

**CORROSION OF ALLOY C-22 IN
ORGANIC ACID SOLUTIONS**

Carranza R.M.⁽¹⁾, Rodríguez M.A.⁽¹⁾, Giordano C.M.⁽¹⁾ y Rebak R.B.⁽²⁾

(1) Unidad de Actividad Materiales – Centro Atómico Constituyentes – CNEA
Av. General Paz 1499 (1650) – San Martín, Buenos Aires, Argentina.

(2) GE Global Research Center
1 Research Circle, CEB2505, Niskayuna, NY 12309, USA
E-mail (autor de contacto): carranza@cnea.gov.ar

ABSTRACT

Electrochemical studies such as cyclic potentiodynamic polarization (CPP) and electrochemical impedance spectroscopy (EIS) were performed to determine the corrosion behavior of Alloy 22 (N06022) in 1M NaCl solutions at various pH values from acidic to neutral at 90°C. All the tested material was wrought Mill Annealed (MA). Tests were also performed in NaCl solutions containing weak organic acids such as oxalic, acetic, citric and picric acids.

Results show that the corrosion rate of Alloy 22 was significantly higher in solutions containing oxalic acid than in solutions of pure NaCl at the same pH. Citric and Picric acids showed a slightly higher corrosion rate, and Acetic acid maintained the corrosion rate of pure chloride solutions at the same pH. Organic acids revealed to be weak inhibitors for crevice corrosion. Higher concentration ratios, compared to nitrate ions, were needed to completely inhibit crevice corrosion in chloride solutions.

Results are discussed considering acid dissociation constants, buffer capacity and complex formation constants of the different weak acids.

CORROSIÓN DE LA ALEACIÓN C-22 EN SOLUCIONES DE ACIDOS ORGÁNICOS

Carranza R.M.⁽¹⁾, Rodríguez M.A.⁽¹⁾, Giordano C.M.⁽¹⁾ y Rebak R.B.⁽²⁾

(1) Unidad de Actividad Materiales – Centro Atómico Constituyentes – CNEA
Av. General Paz 1499 (1650) – San Martín, Buenos Aires, Argentina.

(2) GE Global Research Center
1 Research Circle, CEB2505, Niskayuna, NY 12309, USA
E-mail (autor de contacto): carranza@cnea.gov.ar

RESUMEN

La Aleación 22 es una de las aleaciones seleccionadas internacionalmente como candidata para la pared externa resistente a la corrosión de los contenedores de residuos radioactivos de alta actividad. La aleación C-22 pertenece a la familia de aleaciones Ni-Cr-Mo-W y es muy resistente a la corrosión localizada en soluciones conteniendo cloruros, a temperaturas cercanas a la de ebullición. Bajo severas condiciones ambientales tales como altas temperaturas y elevadas concentraciones de cloruros, esta aleación puede ser susceptible a la corrosión en rendijas. El objetivo del presente trabajo es estudiar el efecto del agregado de ácidos orgánicos (acético, pícrico, cítrico y oxálico) sobre la susceptibilidad a la corrosión generalizada y en rendijas de la aleación C-22 en NaCl 1M a 90°C.

Se realizaron ensayos electroquímicos utilizando probetas prismáticas y probetas PCA (Prism Crevice Assembly), estas últimas especialmente diseñadas para el estudio de la corrosión en rendijas. Los mismos incluyen espectroscopía de impedancia electroquímica (EIS) y polarizaciones potenciodinámicas cíclicas (PPC). Se midió la velocidad de corrosión y el potencial de repasivación en función del ácido orgánico agregado y su concentración. Se analizan el efecto del poder complejante, la acidez y el poder regulador del pH del ácido orgánico utilizado sobre la velocidad de corrosión y la susceptibilidad a la corrosión en rendijas.

Los resultados muestran que las soluciones de cloruros con el agregado de ácidos orgánicos en concentraciones desde 0,1M hasta 0,001M no lograron inhibir la corrosión localizada de la aleación en manera apreciable. En estas concentraciones se encontró que el ácido oxálico fue el único que aumentó significativamente la velocidad de corrosión generalizada comparada con soluciones de NaCl 1M al mismo pH. Sólo cuando se incrementó la concentración del componente orgánico frente al cloruro hasta relaciones superiores a 2/1 se logró inhibición completa de la corrosión en rendijas. Para soluciones de ácido acético/acetato de sodio la relación de inhibición orgánico/cloruro fue superior a 10. Las diferencias entre los diferentes ácidos orgánicos no pueden ser explicadas ni por las diferencias en sus constantes ácidas ni por el tamaño molecular.

