

# CORROSIÓN EN RENDIJAS DE LA ALEACIÓN C-22 EN PRESENCIA DE CLORUROS Y FLUORUROS.

Carranza R. M.<sup>a</sup>, Rodríguez M. A.<sup>a</sup> y Rebak R. B.<sup>b</sup>

<sup>a</sup>U. A. Materiales, CAC – CNEA – Av. General Paz 1499 - (B1650KNA) San Martín (Buenos Aires) ARGENTINA.

<sup>d</sup>Lawrence Livermore National Laboratory, Livermore, CA, USA.

[maalrodr@cnea.gov.ar](mailto:maalrodr@cnea.gov.ar)

## Resumen

La Aleación C-22 es uno de los materiales candidatos para la construcción de contenedores de residuos nucleares de alta actividad. Esta aleación es muy resistente a la corrosión localizada, sin embargo puede ser susceptible a la corrosión en rendijas en soluciones de cloruros (Cl<sup>-</sup>) bajo condiciones agresivas. El efecto del ion fluoruro (F<sup>-</sup>) sobre la corrosión en rendijas inducida por cloruros aun no ha sido bien establecido. El objetivo del presente trabajo es estudiar la susceptibilidad a la corrosión en rendijas de la aleación C-22 en diferentes mezclas de cloruros y fluoruros.

Se realizaron curvas de polarización potenciodinámica en soluciones desaireadas de cloruros, fluoruros y diferentes mezclas cloruro-fluoruro, a 90°C y pH 6. Las concentraciones de cloruro [Cl<sup>-</sup>] utilizadas fueron  $0,001 \text{ M} \leq [\text{Cl}^-] \leq 1 \text{ M}$  y las relaciones molares fluoruro/cloruro  $[\text{F}^-]/[\text{Cl}^-]$  fueron de  $0,1 \leq [\text{F}^-]/[\text{Cl}^-] \leq 10$ .

La Aleación C-22 fue susceptible a la corrosión en rendijas en las soluciones puras de cloruros pero fue inmune a este tipo de ataque en las soluciones puras de fluoruros. El ion fluoruro se comportó como un inhibidor débil de la corrosión en rendijas inducida por cloruros. En las soluciones mezclas de haluros se halló que una relación molar  $[\text{F}^-]/[\text{Cl}^-]$  entre 5 y 10 condujo a la inhibición total de la corrosión en rendijas. Para relaciones  $[\text{F}^-]/[\text{Cl}^-]$  menores que 5 se observó un efecto inhibidor moderado o nulo.

## Introducción

El almacenamiento geológico profundo en formaciones geológicas estables es la alternativa más firme para la disposición final de residuos nucleares de alta actividad [1]. Los repositorios geológicos se basan en el principio multi-barrera, que consiste en interponer una serie de barreras naturales e ingenieriles entre los residuos y la biosfera [1]. Estas barreras deben asegurar que el tiempo de tránsito hasta la biosfera de cualquier radionucleido potencialmente liberado sea lo suficientemente prolongado como para que, al alcanzarla, su actividad haya decaído hasta un valor que no modifique los rangos del fondo radiactivo natural ni supere los valores aceptados de dosis de exposición para personas [1]. Este sistema redundante debe garantizar la ausencia de impacto no deseado sobre el hombre y la biosfera [1]. La función de las barreras naturales es contribuir al aislamiento de los residuos, minimizando la cantidad de agua entrante al emplazamiento y limitando el transporte de los residuos [1,2]. Las barreras ingenieriles se diseñan específicamente para prolongar el aislamiento de los residuos dentro del depósito y limitar su potencial liberación [1,2]. La principal barrera ingenieril es el contenedor que aloja a los residuos. Los materiales candidatos para la construcción del contenedor deben cumplir con los requisitos de resistencia a la

corrosión, resistencia mecánica, buena conductividad térmica, estabilidad frente al calor y a la radiación [1]. La mayor parte de los países que planifican la disposición final de residuos nucleares de alta actividad, entre ellos Argentina, todavía no ha tomado una decisión sobre los materiales que se utilizarán en la construcción de la barrera ingenieril y se halla en la etapa de estudios geológicos de viabilidad [1].

La Aleación C-22 es una aleación en base níquel que contiene 22% Cr, 13% Mo, 3% W y 3% Fe aproximadamente [3]. La misma fue diseñada para resistir la corrosión en condiciones tanto oxidantes como reductoras, en los medios agresivos más comúnmente utilizados en la industria [3,4]. El níquel (Ni) presenta una elevada resistencia a la corrosión en álcalis concentrados, el cromo (Cr) favorece la formación de un óxido pasivo protector en condiciones oxidantes; mientras que el molibdeno (Mo) y el tungsteno (W) son aleantes que ejercen un efecto benéfico en condiciones reductoras, ya que presentan bajas corrientes de descarga de hidrógeno [4]. Esta aleación es utilizada en medios que contienen cloruros a alta temperatura en los cuales los aceros inoxidable austeníticos sufren picado, corrosión en rendijas y corrosión bajo tensión [3,4]. La Aleación C-22 es una de las candidatas para la fabricación de la barrera resistente a la corrosión de contenedores de residuos nucleares de alta actividad, y ya ha sido seleccionada para la pared externa de los contenedores del repositorio de Yucca Mountain, Nevada, Estados Unidos [1,2].

