramamurthy, M. Biesinger and D. W. Shoesmith, "The activation/depasivation of nickel-chromium-molybdenum alloys in bicarbonate solution: Part I", *Electrochemical Acta*, Vol. 100, pp. 118 – 124, 2013.
- 11 - M. Moriya, M.B. Ives, "The structure of anodic films formed on nickel and nickel-13 w/o molybdenum alloy in pH 2.8 sodium sulfate solution", *Corrosion* Vol. 40, pp. 62 - 75, 1984
- 12 - R.S. Lillard, M.P. Jurinski, J.R. Scully, "Crevice corrosion of alloy 625 in chlorinated ASTM artificial ocean water", *Corrosion*, Vol. 50, pp. 251-265, 1994.
- 13 - J.R. Hayes, J.J. Gray, A.W. Szmodis, C.A. Orme, "Influence of chromium and molybdenum on the corrosion of nickel-based alloys", *Corrosion*, Vol. 62, pp. 491-500, 2006
- 14 - P. Jakupi, F. Wang, J.J. Noël, D.W. Shoesmith, "Corrosion product analysis on crevice corroded alloy-22 specimens", *Corrosion Science*, Vol. 53, pp. 1670-1679, 2011.
- 15 - L. F. Lin, C. Y. Chao and D. D. Macdonald, "A Point Defect Model for Anodic Passive Films. II. Chemical Breakdown and Pit Initiation", *Journal of the Electrochemical Society* Vol. 128, N°6, pp. 1194-1198, 1981.
- 16 - K. Hashimoto, K. Asami, A. Kawashima, H. Habazaki, E. Akiyama, "The role of corrosion-resistant alloying elements in passivity", *Corrosion Science*, Vol. 49, pp. 42-52, 2007.
- 17 - 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.
- 18 - Lorang, N. Jallerat, K. Vu Quang and J. -P. Langeron, "AES Depth profiling of passive overlayers formed on nickel alloys, *Surface and Interface Analysis*", Vol. 16, pp. 325-330, 1990.
- 19 - B. G. Pound and C. H. Becker, "Composition of surface films on nickel base superalloys", *Journal of the Electrochemical Society* Vol. 138. N°3. pp. 696-700, 1991.

- 20 -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, Nº5 pp. 465-475, 2001.
- 21 -A. C. Lloyd, J. J. Noël, N. S. MacIntyre and D. W. Shoesmith, "Cr, Mo and W alloy in additions in Ni and their effect on passivity", Electrochimica Acta, Vol. 49, pp. 3015-3027, 2004.
- 22 -C. R. Clayton and I. Olefjord, Passivity of austenitic stainless steels in Corrosion mechanisms in theory and practice, Second edition, edited by Philippe Marcus, Marcel Dekker, pp. 217-241, 2000.
- 23 -C. R. Clayton and Y. C. Lu, "A bipolar model of the passivity of stainless steel. The role of Mo addition", Journal of the Electrochemical Society Vol. 133 Nº12 pp. 2465-2473, 1986.
- 24 -P. J. Bedrossian, "Potential-Dependence of the Aqueous Oxidation of Alloy 22 in Simulated Concentrated Well Water", US DOE, LLNL, UCRL-ID-142349, 2000. (Disponibile en <http://www.llnl.gov/tid/Library.html>)
- 25 - Y. J. Kim, P. L. Andresen, P. J. Martiniano, J. Chera, M. Larsen and G. M. Gordon, Passivity of Nuclear Waste Canister Candidate Materials in Mixed-Salt Environments, NACE Corrosion 2002, Paper Nº02544, Houston, TX, 2002.
- 26 - D.S. Dunn, Y.M. Pan, K.T. Chiang, G.A. Cragolino, "Surface Analysis of Alloy 22 Under Conditions that Promote Stress Corrosion Cracking", Corrosion 06, Paper No. 06509, NACE International, 2006.
- 27 - A.W. Szmodis, K.L. Anderson, J.C. Farmer, T. Lian, C.A. Orme, "Environmental Influence on Passive Films Formed on Alloy 22 (UNS N06022)", Corrosion 03, Paper No. 03692, 2003.
- 28 - H. Kawamura and H. Hirano, "Intergranular Attack and Stress Corrosion Cracking Propagation Behavior of Alloy 600 in High-Temperature Caustic Solution", Corrosion, Vol. 55, No.6, pp. 566 a 575, 1999.
- 29 - W.C. Moshier and C.M. Brown, "Effect of Cold Work and Processing Orientation on Stress Corrosion Cracking Behavior of Alloy 600", Corrosion, Vol. 56, No. 3, pp. 307-320, 2000.
- 30 - J.K. Sung, "Effect of Heat Treatment on Caustic Stress Corrosion Cracking Behavior of Alloy 600", Corrosion, Vol. 55, No. 12, pp. 1144-1154, 1999.
- 31 - H. Mitsui, T. Takahashi, H. Asano, N. Taniguchi and M. Yu, "Susceptibility to stress corrosion cracking for low-carbon steel welds in carbonate-bicarbonate solutions", Corrosion, Vol. 64, Nº 12, pp. 939- 948, 2008.
- 32 - J. C. Estill, K. J. King, D. V. Fix, D. G. Spurlock, G. A. Hust, S. R. Gordon, R. D. McCright and R. B. Rebak, "Susceptibility of Alloy 22 to Environmentally Assited Cracking in Yucca Montain Relevant Environments", Corrosion'02, Paper Nº 02535, NACE International, 2002.
- 33 -K. J. King, Lana L. W., J. C. Estill and R. B. Rebak, "Slow Strain Rate Testing of Alloy 22 in Simulated Concentrated Ground Waters", Corrosion'04, Paper Nº 04548, NACE International, 2004.
- 34 - M. Bojinov, G. Fabricius, T. Laitinen, T. Saario, "Transpassivity mechanism of iron-chromium-molybdenum alloys studied by AC impedance, DC resistance and RRDE measurements", Electrochimica Acta, Vol. 44, pp. 4331-4343, 1999.
- 35 - J. R. Galvele, "A Stress Corrosion Cracking Mechanism Based on Surface Mobility", Corrosion Science, Vol. 27, No. 1, pp. 1-33, 1987.
- 36 -G. S. Duffo, J. R. Galvele, "S.C.C. of silver alloys due to surface mobility", Corrosion Science, Vol. 28, Issue 2, pp. 2007-2010, 1988.
- 37 -C. Manfredi I.A. Maier, J.R. Galvele, "The susceptibility of type AISI 304 stainless steel to transgranular and intergranular SCC in 40% MgCl2 solution at 100°C", Corrosion Science, Vol. 27, Issue 9, pp. 887-903, 1987.
- 38 -N. Kumar Das, K. Suzuki, K. Ogawa, T. Shoji, "Early stage SCC initiation analysis of fcc Fe-Cr-Ni ternary alloy at 288 °C: A quantum chemical molecular dynamics approach", Corrosion Science, Vol. 51, Issue 4, pp. 908-913, 2009.
- 39 -G.S. Duffó, J.R. Galvele, "The surface mobility-stress corrosion cracking mechanism: Ag-15Pd alloy in Na3PO4, Na4P2O7 and NaOH solutions", Corrosion Science, Vol. 34, Issue 1, pp. 79-92, 1993.

- 40 -G.S. Duffó, J.R. Galvele, "Experimental confirmation of the surface mobility-stress corrosion cracking mechanism: Ag-15Pd, Ag-15Au and Ag- 30Cd alloys in halide and sulphate containing solutions", *Corrosion Science*, Vol. 30, Issue 2-3, pp. 249-265, 1990.
- 41 - J. Sanchez, J. Fulla, C. Andrade, C. Alonso, "Stress corrosion cracking mechanism of prestressing steels in bicarbonate solutions", *Corrosion Science*, Vol. 49, pp. 4069-4080, 2007.
- 42 - S.B. Farina, G.S. Duffo, J.R. Galvele, "Stress corrosion cracking of zirconium and Zircaloy-4 in halide aqueous solutions", *Corrosion Science*, Vol. 45, Issue 11, pp. 2497-2512, 2003.
- 43 -I.A. Maier, S.A. Fernández, J.R. Galvele, "The stress corrosion cracking of Ag-Au alloys in 1 M perchloric acid solution", *Corrosion Science*, Vol. 37, Issue 1, pp. 1-16, 1995.
- 44 - M.L. Montoto, G.S. Duffo, J.R. Galvele, "Stress corrosion cracking of Ag-30Cd in silver nitrate solutions", *Corrosion Science*, Vol. 36, Issue 10, pp. 1805-1808, 1994.
- 45 - N.A. Gjostein, "SURFACES AND INTERFACES-I", J.J. Burke, N.L. Reed and V. Weiss Eds. (Syracuse University Press), p. 271, 1967.
- 46 - G. Rhead y J. Perdureau, *C.R. Acad. Sc. Paris*, t260, Groupe 7, 1929, 1965
- 47 - P. Marcus and V. Maurice, "Passivity of metals and alloys in Materials science and technology". A comprehensive treatment. Corrosion and environmental degradation, Vol.I, pp. 132-169, Vol. Ed. M. Schuntze, Wiley, VCH, 2000.
- 48 - Junbo Huang, Xinqiang Wu, En-Hou Han, "Influence of pH on electrochemical properties of passive films formed on Alloy 690 in high temperature aqueous environments", *Corrosion Science*, 51, pp. 2976-2982, 2009.
- 49 - R.B. Rebak and Z. Szklarska - Smialowska, "The mechanism of stress corrosion cracking of alloy 600 in high temperature water", *Corrosion Science*, Vol. 38, No. 6, pp. 971-988, 1996
- 50 - S. Boudin, J. Vignes. G. Lorange, 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.
- 51 - 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
- 52 - Haynes International, "HASTELLOY® C-22® ALLOY", brochure H-2019F, 2002
- 53 - The metals red book, Nonferrous Metals, Vol.2, CASTI Publishing Inc., ISBN: 0-9696428-1-4, 1993.
- 54 - Technical Bulletin: INCOLONEL® Alloy 600 - SMC-027, Special Metals, 2008.
- 55 - Haynes International, "HASTELLOY®B-3® ALLOY", brochure H-2104C, 2002.
- 56 - Technical Bulletin: INCOLONEL® Alloy 800 - SMC-046, Special Metals, 2004.
- 57 - "Everything You Wanted To Know About Nickel Alloys", Nickel Chrome Alloys, artículo extraído de la página: www.nickelalloys.com, fecha de ingreso: 04/2014.
- 58 - Technical Bulletin: BRIGHTRAY® alloy S - SMC-119, Special Metals, 2004

6. CONCLUSIONES

6. CONCLUSIONES

- De todas las aleaciones base níquel estudiadas en esta tesis, las aleaciones C-22, 600, Ni-Cr y 800H presentaron un pico anódico de corriente, en la zona de la transpasividad del material, cuando se lo ensayó en medios conteniendo iones bicarbonato.
- No se encontró ninguna correlación entre el contenido de alguno de los aleantes de los materiales estudiados y la variación de los valores de potencial y corriente al cual se presentó el pico anódico. Los resultados indicaron que la presencia de Cr en la composición es necesaria para que se presente el pico anódico.
- La presencia del pico anódico se relacionó con el cambio de oxidación del cromo, cuando éste pasa de un estado Cr^{+3} (Cr_2O_3) a Cr^{+6} (CrO_4^{--}), siendo la intensidad del pico (i_{PICO}) la relación con el grado de disolución del Cr.
- Aunque se corroboró que no se presenta el pico anódico en ausencia de iones bicarbonato, se concluyó que el factor necesario para que se presente un pico anódico es, además de la presencia de Cr en la aleación, la existencia de un pH cercano a 9,5 -10.
- El valor de potencial al cual se presenta este pico anódico no muestra ninguna relación con los demás aleantes, pero resulta muy dependiente de la temperatura.
- El pH y la temperatura no son factores determinantes que controlen el proceso de conversión del cromo. Sin embargo el grado de disolución y la cinética del proceso se aceleran en presencia de iones bicarbonato en la solución.
- A partir de los resultados obtenidos por XPS se confirmó la disolución del Cr luego del pico anódico pero además, se confirmó que el Mo también presenta una reducción de su concentración luego de presentarse el pico anódico.
- Se encontró una elevada concentración del $\text{Ni}(\text{OH})_2$ en la película superficial formada en la aleación C-22 luego del pico anódico.
- Las aleaciones C-22, 600, Ni-Cr, 800H y B-3 presentaron CBT en diferentes condiciones cercanas a las que se presenta el pico anódico en las curvas de polarización.
- Se observó una relación directa entre el potencial aplicado y el grado de susceptibilidad a la CBT de las aleaciones.
- No se encontró una correlación entre el grado de susceptibilidad a la CBT de las aleación y la concentración de iones cloruros.
- La presencia de iones bicarbonato en la solución aumentó la susceptibilidad a la CBT de las aleaciones base níquel. Lo que lo relacionó directamente con la intensidad de pico anódico.
- El hecho que no todas las aleaciones que presentaron un pico anódico en las curvas de polarización en medios con un pH cercano a 9,5 -10 mostraran fisuración, permitió determinar que la presencia de un pico anódico no es suficiente para que se presente la CBT en las aleaciones base níquel.
- La fisuración de la aleación B-3(Ni- 28%Mo) y la ausencia de pico anódico en sus curvas de polarización (debido a la ausencia de Cr en la aleación) indican que la presencia de un pico anódico a esos potenciales no sólo no es suficiente, sino que tampoco es necesaria.
- Todos estos resultados dejan en evidencia que la susceptibilidad a la CBT que presentan las aleaciones base níquel podría explicarse cualitativamente a partir

del mecanismo de movilidad superficial. Se sugiere que si se conocen las características que presenta la película superficial resultante en una dada condición, con la aplicación de este mecanismo se podría prever si la aleación presentará o no CBT bajo esas condiciones. Queda por dilucidar la enorme diferencia encontrada entre las velocidades de propagación experimentales y las predichas por el mecanismo de difusión superficial.

- Para el caso de las aleaciones que presentan Cr en su composición, en particular la aleación C-22, la disolución de los óxidos protectores de Cr y Mo de la película en la zona pasiva, causada por las condiciones de potencial y pH, vuelve al material susceptible a CBT, por la precipitación de Ni(OH)_2 como principal producto de corrosión de bajo punto de fusión.
- Para el caso de la aleación B-3 se sugiere que sería necesaria la formación de MoO_3 y/o Ni(OH)_2 a expensas de MoO_2 y NiO .

RECOMENDACIONES PARA TRABAJOS FUTUROS

1. Realizar un estudio más detallado de los productos superficiales en las diferentes aleaciones por medio de técnicas de análisis de superficie como XPS (*X-rayPhotoelectronSpectroscopy*), AES (*Auger ElectronSpectroscopy*)y TOF SIMS(*Time-Of-Flight SecondaryIon MassSpectrometry*) para poder asociar unívocamente la susceptibilidad a la CBT con la existencia de productos superficiales sólidos con bajo punto de fusión.
2. Continuar con el estudio de la susceptibilidad a la corrosión bajo tensión en otras soluciones con pH similar al estudiado en esta tesis.
3. Extender el estudio de la susceptibilidad a la CBT a otras aleaciones de composición similar, como por ejemplo los aceros inoxidable.

PRODUCCIÓN CIENTÍFICA

PRESENTACIONES A CONGRESOS:

- **“Environmentally Assisted Cracking of Nickel Alloys in Aqueous Solutions Containing Bicarbonate and Chloride”**, N.S. Zadorozne, C. M. Giordano, A. E. Ares, R. M. Carranza, and R. B. Rebak. Materials Science and Technology Meeting (MS&T’14), 12-16 de Octubre. Pittsburgh, PA, USA, 2014.
- **“Corrosión bajo tensión de aleaciones base níquel en medios conteniendo bicarbonatos y cloruros”**. N. Zadorozne, R. Carranza, M. Giordano, A. Ares, R. Rebak, XL Reunión Anual Asociación Argentina de Tecnología Nuclear, 2 al 5 de diciembre del 2013, Buenos Aires, Argentina.
- **“Corrosión bajo tensión de aleaciones base níquel en presencia de iones bicarbonato y cloruro”**. N. Zadorozne, R. Carranza, M. Giordano, A. Ares, R. Rebak. 13º Congreso de Metalurgia y Materiales SAM – CONAMET 2013. 20 al 23 de Agosto del 2013. Iguazú, Misiones, Argentina.
- **“Contribución de los aleantes en el comportamiento anódico de la aleación 22 en medios con bicarbonatos”**. N. Zadorozne, R. Carranza, A. Acuña, M. Giordano, A. Ares, R. Rebak. 13º Congreso de Metalurgia y Materiales SAM – CONAMET 2013. 20 al 23 de Agosto del 2013. Iguazú, Misiones, Argentina.
- **“Stress Corrosion Cracking of Nickel Alloys in Bicarbonate Solutions”**. N. Zadorozne, R. Carranza, M. Giordano, A. Ares, R. Rebak. Eurocorr 2013. 01 al 05 de Septiembre del 2013. Estoril, Portugal
- **“Efectos de los aleantes en el comportamiento anódico de aleaciones base níquel en medios conteniendo bicarbonato cloruros”**. N. Zadorozne, R. Carranza, M. Giordano, A. Ares, R. Rebak. XVIII Congreso Argentino de Fisicoquímica y Química Inorgánica. 9 al 12 de Abril del 2013. Rosario, Argentina.
- **“Effect of Alloy Composition on the Environmental cracking of Nickel Alloys in Bicarbonate and Chloride Solutions”**. N. Zadorozne, R. Carranza, M. Giordano, A. Ares, R. Rebak. Annual Meeting & Exhibition 2013 (TMS 2013), 3 al 7 Marzo. SA, Texas, USA
- **“Comportamiento Anódico de la Aleación 22 en medios conteniendo bicarbonatos: efecto de los aleantes”**, N. Zadorozne, R. Carranza, M. Giordano, A. Ares, R. Rebak. XXXIX Reunión Anual Asociación Argentina de Tecnología Nuclear. 3 al 7 de diciembre del 2012. Buenos Aires, Argentina.
- **“Environmental Cracking of Nickel Alloys in Bicarbonate and Chloride Solutions”**, N. Zadorozne, R. Carranza, M. Giordano, A. Ares, R. Rebak. Materials Science and Technology Meeting (MS&T’12). 7 al 11 de Octubre del 2012. Pittsburgh, PA, USA
- **“Anodic Behavior of Nickel base Alloys in Media Containing Bicarbonate and Chloride Ions”**. Paper C2012-0001413. N. Zadorozne, R. Carranza, M. Giordano, A. Ares, R. Rebak. Corrosion NACE Internacional. 11 al 15 de marzo del 2012. Salt Lake City, Utah, USA.
- **“Comportamiento anódico de aleaciones base níquel en medios conteniendo iones bicarbonato y cloruro”**. N. Zadorozne, R. Carranza, M. Giordano, R. Rebak. VIII Jornadas Científico Tecnológico de la FCEQyN-UNaM. 2 al 4 de Noviembre 2011. Posadas, Misiones, Argentina.
- **“Anodic behavior of nickel base alloys in media containing bicarbonate and chloride ions”**. N. Zadorozne, R. Carranza, M. Giordano, A. Ares, R. Rebak. Materials Research Society, XXXV International Symposium "Scientific Basis for Nuclear Waste Management". 2 al 7 de Octubre 2011. Buenos Aires, Argentina

- **“Comportamiento anódico de aleaciones base níquel en medios conteniendo bicarbonato”**. N. Zadorozne, R. Carranza, M. Giordano, R. Rebak. XXXVIII Reunión Anual Asociación Argentina de Tecnología Nuclear. 14 al 18 de noviembre del 2011. Buenos Aires, Argentina.
- **“Comportamiento anódico de aleaciones base níquel en medios conteniendo bicarbonato”**. N. Zadorozne, R. Carranza, M. Giordano, R. Rebak. 11º Congreso de Metalurgia y Materiales SAM – CONAMET 2011. 18 al 21 de Octubre del 2011. Rosario, Argentina.

PUBLICACIONES:

- **“Stress Corrosion Cracking of nickel alloy in bicarbonate and chloride solutions”**, Natalia Zadorozne, Giordano C.M., Rebak R.B., Ares, A.E., Carranza R.M.. Nace Corrosion. 2014. En prensa
- **“Anodic behavior of alloy 22 in bicarbonate media: effect of alloying”**. Natalia Zadorozne, Giordano C.M., Rebak R.B., Ares, A.E., Carranza R.M.. Procedia Materials. 2013. En prensa.
- **“Effect of the Composition of Nickel Alloys on the Anodic Behavior in Aqueous Solutions of Chloride and Bicarbonate”**. Technical Information Series - 2012GRC369, Public (Class 1)- *GE Global Research*. Natalia Zadorozne, Ricardo Carranza, Mabel Giordano, Alicia Ares and Raul Rebak. pp. 1-6. Manuscript received March 19, 2012.
- **“Effect of temperature and chloride concentration on the anodic behavior of nickel alloys in bicarbonate solutions”**. N. Zadorozne, R. Rebak, M. Giordano, A. Ares and R. Carranza. Procedia Materials (1) 207-2014. ISSN: 2211-8128
- **“Effect of the Composition of Nickel Alloys on the Anodic Behavior in Aqueous Solutions of Chloride and Bicarbonate”**. Natalia S. Zadorozne, Ricardo M. Carranza, Mabel C. Giordano Alicia E. Ares, and Raul B. Rebak. Mater. Res. Soc. Symp. Proc. Vol. 1475©, 6 pages. 2012 Materials Research Society.
DOI: <http://dx.doi.org/10.1557/opl.2012.625>.
- **“Anodic behavior of nickel based alloys in media containing bicarbonate and chloride ions”**. Zadorozne, R. Rebak, M. Giordano, A. Ares and R. Carranza. *NACE - International Corrosion Conference 2012*. Series 4, pp. 3291-3306. ISSN: 03614409.