Palabras clave: Corrosión localizada, aleación de níquel N06022, repasivación, contenedores de residuos radiactivos de alta actividad, ácidos orgánicos.

INTRODUCCIÓN

La Aleación C-22 (N06022) contiene aproximadamente 22% de Cr, 13% de Mo, 3% de W y 3% de Fe. Fue diseñada comercialmente para resistir las aplicaciones industriales más agresivas mostrando baja velocidad de corrosión generalizada tanto en condiciones oxidantes como reductoras.[1] El contenido en Cr protege la aleación en condiciones oxidantes y ácidas mientras que el Mo y el W lo hacen en condiciones reductoras ofreciendo una corriente de descarga de hidrógeno muy baja. [2,3] Debido a su balance entre los contenidos de Cr, Mo y W, la Aleación 22 es muy utilizada en soluciones a alta temperatura y con alto contenido en cloruros, en las cuales los aceros inoxidables austeníticos sufren picado y corrosión bajo tensión.[1-3]

Recientemente se han publicado trabajos en los cuales se describe la corrosión generalizada y localizada de la Aleación 22 en su aplicación como pared externa de contenedores de residuos radioactivos.[4-6]

El agregado de nitratos y otros oxianiones a medios que contienen cloruros disminuye su susceptibilidad a sufrir corrosión en rendijas.[7,8] Recientemente se ha informado que altas concentraciones de iones fluoruro inhiben su corrosión localizada.[9] Se conoce muy poco sobre el comportamiento frente a la corrosión de la Aleación 22 en ácidos orgánicos.[10]

Los hongos y las bacterias pueden descomponer la materia orgánica para producir ácidos orgánicos.[11-16] Entre ellos se encuentran los ácidos: oxálico, acético, propiónico, fórmico, cítrico, butírico, etc. El objetivo de este estudio no es hacer una correlación directa entre los hongos y bacterias alrededor de una estructura enterrada de Aleación 22 y su resistencia a la corrosión, sino utilizar métodos y parámetros electroquímicos para evaluar sistemáticamente la corrosión de la Aleación 22 (N06022) en soluciones de cloruro de sodio con adiciones de ácidos orgánicos y comparar su comportamiento con el de soluciones conteniendo sólo cloruro de sodio al mismo pH.

PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

Se utilizaron dos tipos de probetas de Aleación 22, ambas en solución sólida y 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:

- i) Probetas prismáticas: paralelepípedos de dimensiones aproximadas 12 mm x 12 mm x 15 mm montadas en un portaprobetas de vidrio. Las probetas se roscaron a una varilla metálica que se utilizó como contacto eléctrico, la cual se introdujo en el portaprobetas y fue aislada de la solución con una junta de PTFE (Politetrafluoretileno). El área de la muestra expuesta a la solución fue de 10 cm² aproximadamente.
- ii) Probetas PCA (Prism Crevice Assembly)[9], especialmente diseñadas para el estudio de la corrosión en rendijas, de dimensiones aproximadas 19 mm x 19 mm x 9,5 mm, con un orificio central circular de 7 mm de diámetro. Se presionaron 2 formadores de rendijas de material cerámico (alúmina) recubierto con cinta de PTFE contra las dos caras principales de la probeta. Se aplicó un torque de 7.92 N.m mediante un tornillo de titanio introducido a través del orificio central. Cada probeta se roscó a una varilla metálica que se utilizó como contacto eléctrico y se introdujo en un portaprobetas de vidrio. Esta varilla fue aislada de la solución mediante una junta de PTFE. El área de la muestra expuesta a la solución fue de 14,0 cm² aproximadamente (área ocluida: 2,0 cm²).

Las probetas fueron pulidas dentro de la hora previa a cada ensayo con papeles abrasivos hasta una terminación superficial de 600.

Se utilizó una celda electroquímica convencional de tres electrodos de vidrio borosilicato. Como contraelectrodo se utilizó una lámina de platino de gran área. Se utilizó un electrodo de referencia de calomel saturado (ECS) ($E_{ECS} = E_{ENH} + 0,244$ V). Todos los valores de potencial mencionados en adelante se darán con respecto a éste (V_{ECS}). El electrodo de referencia, montado en un compartimiento exterior refrigerado por agua, se conectó con la solución mediante un capilar de Luggin. La celda se mantuvo a una tempe-

ratura constante de $90 \pm 0,5^\circ\text{C}$ mediante un baño de agua suministrado por un termostato. Se evitó la concentración de la solución por evaporación mediante el uso de un condensador refrigerado por agua que contó de una trampa de agua.