Resulta necesario evaluar la factibilidad del uso de las diferentes aleaciones candidatas, como la Aleación C-22, para la construcción de los contenedores de residuos, especialmente en lo que respecta a su resistencia a la corrosión. Los contenedores prestarán servicio en ambientes naturales caracterizados como soluciones acuosas multi-iónicas [1,2] con una gran variedad de iones. Se estima que este material podría sufrir tres tipos diferentes de deterioro: corrosión general, corrosión localizada (específicamente en rendijas) y corrosión bajo tensión [2,5,6]. Desde el punto de vista de la corrosión en rendijas, el ion cloruro es el más agresivo [2,4-8], mientras que oxi-aniones tales como nitrato [2,4-8], sulfato [2,4-8], carbonato y bicarbonato [8] son reconocidos inhibidores. Es conocido también el efecto agresivo del ion fluoruro desde el punto de vista de la corrosión general, tanto en la pasividad como en la transpasividad [9-13]. Sin embargo su efecto sobre la corrosión en rendijas no está claramente establecido [14,15]. Algunos investigadores sostienen que podría potenciar el efecto del ion cloruro [14]; otros afirman que sería un inhibidor [15].

## Objetivos

Evaluar la susceptibilidad a la corrosión en rendijas de la aleación C-22 en presencia de cloruros, fluoruros y diferentes mezclas de ambos iones. Determinar el efecto del ion fluoruro sobre la corrosión en rendijas inducida por el ion cloruro.

## Procedimientos

Se utilizaron probetas de aleación C-22 en solución sólida (*Mill Annealed*) con la siguiente composición nominal en peso: 56% Ni, 22% Cr, 13% Mo, 3% W, 3% Fe, 2,5% Co, 0,35% V, 0,08% Si, 0,05% Mn, 0,01% C. Las mismas fueron de tipo PCA (*Prism Crevice Assembly*) [16] de dimensiones aproximadas 19 mm x 19 mm x 9,5 mm, con un orificio central circular de 7 mm de diámetro (**Fig. 1a**). Estas probetas están especialmente diseñadas para el estudio de la corrosión en rendijas [16]. Dos

formadores de rendijas de material cerámico recubierto en PTFE (Politetrafluoretileno) fueron ajustados contra las dos caras principales de cada probeta con un torque adecuado mediante un tornillo de acero inoxidable introducido a través del orificio central (**Fig. 1b**). El mismo se envolvió con cinta de PTFE para evitar el contacto eléctrico con la probeta. Cada probeta se roscó a una varilla metálica que se utilizó como contacto eléctrico y se introdujo en un portaprobetas (**Fig. 1c**). Esta varilla fue aislada de la solución mediante una junta de PTFE que determinó otra rendija sobre la probeta. Se aplicó un torque adecuado sobre una tuerca para evitar el pasaje de solución hacia la zona del contacto eléctrico con la varilla roscada. El área de la muestra expuesta a la solución fue de  $14 \text{ cm}^2$  aproximadamente (área ocluida:  $2,0 \text{ cm}^2$ ). Las probetas fueron pulidas dentro de la hora previa a cada ensayo con papeles abrasivos hasta una terminación superficial de 600. Se utilizaron celdas electroquímicas convencionales de tres electrodos: (a) de vidrio borosilicato, y (b) de acero inoxidable con un recubrimiento de PTFE. Todas las experiencias realizadas en presencia de fluoruros se llevaron a cabo en la celda (b), exceptuando los casos en que se indique expresamente lo contrario. Como contraelectrodo se utilizaron dos láminas de platino de gran área conectadas eléctricamente. Se utilizó un electrodo de referencia de calomel saturado (ECS) ( $E_{\text{ECS}} = E_{\text{ENH}} + 0,244 \text{ V}$ ). Todos los valores de potencial mencionados en adelante se darán con respecto a éste ( $V_{\text{ECS}}$ ). El electrodo de referencia, montado en un compartimiento exterior, se conectó con la solución mediante un capilar de Luggin. La celda se mantuvo a una temperatura constante de  $90 \pm 0,5^\circ\text{C}$  mediante un baño de agua suministrado por un termostato. Además, se evitó la concentración de la solución por evaporación mediante el uso de un condensador refrigerado por agua que contó con una trampa de agua. Los electrolitos utilizados fueron mezclas de NaCl, NaF, KCl y KF (concentraciones de cloruro:  $0,001 \text{ M} \leq [\text{Cl}^-] \leq 1 \text{ M}$  y relaciones molares cloruro/fluoruro:  $0,1 \leq [\text{F}^-]/[\text{Cl}^-] \leq 10$ ). También se realizaron experiencias en NaCl 0,001 M, 0,01 M, 0,1 M y 1 M y en NaF saturado (aprox. 1M). El pH de cada una de las soluciones se fijó en 6 mediante la adición de pequeñas cantidades de NaOH, HF ó HCl.