PROYECTOS CIENTÍFICO-TECNOLÓGICOS

El desarrollo de esta tesis se llevó a cabo dentro de los siguientes proyectos de investigación:

Fechas	Título	Entidad financiadora	Investigador Responsable	Monto
2014-2017	Durabilidad de barreras ingenieriles en repositorios de residuos nucleares	FONCyT PICT 2013-0239	Ricardo M. Carranza	\$420000
2009/2014	Degradación de materiales de las barreras ingenieriles de repositorios de residuos nucleares	CNEA	Ricardo M. Carranza y Gustavo S. Duffó	\$65000/año
2011/14	Durabilidad de barreras ingenieriles en repositorios de residuos nucleares	FONCyT PICT 2008-2216	Gustavo S. Duffó	\$ 255.000
2008/2013	Nuevos materiales para las barreras ingenieriles de repositorios de residuos nucleares	UNSAM PROG07A/1	Gustavo S. Duffó	\$ 270.000
2007/10	Estudio de la degradación de barreras ingenieriles en repositorios de residuos nucleares	FONCyT PICT 05 - 32069	Ricardo M. Carranza	\$280.000

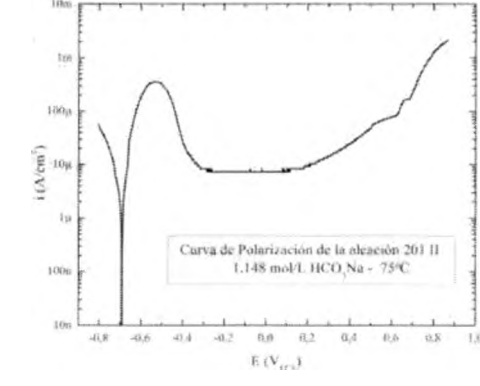
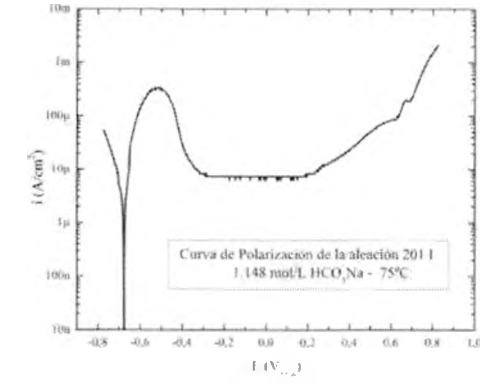
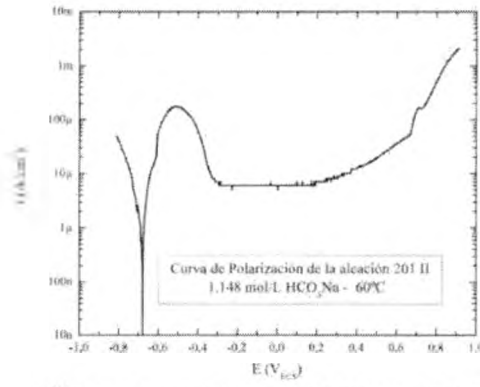
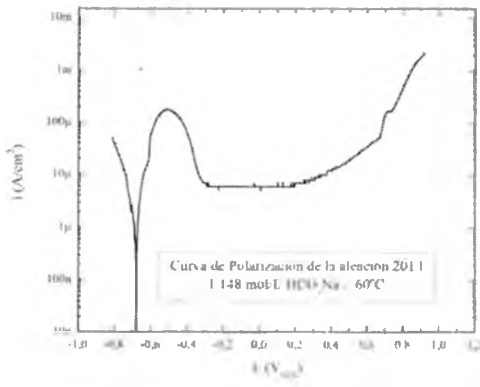
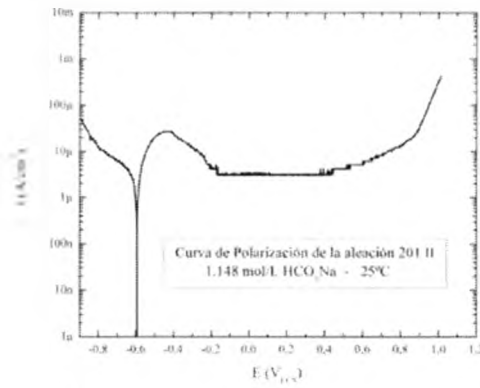
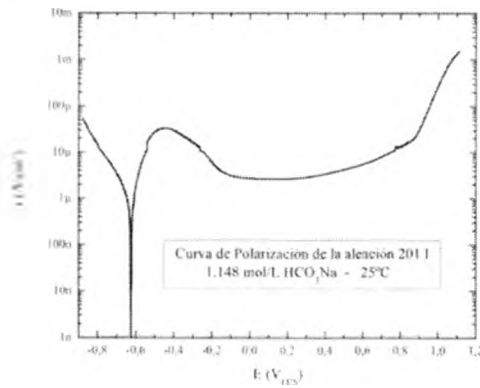
APÉNDICE

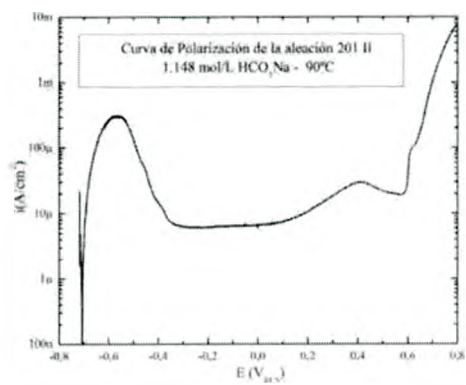
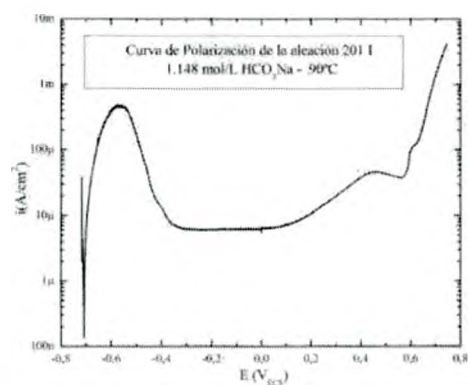
SECCIÓN 1: CURVAS DE POLARIZACIÓN POTENCIODINÁMICAS

Se presentarán con mayor detalle las curvas de polarización potenciodinámicas realizadas a las aleaciones C-22, 600, 800H, 201 Ni-Cr y B-3, en las diferentes condiciones utilizadas en el trabajo de esta tesis. Además se presentarán las tablas con todos los valores obtenidos de estas gráficas.

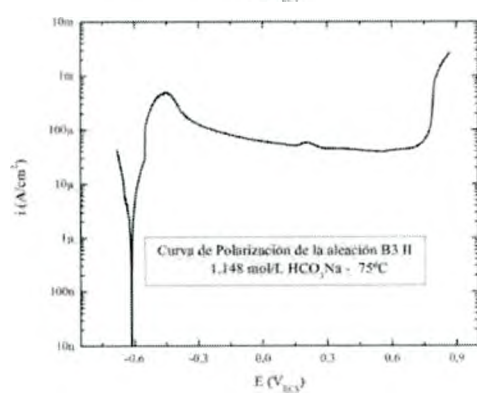
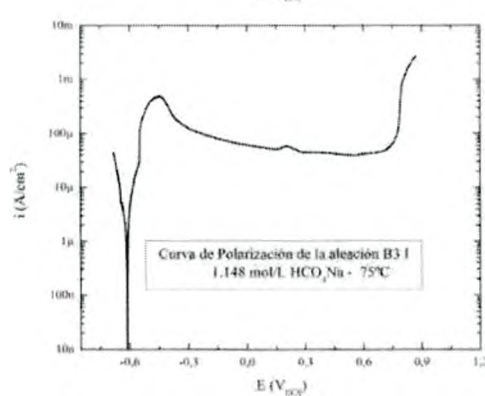
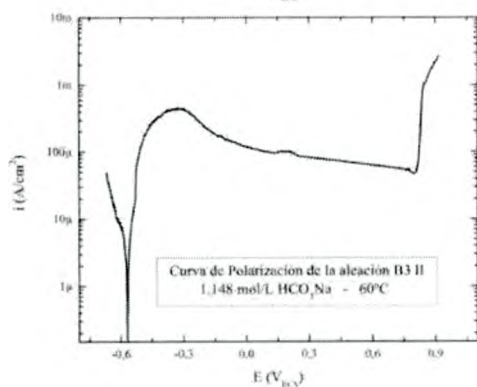
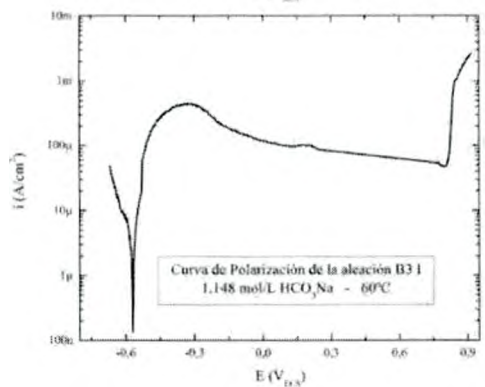
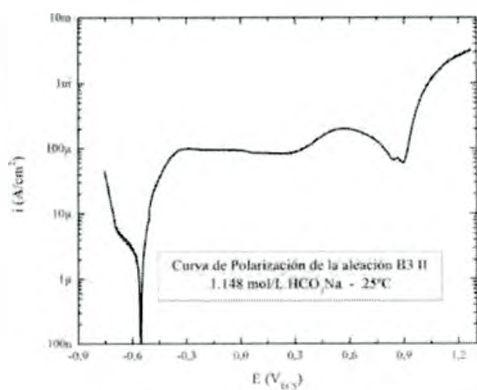
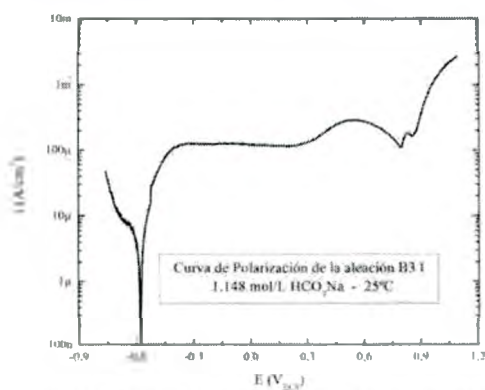
1,148 mol/L NaHCO_3

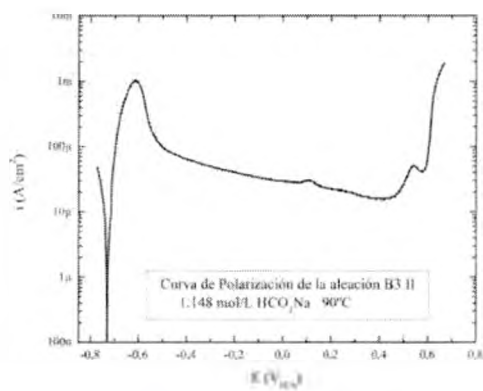
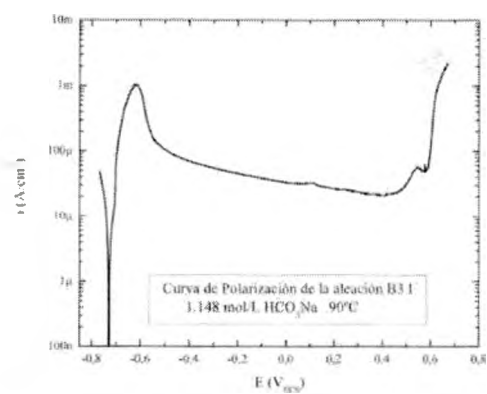
Aleación 201



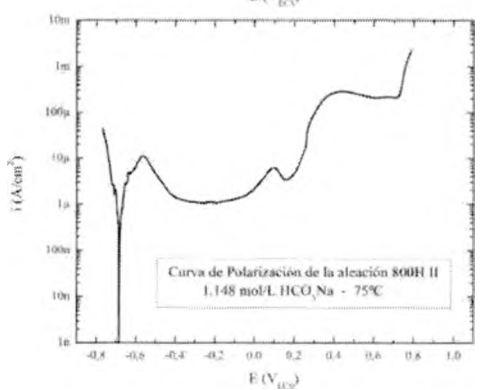
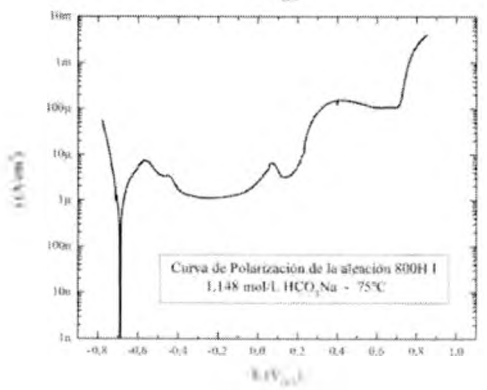
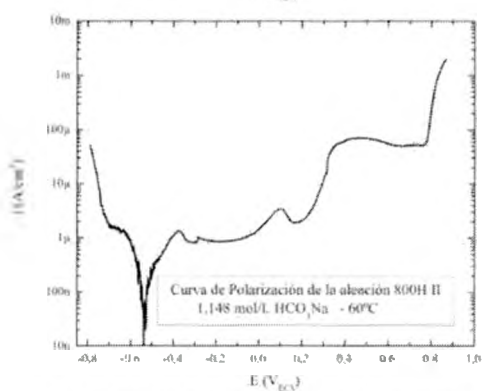
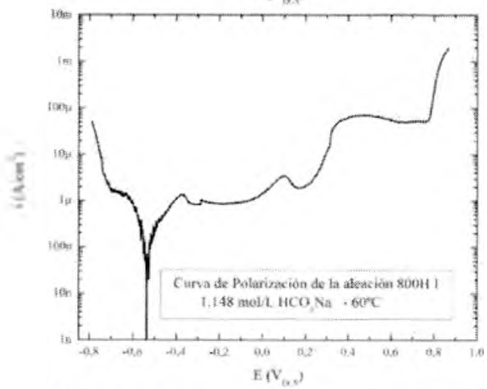
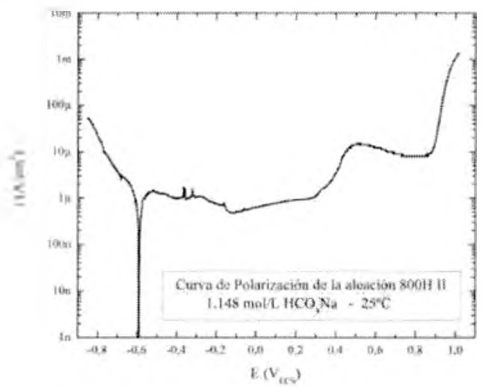
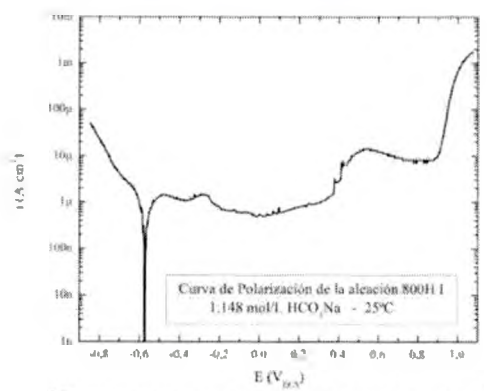


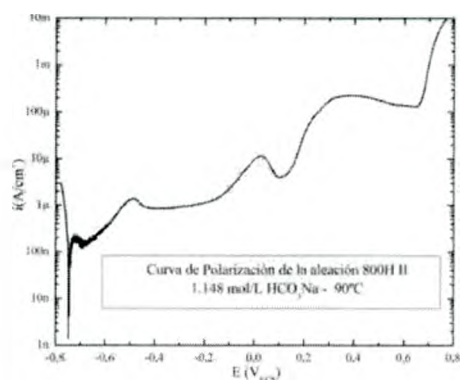
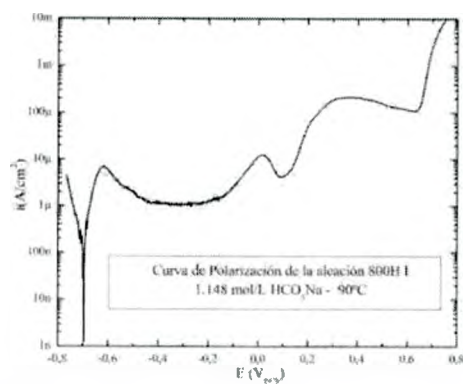
Aleación B-3



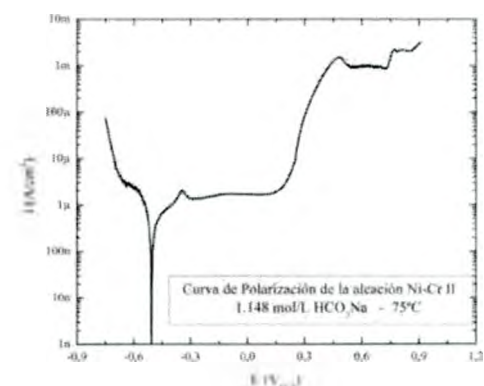
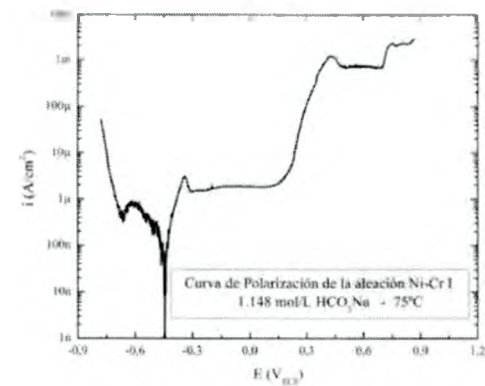
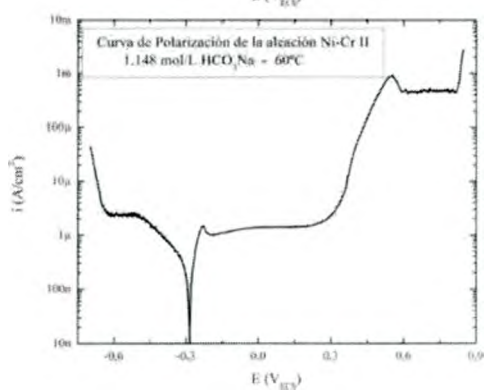
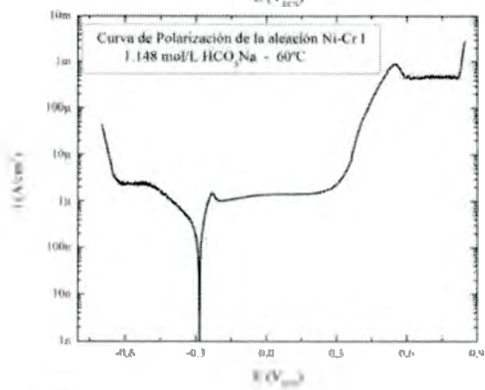
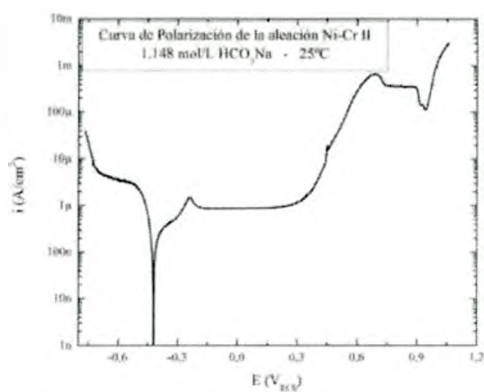
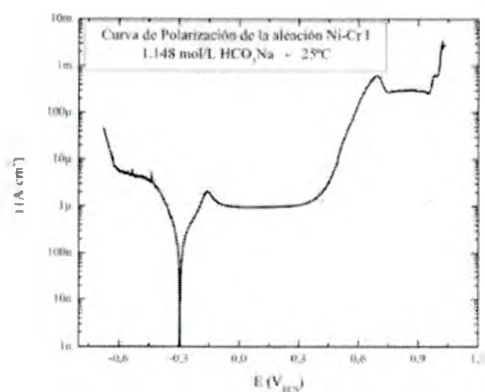


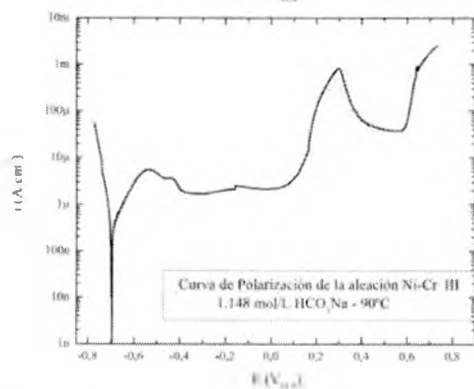
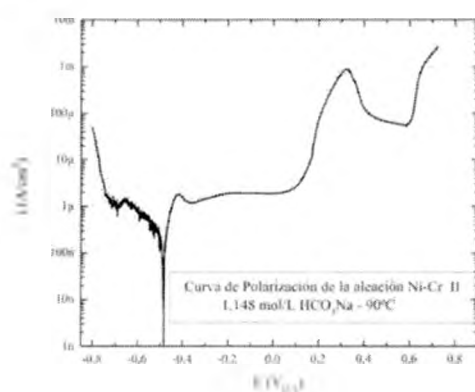
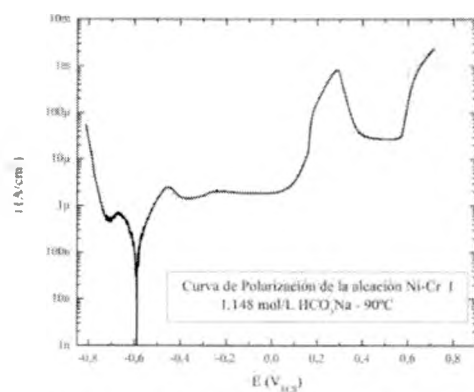
Aleación 800H



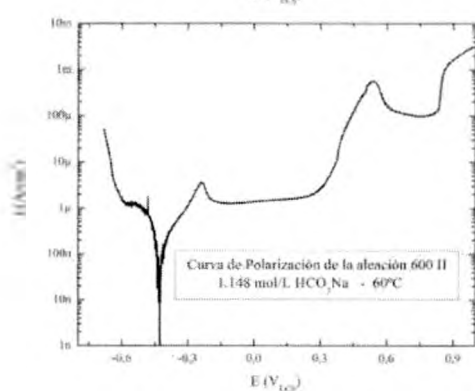
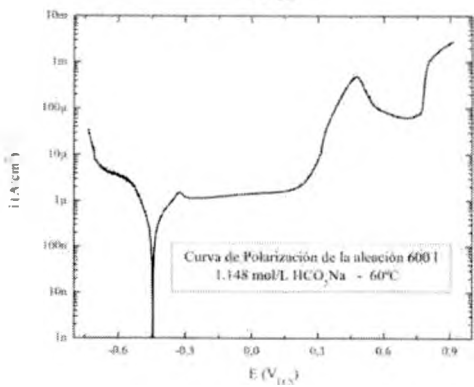
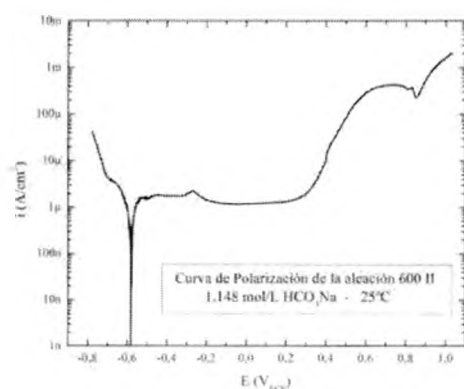
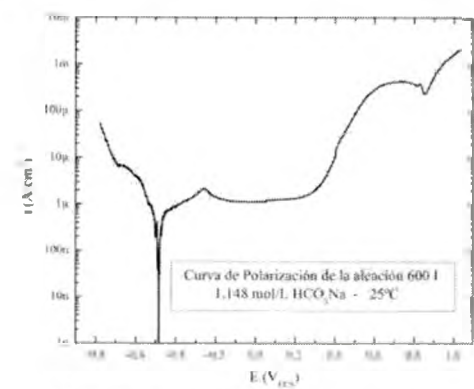