Los ensayos electroquímicos se llevaron a cabo en dos tipos de soluciones:

- i) Soluciones A – NaCl 1M a diferentes valores de pH entre 1 y 6, con y sin el agregado de ácidos orgánicos con concentraciones entre 0.001M hasta 0.1M. Los ácidos orgánicos agregados fueron acético, oxálico, cítrico y pícrico. El cociente entre las concentraciones de ácidos orgánicos y de cloruros varió entre 0,001 y 0,1 ($r_{\text{org}} = [\text{Orgánico}]/[\text{Cl}^-]$), salvo para las soluciones de NaCl puro para las cuales $r_{\text{org}} = 0$.
- ii) Soluciones B – NaCl 1M, 0,1M y 0,001M puras y con el agregado de soluciones buffer equimolares ([ácido orgánico] = [base conjugada]) con concentraciones totales del componente orgánico ($C_{\text{buf}} = [\text{ácido orgánico}] + [\text{base conjugada}]$) desde 0,05M hasta 2M. Los ácidos orgánicos utilizados fueron acético, oxálico y cítrico. Las bases conjugadas fueron acetato de sodio ($\text{NaC}_2\text{H}_3\text{O}_2$), oxalato de sodio ($\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$) y citrato de sodio ($\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$). La relación de concentraciones en estas soluciones fue $1 \leq r_{\text{org}} \leq 20$

El pH de las soluciones de NaCl sin agregado de ácidos orgánicos se fijó mediante la adición de pequeñas cantidades de HCl. 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. No se realizó burbujeo de nitrógeno en las soluciones para los ensayos de EIS (soluciones aireadas naturalmente).

Se determinó la velocidad de corrosión generalizada (V_{corr}) en las soluciones A utilizando probetas prismáticas en soluciones aireadas naturalmente. La V_{corr} se obtuvo utilizando la técnica EIS, al potencial de corrosión alcanzado luego de 24 h de inmersión. Se utilizó señal sinusoidal de potencial de 10 mV de amplitud y el barrido de frecuencias se comenzó en 10kHz y se terminó en 1mHz. Para modelizar los resultados de EIS se utilizó un circuito equivalente simplificado consistente en un paralelo de una resistencia de polarización y un elemento de fase constante ($R_{\Omega} - R_p // CPE$). Se calculó V_{corr} utilizando R_p según la siguiente ecuación:

$$V_{\text{CORR}} (\mu\text{m}/\text{año}) = \frac{K}{\rho} \frac{B}{R_p} \frac{PE}{1}$$

En donde PE es el peso equivalente (23,28 asumiendo disolución congruente de los principales elementos de aleación como: Ni^{2+} , Cr^{3+} , Mo^{3+} , Fe^{3+} , y W^{4+}), K es un factor de conversión ($3,270 \times 10^6 \mu\text{m g A}^{-1} \text{cm}^{-1} \text{año}^{-1}$), ρ es la densidad de la aleación ($8,69 \text{ g/cm}^3$) (ASTM G102), R_p es la resistencia de frecuencias bajas (ohm.cm^2) y B es la constante de Stern y Geary (0,026 V).

Se utilizó la técnica de polarización potenciodinámica cíclica (PPC) (ASTM G 61) para determinar susceptibilidad a corrosión en rendijas de la aleación en probetas PCA en todas las soluciones (A y B) desai-readas con burbujeo de nitrógeno. Se aplicó una corriente catódica de $5 \cdot 10^{-5} \text{ A.cm}^{-2}$ durante 10 minutos y el barrido de potenciales en el sentido anódico se comenzó al potencial alcanzado luego de finalizado este tratamiento catódico. La velocidad de barrido utilizada fue de $0,167 \text{ mV/s}$ y la dirección del barrido fue invertida cuando la corriente anódica alcanzó un valor de 5 mA/cm^2 . El ensayo finalizó una vez que la corriente del barrido inverso de potencial intersecó a la corriente del barrido directo. Al finalizar el ensayo se examinó la probeta en los microscopios óptico y de barrido (SEM).