Se realizaron curvas de polarización potenciodinámica (**CPP**) [16]. Se partió desde un potencial 0,150 V más catódico que el potencial de corrosión hacia potenciales anódicos, hasta alcanzar una densidad de corriente anódica de  $1\text{-}10 \text{ mA/cm}^2$  ó un potencial de  $0,850 V_{\text{ECS}}$  (lo primero que ocurriese). Al llegar a este punto se invirtió el sentido del barrido, finalizándose la experiencia cuando la densidad de corriente anódica fue menor a  $1 \mu\text{A/cm}^2$ . La velocidad de barrido utilizada fue de  $0,167 \text{ mV/s}$ . Previamente al barrido, se realizó un tratamiento catódico de 5 minutos al potencial inicial. El oxígeno disuelto en la solución se desplazó mediante el burbujeo de nitrógeno durante 1 hora previa a la experiencia y a lo largo de toda la misma. Lo anterior se complementó con la observación de las probetas en los microscopios óptico y electrónico de barrido.

## Resultados

La **Figura 2** muestra curvas de polarización potenciodinámica (**CPP**) de la Aleación C-22 en soluciones de NaCl de diferentes concentraciones a pH 6 y  $90^\circ\text{C}$ . Se observó un amplio rango de pasividad con valores similares de corriente de pasividad en las cuatro soluciones (**Fig. 2**). La ocurrencia de corrosión en rendijas se evidenció por una histéresis entre los barridos directo e inverso de potenciales (**Fig. 2**). De estas **CPP** se pueden extraer dos parámetros importantes en el estudio de la corrosión en

rendijas [2,4-8]: el potencial de ruptura de la pasividad y el potencial de repasivación. Los mismos se cuantificaron de acuerdo a diferentes criterios hallados en la literatura [4,5]:

- Potencial de ruptura de la pasividad:  $E_{20}$  es aquel potencial al cual la densidad de corriente anódica alcanza  $20 \mu\text{A}/\text{cm}^2$  en el barrido directo de potencial.
- Potencial de repasivación:  $E_{R1}$  es el potencial al cual la densidad de corriente disminuye por debajo de  $1 \mu\text{A}/\text{cm}^2$  en el barrido inverso de potencial; o bien  $E_{CO}$  (*CO: cross over*) es el potencial de intersección de las curvas de barrido directo e inverso de potencial.

En la **Figura 3** se representan los tres parámetros críticos ( $E_{20}$ ,  $E_{R1}$  y  $E_{CO}$ ) en función de la concentración de cloruro. A medida que aumentó la concentración de cloruros se observó una disminución de  $E_{20}$ ,  $E_{R1}$  y  $E_{CO}$ . Para las concentraciones de cloruro 0,5 M y 1 M,  $E_{20}$  estuvo determinado por el inicio de la corrosión en rendijas, ya que el comienzo de la transpasividad a pH 6 ocurre a potenciales mayores ( $\sim 0,500 V_{ECS}$ ) [11]. Para concentraciones de cloruro entre 0,1 M y 0,001 M la ruptura de la pasividad ( $E_{20}$ ) pudo haber estado determinada tanto por el inicio de la transpasividad como por el de la corrosión en rendijas, o por ambos eventos simultáneamente. Los potenciales  $E_{R1}$  y  $E_{CO}$  tuvieron valores muy próximos entre sí en todo el rango de mediciones (**Fig. 3**) debido a que la corriente de pasividad fue cercana a  $1 \mu\text{A}/\text{cm}^2$  en todas las experiencias. Usualmente se asume una relación del tipo  $E = A - B \log[Cl^-]$  para el potencial de repasivación (E) en función de la concentración de cloruros ( $[Cl^-]$ ); donde A y B son constantes [17]. Para  $E_{R1}$  y  $E_{CO}$  en soluciones de cloruros, a pH 6 y  $90^\circ\text{C}$  (**Fig. 3**), se obtuvieron mediante ajustes por cuadrados mínimos las relaciones que se indican a continuación ( $[Cl^-]$  es concentración molar y  $R^2$  es el coeficiente de correlación).

$$\begin{array}{ll} E_{R1} = -0,127 - 0,056 \cdot \log[Cl^-] & R^2 = 0,959 \\ E_{CO} = -0,125 - 0,050 \cdot \log[Cl^-] & R^2 = 0,953 \end{array}$$

La dispersión de los parámetros estudiados se analizó para la solución de NaCl 1M a pH 6 y  $90^\circ\text{C}$ . Sobre un total de cuatro **CPP** realizadas los valores medios de  $E_{20}$ ,  $E_{R1}$  y  $E_{CO}$  fueron 0,216; -0,139 y -0,139  $V_{ECS}$  respectivamente, y sus desviaciones estándar fueron 0,100; 0,008 y 0,014  $V_{ECS}$ . El potencial de ruptura de la pasividad ( $E_{20}$ ) presentó una considerable dispersión estadística; en cambio los potenciales de repasivación ( $E_{R1}$  y  $E_{CO}$ ) fueron muy reproducibles. En el futuro se propone analizar la reproducibilidad de estos parámetros en soluciones menos agresivas (*i. e.* concentraciones de cloruros más bajas), en las cuales se supone que aumentaría la dispersión.