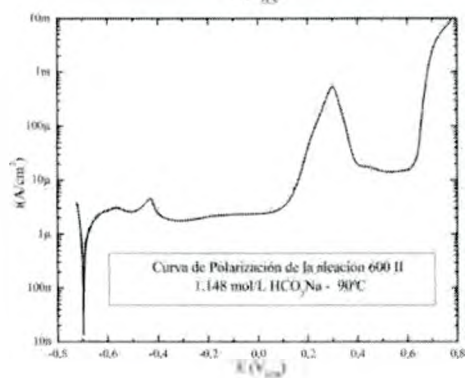
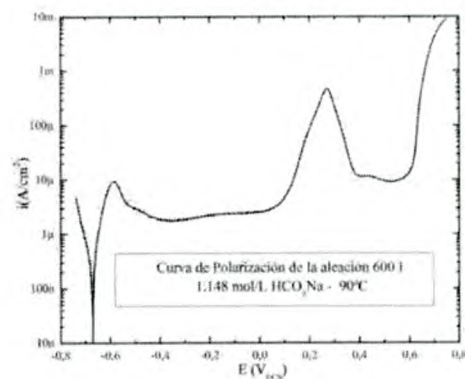
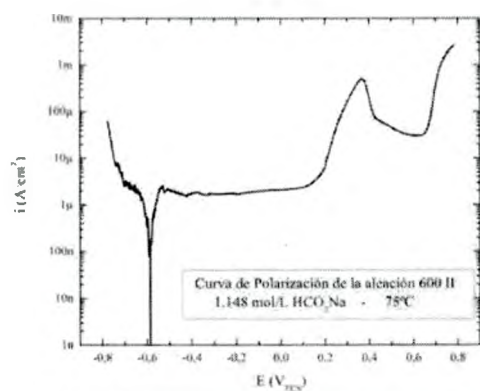
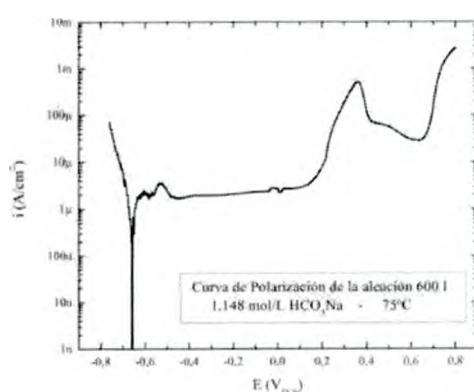
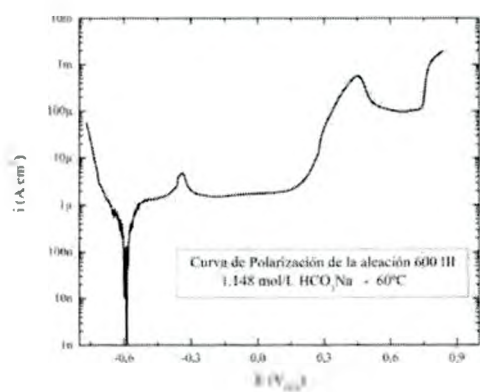
Aleación Ni-Cr



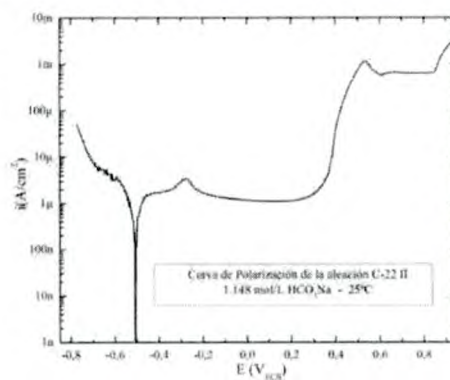
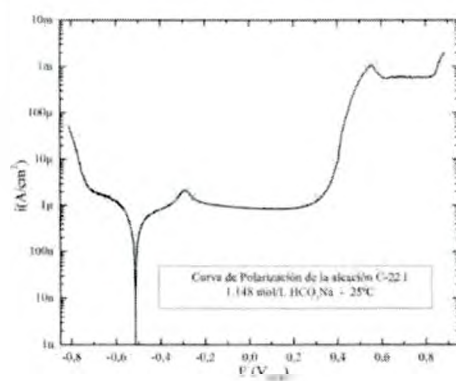


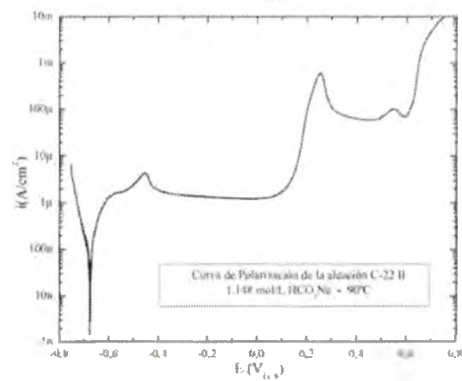
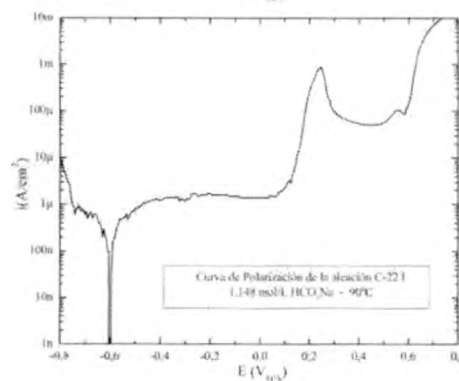
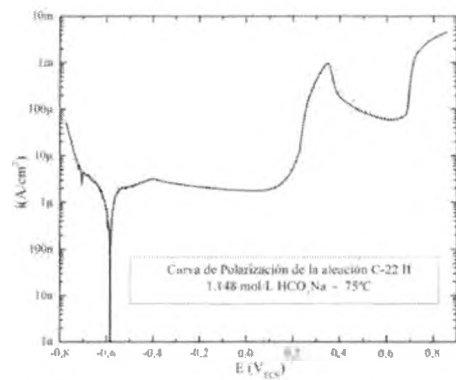
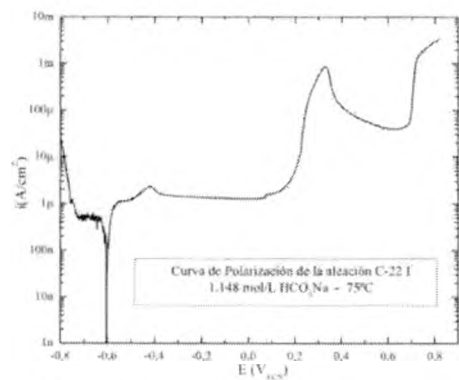
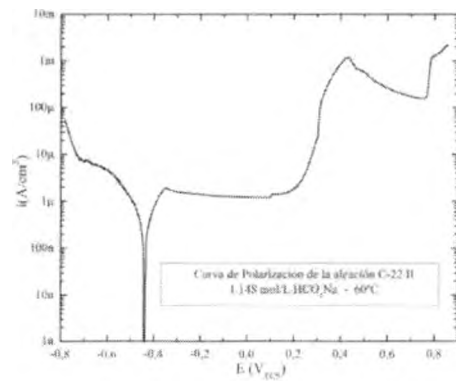
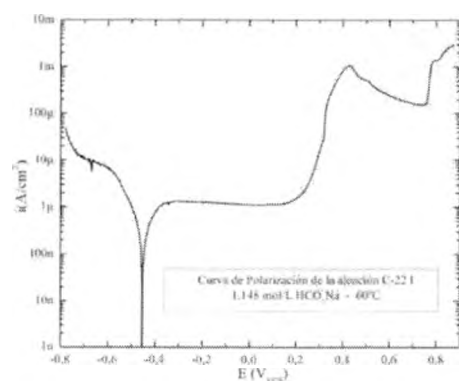
Aleación 600





Aleación C-22





Aleación B-3							
T (°C)	E _{Corr} (mV _{ECS})	E _{a/p} (mV _{ECS})	i _{a/p} (A/cm ²)	i _{pas} (A/cm ²)	E _{PICO} (mV _{ECS})	i _{PICO} (A/cm ²)	i _{PPas} (A/cm ²)
25	-575			1,10E-04	547	2,83E-04	
	-549			8,65E-05	574	1,98E-04	
60	-581	-331	4,36E-04	4,90E-05			
	-569	-335	4,30E-04	7,90E-05			
75	-610	-448	5,00E-04	4,50E-05			
	-614	-442	4,38E-05	4,38E-05			
90	-733	-614	1,07E-03	3,30E-05	541	5,56E-05	
	-728	-610	1,05E-03	2,10E-05	538	5,10E-05	

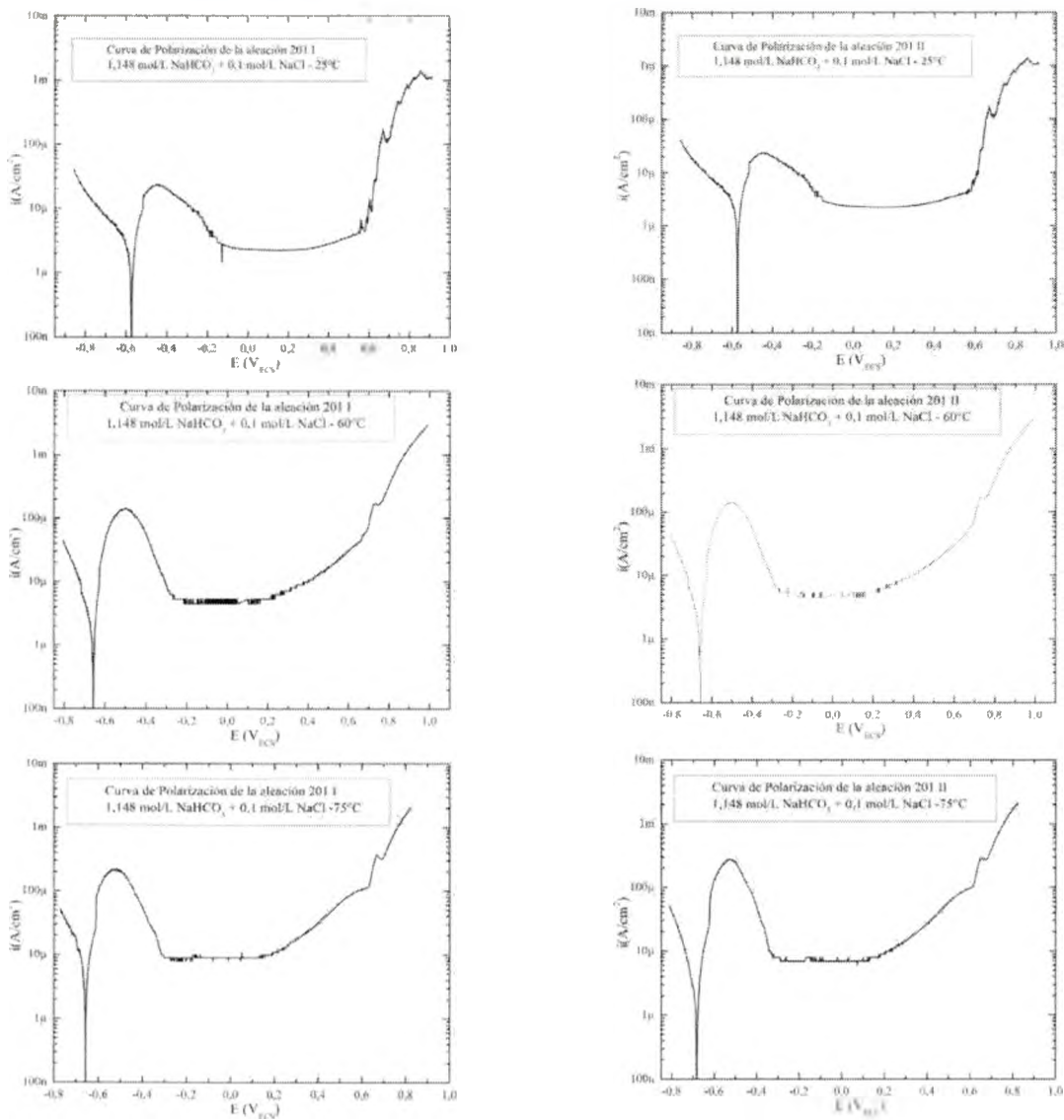
(continúa)

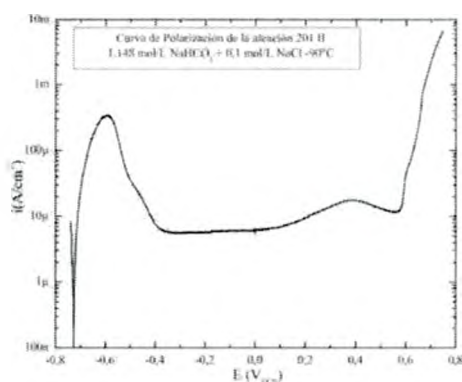
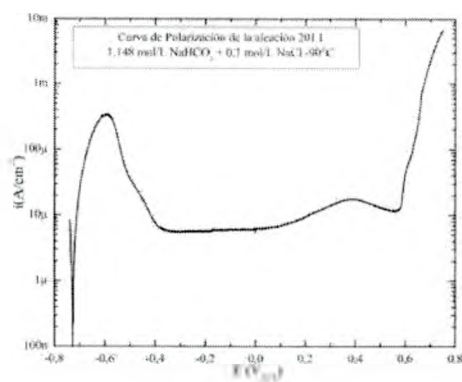
Aleación 800H							
T (°C)	E _{Corr} (mV _{ECS})	E _{a/p} (mV _{ECS})	i _{a/p} (A/cm²)	i _{Pas} (A/cm²)	E _{PICO} (mV _{ECS})	i _{PICO} (A/cm²)	i _{PPas} (A/cm²)
25	-571			4,80E-07	504	1,40E-05	
	-591			5,20E-07	496	1,50E-05	
60	-588			8,60E-07	104	3,40E-06	
					448	6,90E-05	
	-537			8,27E-07	94	3,70E-06	
					430	7,10E-05	
75	-688	-569	7,37E-06	1,17E-06	70	6,50E-06	
					366	1,40E-04	
	-685	-563	1,17E-06	1,04E-06	96	6,30E-06	
					418	2,80E-04	
90	-692	-620	6,90E-06	1,09E-06	17	1,25E-05	
					356	2,40E-04	
	745	-495	1,30E-06	8,48E-07	28	1,16E-05	
					332	2,20E-04	
Aleación Ni-Cr							
T (°C)	E _{Corr} (mV _{ECS})	E _{a/p} (mV _{ECS})	i _{a/p} (A/cm²)	i _{Pas} (A/cm²)	E _{PICO} (mV _{ECS})	i _{PICO} (A/cm²)	i _{PPas} (A/cm²)
25	-288			9,30E-07	692	6,60E-04	2,40E-04
	-410			8,90E-07	690	6,70E-04	3,50E-04
60	-290			1,37E-06	549	1,30E-03	4,40E-04
	-283			1,40E-06	554	8,00E-04	4,60E-04
75	-44			1,80E-06	430	1,30E-03	6,70E-04
	-504			1,59E-06	480	1,60E-03	9,00E-04
90	-588			1,98E-06	280	9,30E-04	2,81E-04
	-485			1,80E-06	325	9,80E-04	6,30E-05
	-694			1,50E-06	303	8,68E-04	3,80E-05
Aleación 600							
T (°C)	E _{Corr} (mV _{ECS})	E _{a/p} (mV _{ECS})	i _{a/p} (A/cm²)	i _{Pas} (A/cm²)	E _{PICO} (mV _{ECS})	i _{PICO} (A/cm²)	i _{PPas} (A/cm²)
25	-448			1,17E-06			
	-581			1,18E-06			
60	-481			1,39E-06	473	4,83E-04	6,08E-05
	-428	-231	3,70E-06	1,33E-06	537	5,74E-04	9,89E-05
	-587			1,47E-06	451	6,08E-04	9,90E-05
75	-656			2,44E-06	359	5,12E-04	3,60E-05
	-592			1,93E-06	367	5,50E-04	3,09E-05
90	-673			2,35E-06	271	4,91E-04	1,06E-05
	-696			2,04E-06	293	5,51E-04	1,46E-05
(continúa)							

Aleación C-22							
T (°C)	E _{Corr} (mV _{ECS})	E _{a/p} (mV _{ECS})	i _{a/p} (A/cm ²)	i _{pas} (A/cm ²)	E _{PICO} (mV _{ECS})	i _{PICO} (A/cm ²)	i _{pas} (A/cm ²)
25	-412			1,00E-06	550	1,10E-03	5,53E-04
	-508			1,08E-06	533	1,13E-03	6,35E-04
60	-457			1,10E-06	428	1,06E-03	1,54E-04
	-442			1,22E-06	429	1,20E-03	1,54E-04
75	-600			1,21E-06	329	8,99E-04	3,89E-05
	-588			1,60E-06	343	9,90E-04	6,10E-05
90	-605			1,31E-06	259	9,70E-04	8,60E-05
	-679			1,21E-06	254	6,24E-04	7,00E-05

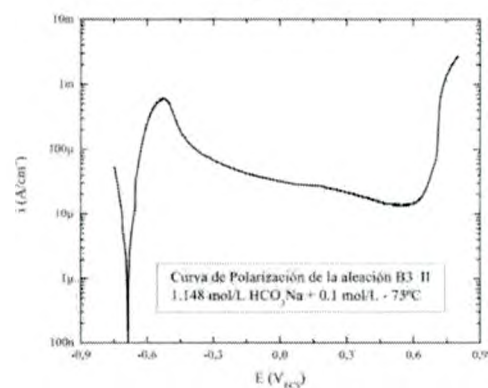
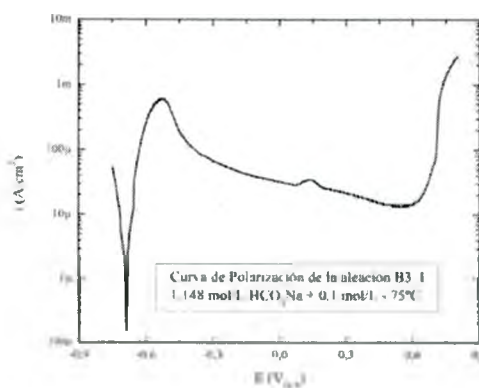
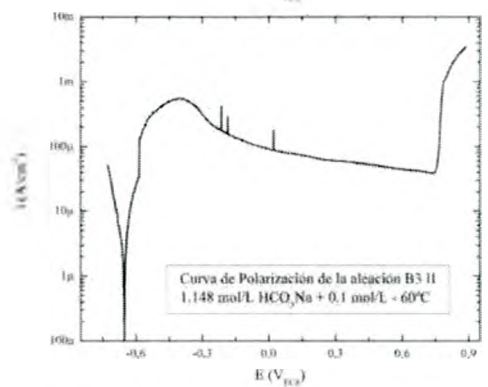
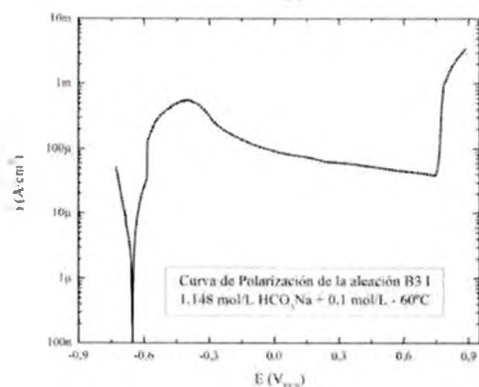
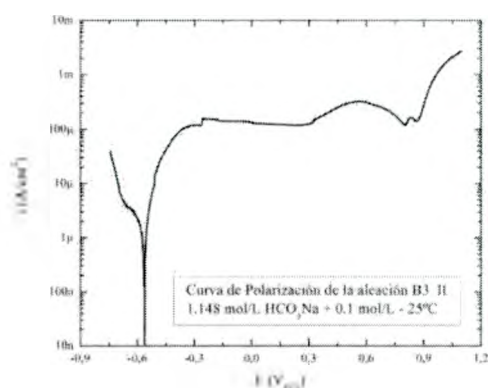
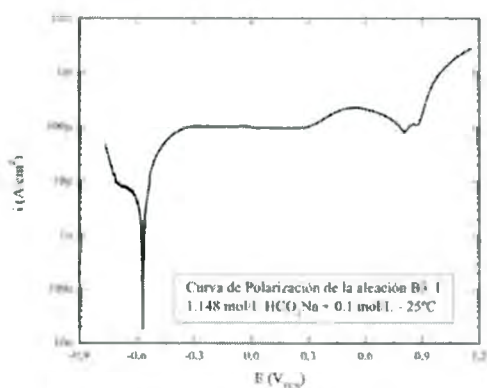
1,148 mol/L NaHCO₃ + 0,1 mol/L NaCl

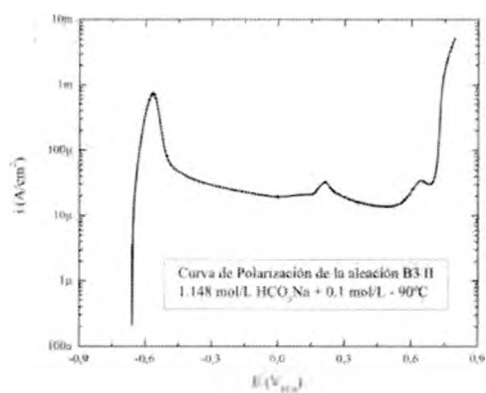
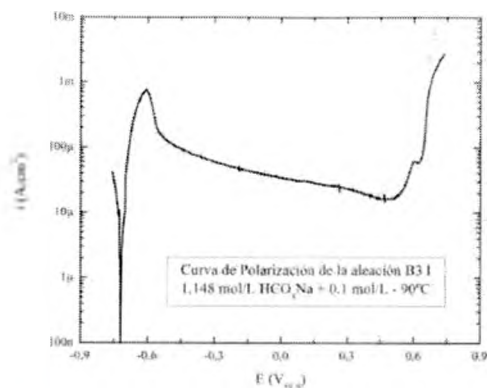
Aleación 201



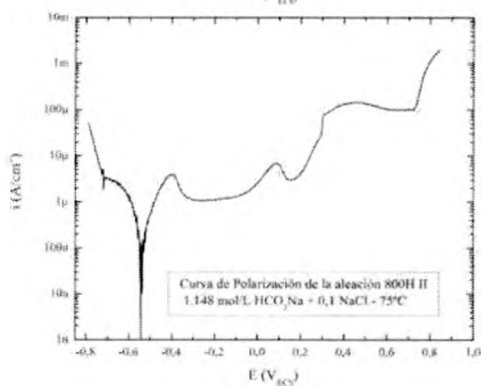
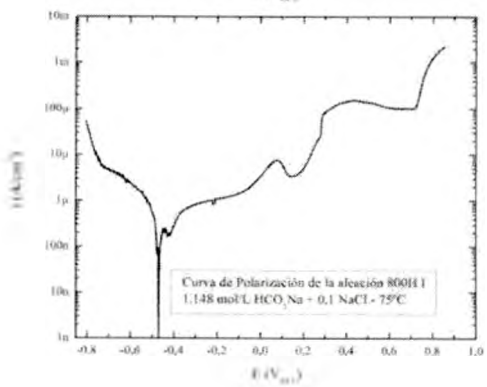
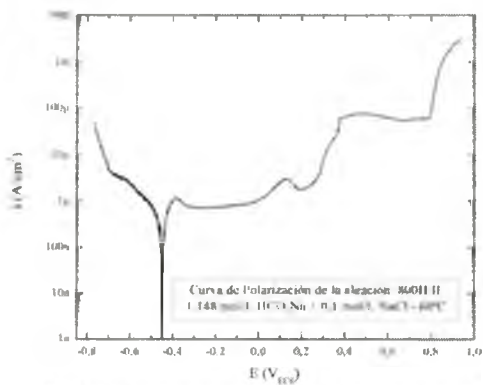
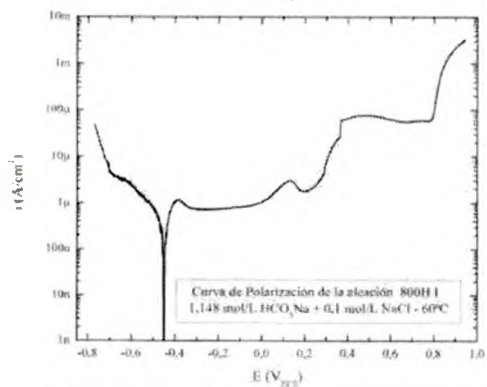
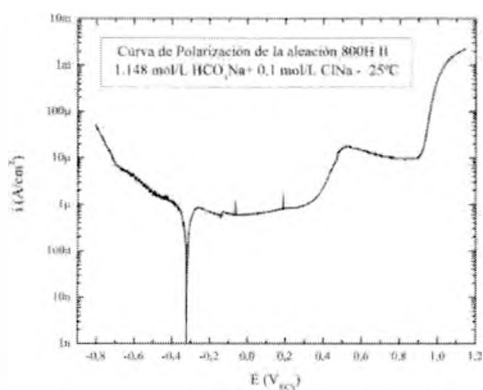
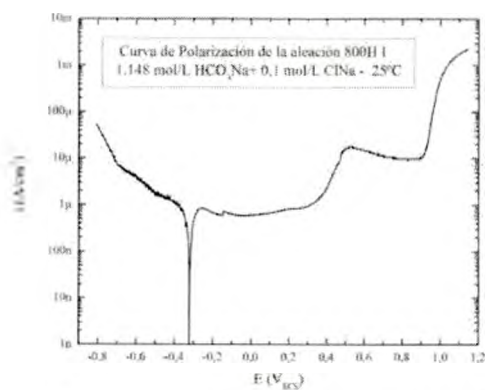