RESULTADOS

Velocidad de corrosión

La Figura 1 muestra como ejemplo los diagramas de Bode obtenidos en las medidas de EIS de dos soluciones A diferentes, una conteniendo sólo 1M NaCl a pH 4 y la otra con el agregado de 0,001M ácido pícrico a pH 3. En todas las soluciones A se obtuvieron diagramas puramente capacitivos para los cuales un circuito equivalente $R_{\Omega}-R_p//CPE$ se ajustó correctamente a los resultados experimentales.

En la Figura 2 se muestra la velocidad de corrosión (V_{CORR}) calculada con el parámetro R_p obtenido por EIS para todas las soluciones A ensayadas luego de 24 h de inmersión, en soluciones aireadas naturalmente, en función del pH de las mismas. Para las soluciones de NaCl 1M sin agregado de ácidos orgánicos V_{CORR} fue prácticamente independiente del pH entre pH 2 y 6 (V_{CORR} aprox. 0,1 $\mu\text{m/año}$). Cuando el pH disminuyó hasta pH 1 V_{CORR} aumentó un orden de magnitud (V_{CORR} aprox. 1 $\mu\text{m/año}$). En comparación con soluciones 1M NaCl puras y al mismo pH: el agregado de ácido acético no modificó significativamente V_{CORR} para todas las concentraciones utilizadas (0,1M, 0,01M y 0,001M); el agregado de ácidos pícrico y cítrico incrementó levemente V_{CORR} sólo para las concentraciones mayores (0,05M* - 0,01M y 0,1M - 0,01M respectivamente); el agregado de ácido oxálico incrementó sensiblemente V_{CORR} para todas las concentraciones utilizadas (0,1M, 0,01M y 0,001M).

Corrosión en rendijas

En la Figura 3 se muestran curvas PPC obtenidas, utilizando probetas PCA con formadores de rendijas, en algunas de las soluciones A ensayadas. Todas las soluciones A presentaron una zona pasiva con corrientes bajas del orden de 1 a 10 $\mu\text{A.cm}^{-2}$, una zona de transpasividad con aumento brusco de la corriente y la existencia de histéresis en la corriente entre el barrido de ida y el de vuelta. En la misma figura se detalla el método elegido para determinar el potencial de repasivación como el potencial al cual la densidad de corriente del barrido de vuelta alcanza el valor de 1 $\mu\text{A.cm}^{-2}$ (E_{RCO}). El potencial de repasivación E_{RCO} es el potencial en el cual se cruzan las curvas del barrido de ida y vuelta. A potenciales inferiores a E_{RCO} no es esperable encontrar corrosión en rendijas y se utiliza para comparar la susceptibilidad de una aleación a sufrir corrosión en rendijas en distintos medios. A mayor E_{RCO} menor será la susceptibilidad a sufrir corrosión en rendijas.

Las curvas de polarización en las soluciones A que contenían ácido pícrico dieron E_{CORR} muy elevados y las curvas de vuelta cortaban a las curvas de ida en la zona catódica (Figura 4). Ante la sospecha de que estuviese ocurriendo una reducción del ácido Pícrico y de que éste fenómeno determinara E_{CORR} y enmascarara el valor del potencial de repasivación, se realizó una voltametría cíclica en estas soluciones sobre un electrodo de Pt a temperatura ambiente. Los resultados se muestran en la Figura 5 en la cual puede observarse que en la solución que contenía ácido pícrico se produjo un incremento abrupto de la corriente en el barrido catódico a potenciales superiores al desprendimiento de hidrógeno el cual no se obtuvo en la voltametría de la solución de 1M NaCl sin la adición de ácido pícrico. Este incremento de la corriente fue atribuido a la reducción del ácido Pícrico a esos potenciales, lo que imposibilitó la determinación del potencial de repasivación por la técnica de curvas de polarización cíclicas para estas soluciones.

En todas las soluciones A se observó corrosión en rendijas al finalizar el ensayo de polarización cíclica como puede observarse en la Figura 6. En todos los casos se observó un ataque de morfología cristalina brillante típica (*shiny crystalline*). El ataque se localizó siempre debajo de los formadores de rendija y en general debajo de la totalidad de los dientes del formador de rendija (24 en total). En muchos casos se observó un revelado de los bordes de grano en algunas zonas de menor ataque. No se observaron diferencias en la morfología del ataque entre las probetas sumergidas en soluciones de NaCl puro y aquellas sumergidas en mezclas NaCl 1M + ácidos orgánicos.