La **Figura 4** presenta dos **CPP** realizadas en NaF  $\sim 1\text{M}$ , a pH 6 y  $90^\circ\text{C}$ . Una de ellas fue llevada a cabo en una celda electroquímica de vidrio borosilicato (a) y la otra en una celda de acero inoxidable con recubrimiento de PTFE (b). En ningún caso se observó corrosión en rendijas ni picado. La curva realizada en celda de vidrio (a) presentó un pico de corriente en la zona de potenciales de transpasividad ( $E > 0,400 V_{ECS}$ ), mientras que la curva realizada en la celda con recubrimiento de PTFE (b) exhibió un incremento sostenido de corriente a dichos potenciales (**Fig. 4**). Al finalizar el ensayo en la celda de vidrio (a) se observó un sólido gelatinoso color verde depositado sobre la probeta, lo cual no fue observado en la celda (b). Análisis químicos de este sólido por fluorescencia de rayos X revelaron la presencia de grandes cantidades de silicio (Si) y níquel (Ni), y en menores proporciones, cromo (Cr) y hierro

(Fe) [10,11]. El silicio detectado probablemente provino de la celda de vidrio borosilicato atacada por los iones fluoruro [10,11]. La sílice amorfa posee gran poder de adsorción y puede atrapar iones pesados [18]. Es conocido el efecto benéfico del silicio en las aleaciones Ni-Cr-Si en medios calificados como súper-oxidantes (*e. g.* H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> concentrado) en los cuales los óxidos ricos en cromo no pueden mantener la pasividad [19]. Esto se atribuye a la formación de un film pseudo-pasivo rico en silicio [19]. La disminución de la corriente que presentó la CPP realizada en la celda de vidrio (a) puede atribuirse al mencionado efecto del silicio, aunque se requiere un estudio más detallado al respecto. Se propone realizar un estudio del efecto de los silicatos sobre la corrosión de la aleación C-22 ya que los mismos se hallan presentes en las formaciones rocosas que albergarán a los contenedores de residuos [1,2]. Para evitar la interferencia de la sílice disuelta en medios conteniendo fluoruros fue necesario minimizar la cantidad de vidrio en contacto con la solución. Todas las mediciones en presencia de fluoruros fueron llevadas a cabo en la celda electroquímica de acero inoxidable con un recubrimiento de PTFE (b).

En la **Figura 5** se observan **CPP** realizadas en medios conteniendo NaCl 0,1M, a pH 6 y 90°C, y diferentes concentraciones de NaF. A medida que se incrementó la concentración de fluoruros se presentó un importante aumento de la densidad de corriente de pasividad (**Fig. 5**) y un incremento más abrupto de la corriente posterior a la ruptura de la pasividad (**Fig. 5**, NaCl 0,1M + NaF 0,7M y NaCl 0,1M + NaF ~1M). Para concentraciones bajas de fluoruro (NaF 0,1M y NaF 0,01M) se observó una considerable histéresis entre los barridos directo e inverso de potenciales (**Fig. 5**); mientras que para concentraciones de fluoruro más elevadas (NaF 0,7M y NaF 1M) los barridos directo e inverso fueron casi coincidentes (**Fig. 5**). La probeta ensayada en NaCl 0,1M + NaF ~1M no sufrió corrosión en rendijas. Las probetas ensayadas en las soluciones con menor concentración de fluoruro (0,7M; 0,1M y 0,01M) sufrieron diferentes intensidades de ataque localizado bajo los formadores de rendijas. En ningún caso se observó corrosión por picado.

El ataque localizado que se halló al finalizar las **CPP** en las probetas que sufrieron corrosión en rendijas se produjo siempre bajo los formadores de rendijas (**Fig 6**), especialmente en los bordes (**Fig 7**). Con frecuencia se observó en imágenes de microscopio electrónico de barrido que se revelaba la estructura de granos de la aleación (**Fig 8a**) e incluso se distinguieron diferentes planos cristalinos (**Fig 8b**). El tipo de ataque sufrido puede calificarse como cristalino [17] y seguiría los planos de mayor energía en la estructura de granos del cristal.

Debido a la diferencia significativa entre las densidades de corriente de pasividad de los medios con altas concentraciones de fluoruros (>0,1M) y los medios con bajas concentraciones de fluoruros (**Fig. 5**) se escogió al parámetro  $E_{CO}$  como potencial de repasivación con fines comparativos. Esto se fundamentó en que las mayores densidades de corriente de pasividad de los medios con altas concentraciones de fluoruros podrían distorsionar el efecto inhibitor de este ion (**Fig. 5**) si se utilizara otro criterio ( $E_{R1}$ ).

En la **Figura 9** se presentan los potenciales de repasivación ( $E_{CO}$ ) para la aleación C-22 en función de la concentración de cloruros [Cl<sup>-</sup>], para diferentes relaciones molares fluoruro/cloruro ([F<sup>-</sup>]/[Cl<sup>-</sup>]) a pH 6 y 90°C. Como tendencia general se observó que  $E_{CO}$  disminuyó con la concentración de cloruros y aumentó con la relación [F<sup>-</sup>]/[Cl<sup>-</sup>] (**Fig. 9**). Una relación fluoruro/cloruro mínima ([F<sup>-</sup>]/[Cl<sup>-</sup>] > 2) fue requerida para tener un efecto significativo sobre el valor de  $E_{CO}$ . Para relaciones [F<sup>-</sup>]/[Cl<sup>-</sup>] = 7 se detectó una intensidad de ataque muy baja o nula por corrosión en rendijas, y para relaciones [F<sup>-</sup>]/[Cl<sup>-</sup>] = 10 no se observó corrosión en rendijas en ningún caso. La relación

$[F^-]/[Cl^-]$  umbral para tener un efecto inhibitor total estuvo entre 5 y 10. Para  $[Cl^-]=0,01M$ , la relación  $[F^-]/[Cl^-]=5$  fue suficiente para inhibir la corrosión en rendijas por completo; en cambio para  $[Cl^-]=0,1M$ , fue necesaria una relación  $[F^-]/[Cl^-]=10$  para obtener el mismo efecto. Lo anterior sugiere que esta relación umbral aumentaría para mayores concentraciones (absolutas) de cloruros. Se propone realizar en el futuro ensayos potencioestáticos a  $E > E_{CO}$  para diferentes relaciones  $[F^-]/[Cl^-]$  cuantificando la magnitud del ataque localizado, de modo tal de confirmar los resultados obtenidos en el presente trabajo y profundizar el conocimiento del sistema en estudio.