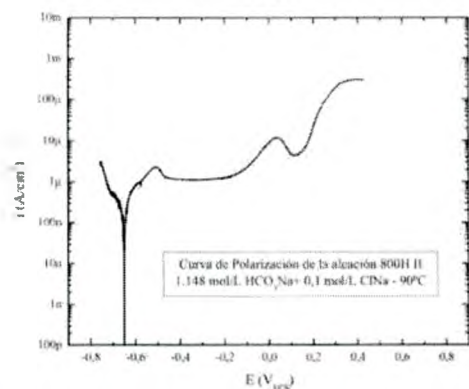
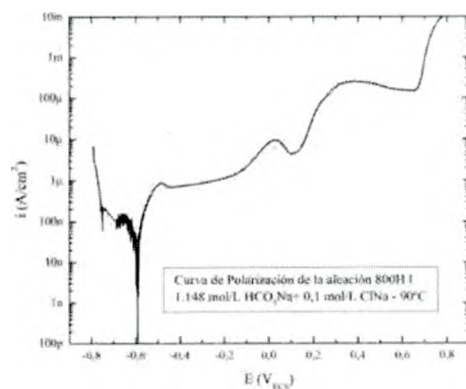
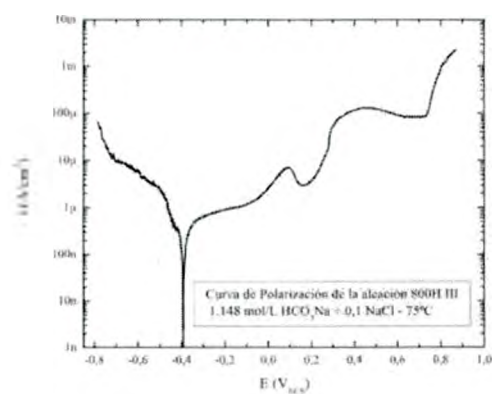
Aleación B-3



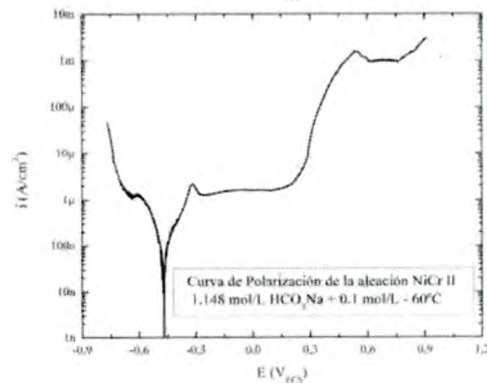
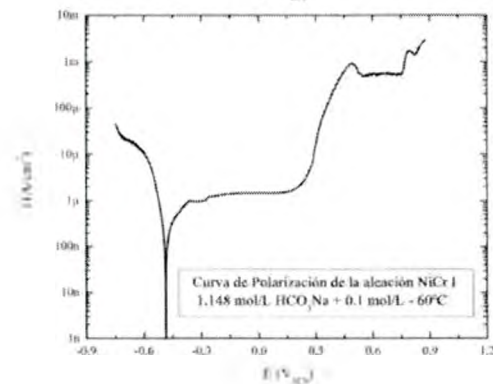
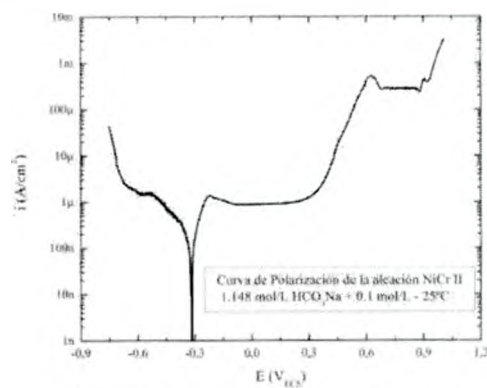
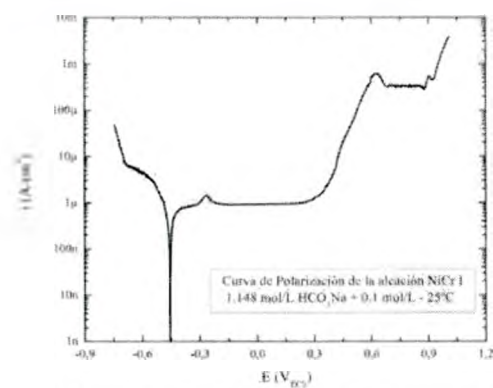


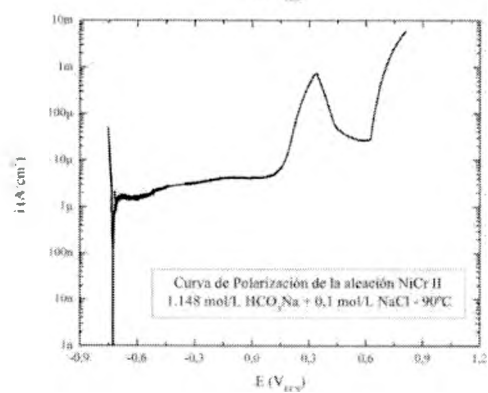
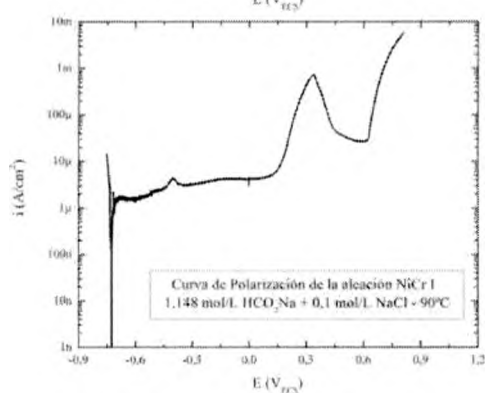
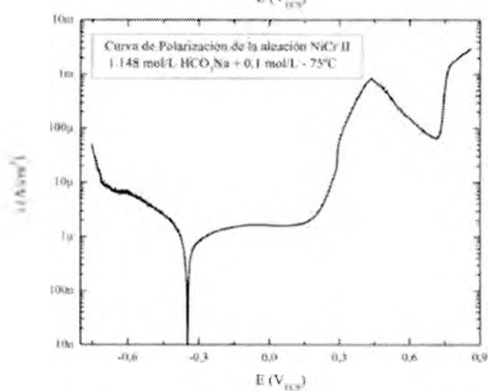
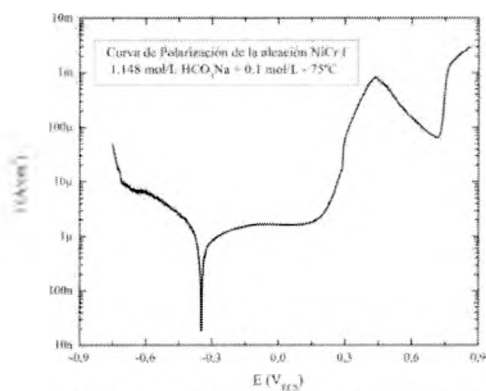
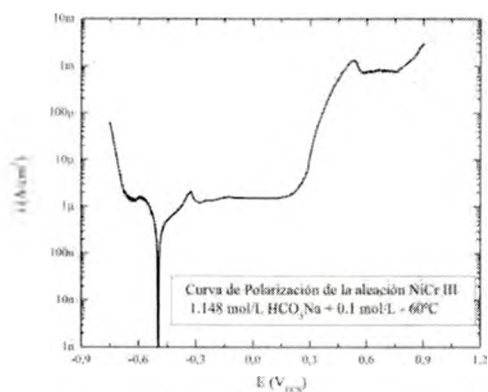
Aleación 800H



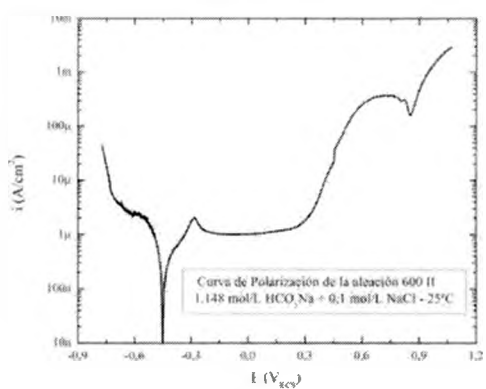
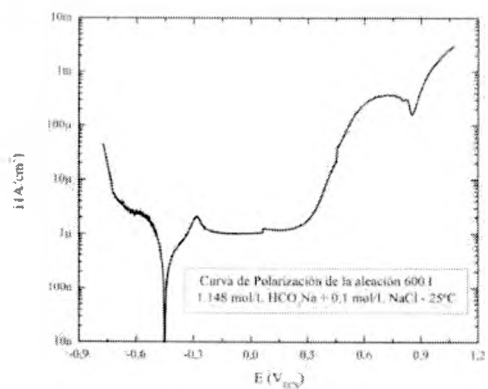


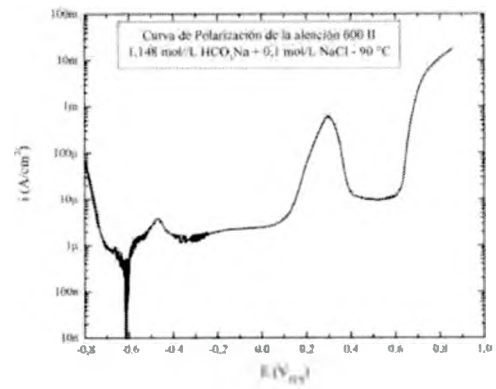
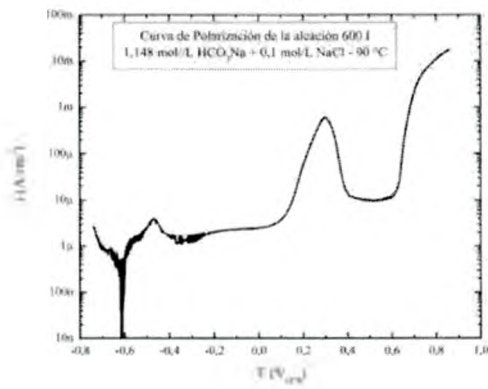
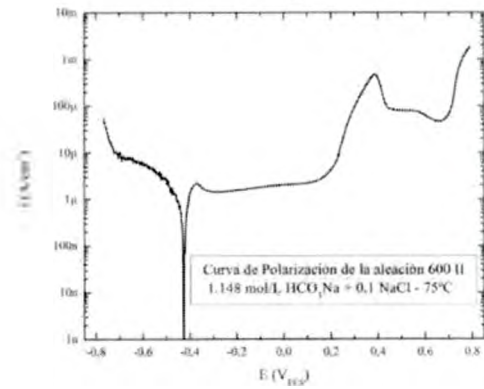
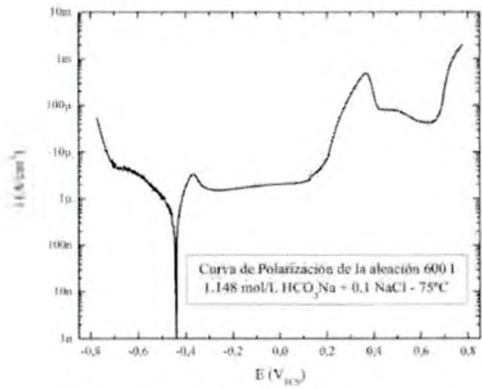
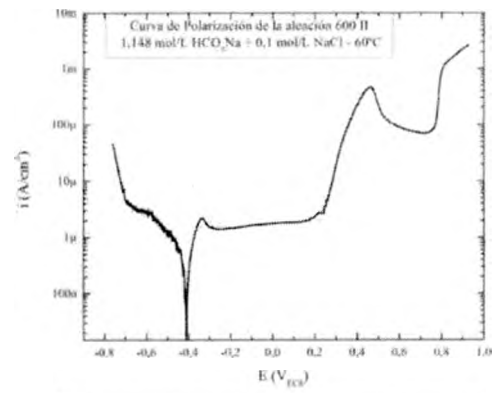
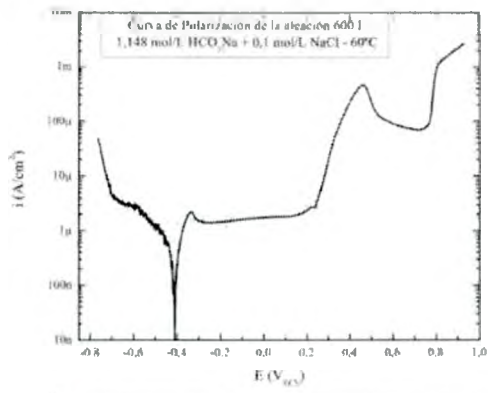
Aleación Ni-Cr



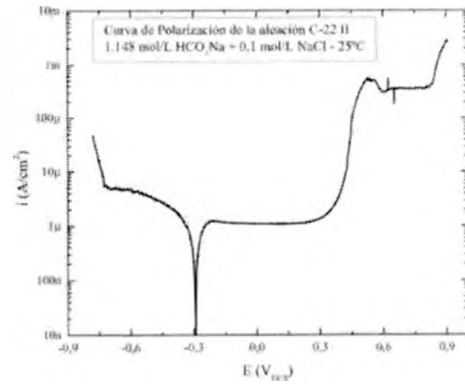
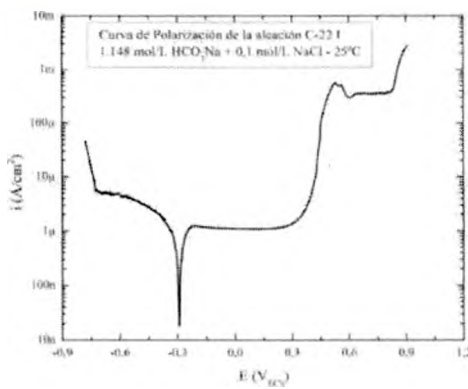


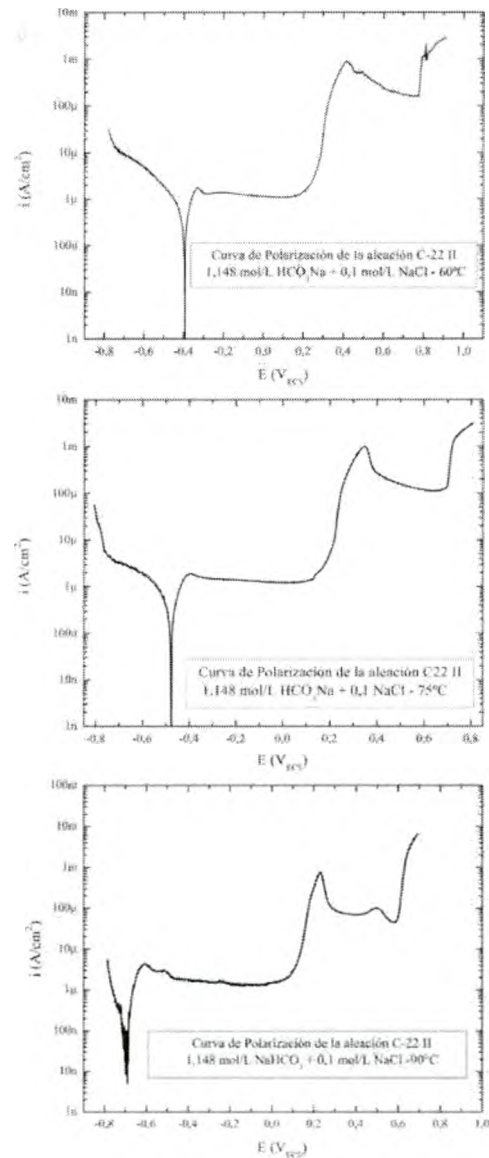
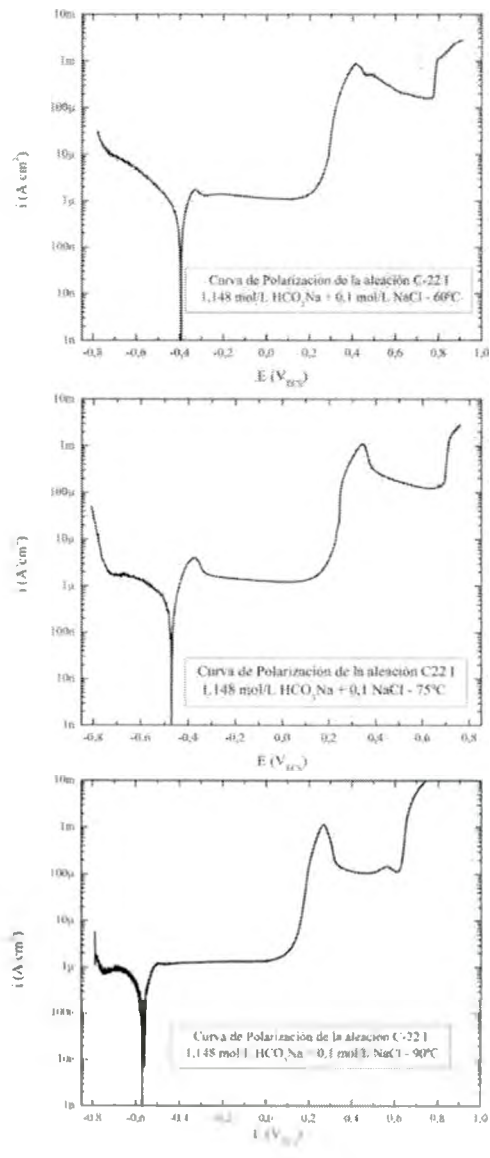
Aleación 600





Aleación C-22





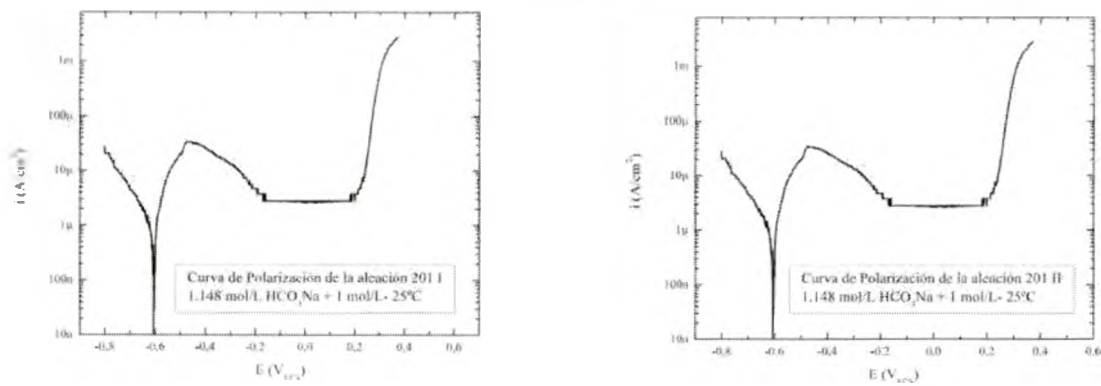
Aleación 201							
T (°C)	E_{Corr} (mV _{ECS})	$E_{a/p}$ (mV _{ECS})	$i_{a/p}$ (A/cm ²)	i_{pas} (A/cm ²)	E_{PICO} (mV _{ECS})	i_{PICO} (A/cm ²)	i_{PPas} (A/cm ²)
25	-577	-429	2,41E-05	2,20E-06			
	-575	-443	2,20E-05	2,00E-06			
60	-652	-483	1,41E-04	4,70E-06			
	-663	-501	1,50E-04	4,50E-06			
75	-658	-510	2,20E-04	8,90E-06			
	-685	-528	2,80E-04	6,28E-06			
90	-722	-596	3,60E-04	6,00E-06	393	1,70E-05	
	-726	-592	3,40E-04	5,70E-06	387	1,81E-05	
(continúa)							

