



REPASIVACIÓN POR ENFRIAMIENTO DE LA CORROSIÓN EN RENDIJAS EN ALEACIONES Ni-Cr-Mo

Edgar C. Hornus⁽¹⁾, Martín A. Rodríguez^{(1,2)*} y Ricardo M. Carranza⁽¹⁾

(1) Departamento Corrosión, Gerencia Materiales, Centro Atómico Constituyentes (CNEA); Instituto Sabato (UNSAM, CNEA), Av. General Paz 1499, B1650KNA, San Martín, Buenos Aires, Argentina.

(2) Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas Godoy Cruz 2290, C1425FQB, Ciudad Autónoma de Buenos Aires, Argentina.

* Correo Electrónico (autor de contacto): maalrodr@cnea.gov.ar

Se evaluó la repasivación por enfriamiento de la corrosión en rendijas de aleaciones Ni-Cr-Mo en NaCl 1 mol/L. La temperatura de repasivación aumentó al disminuir la velocidad de enfriamiento. Para velocidades de enfriamiento muy bajas la repasivación se produjo a temperaturas mayores a las esperadas según ensayos isotérmicos previos. El criterio utilizado para garantizar la integridad de los contenedores de residuos de nivel alto frente a la corrosión en rendijas, basado en ensayos isotérmicos, puede utilizarse para predecir la repasivación por enfriamiento con un margen de seguridad dada la extrema lentitud de ese proceso.

Las aleaciones Ni-Cr-Mo son capaces de resistir la corrosión localizada y bajo tensiones en soluciones de cloruros, incluso a altas temperaturas.¹ En determinadas aplicaciones la temperatura del proceso varía en el tiempo. El calentamiento y el enfriamiento de los materiales en servicio en un medio corrosivo afectan su resistencia a la corrosión. El incremento de la temperatura producirá un aumento de la susceptibilidad a la corrosión localizada, ya que es un proceso activado térmicamente.² Por el contrario, el enfriamiento es considerado benéfico con respecto a la resistencia a la corrosión. Sin embargo, no existen suficientes estudios que revelen lo que sucede cuando la corrosión localizada se inicia a una cierta temperatura y luego ocurre un enfriamiento. En este sentido, el efecto de la temperatura sobre la propagación de la corrosión localizada se considera análogo al del potencial.³ Se sabe que si el ataque ocurre a una cierta temperatura, puede propagarse luego a temperaturas menores. La repasivación por enfriamiento es un proceso relevante para las barreras ingenieriles de repositorios nucleares de nivel alto. La temperatura en la pared de los contenedores se incrementará después de la clausura del repositorio debido al calor liberado por el decaimiento radiactivo. Luego de alcanzar un pico máximo de temperatura, se producirá un enfriamiento muy lento.⁴ En este trabajo se estudia la cinética de repasivación de la corrosión en rendijas de las aleaciones Ni-Cr-Mo listadas en la Tabla 1 mediante un método desarrollado por los autores.

Aleación	Ni	Cr	Mo	W	Fe ^(M)	Co ^(M)	Si ^(M)	Mn ^(M)	C ^(M)	Otros
625	62	21	9	-	5	1	0,5	0,5	0,1	0,4 Al, 3,7 Nb+Ta
C-22	56	22	13	3	3	2,5	0,08	0,5	0,01	0,35 V
59	59	23	16	-	1,5	0,3	0,1	0,5	0,01	0,4 Al
C-22HS	61	21	17	1	2	1	0,08	0,8	0,01	0,5 Al
686	56	21	16	3,7	2	-	0,08	0,75	0,01	0,02 Ti
BC1	62	13	22	-	2	-	0,08	0,25	0,01	0,5 Al

Tabla 1: Composición química (% peso) de aleaciones estudiadas. ^(M) % máximo

El procedimiento utilizado para determinar la temperatura de repasivación (T_R) consistió en 5 etapas: 1) polarización potenciodinámica (0,167 mV/s) anódica hasta alcanzar $20 \mu\text{A}/\text{cm}^2$, 2) polarización galvanostática de 4 horas a $20 \mu\text{A}/\text{cm}^2$, 3) polarización potenciodinámica (0,0167 mV/s) anódica hasta alcanzar $20 \mu\text{A}/\text{cm}^2$, 4) polarización potencioestática al potencial final de la etapa anterior, 5) enfriamiento a velocidad constante manteniendo el potencial de la etapa anterior. Los ensayos se realizaron en una solución de NaCl 1 mol/L, a una temperatura inicial de 90°C . Se utilizó un electrodo de referencia de calomel saturado (V_{ECS}) cuyo potencial es de 0,242 V con respecto al electrodo normal de hidrógeno. La celda electroquímica utilizada se sumergió en el baño de un criostato que contó con una sonda de temperatura Pt100 externa que se colocó en la solución de la celda. Se utilizaron probetas con rendijas artificiales descritas en la norma ASTM G192.⁵