Basado en estudios realizados en níquel (Ni) y hierro (Fe), B. R. MacDougall [14] sostiene que las mezclas de fluoruros y cloruros pueden ser extremadamente perjudiciales con respecto a la ruptura localizada de la pasividad de la aleación C-22. Esto lo atribuye al debilitamiento del film pasivo provocado por el ion fluoruro (produciendo gran cantidad de rupturas localizadas) y a la interferencia del ion cloruro en la auto-reparación del mismo [14]. Por otra parte, R. C. Newman afirma que los iones fluoruro no son especies agresivas para la corrosión localizada de los aceros inoxidable [15] y que dado que el ácido fluorhídrico (HF) es un ácido débil, el fluoruro podría actuar como un inhibidor de la corrosión localizada de la aleación C-22 [15].

De acuerdo a los resultados obtenidos en el presente trabajo y a la experiencia previa acumulada por los autores [10-13] sobre el comportamiento frente a la corrosión de la aleación C-22 en mezclas de cloruros y fluoruros, se puede concluir que el ion fluoruro resulta agresivo con respecto a la disolución pasiva y transpasiva [10-13] (**Fig. 5**), pero se comporta como un inhibidor débil frente a la corrosión en rendijas inducida por cloruros (**Fig. 9**). Los inhibidores más estudiados en este sistema son oxi-aniones tales como nitrato [2,5-8], sulfato [2,5-8], y en menor medida carbonato y bicarbonato [8]. Estos aniones permiten obtener una inhibición total de la corrosión en rendijas con relaciones molares  $[Inhibidor]/[Cl^-]$  del orden de 0,1-0,5 [6] (en condiciones experimentales similares a las utilizadas en el presente trabajo: temperatura, pH, etc.). En cambio, las relaciones  $[F^-]/[Cl^-]$  requeridas para una inhibición total de la corrosión en rendijas fueron al menos de un orden de magnitud mayores (5-10).

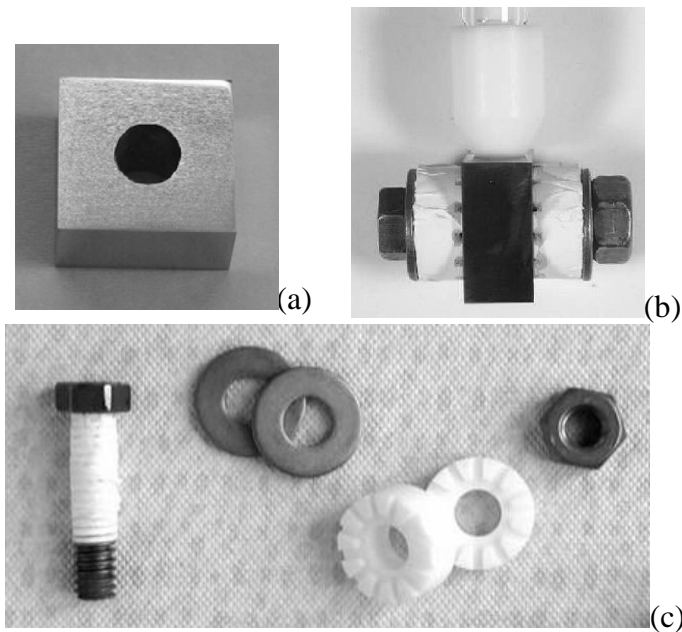
## Conclusiones

1. A pH 6 y 90°C, la Aleación 22 sufrió corrosión en rendijas en todas las soluciones puras de NaCl para concentraciones  $[Cl^-]$  entre  $10^{-3}M$  y 1M, pero no presentó este tipo de ataque en solución conteniendo sólo NaF 1M.
2. Los potenciales de repasivación ( $E_{CO}$ ) de la Aleación C-22 para todas las soluciones estudiadas disminuyeron con la concentración de cloruros y aumentaron junto con la relación fluoruro/cloruro.
3. El ion fluoruro se comportó como un inhibidor débil de la corrosión en rendijas inducida por cloruros en la aleación C-22.
4. Para lograr una inhibición total de la corrosión en rendijas fue necesario una relación molar fluoruro/cloruro entre 5 y 10 a 90°C y pH 6.
5. Para relaciones molares fluoruro/cloruro menores que 5 se observó un efecto inhibitor moderado o nulo.