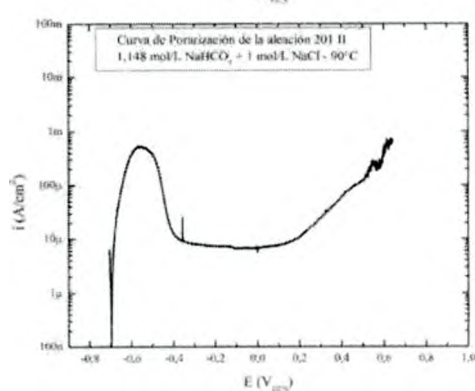
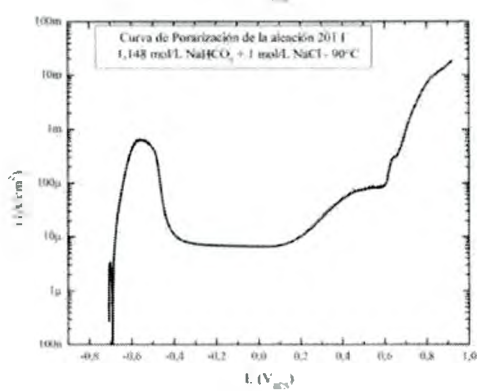
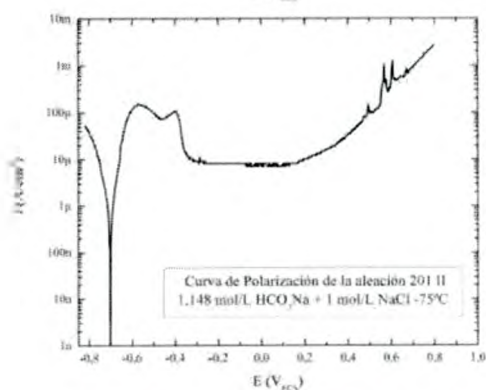
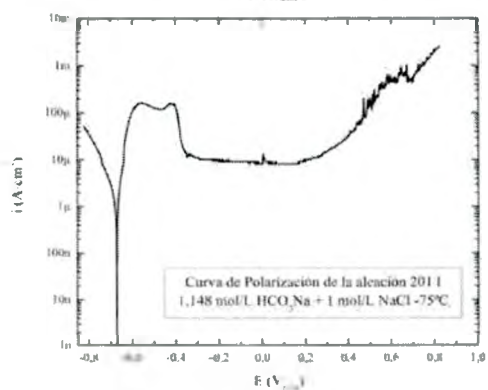
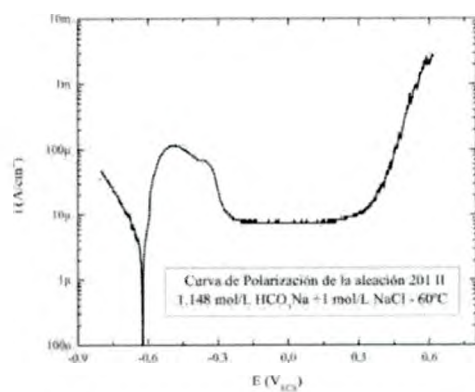
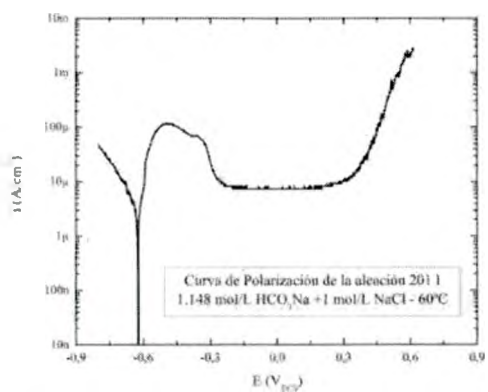
Aleación B3							
T (°C)	E _{Corr} (mV _{ECS})	E _{a/p} (mV _{ECS})	i _{a/p} (A/cm ²)	i _{pas} (A/cm ²)	E _{PICO} (mV _{ECS})	i _{PICO} (A/cm ²)	i _{ppas} (A/cm ²)
25	-569			9,30E-05	554	2,30E-04	
	-561			1,26E-04	572	3,30E-04	
60	-653	-403	5,70E-04	3,75E-05			
	-650	-394	5,60E-04	3,70E-05			
75	-689	-518	5,96E-04	1,40E-05			
	-690	-528	6,10E-04	1,30E-05			
90	-720	-609	7,62E-04	1,60E-05			
	-658	-560	7,40E-04	2,00E-05		2,00E-01	3,30E-05
Aleación 800H							
T (°C)	E _{Corr} (mV _{ECS})	E _{a/p} (mV _{ECS})	i _{a/p} (A/cm ²)	i _{pas} (A/cm ²)	E _{PICO} (mV _{ECS})	i _{PICO} (A/cm ²)	i _{ppas} (A/cm ²)
25	-315			5,90E-07	500	1,80E-05	
	-327			6,00E-07	525	1,60E-05	
60	-449			7,90E-07	125	3,10E-06	
					436	6,80E-05	
	-450			6,80E-07	132	3,14E-06	
					459	8,29E-05	
75	-473			1,20E-06	77	8,10E-06	
					406	1,50E-04	
	-540	390	4,00E-06	1,08E-06	85	7,00E-06	
					412	1,40E-04	
	-390			1,00E-06	94	9,00E-06	
					427	1,30E-04	
90	-594			1,10E-06	28	1,01E-05	
					376	2,50E-04	
	-652			1,06E-06	33	1,30E-05	-
					-	-	
Aleación Ni-Cr							
T (°C)	E _{Corr} (mV _{ECS})	E _{a/p} (mV _{ECS})	i _{a/p} (A/cm ²)	i _{pas} (A/cm ²)	E _{PICO} (mV _{ECS})	i _{PICO} (A/cm ²)	i _{ppas} (A/cm ²)
25	-457			9,11E-07	634	6,30E-04	3,15E-04
	-319			9,30E-07	630	5,30E-04	2,60E-04
60	-485			1,50E-06	493	8,78E-04	5,20E-04
	-471			1,60E-06	547	1,50E-03	9,50E-04
	-493			1,50E-06	535	1,40E-03	7,50E-04
75	-350			1,60E-06	431	8,29E-04	6,70E-05
	-346			1,57E-06	438	9,00E-04	7,00E-05
90	-727			4,03E-06	336	7,40E-04	2,60E-05
	-730			3,70E-06	340	7,80E-04	2,90E-05
(continúa)							

Aleación 600							
T (°C)	E _{Corr} (mV _{ECS})	E _{a/p} (mV _{ECS})	i _{a/p} (A/cm ²)	i _{Pas} (A/cm ²)	E _{PICO} (mV _{ECS})	i _{PICO} (A/cm ²)	i _{PPas} (A/cm ²)
25	-442	-283	2,05E-06	1,10E-06	706	3,70E-04	
	-450	-280	2,00E-06	1,02E-06	717	3,60E-04	
60	-408	-331	2,10E-06	1,10E-06	455	4,60E-04	6,70E-05
	-400	341	2,30E-06	1,70E-06	465	4,80E-04	7,30E-05
75	-453	-368	3,50E-06	1,82E-06	366	5,24E-04	4,30E-05
	-426	-373	2,50E-06	1,66E-06	393	5,20E-04	4,60E-05
90	-611	-470	3,90E-06	2,60E-06	306	6,06E-04	4,01E-05
	-618	-466	4,20E-06	2,20E-06	298	6,24E-04	9,50E-05
Aleación C-22							
T (°C)	E _{Corr} (mV _{ECS})	E _{a/p} (mV _{ECS})	i _{a/p} (A/cm ²)	i _{Pas} (A/cm ²)	E _{PICO} (mV _{ECS})	i _{PICO} (A/cm ²)	i _{PPas} (A/cm ²)
25	-285			1,12E-06	530	5,70E-04	3,65E-04
	-296			1,09E-06	526	5,40E-04	3,60E-04
60	-392	-377	3,80E-06	1,25E-06	419	9,00E-04	1,70E-04
	-396			1,18E-06	417	9,50E-04	1,60E-04
75	-467			1,33E-06	346	1,10E-03	1,36E-04
	-477			1,60E-06	348	1,00E-03	1,90E-04
90	-568			1,40E-06	266	1,20E-03	1,10E-04
	-681			1,70E-06	226	8,40E-03	4,06E-05

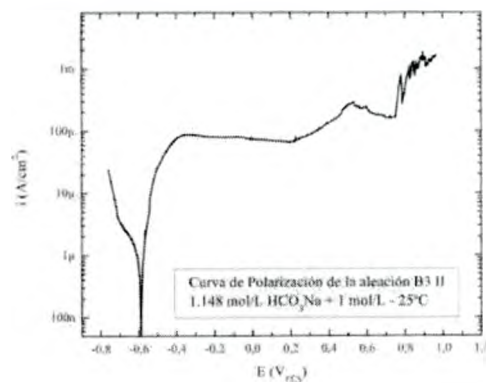
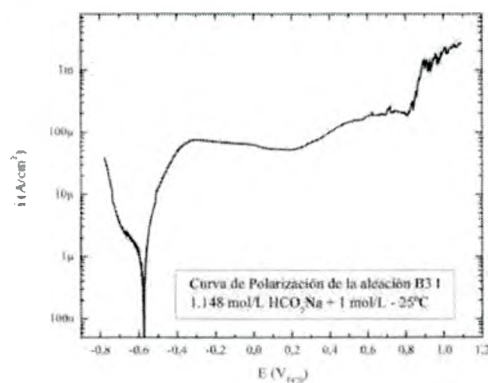
1,148 mol/L NaHCO₃ + 1 mol/L NaCl

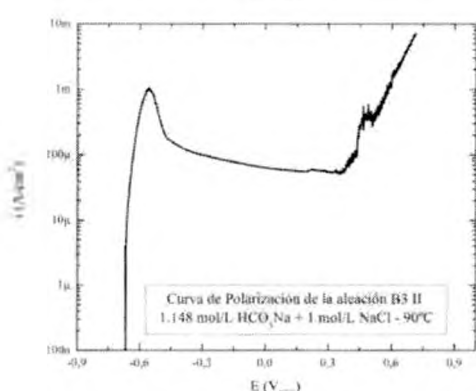
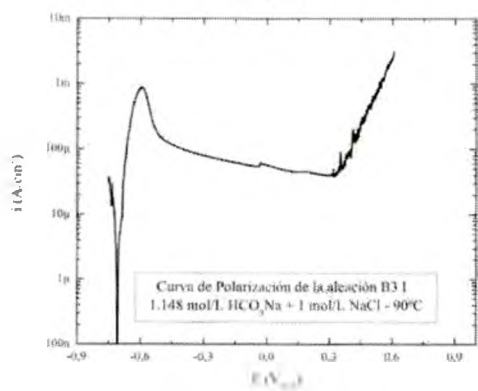
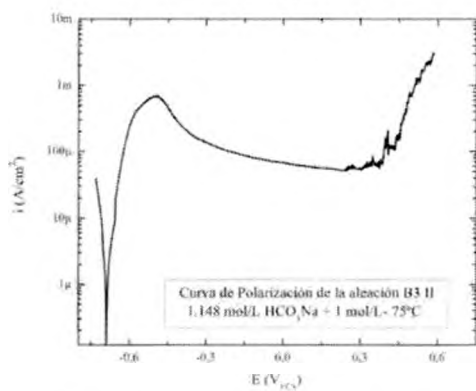
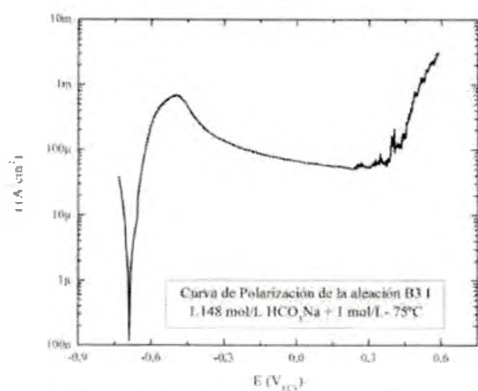
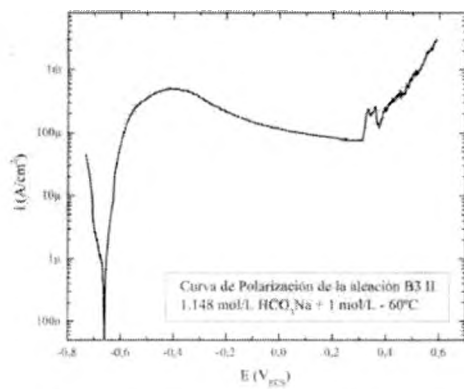
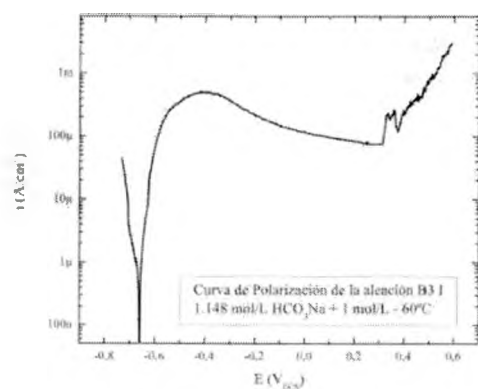
Aleación 201



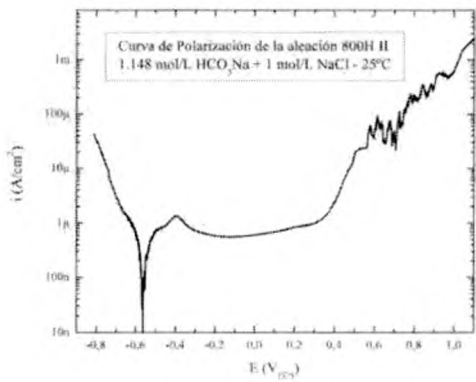
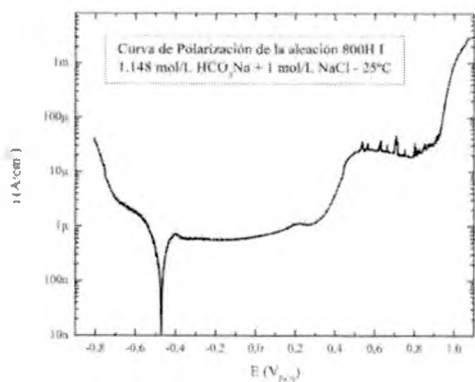


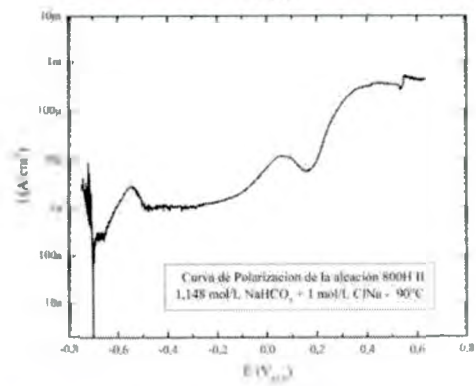
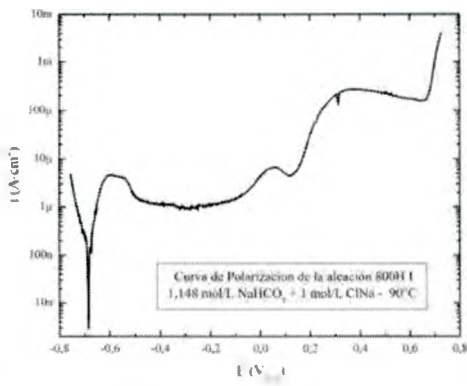
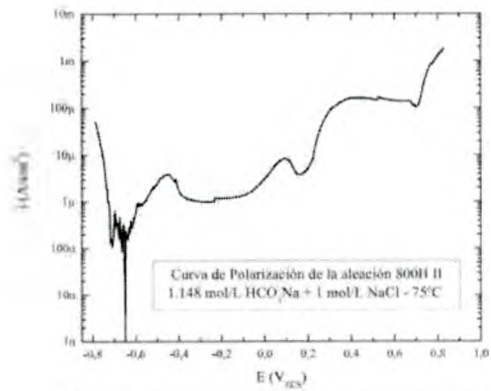
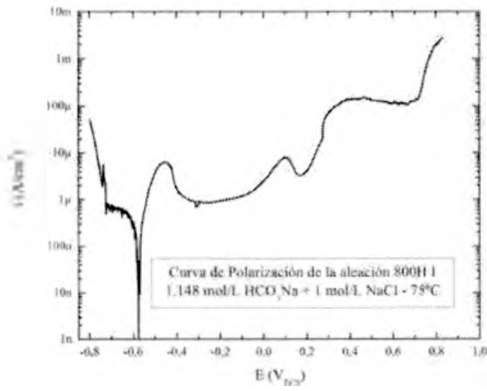
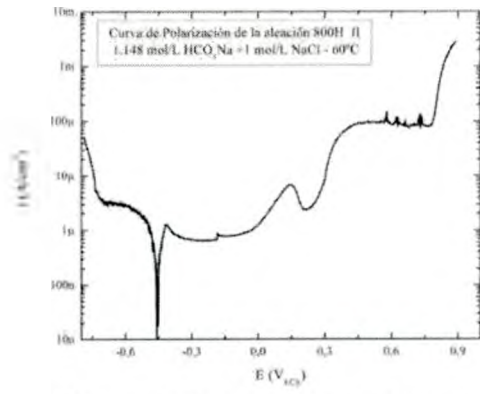
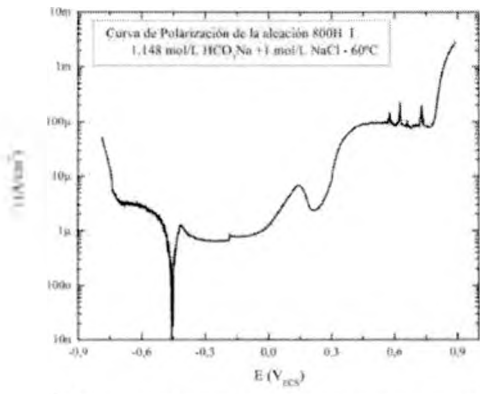
Aleación B-3



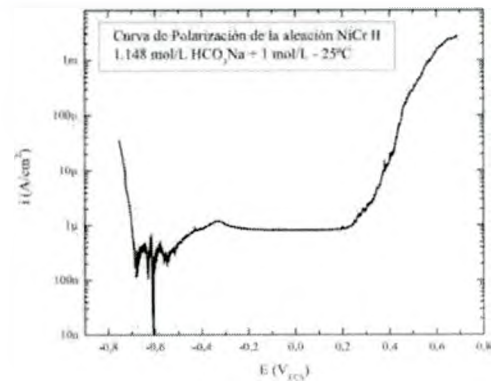
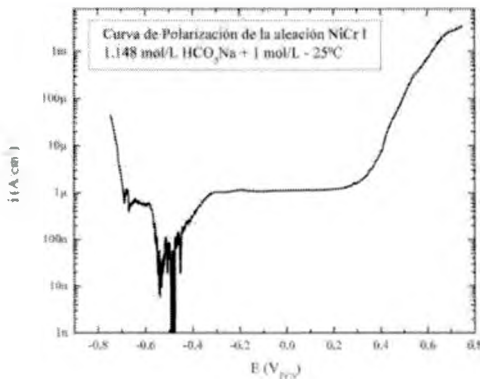


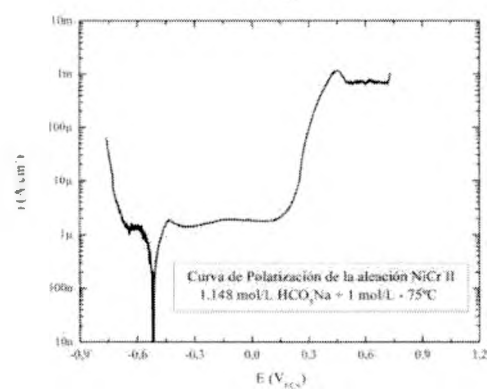
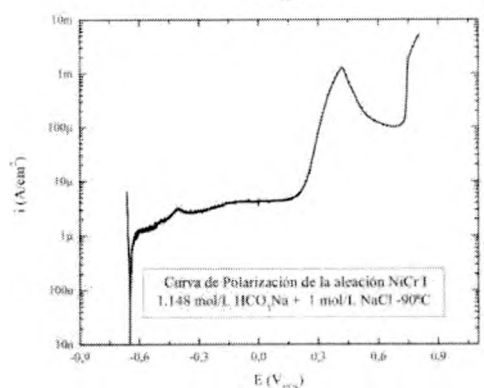
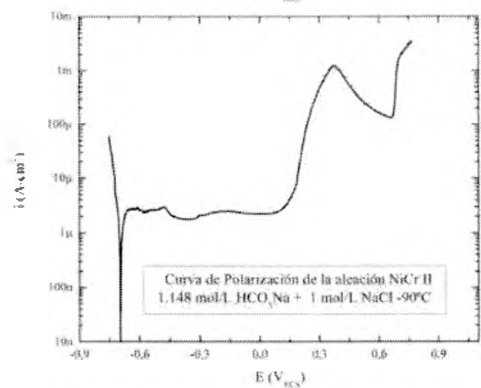
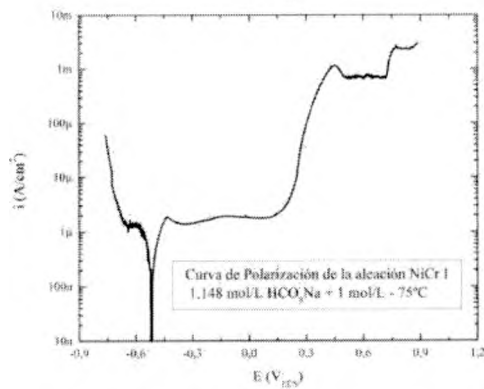
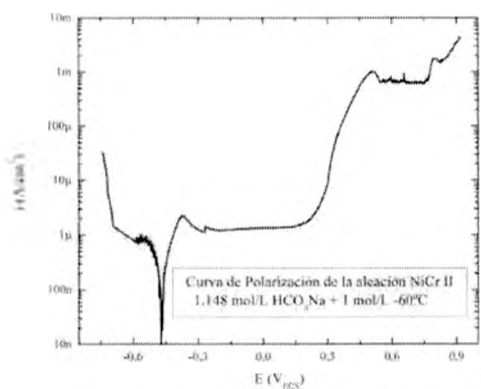
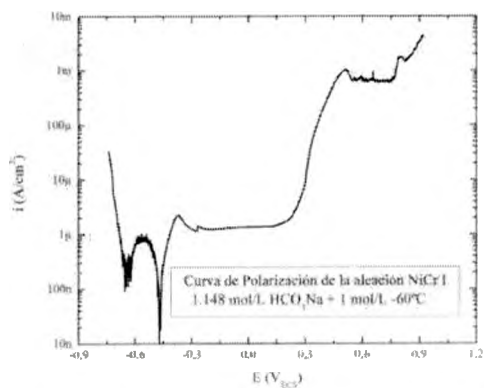
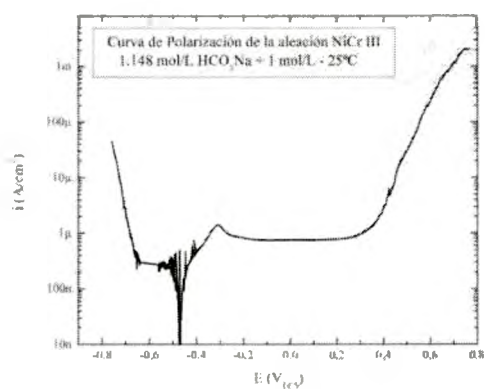
Aleación 800H

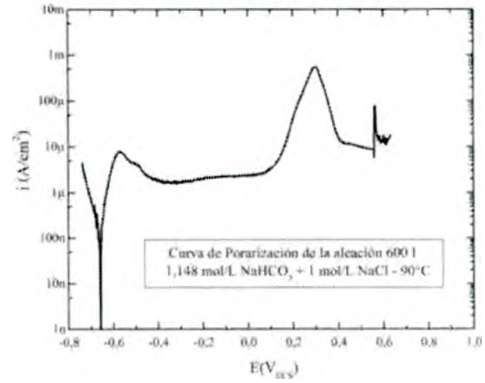
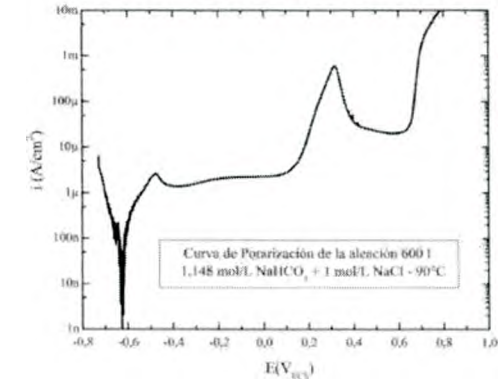
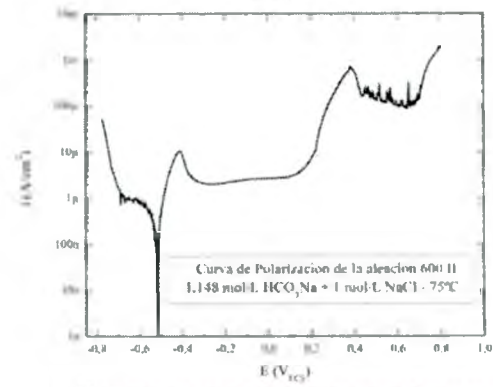
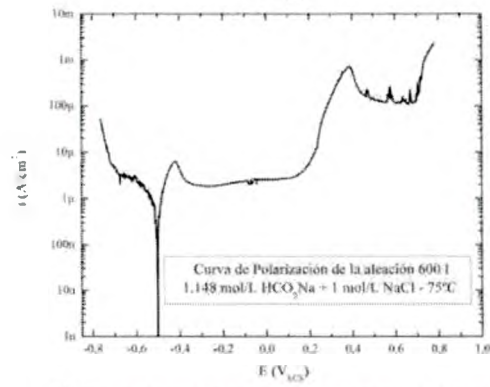
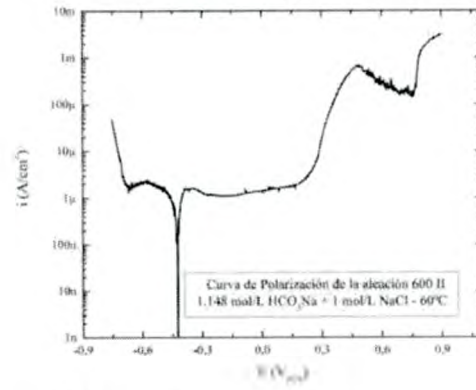
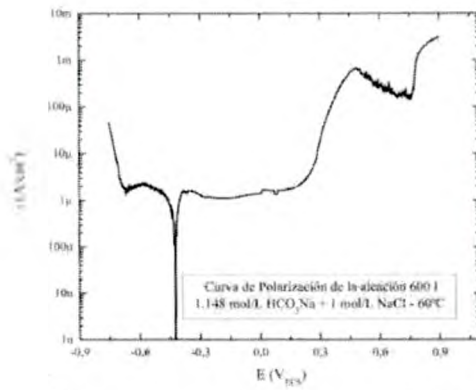
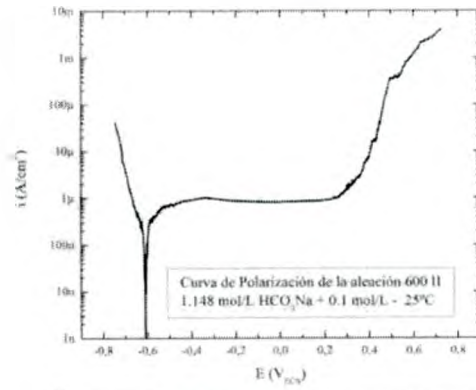
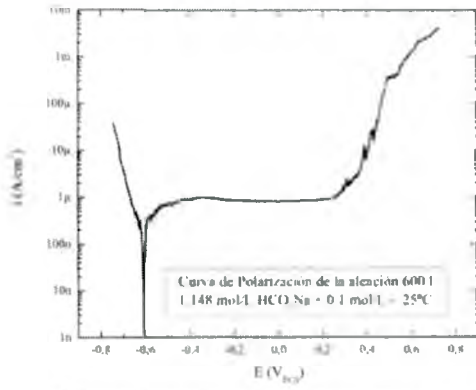