T_R se definió como la temperatura a la cual la densidad de corriente en la etapa 5 disminuyó por debajo de $1 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ sin incrementos posteriores. Se comparó T_R con la temperatura de repasivación esperada (T_R^0) que se obtuvo previamente a partir de ensayos isotérmicos mediante un ajuste del potencial de repasivación (E_R) en función de la temperatura (T).⁶ Se definió $\Delta T_R = T_R^0 - T_R$, de modo tal que $\Delta T_R < 0$ ($T_R > T_R^0$) indica que la aleación se repasiva a una temperatura mayor que la esperada conforme a los ensayos isotérmicos. En cambio, si $\Delta T_R > 0$ ($T_R < T_R^0$) la aleación se repasiva a una temperatura menor que la esperada. La Figura 1 presenta ΔT_R en función de la velocidad de enfriamiento ($-dT/dt$) para las aleaciones Ni-Cr-Mo estudiadas. ΔT_R aumentó al incrementarse $-dT/dt$ de 0.333 a 3.33 K/h, y permaneció casi constante al incrementarse $-dT/dt$ hasta 33.3 K/h (Fig. 1). Para $-dT/dt = 0.333$ K/h se obtuvo $\Delta T_R < 0$ para todas las aleaciones estudiadas con la excepción de la 625. Es decir, la repasivación se produjo a temperaturas mayores que las esperadas para un enfriamiento muy lento. Por otra parte, para enfriamientos más rápidos ($-dT/dt = 3.33$ y 33.3 K/h) la repasivación se produjo a temperaturas menores a las esperadas (Fig. 1). En los repositorios geológicos, la temperatura en la superficie de los contenedores disminuirá muy lentamente. De acuerdo a los resultados del presente trabajo, las temperaturas de repasivación obtenidas a partir de ensayos isotérmicos son estimaciones conservadoras que pueden utilizarse para predecir la repasivación por enfriamiento con un margen de seguridad adicional. En cambio, en aquellos procesos en los cuales se producen enfriamientos rápidos estos resultados indican que se requieren temperaturas menores a las que indican los ensayos isotérmicos para que las aleaciones Ni-Cr-Mo se repasiven, con la única excepción de la aleación BC1 (Fig. 1).

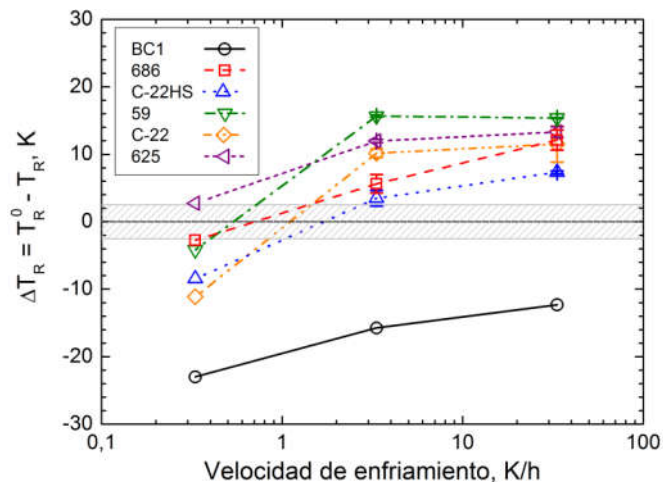


Figura 1: Diferencia entre las temperaturas de repasivación esperada y medida en función de la velocidad de enfriamiento.

El procedimiento utilizado para determinar T_R resulta útil para comparar la tendencia a la repasivación por enfriamiento de las diferentes aleaciones. Dado que el valor de ΔT_R fue casi independiente de $-dT/dt$ para valores de 3.33 y 33.3 K/h, resulta conveniente utilizar la velocidad de enfriamiento mayor (33.3 K/h) para comparar aleaciones en

ensayos de laboratorio. Esto disminuye sensiblemente la duración total del ensayo sin afectar el resultado. La Figura 2 presenta la evolución de la densidad de corriente anódica durante la etapa 5 (enfriamiento) en función de la temperatura para las aleaciones estudiadas, a $-dT/dt = 0.333$ K/h. Todas las aleaciones repasivaron en el rango de temperaturas entre 61 y 66 °C, con la excepción de la aleación 625 que repasivó a 45 °C.