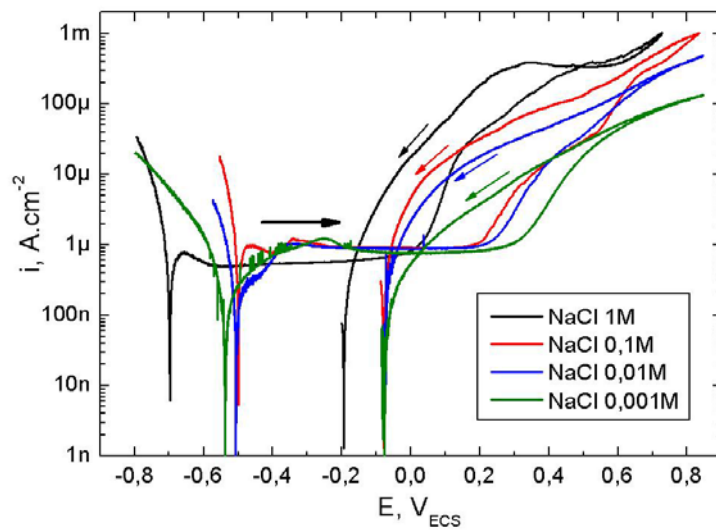
## Referencias

1. Geological Challenges in Radioactive Waste Isolation. Third Worldwide Review. – Eds. P. A. Witherspoon and G. S. Bodvarsson – EOLBNL, University of California, Berkeley, CA. U.S.A. (2001).
2. G. M. Gordon, Corrosion, **58**, pp 811-825 (2002).
3. Haynes Internacional - Hastelloy C-22 Alloy - H-2019E (2002).
4. R. B. Rebak en Corrosion and Environmental Degradation, Vol II, pp 69-111 (Wiley-VCH, 2000: Weinheim, Germany).
5. R. B. Rebak y J. C. Estill in Fall Meeting of the Materials Research Society, Boston, Massachusetts, 2-6 December 2002, Vol. **757**, Paper II4.1, pp 713-721.
6. K. J. Evans, y R. B. Rebak, Corrosion Science a Retrospective and Current Status in Honor of R. P. Frankenthal, The Electrochemical Society 2002, Pennington, New Jersey, 2002-13, pp. 344-354.
7. B. A. Kehler, G. O. Ilevbare and J. C. Scully, Corrosion, **57**, pp 1042-1065 (2001).
8. D. S. Dunn et al. “Localized Corrosion Resistance and Mechanical Properties of Alloy 22 Waste Package Outer Containers” JOM, January 2005, pp 49-55.
9. N. S. Meck, P. Crook, S. D. Day, y R. B. Rebak, Paper 03682, Corrosion/03 NACE Intl, 2003, Houston, Texas.
10. M. A. Rodríguez, R. M. Carranza y R. B. Rebak, Paper 04700, Corrosion/04, NACE Intl., 2004, Houston, Texas.
11. M. A. Rodríguez, Tesis de Maestría, Instituto de Tecnología “J. A. Sabato”, UNSAM, 2004.
12. M. A. Rodríguez, R. M. Carranza, S. D. Day y R. B. Rebak, Paper 05599, Corrosion/05, NACE Intl, 2005, Houston, Texas.
13. M. A. Rodríguez, R. M. Carranza y R. B. Rebak, Met. Trans. A Vol **36A**-No.5, 2005, pp.1179-1185.
14. B. R. MacDougall, en Proceedings from an Intl. Workshop on Long-Term Passive Behavior, 19 y 20 de Julio, Arlington, Virginia, ed.: A. A. Sagüés y C. A. W. Di Bella, USNWTRB, 2001, pp. 49-54.
15. R. C. Newman, Compilation of Special Topic Reports, ed.: F. M. G. Wong y J. H. Prayer, 2002, Topic 10.
16. Annual Book of ASTM Standards, 1996, G78-95, p 315 y G61-86, p 239.
17. R. B. Rebak, Paper 05610, Corrosion/05, NACE Intl, 2005, Houston, Texas.
18. I. M. Kolthoff, E. B. Sandell, E. J. Meehan and S. Bruckenstein - Análisis Químico Cuantitativo - Librería y Editorial Nigar S. R. L., Buenos Aires, Cuarta Edición, 1972.
19. Haynes International - Guide to corrosion-resistant nickel alloys - H-2114B (2002).

## Gráficos

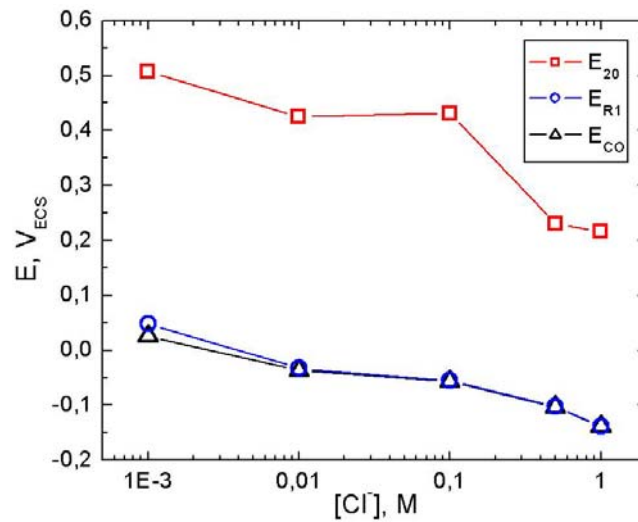


**Figura 1.** (a) Probeta tipo PCA (*Prism Crevice Assembly*) de aleación C-22 (b) Dispositivo completo armado montado en el portaprobetas (c) Tornillo, tuerca, arandelas de acero inoxidable y formadores de rendijas cerámicos.