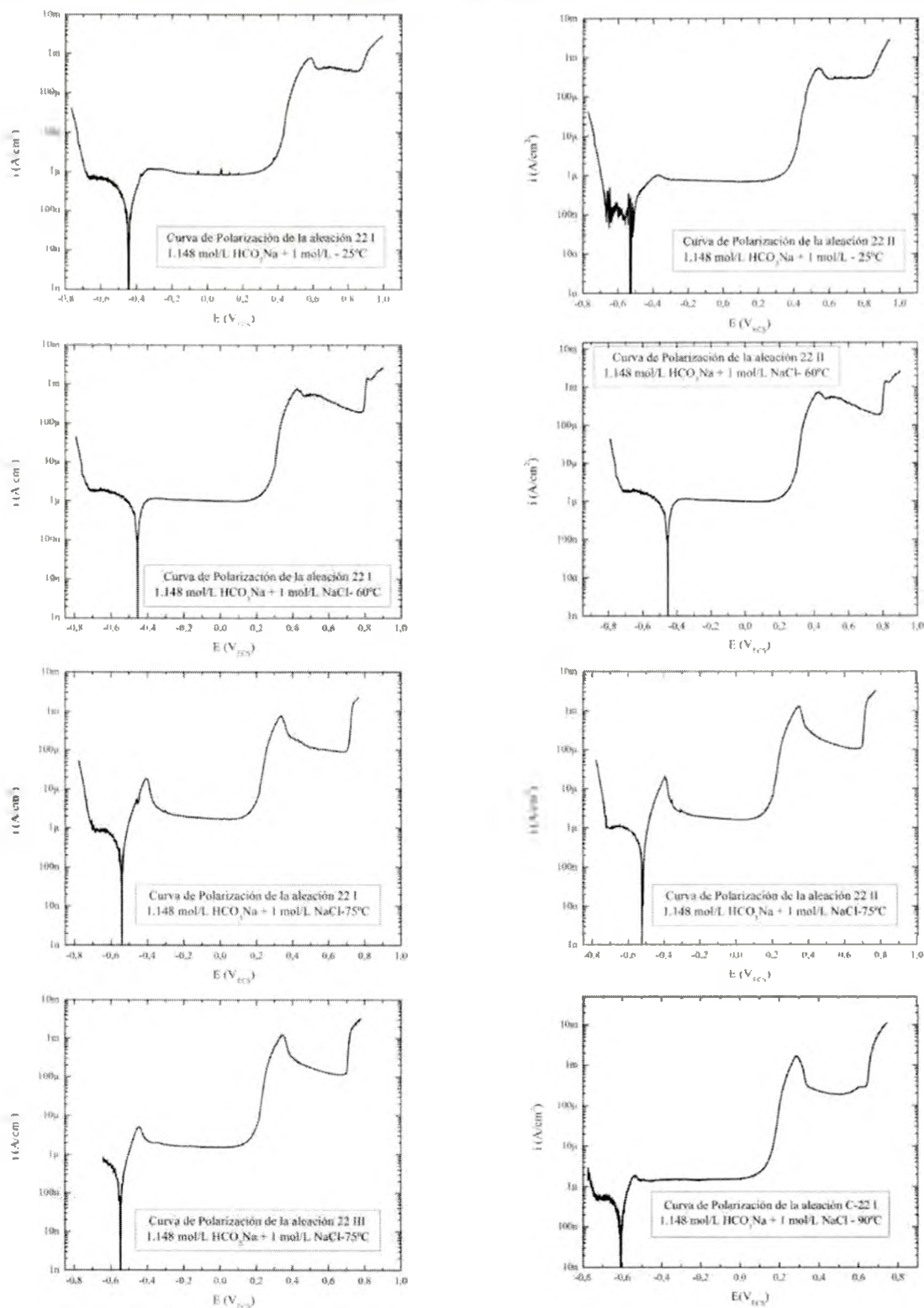


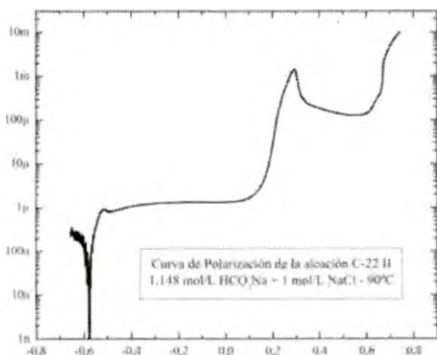
Aleación Ni-Cr





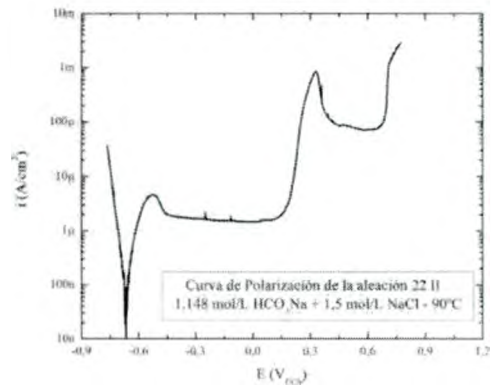
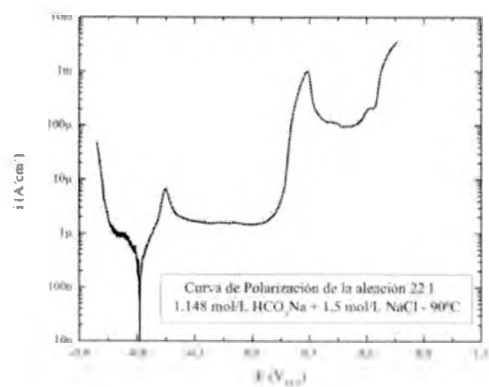
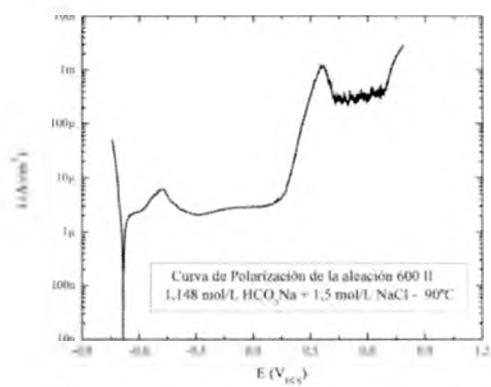
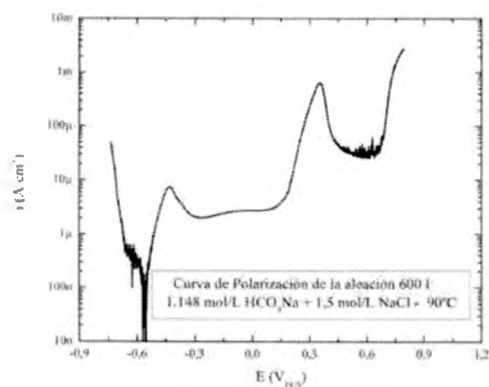
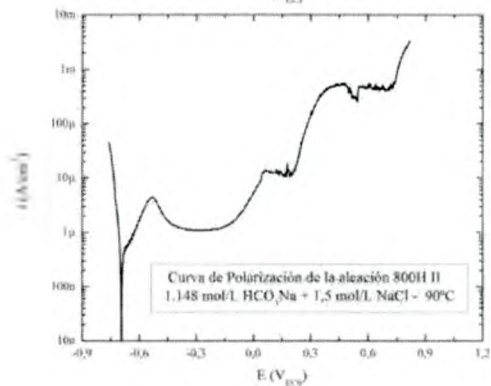
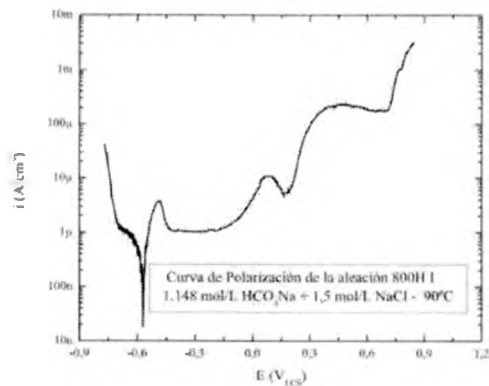
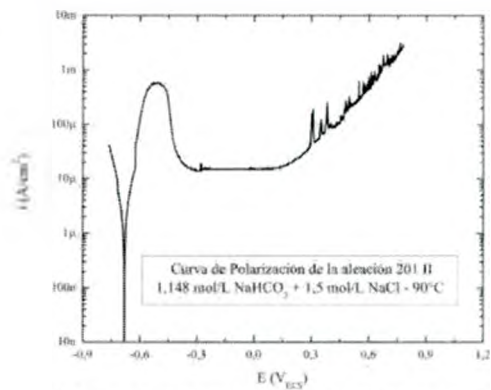
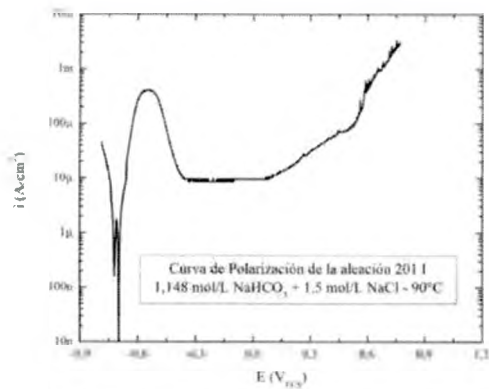






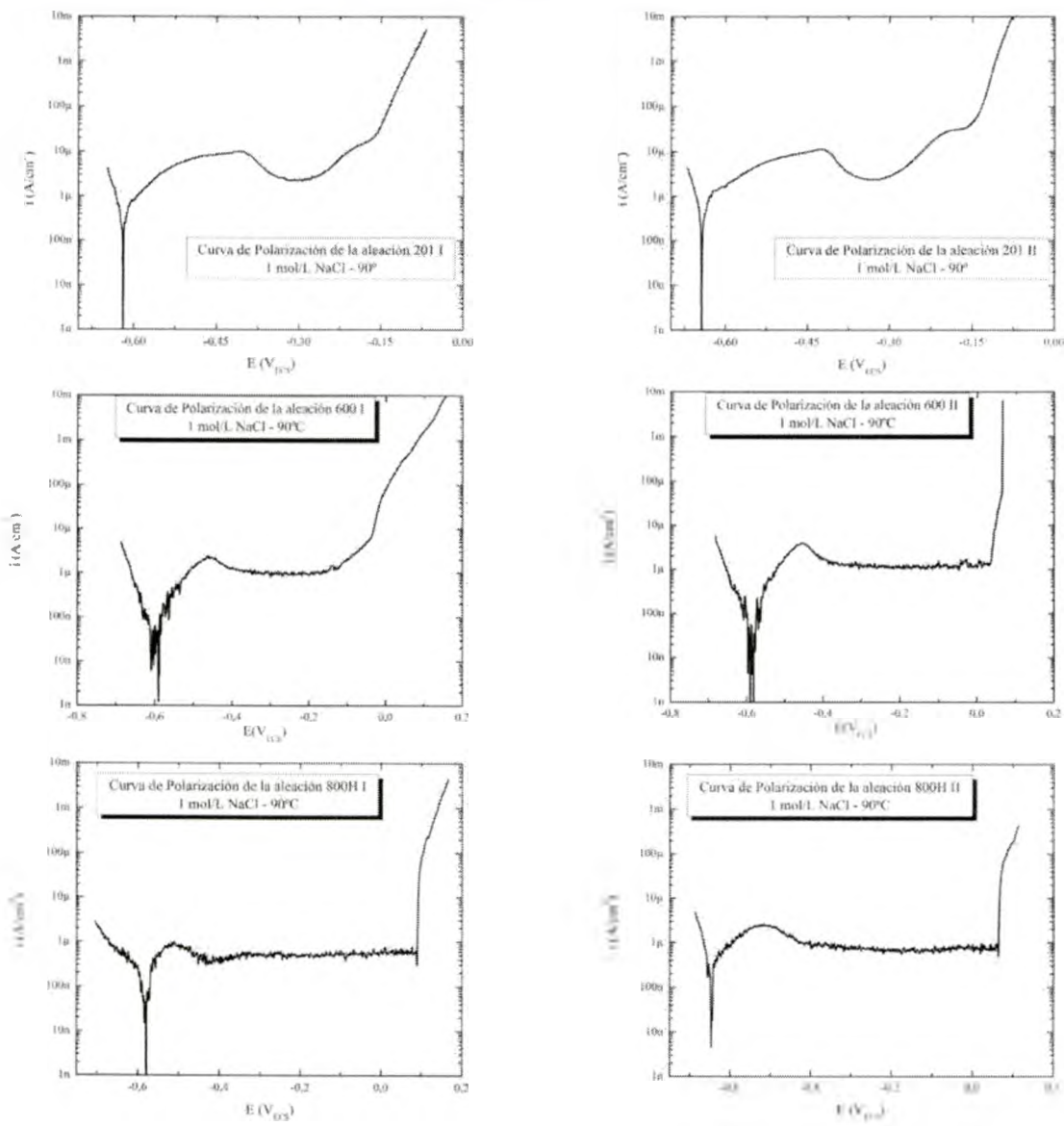
Aleación 201							
T (°C)	E _{Corr} (mV _{ECS})	E _{a/p} (mV _{ECS})	i _{a/p} (A/cm²)	i _{Pas} (A/cm²)	E _{PICO} (mV _{ECS})	i _{PICO} (A/cm²)	i _{PPas} (A/cm²)
25	-603	-457	3,50E-05	2,70E-06			
	-606	-470	3,60E-05	2,90E-06			
60	-625	-468	1,15E-04	7,04E-06			
	-623	-488	1,22E-04	7,26E-06			
75	-685	-554	1,50E-04	6,60E-06			
	-703	-571	1,60E-04	8,13E-06			
90	-698	-548	6,70E-04	6,35E-06	448	6,80E-05	
	-689	-556	5,30E-04	6,57E-06			
Aleación B3							
T (°C)	E _{Corr} (mV _{ECS})	E _{a/p} (mV _{ECS})	i _{a/p} (A/cm²)	i _{Pas} (A/cm²)	E _{PICO} (mV _{ECS})	i _{PICO} (A/cm²)	i _{PPas} (A/cm²)
25	-576			4,60E-05	687	1,90E-04	
	-589			6,50E-05	520	2,80E-04	
60	-658	-397	4,80E-04	7,70E-05			
	-660	-411	4,90E-04	7,50E-05			
75	-688	-497	7,06E-04	6,50E-05			
	-692	-495	6,90E-04	5,26E-05			
90	-713	-602	9,20E-04	4,90E-05			
	-667	-561	1,10E-03	5,60E-05			
Aleación 800H							
T (°C)	E _{Corr} (mV _{ECS})	E _{a/p} (mV _{ECS})	i _{a/p} (A/cm²)	i _{Pas} (A/cm²)	E _{PICO} (mV _{ECS})	i _{PICO} (A/cm²)	i _{PPas} (A/cm²)
25	-456			5,50E-07	535	2,70E-05	
	-565			6,80E-07			
60	-473	-411	1,21E-06	7,70E-07	137	7,30E-06	
					469	1,10E-04	
	-446	-421	1,38E-06	6,60E-07	147	6,90E-06	
					491	1,01E-04	
(continúa)							

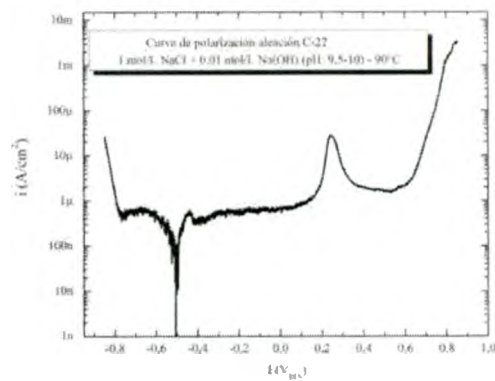
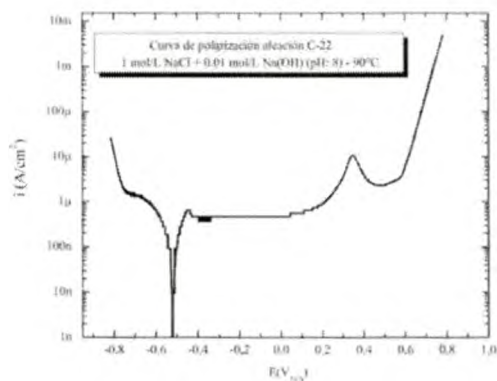
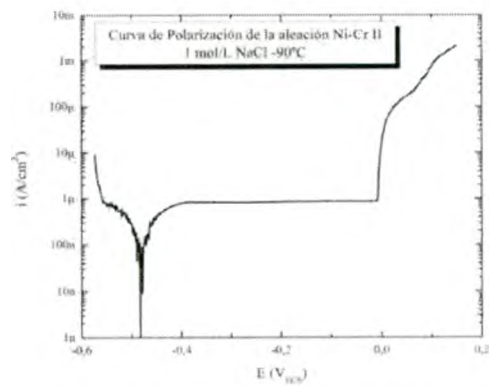
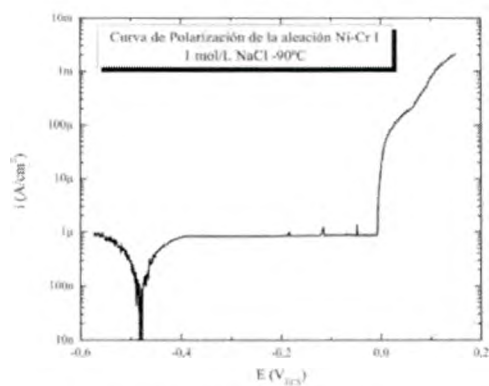
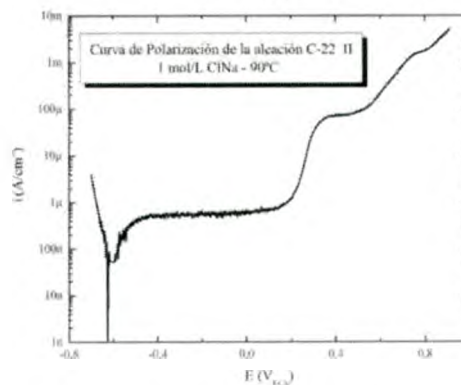
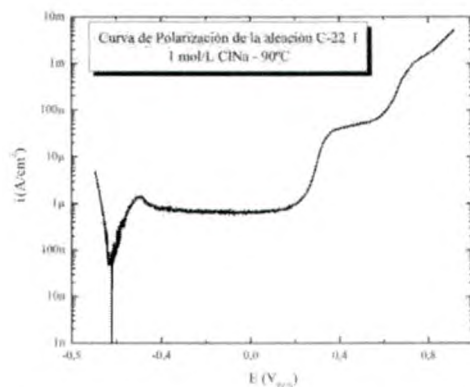
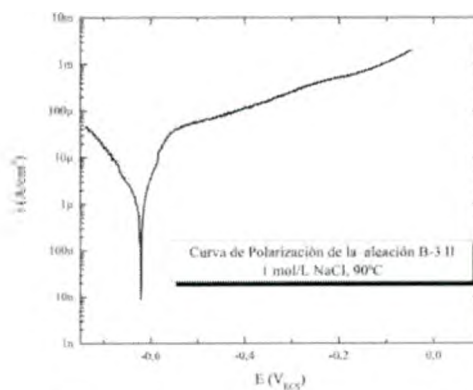
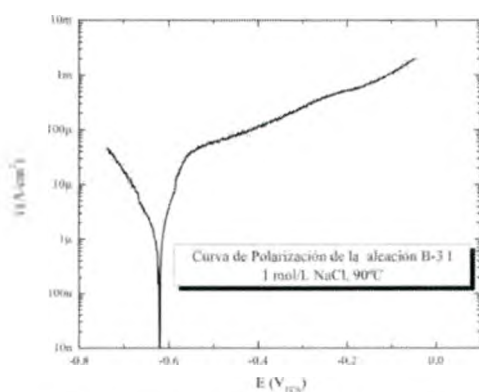
75	-577	-450	6,26E-06	9,09E-07	109	7,40E-06	
					414	1,52E-04	
	-645	-454	4,20E-06	1,08E-06	94	8,80E-06	
					400	1,70E-04	
90	-687	-580	5,13E-06	1,00E-06	63	7,70E-06	
					310	2,70E-04	
	-693	-544	2,84E-06	9,30E-07	62	1,21E-05	
					425	3,50E-04	
Aleación Ni-Cr							
T (°C)	E _{Corr} (mV _{ECS})	E _{a/p} (mV _{ECS})	i _{a/p} (A/cm²)	i _{Pas} (A/cm²)	E _{PICO} (mV _{ECS})	i _{PICO} (A/cm²)	i _{PPas} (A/cm²)
25	-474			8,30E-07			
	-469			7,90E-07			
	-605			8,50E-07			
60	-514			1,26E-06	509	1,07E-03	
	-479			1,42E-06	505	1,04E-03	
75	-626			1,80E-06	453	1,10E-03	
	-511			1,90E-06	449	1,20E-03	
90	-624			2,50E-06	374	1,30E-03	
	-297			2,20E-06	373	1,33E-03	
Aleación 600							
T (°C)	E _{Corr} (mV _{ECS})	E _{a/p} (mV _{ECS})	i _{a/p} (A/cm²)	i _{Pas} (A/cm²)	E _{PICO} (mV _{ECS})	i _{PICO} (A/cm²)	i _{PPas} (A/cm²)
25	-612			8,60E-07			
	-600			8,00E-07			
60	-425	-478	2,80E-06	1,30E-06	489	6,80E-04	1,53E-04
	-417			1,22E-06	480	6,58E-04	1,42E-04
75	-501	-418	6,60E-06	2,14E-06	387	7,50E-04	1,08E-04
	-515	-405	1,05E-05	2,50E-06	385	6,80E-04	1,06E-04
90	-687	-482	2,40E-06	2,50E-06	318	5,90E-04	2,14E-05
	-658			2,05E-06	299	5,70E-04	9,11E-06
Aleación C-22							
T (°C)	E _{Corr} (mV _{ECS})	E _{a/p} (mV _{ECS})	i _{a/p} (A/cm²)	i _{Pas} (A/cm²)	E _{PICO} (mV _{ECS})	i _{PICO} (A/cm²)	i _{PPas} (A/cm²)
25	-445			7,90E-07	584	7,80E-04	3,60E-04
	-989			7,09E-07	541	5,53E-04	3,21E-04
60	-450			1,00E-06	424	7,00E-04	1,80E-04
	-546			9,70E-07	428	7,70E-04	2,00E-04
75	-542	-450	5,10E-06	1,50E-06	349	1,30E-03	1,20E-04
	-542	-444	5,60E-06	1,57E-06	351	1,30E-03	1,17E-04
	-521	-340	1,94E-06	1,60E-06	345	1,32E-03	9,60E-05
90	-605			1,67E-06	286	1,60E-03	2,80E-04
	-578			1,34E-06	295	1,50E-03	1,28E-04