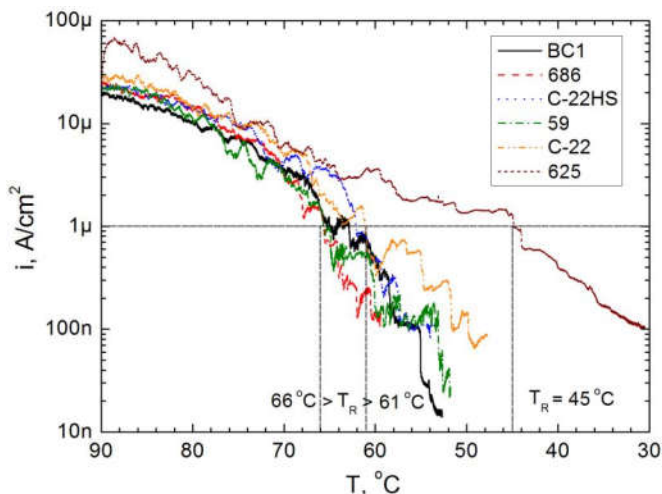


Figura 2: Densidad de corriente en función de la temperatura para un enfriamiento a 0,333 K/h.

La aleación BC1, con el menor contenido de Cr (13%) y el mayor de Mo (22%) entre las estudiadas (Tabla 1), presentó el mejor desempeño frente a la corrosión en rendijas ya que repasivó a temperaturas mayores a las esperadas a todas las velocidades de enfriamiento utilizadas. La aleación 625, con el menor contenido de Mo (9%) entre las estudiadas, presentó el peor desempeño frente a la corrosión en rendijas con una temperatura de repasivación entre 16 y 21 °C menor que el resto de las aleaciones. Las aleaciones C-22, 59, C-22HS y 686 presentaron un comportamiento similar frente a la repasivación por enfriamiento, por debajo del desempeño de la aleación BC1 pero por encima del desempeño de la aleación 625. Estas cuatro aleaciones poseen un contenido de Cr entre 21 y 23%, un contenido de Mo entre 13 y 17%, y algunas de ellas poseen hasta 3,7% de W (Tabla 1). El molibdeno, y en menor medida el tungsteno, son los aleantes que poseen un mayor efecto sobre el proceso de repasivación.⁷

Los resultados obtenidos permiten asegurar que el criterio utilizado para garantizar la integridad de los contenedores de residuos de nivel alto frente a la corrosión en rendijas es conservador. La información obtenida mediante ensayos isotérmicos se puede utilizar para predecir la repasivación por enfriamiento con un margen de seguridad dada la extrema lentitud del proceso en repositorios nucleares.

Referencias

- [1] D.C. Agarwal, N. Sridhar, Nickel and Nickel Alloys in Uhlig's Corrosion Handbook 837–852, 2011, John Wiley & Sons, Inc.
- [2] Z. Szklarska-Smialowska, Pitting and Crevice Corrosion, 2005, NACE International.
- [3] S. Valen, P.O. Gartland, Crevice Corrosion Repassivation Temperatures of Highly Alloyed Stainless Steels, Corrosion 51, 1995, 750–756.
- [4] F. Hua, G.M. Gordon, Corrosion Behavior of Alloy 22 and Ti Grade 7 in a Nuclear Waste Repository Environment, Corrosion 60, 2004, 764–777.
- [5] ASTM G192 – 08, Standard Test Method for Determining the Crevice Repassivation Potential of Corrosion-Resistant Alloys Using a Potentiodynamic-Galvanostatic-Potentiostatic Technique, ASTM Handbook Vol. 03.02, 2008, ASTM International.
- [6] E.C. Hornus, C.M. Giordano, M.A. Rodríguez, R.M. Carranza, R.B. Rebak, Effect of Temperature on Crevice Corrosion Susceptibility of Nickel Alloys Containing Chromium and Molybdenum. J. Electrochem. Soc. 162, 2015, C105–C113.
- [7] A.K. Mishra, D.W. Shoosmith, Effect of Alloying Elements on Crevice Corrosion Inhibition of Nickel-Chromium-Molybdenum-Tungsten Alloys Under Aggressive Conditions: An Electrochemical Study, Corrosion 70, 2014, 721–730.