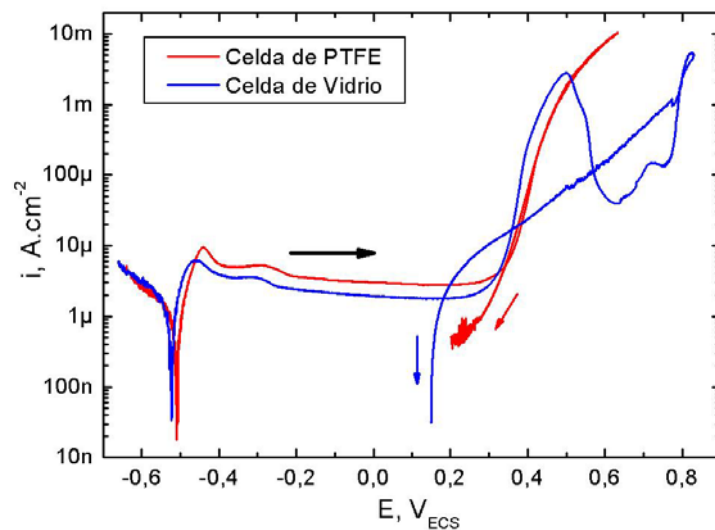


**Figura 2.** Curvas de polarización potenciodinámica de la Aleación C-22 en soluciones de NaCl de diferentes concentraciones a pH 6 y 90°C.

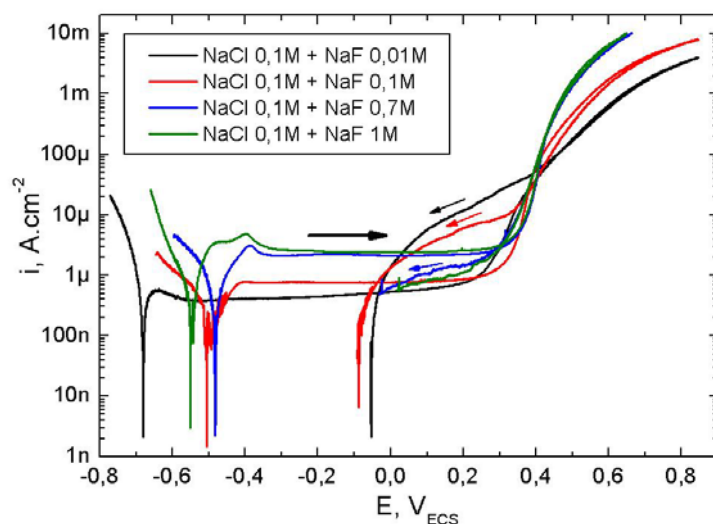




**Figura 3.** Potenciales de ruptura de la pasividad ( $E_{20}$ ), y de repasivación ( $E_{R1}$  y  $E_{CO}$ ) en función de la concentración de cloruros a pH 6 y 90°C.



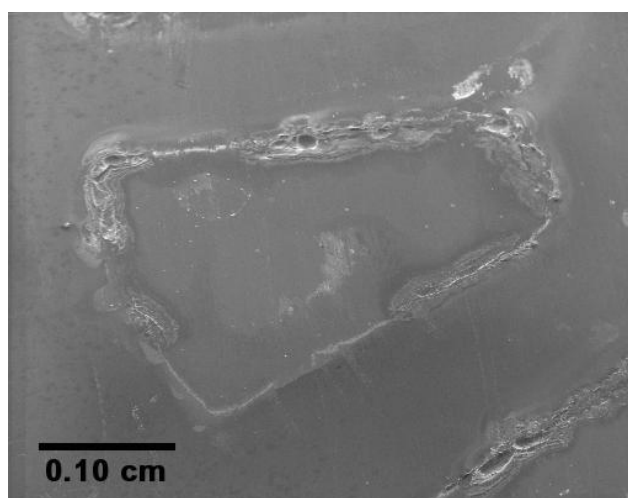
**Figura 4.** Curvas de polarización potenciodinámica de la Aleación C-22 en NaF ~1M a pH 6 y 90°C.



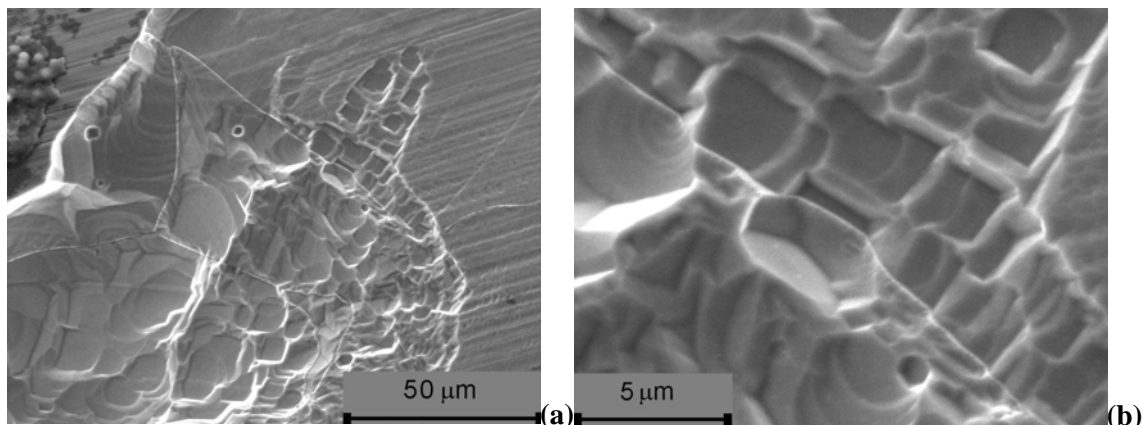
**Figura 5.** Curvas de polarización potenciodinámica de la Aleación C-22 en NaCl 0,1M con diferentes concentraciones de NaF, a pH 6 y 90°C.