1,148 mol/L NaHCO ₃ + 1,5 mol/L NaCl, a 90°C							
Aleación	T (°C)	E _{Corr} (mV _{ECS})	E _{a/p} (mV _{ECS})	i _{a/p} (A/cm ²)	i _{pas} (A/cm ²)	E _{PICO} (mV _{ECS})	i _{PICO} (A/cm ²)
201	-697	-550	4,20E-04				
	-684	-508	6,00E-04				
800H	-566	-448	3,70E-06	1,00E-06	85	1,13E-05	
					447	2,40E-04	
	-689	-530	4,60E-06	1,06E-06	73	1,40E-04	
					480	6,00E-05	
600	-556	-443	8,18E-06	2,23E-06	358	6,50E-04	2,70E-05
	-682	-481	6,20E-06	2,80E-06	363	1,00E-03	3,20E-04
C-22	-558	-545	7,60E-06	1,60E-06	286	1,05E-03	1,04E-04
	-667	-520	4,80E-06	1,70E-06	314	9,70E-04	9,20E-05

1 mol/L NaCl

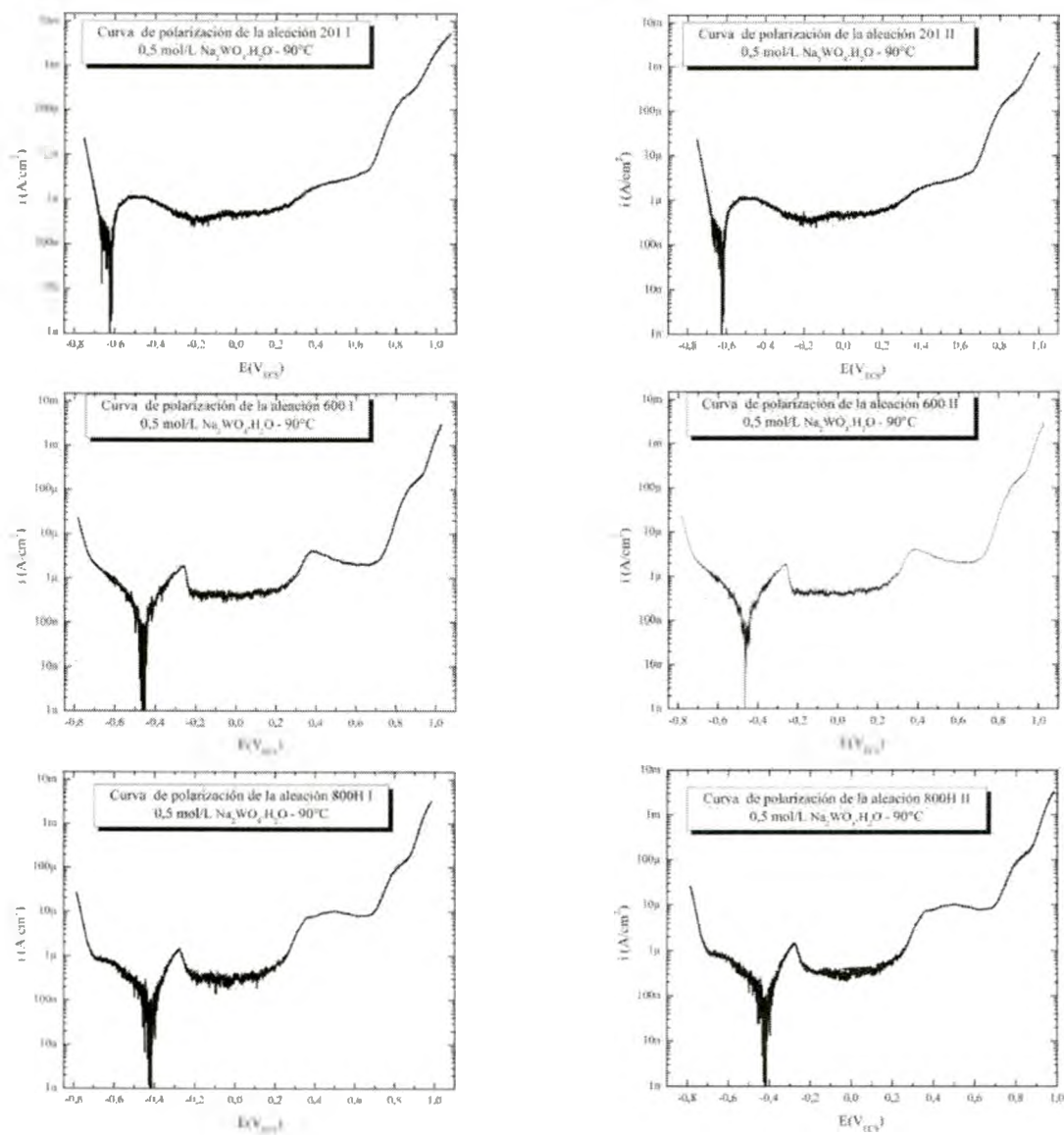


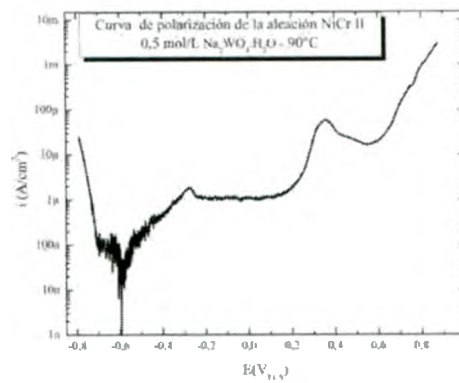
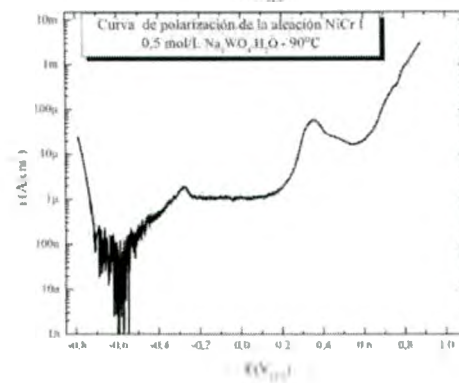
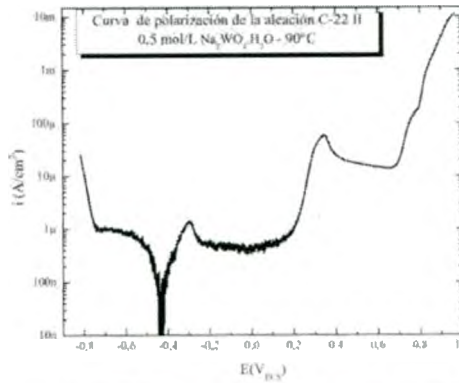
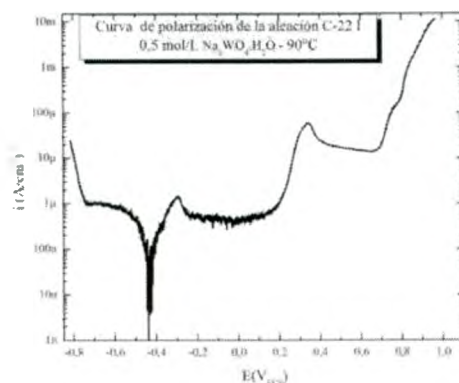
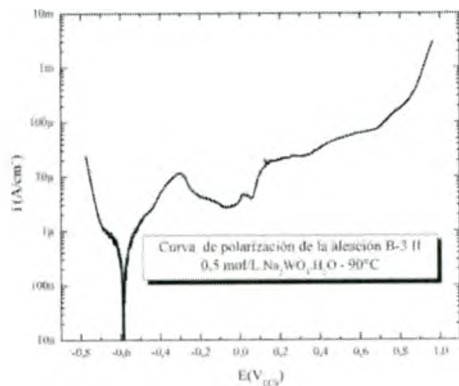
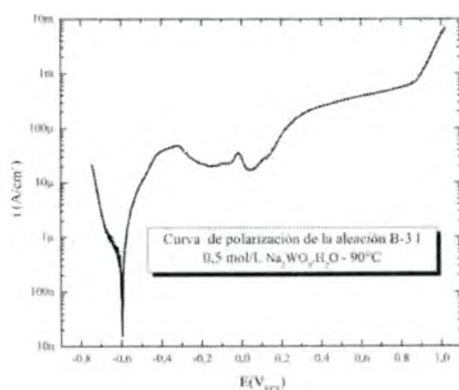


1 mol/L NaCl, a 90°C							
Aleación	T (°C)	E_{Corr} (mV _{ECS})	$E_{a/p}$ (mV _{ECS})	$i_{a/p}$ (A/cm ²)	i_{pas} (A/cm ²)	E_{PICO} (mV _{ECS})	i_{PICO} (A/cm ²)
201	-617	-403	1,02E-05	2,26E-06			
	-641	-420	1,19E-05	2,44E-06			
B-3	-619						
	-625						

800H	-579	-511	4,28E-07	4,28E-07			
	-647	-513	7,90E-07	7,90E-07			
N-Cr	-478		8,41E-07	8,41E-07			
	-484		8,90E-07	8,90E-07			
600	-584	-457	1,06E-06	1,06E-06			
	-591	-453	1,23E-06	1,23E-06			
C-22	-518	-499	5,10E-07	6,10E-07			
	-529		5,65E+07	6,65E-07			
C-22 pH:8	-518			5,09E-07	350	1,10E-05	2,40E-06
C-22 pH: 9,5-10	-507			5,75E-07	245	2,75E-05	1,59E-06

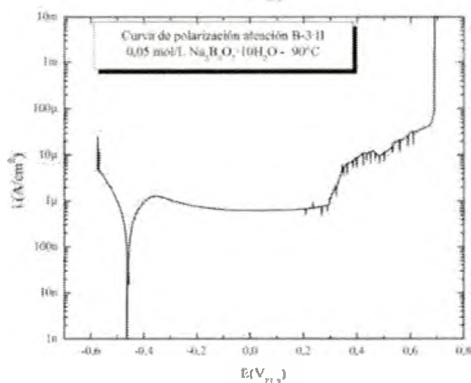
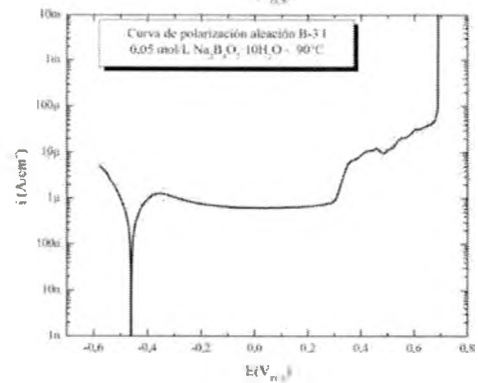
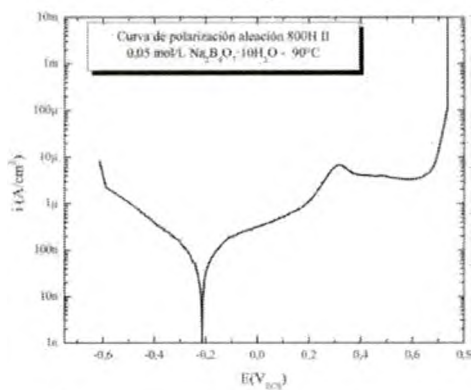
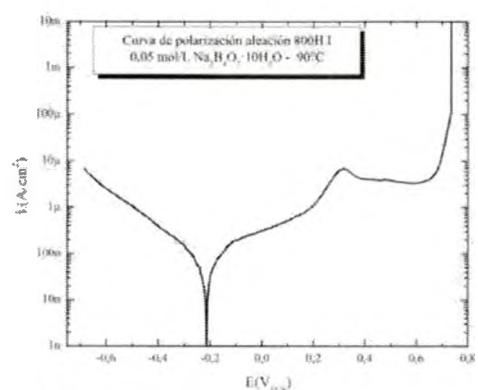
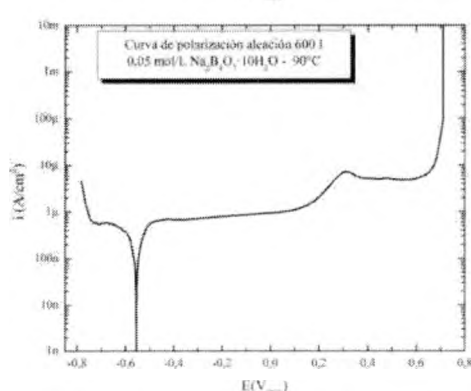
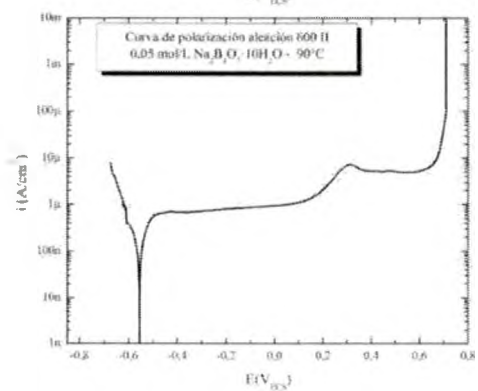
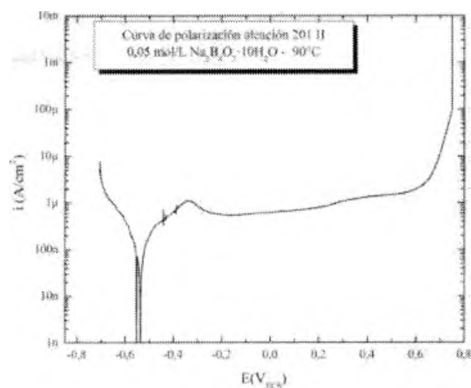
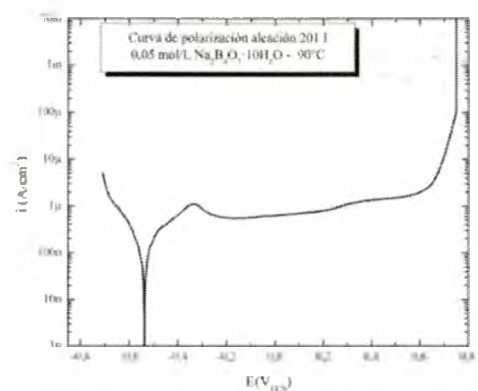
0,5 mol/L Na₂WO₄ .H₂O, a 90°C

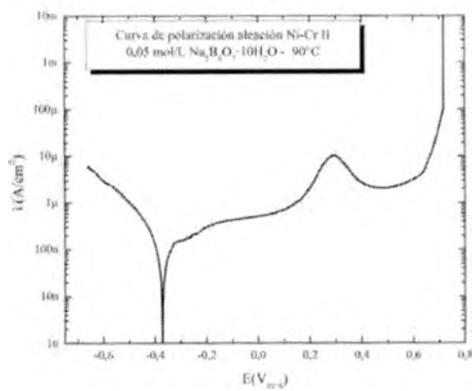
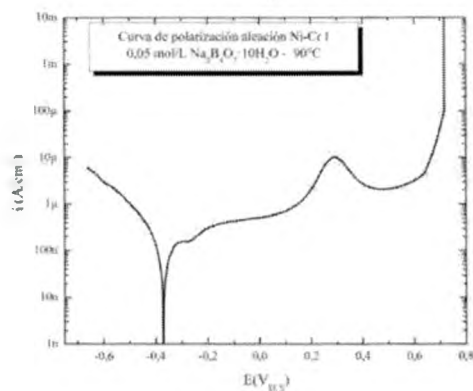
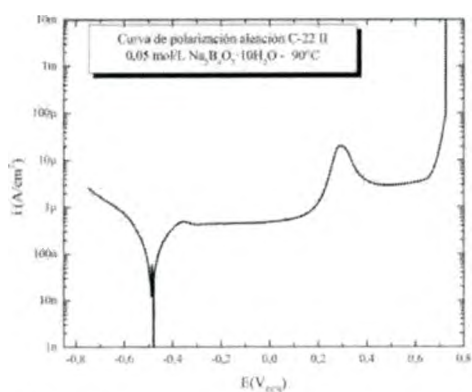
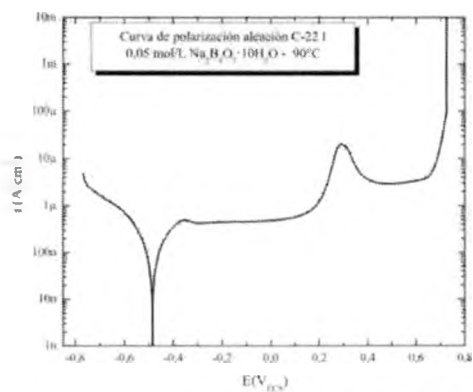




Aleación	T (°C)	E _{Corr} (mV _{ECS})	E _{a/p} (mV _{ECS})	i _{a/p} (A/cm²)	i _{pas} (A/cm²)	E _{PICO} (mV _{ECS})	i _{PICO} (A/cm²)
201	-622	-487	1,20E-06	4,18E-07			
	-628	-506	1,25E-06	3,00E-07			
B-3	-601	-320	5,60E-05	2,08E-05	-17	3,64E-05	
	-585	-290	1,25E-05	2,40E-06	-21	4,46E-06	
800H	-421	-278	1,40E-06	3,00E-07	425	9,30E-05	
	-432	-272	1,30E-06	2,90E-07	486	1,00E-05	
N-Cr	-595	-274	1,60E-06	1,00E-06	354	6,03E-05	
	-585	-282	1,97E-06	1,09E-06	365	6,14E-05	
600	-460	-264	1,90E-06	4,30E-07	384	3,90E-06	2,00E-06
	-470	-260	2,00E-06	4,50E-07	378	4,20E-06	
C-22	-438	-296	1,40E-06	4,80E-07	344	6,14E-06	1,40E-05
	-443	-303	1,50E-06	5,33E-07	339	4,20E-06	1,37E-05

0,05 mol/L Na₂B₄O₇.10H₂O





Aleación	T (°C)	E _{Corr} (mV _{ECS})	E _{a/p} (mV _{ECS})	i _{a/p} (A/cm²)	i _{Pas} (A/cm²)	E _{PICO} (mV _{ECS})	i _{PICO} (A/cm²)
201	-535	-332	1,30E-06	6,80E-07			
	-549	-340	1,15E-06	5,69E-07			
B-3	-460			6,13E-07			
	-465			3,68E-07			
800H	-214	316	7,10E-06	3,50E-06			
	-218	321	6,70E-06	4,35E-06			
N-Cr	-372			5,25E-07	293	1,07E-05	2,10E-06
	-380			5,94E-07	288	1,03E-05	2,40E-06
600	-555			8,38E-07	313	7,40E-06	5,07E-06
	-564			7,80E-07	308	7,50E-06	5,28E-06
C-22	-484			4,54E-07	292	2,05E-05	2,96E-06
	-470			5,00E-07	301	1,94E-05	3,20E-06

SECCIÓN 2: ANÁLISIS DE XPS

En esta sección se presentará el análisis realizado a los datos obtenidos a partir de los ensayos de XPS. Se recuerda que se realizaron medidas de XPS para cuatro probetas diferentes. Todas las probetas fueron de la aleación C-22 lo que varió fue el medio y el potencial al cual se mantuvo.

Las condiciones a las cuales se ensayaron cada probeta fueron:

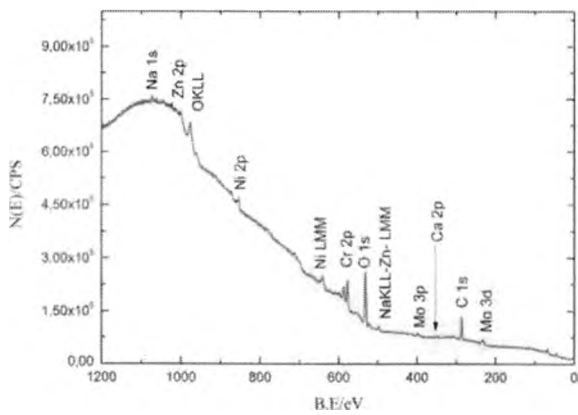
Muestra I-a: 1,148 mol/L NaHCO₃ - 90°C, 0 mV_{ECS}

Muestra I-b: 1,148 mol/L NaHCO₃ - 90°C, 400mV_{ECS}

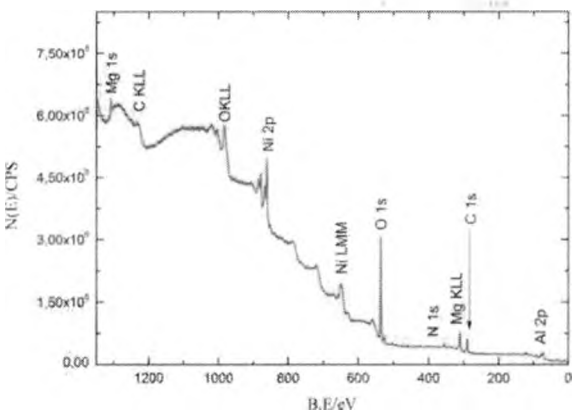
Muestra II-a: 1 mol/L NaCl - 90°C, 100mV_{ECS}

Muestra II-b: 1 mol/L NaCl - 90°C, 100mV_{ECS}

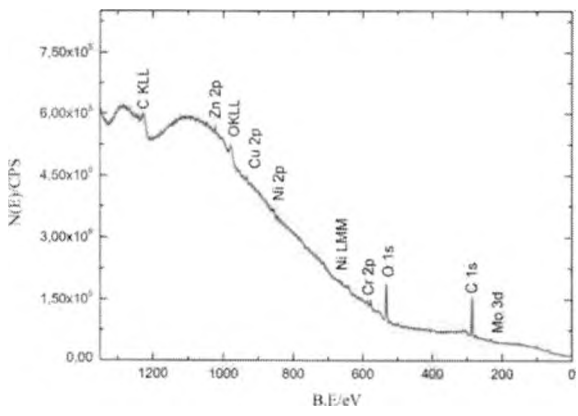
El espectro total de cada probeta se presenta a continuación:



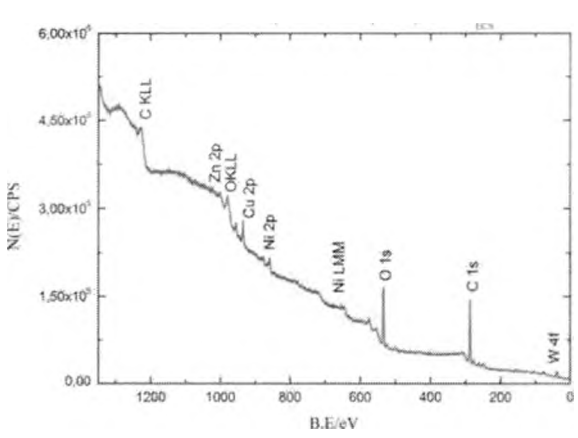
Muestra I-a: 1,148 mol/L NaHCO₃ - 90°C, 0 mV_{ECS}



Muestra I-b: 1,148 mol/L NaHCO₃ - 90°C, 400mV_{ECS}



Muestra II-a: 1 mol/L NaCl - 90°C, 100mV_{ECS}



Muestra II-b: 1 mol/L NaCl - 90°C, 100mV_{ECS}

Los elementos encontrados para cada caso se presentan en la tabla de abajo, en ella se encuentran además la proporción de cada elemento dentro de una misma muestra.

	Mo	C	O	Ca	Cr	Ni	Zn	Na	Mg	N	Al
Muestra I-a	1.96± 0,03	41,4± 0,4	44,0± 0,5	0,70± 0,14	9,0± 0,3	1,36± 0,05	0,47± 0,02	1,11± 0,05	1,59± 0,04	0,68± 0,05	9,7± 0,05
Muestra I-b		25,2± 0,22	52,4± 0,4			10,4± 0,09					

	Mo	C	O	Cr	Ni	Zn	Cu	W	N
Muestra II-a	0,77± 0,03	66,5± 0,5	28,6± 0,4	2,32± 0,05	0,71± 0,04	0,57± 0,03	0,49± 0,02		
Muestra II-b		71,75± 0,17	22,88± 0,11		1,23± 0,04	0,26± 0,02	2,07± 0,04	0,76± 0,03	1,05± 0,18

Tomando en cuenta los elementos mayoritarios de la aleación C-22, se ajustaron los espectros para el Ni, Cr y el Mo, Para conocer la contribución de cada estado de oxidación de cada elemento se utilizó información bibliográfica que se encuentra detallada en la siguiente tabla:

Cromo				
Cr ⁰	Cr(III) óxido Cr ₂ O ₃	Cr(III) hidróxido Cr(OH) ₃	Cr(VI) CrO ₃	Referencia
574,2	575,7/576,7/575,5 /578,5/ 578,9	577,3	579,6	1
574,0 / 574,6	576,4	577,5		2
574,2	576,5	577,1		3
	576,59		579,37	4
	576,2		579,1	5
	576,6		580,3	6
	576,6		578,7	7
574,1	576,3		578,2	8
573,96		577,29		Muestra I-a
-	-	-	-	Muestra II-a
573,98	576,23	577,69		Muestra I-b
-	-	-	-	Muestra II-b

Níquel			
Ni ⁰ Metal	Ni(II) óxido NiO	Ni(II) hidróxido Ni(OH) ₂	Referencia
852,6/856,3/8 58,7	853,7/855,4/860,9/ 864,0/866,3	854,9/855,7/857,7/ 860,5/861,5	1
852,2-853,8	853,5-855,6		2
853,0	855,5	583,9	9
	853,8–854,4	855,9	10
852,1	854,2	856,3	11
852,89		856,2	Muestra I-a
	865,63 / 867,36	857,53 / 860,17/861,38	Muestra II-a
852,66		856,4	Muestra I-b
857,1/585,22	863,98/865,77		Muestra II-b

Molibdeno					
Mo ⁰	Mo (IV) óxido MoO ₂	Mo (IV) Hidróxido Mo(OH) ₄	Mo (V)	Mo (VI) MoO ₃	Referencia
230,9	233,4			235,1	8
228,3	228,9		231,8	232,9	12
227,8/2 31	229,1/ 232,3	231/234,2		232,4/ 235	13
227,9				232,6	14
227,6				232,2	15
227,72	228,56/ 232,59	234,91/231,95	-	233,17/ 236,08	Muestra I-a
					Muestra II-a
227,52/ 230,69	228,25/ 232,32			233,35/ 235,78	Muestra I-b
					Muestra II-b

Bibliografía consultada:

- 1 - Resolving surface chemical states in XPS analysis of first row transition metals, oxides and hydroxides: Cr, Mn, Fe, Co and Ni. Mark C. Biesinger, Brad P. Payne, Andrew P. Grosvenor, Leo W.M. Lau, Andrea R. Gerson, Roger St.C. Smart. Applied Surface Science 257 (2011) 2717–2730
- 2 - The use of XPS for study of the surface layers of CrNi alloys electrodeposited from the Cr(III) + Ni(II) bath. S. Surviliene, A. Cesuniene, V. Jasulaitiene, I. Jureviciute. Applied Surface Science 258 (2012) 9902– 9906.
- 3 - XPS investigations of electrochemically formed passive layers on Fe/Cr-alloys in 0.5 M H₂SO₄ Petra Keller, Hans-Henning Strehblow, Corrosion Science 46 (2004) 1939–1952
- 4 - Investigation of the physico-chemical state and aggregation mechanism of surface Cr species on a Phillips CrOx/SiO₂ catalyst by XPS and EPMA, Boping Liu, Minoru Terano, Journal of Molecular Catalysis A: Chemical 172 (2001) 227–240
- 5 - R. Merryfield, M. McDaniel, G. Parks, J. Catal. 77 (1982) 348
- 6 - Y. Okamoto, M. Fujii, T. Imanaka, S. Teranishi, Bull. Chem. Soc. Jpn. 49 (1976) 859.
- 7 - A. Cimino, B.A. De Angelis, A. Luchetti, G. Minelli, J. Catal. 45 (1976) 316.
- 8 - Characterization of electrochemical and passive behaviour of Alloy 59 in acid solution, Hong Luo, Shujun Gao, Chaofang Dong, Xiaogang Li. Electrochimica Acta 135 (2014) 412–419
- 9 - XPS studies on surface electronic characteristics of Ni–B and Ni–P amorphous alloy and its correlation to their catalytic properties. Hui Li, Hexing Li, Wei-Lin Dai, Weijiang Wang, Zhigang Fang, Jing-Fa Deng. Applied Surface Science 152 (1999) 25–34.
- 10 - XPS studies on passive film formed on stainless steel in a high-temperature and high-pressure methanol solution containing chloride ions. Daisuke Shintani, Toshio Ishida, Hirokazu Izumi, Tomokazu Fukutsuka, Yoshiaki Matsuo, Yosohiro Sugie. Corrosion Science 50 (2008) 2840–2845
- 11 - Influence of chromium ion implantation on the passive behavior of nickel in artificial sea water: An EIS and XPS study. P. Girault, J. L. Grosseau-Poussard, J. F. Dinhut and L. Marechal. Nuclear Instruments and Methods in Physics B 174 (2001) 439-452

12 - Synthesis and Characterization of Mo Films Deposited by RF Sputtering at Various Oxygen Ratios, Joon-Hyung Bihn, Juyun Park and Yong-Cheol Kang. Journal of the Korean Physical Society, Vol. 58, No. 3, March 2011, pp. 509_514.

13 - XPS Study of Passive Films Formed on Molybdenum-implanted Austenitic Stainless Steels, E. De Vito and P. Marcus, SURFACE AND INTERFACE ANALYSIS, VOL. 19, 403-408 (1992).

14 - Passivity of 316L stainless steel in borate buffer solution studied by Mott-chottky analysis, atomic absorption spectrometry and X-ray photoelectron spectroscopy, Zhicao Feng, Xuequn Cheng , Chaofang Dong, Lin Xu, Xiaogang Li. Corrosion Science 52 (2010) 3646-3653.

15 - Electrochemical and XPS studies of the passive film formed on stainless steels in borate buffer and chloride solutions. Aleksandra Kocijan, Crtomir Donik, Monika Jenko. Corrosion Science 49 (2007) 2083-2098.

SECCIÓN 3: ENSAYOS DE TRACCIÓN A BAJA VELOCIDAD DE DEFORMACIÓN

En esta sección se presentará con mayor detalle los resultados obtenidos de los ensayos de tracción a baja velocidad de deformación realizados a las aleaciones C-22, 600, 800H, B-3 y Ni-Cr. Estos ensayos se llevaron a cabo con la probeta expuesta al aire y expuesta a diferentes medios corrosivos.

Datos del ensayo			Datos antes del ensayo					Datos de la probeta Antes del ensayo								
T (°C)	Medio	Diámetro (mm)	Diámetro (mm)	L (mm)	L (mm)	Área Inicial (mm²)	Diámetro f (mm)	Diámetro f (mm)	Diámetro f (mm)	L f (mm)	L f (mm)	Área final (mm²)	Reducción del Área (%)	Elongación (%)	Tiempo de ensayo (hs)	Carga Max (Kg)
amb	Aire	2,61	2,57	15,00	15,12	5,17	1,36	1,40	22,05	21,57	1,46	71,79	42,65	58,67	382,00	
		2,50		1,37				21,40								
		2,59		1,32				21,27								
90	1,1 M NaHCO3 + 4,2 m NaCl	2,91	2,91	18,04	18,11	6,64	2,20	2,23	23,77	23,77	3,80	42,71	31,25	54,02	397,00	
		2,90		2,18												
		2,91		2,19												
90	1,1 M NaHCO3 + 1,5 M NaCl	2,66	2,59	15,52	15,30	5,28	1,85	1,79	19,65	19,10	2,67	49,39	24,83	31,00	279,00	
		2,54		1,90												
		2,58		1,82				18,55								
90	1,1 M NaHCO3 + 1,5 M NaCl	2,57	2,56	14,93	14,93	5,15	1,75	1,64	19,98	20,00	2,41	53,09	33,96	48,53	339,05	
		2,53		1,80												
		2,58		1,82				20,01								
90	Aire	2,59	2,56	15,01	14,95	5,15	1,54	1,52	22,07	21,32	1,85	64,05	42,62	53,67	335,12	
		2,50		1,53a												
		2,59		1,55				20,57								
amb	Aire	2,90	2,86	18,10	18,27	6,42	1,62	1,59	28,84	29,80	2,05	68,05	63,16	109,82	502,00	
		2,80		1,62												
		2,88		1,64				31,43								
90	Aire	2,89	2,89	18,59	18,50	6,54	2,38	2,34	24,92	25,46	4,46	31,83	37,61	66,20	384,52	
		2,87		2,43												
		2,90		2,15				25,78								
90	1,1 M NaHCO3	2,89	2,89	18,15	17,99	6,57	2,17	2,16	25,72	26,25	3,69	43,92	45,94	77,28	413,02	
		2,90		2,19				27,25								
		2,89		1,66				28,51								
90	Aire	2,88	2,87	18,31	18,40	6,47	1,71	1,66	28,01	29,28	2,29	64,64	59,17	107,86	483,01	
		2,86		1,78				31,33								
		2,87		1,68												

90	0,5 W	2,88	18,61	18,26	6,51	1,81	29,09	2,85	56,32	57,65	95,60	436,62
		2,87	18,03			1,98	27,55					
		2,89	18,14			1,92	29,72					
90	0,05 Borato	2,84	18,54	18,35	6,33	1,68	28,99	2,31	63,60	60,66	106,25	472,09
		2,81	18,30			1,75	29,96					
		2,87	18,20			1,71						

Aleación 600												
Datos del ensayo			Datos antes del ensayo				Datos de la probeta Antes del ensayo					
T (°C)	Medio	Potencial (mV _{ecs})	Díametro (mm)	Díametro (mm)	L (mm)	L (mm)	Área Inicial (mm²)	Dímetro f (mm)	Dímetro f (mm)	L f (mm)	L f (mm)	Carga max (MPa)
amb	Aire	N0	2,54 2,57 2,53	2,55	15,60 15,30 15,46	15,45	5,09	1,51 1,66 1,72		19,34 18,63		723,40
90		400	2,59 2,55 2,65	2,60	15,34 15,55 16,01	15,63	5,30	1,65 1,71 1,88		19,54 19,11		629,19
90	1,1 M NaHCO3 + 1,5 M NaCl	300	2,64 2,54 2,63	2,60	15,70 15,89 14,92	15,50	5,32	1,74 1,59 1,64		18,16 18,43		672,00
90		200	2,60 2,50 2,58	2,56	15,07 14,99 14,90	14,99	5,15	1,78 1,52 1,43		20,15 19,41 18,22		687,14
amb	Aire	N0	2,90 2,86 2,92	2,89	18,16 17,98 18,35	18,16	6,57	1,70 1,69 1,50		22,21 23,40 25,90		727,38
90		400	2,89 2,83 2,88	2,87	18,28 18,66 17,91	18,28	6,45	2,02 2,09 2,10		24,06 23,61 25,66		684,49
90	1,1 M NaHCO3	300	2,88 2,86 2,86	2,87	18,33 18,20 18,11	18,21	6,45	1,86 1,87 1,79		23,97 23,66 26,68		723,05
Continúa												

90		200	2,89 2,86 2,88	2,88	17,78 18,15 17,85	17,93	6,50	1,97 1,78 1,77	1,84	24,22 25,09 26,12	25,14	2,66	59,09	40,26	68,38	726,99
amb	Aire	NO	2,86 2,84 2,89	2,86	17,96 18,06 18,25	18,09	6,44	1,66 1,62 1,57	1,62	24,40 26,13 26,18	25,57	2,05	68,12	41,35	67,50	733,87
90	1,1 M NaHCO3	300	2,88 2,86 2,86	2,87	18,33 18,20 18,11	18,21	6,45	1,86 1,87 1,79	1,84	23,97 23,66 26,09	24,57	2,66	58,80	34,91	65,67	723,05
90		200	2,89 2,86 2,88	2,88	17,78 18,15 17,85	17,93	6,50	1,97 1,78 1,77	1,84	24,22 25,09 25,88	25,06	2,66	59,09	39,82	66,38	726,99
90		400	2,88 2,86 2,88	2,87	18,41 18,07 18,75	18,41	6,48	1,83 1,81 1,96	1,87	24,20 24,32 26,08	24,87	2,74	57,80	35,07	63,98	732,10
90	borato	400	2,88 2,87 2,88	2,88	18,74 18,09 18,13	18,32	6,50	1,72 1,75 1,76	1,74	23,95 25,06 26,39	25,13	2,39	63,27	37,18	67,28	696,02

Aleación 800H																
Datos del ensayo			Datos antes del ensayo					Datos de la probeta Antes del ensayo								
T (°C)	Medio	Potencial (mV _{ECS})	Diámetro (mm)	Diámetro (mm)	L (mm)	L (mm)	Área Inicial (mm ²)	Diámetro f (mm)	Diámetro f (mm)	L f (mm)	L f (mm)	Área final (mm ²)	Reducción del Área (%)	Elongación (%)	Tiempo de ensayo (hs)	Carga max (MPa)
amb	Aire	NO	2,56	2,55	14,95	14,96	15,03	5,12	1,80	1,82	19,18	2,59	49,47	24,96	28,53	568,24
			2,53						1,83		18,39					
			2,57													
90	1,1 M NaHCO3 +	400	2,64	2,60	14,70	14,89	14,84	5,32	2,23	2,17	16,81	3,70	30,52	11,46	15,75	399,52
			2,54						2,11		16,11					
			2,63								16,69					
90	1,5 M NaCl	300	2,60	2,57	14,61	14,61	5,17	1,51	1,65	18,57	2,15	58,51	24,94	28,27	558,18	
			2,53					1,63								
			2,57					1,82		17,94						
Continúa																

90		200	2,61 2,51 2,60	2,57	14,47 14,91 14,78	14,72	5,20	1,90 1,87 1,71	1,83	18,73 17,96	18,35	2,62	49,61	24,64	27,55	554,09
amb	Aire	NO	2,90 2,84 2,86	2,87	18,33 18,08 17,98	18,13	6,45	1,76 1,73 1,75	1,75	25,39 26,51 24,33	25,41	2,40	62,88	40,15	52,67	604,32
90	1,1 M NaHCO3	400	2,95 2,92 2,94	2,94	18,15 18,55 18,26	18,32	6,77	1,89 1,85 2,00	1,91	26,12 25,23 23,89	25,08	2,88	57,55	36,90	47,33	513,64
90		300	2,91 2,87 2,93	2,90	18,04 17,94 18,01	18,00	6,62	1,94 1,98 1,82	1,91	25,13 25,15 23,69	24,66	2,88	56,57	37,00	48,33	592,11
90		300 repetido	2,87 2,85 2,86	2,86	18,68 18,95 18,04	18,56	6,42	1,71 1,94 1,89	1,85	24,31 25,11 23,82	24,41	2,68	58,31	31,57	44,75	562,92
90		200	2,92 2,86 2,90	2,89	17,90 17,70 18,11	17,90	6,57	1,71 1,87 1,78	1,79	24,09 24,41 23,35	23,95	2,51	61,87	33,78	46,30	551,32
90		400	2,93 2,91 2,92	2,92	18,36 18,45 18,23	18,35	6,70	1,86 1,74	1,80	24,08 24,43 23,70	24,07	2,54	62,00	31,20	45,48	537,69
90	0,5 W Borato	400	2,88 2,87 2,89	2,88	17,98 18,11 18,10	18,06	6,51	1,64 1,84 1,76	1,75	25,09 24,77 23,61	24,49	2,40	63,22	35,57	47,08	546,53

Datos del ensayo			Datos antes del ensayo					Datos de la probeta Antes del ensayo								
T (°C)	Medio	Potencial (mV _{ECS})	Diámetro (mm)	Diámetro (mm)	L (mm)	L (mm)	Área Inicial (mm ²)	Diámetro f (mm)	Diámetro f (mm)	L f (mm)	L f (mm)	Área final (mm ²)	Reducción del Área (%)	Elongación (%)	Tiempo de ensayo (hs)	Carga max (MPa)
amb	Aire	NO	2,59	2,57	14,68	15,10	5,19	0,89	0,97	18,62		0,74	85,66	23,01	24,92	357,05
			2,55													
			2,57													
90	1,1 M NaHCO3 + 1,5 M NaCl	400	2,59	2,57	14,42	14,84	5,17	1,27	1,31	17,19		1,34	74,15	16,87	19,88	295,85
			2,55													
			2,56													
90		300	2,6	2,57	14,46	13,91	5,19	1,30	1,46	16,35		1,68	67,58	13,65	15,85	313,28
			2,5													
			2,61													
90		200	2,58	2,56	14,71	14,80	5,13	1,04	1,03	19,40		0,83	83,77	28,62	27,97	396,10
			2,51													
			2,58													
amb	Aire	NO	2,63	2,59	14,32	14,70	5,27	0,77	0,83	18,54		0,55	89,65	24,81	25,00	414,80
			2,49													
			2,65													
amb	Aire	NO	2,82	2,84	18,63	18,43	6,35	1,10	1,08	24,72		0,92	85,48	39,71	49,29	418,11
			2,84													
			2,87													
90		400	2,89	2,87	18,21	18,23	6,48	1,07	1,11	25,49		0,96	85,17	39,24	43,79	397,94
			2,85													
			2,88													
90	1,1 M NaHCO3	300	2,89	2,88	17,56	18,29	6,50	1,07	1,07	23,53		0,90	86,08	29,80	43,78	408,08
			2,85													
			2,89													
90		200	2,9	2,89	18,56	18,44	6,56	1,16	1,11	25,31		0,97	85,25	33,47	44,00	400,83
			2,89													
			2,88													

Continúa

90	0,5 M W	400	2,9 2,87 2,91	2,89	18,16 18,42 18,59	18,39	6,57	0,98 1,01 0,93	0,97	24,58 24,82 23,10	24,17	0,74	88,68	31,41	39,29	417,51
90	Borato	400	2,96 2,86 2,9	2,91	18,15 17,21 17,78	17,71	6,64	1,17 1,15 0,97	1,10	24,97 24,64 23,54	24,38	0,94	85,76	37,65	48,58	392,22

Aleación B-3																
Datos del ensayo			Datos antes del ensayo					Datos de la probeta Antes del ensayo								
T (°C)	Medio	Potencial (mV _{ics})	Diámetro (mm)	Diámetro (mm)	L (mm)	L (mm)	Área Inicial (mm ²)	Diámetro f (mm)	Diámetro f (mm)	L f (mm)	L f (mm)	Área final (mm ²)	Reducción del Área (%)	Elongación (%)	Tiempo de ensayo (hs)	Carga max (MPa)
amb	Aire	NO	2,67	2,66	19,78	19,24	5,54	1,41	1,46	27,89	28,84	1,67	69,94	43,95	60,38	838,13
			2,60								26,34					
			2,70													
90	1,1 M NaHCO3	200	2,43	2,50	19,81	19,54	4,92	1,97	1,92	25,73	26,42	2,90	41,17	29,97	38,12	822,34
			2,54								24,02					
			2,54													
90		200	2,54	2,53	19,00	19,34	5,03	1,95	1,87	25,45	25,61	2,74	45,56	32,09	52,90	753,63
			2,55								25,56					
			2,50													
90	300	2,57	2,53	17,96	18,32	5,03	1,80	1,81	24,49	24,94	2,58	48,63	32,23	41,91	701,62	
		2,47								23,26						
		2,55														
90	400	2,54	2,56	17,62	17,83	5,13	1,86	1,93	21,85	22,94	2,94	42,82	24,94	35,85	696,99	
		2,56								22,05						
		2,57														
Continúa																

90	W	400	2,51 2,50 2,69	2,57	16,77 16,75 16,77	16,76	5,17	1,59 1,60 1,56	1,58	23,09 23,04 21,99	22,71	1,97	61,95	35,45	44,40	705,05
90	Borato	400	2,53 2,51 2,56	2,53	16,85 17,60 17,55	17,33	5,04	1,43 1,35 1,36	1,38	25,24 24,33 24,41	24,66	1,50	70,33	42,27	60,10	819,71

Aleación Ni-Cr																
Datos del ensayo				Datos antes del ensayo					Datos de la probeta Antes del ensayo							
T (°C)	Medio	Potencial (mV _{ECS})	Diametro (mm)	Diametro (mm)	L (mm)	L (mm)	Área Inicial (mm²)	Dimetro f (mm)	Dimetro f (mm)	L f (mm)	L f (mm)	Área final (mm²)	Reducción del Área (%)	Elongación (%)	Tiempo de ensayo (hs)	Carga max (MPa)
amb	Aire	NO	1,62 1,63 1,63	1,63	190,00 190,00 190,00	190,00	2,08	0,87 0,85 0,89	0,87	240,40 240,80 243,66	241,62	0,59	71,40	27,17	45,58	704,99
90	1,1 M NaHCO3	300	1,66 1,68 1,64	1,66	190,00 190,00 190,00	190,00	2,16	1,06 1,19 1,02	1,09	232,10 234,40 224,92	230,47	0,93	56,88	21,30	29,67	650,69
90		400	1,61 1,61 1,63	1,62	190,00 190,00 190,00	190,00	2,05	1,04 1,14 1,12	1,10	233,00 234,00 223,19	230,06	0,95	53,70	21,09	28,20	662,65
90		200	1,66 1,65 1,64	1,65	190,00 190,00 190,00	190,00	2,14	0,90 1,05 1,02	0,99	241,00 240,00 230,98	237,33	0,77	64,00	24,91	34,81	674,42
90		400	1,62 1,65 1,63	1,63	190,00 190,00 190,00	190,00	2,10	1,29 1,14 0,99	1,14	230,30 230,30 229,30	229,97	1,02	51,29	21,04	33,39	688,39
90	borico / borato	400	1,62 1,61 1,64	1,62	190,00 190,00 190,00	190,00	2,07	1,05 1,09 1,55	1,23	230,47 230,60 228,86	229,98	1,19	42,59	21,04	33,01	708,36