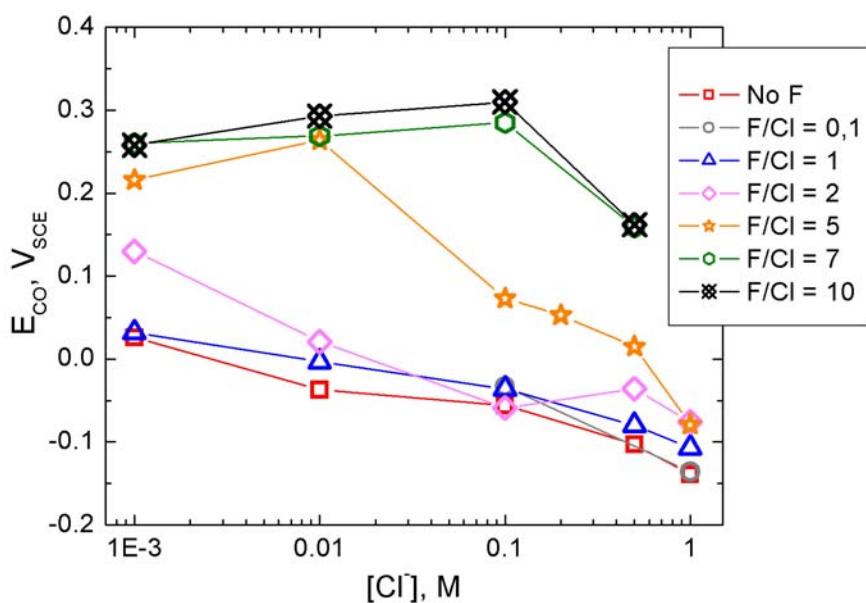
**Figura 6.** Probeta PCA de Aleación C-22 que sufrió corrosión en rendijas durante una curva de polarización potenciodinámica en NaCl 1M, a pH 6 y 90°C.



**Figura 7.** Fotografía de microscopio electrónico de barrido de una probeta que sufrió corrosión en rendijas durante una curva de polarización potenciodinámica en NaCl 1M+ NaF 0,1M, a pH 6 y 90°C. Magnificación: 32x.



**Figura 8.** Fotografías de microscopio electrónico de barrido de una probeta que sufrió corrosión en rendijas durante una curva de polarización potenciodinámica en KCl 0,5M+ NaF ~1M, a pH 6 y 90°C. Magnificación: (a) 440x (b) 3520x.



**Figura 9.** Potenciales de repasivación  $E_{CO}$  en función de la concentración de cloruros para diferentes relaciones molares  $[F^-]/[Cl^-]$  a pH 6 y 90°C. Para  $[Cl^-] > 0,2M$  y  $[F^-]/[Cl^-] > 2$ , se utilizaron sales de potasio (KF y KCl).

## CREVICE CORROSION OF ALLOY 22 IN FLUORIDE AND CHLORIDE CONTAINING SOLUTIONS

Carranza R. M.<sup>a</sup>, Rodríguez M. A.<sup>a</sup> y Rebak R. B.<sup>b</sup>

<sup>a</sup>U. A. Materiales, CAC – CNEA – Av. General Paz 1499 - (B1650KNA) San Martín (Buenos Aires) ARGENTINA.

<sup>d</sup>Lawrence Livermore National Laboratory, Livermore, CA, USA.

[maalrodr@cnea.gov.ar](mailto:maalrodr@cnea.gov.ar)

### Abstract

Alloy 22 (N06022) is highly resistant to localized corrosion. Alloy 22 may be susceptible to crevice corrosion in pure chloride ( $\text{Cl}^-$ ) solutions under aggressive environmental conditions. The effect of the fluoride ( $\text{F}^-$ ) on the susceptibility to crevice corrosion induced by chloride ions is still not well established. The objective of the present work was to explore the crevice corrosion resistance of this alloy to different mixtures of fluorides and chlorides.

Cyclic potentiodynamic polarization (CPP) tests were conducted in deaerated aqueous solutions of pure halide ions and also in different mixtures of chloride and fluoride at 90°C and pH 6. The range of chloride concentration  $[\text{Cl}^-]$  was  $0.001 \text{ M} \leq [\text{Cl}^-] \leq 1 \text{ M}$  and the range of molar fluoride to chloride ratio  $[\text{F}^-]/[\text{Cl}^-]$  was  $0.1 \leq [\text{F}^-]/[\text{Cl}^-] \leq 10$ .

Results showed that Alloy 22 was susceptible to crevice corrosion in all the pure chloride solutions but not in the pure fluoride solutions. A molar ratio  $[\text{F}^-]/[\text{Cl}^-]$  ranging from 5 to 10 was required for the inhibition of crevice corrosion to be complete in the halide mixtures. A moderate or nil inhibitive effect was observed for molar ratios  $[\text{F}^-]/[\text{Cl}^-] < 5$ .