En la Figura 7 puede verse la variación de E_{RCO} , determinado como se indica en la Figura 3, en función del pH de la solución para soluciones A. Los valores de E_{RCO} variaron entre 0 mV_{SCE} y -200 mV_{SCE}, independientemente del pH de la solución, de su composición y de la concentración de áci-

* El ácido pícrico no se disuelve completamente para concentraciones superiores a 0.05M

dos orgánicos. No puede atribuirse carácter inhibitorio como así tampoco agresivo a la presencia de ácidos orgánicos en las concentraciones de las soluciones A. Puede observarse una gran dispersión de valores tomados en exactamente las mismas condiciones: partida de aleación, temperatura, torque aplicado, etc. Esta dispersión puede atribuirse a la técnica PPC utilizada. Es de esperar que técnicas más severas, como el método electroquímico de Tsujikawa- Hisamatsu,[17] produzcan valores con menor dispersión.

Se realizó otro conjunto de curvas PPC con las soluciones B. En estas soluciones se incrementaron los valores r_{org} a 1, 2, 5, 10 y 20. Las soluciones B eran mezclas equimolares de ácidos orgánicos y sus sales (bases conjugadas). De esta manera se llevó al máximo la capacidad buffer de las soluciones a ese nivel de concentraciones. Cuando fue necesario por límites de solubilidad, se disminuyó la concentración de NaCl de 1M a 0,1 y 0.01M.

En la Figura 8 se muestran curvas PPC obtenidas en soluciones B. Se puede ver que la histeresis de corriente disminuyó considerablemente o desapareció, en comparación con las obtenidas en las soluciones A (Figura 3). En estas soluciones las probetas PCA sufrieron un ataque suave por corrosión en rendijas o no tuvieron ataque correspondientemente (Figura 9)

La Figura 10 muestra la variación de E_{RCO} en función de r_{org} para todas las soluciones (A y B) a 90°C. Se incluyeron en esta figura el valor promedio de E_{RCO} para las soluciones de NaCl puras (1, 0,1 y 0,01M) y se indican con líneas de puntos horizontales. En esta figura se puede observar que se obtiene inhibición completa de la corrosión en rendijas para:

- soluciones de acético + acetato con $r_{org} > 10$
- soluciones de cítrico + citrato con $r_{org} > 2$
- soluciones de oxálico + oxalato con $r_{org} > 2$

Se incluyeron también en la Figura 10 los potenciales E_{20} que corresponden al potencial al cual la densidad de corriente anódica alcanzó el valor de $20 \mu A.cm^2$ en el barrido de ida en las curvas CPC (Figura 8) para soluciones en las cuales no se observó histéresis entre las curvas de ida y de vuelta, es decir para aquellos casos en los que no hubo corrosión en rendijas. En estos casos E_{20} y E_{RCO} deben tener valores similares como se muestra en la Figura 10.

DISCUSIÓN

Velocidad de corrosión

Como se mostró en la Figura 2 sólo el agregado de ácido oxálico incrementó significativamente la velocidad de corrosión en la Aleación 22 en comparación con las velocidades de corrosión obtenidas en soluciones de NaCl puras al mismo pH. Este hecho implica que el ácido oxálico ejerce un efecto adicional, además del ejercido por el bajo pH, sobre la velocidad de corrosión. Si se comparan los valores, encontrados en la bibliografía,[18-20] de las constantes de formación de complejos de los diferentes ácidos orgánicos utilizados (Tabla 1), se ve que el ácido Oxálico tiene, en promedio, mayor poder complejante (mayor valor de $\log K$) que el acético y el pícrico pero similar o menor poder complejante que el ácido Cítrico. Sin embargo no se encontraron valores de K para los complejos de los cationes Cr con el ácido Cítrico y sólo se tienen valores de K para Cr^{+2} en Oxálico y Pícrico. El poder complejante del cation Ni es similar para los ácidos Oxálico y Cítrico, y disminuye según: $H_2Ox \sim H_3Cit > H_2Pic > HAc$. No se encontraron valores de K para los complejos de los cationes Mo. Si se acuerda en que la película pasiva de la Aleación 22 está enriquecida fundamentalmente en Cr y Mo,[21] la hipótesis de que una mayor velocidad de corrosión generalizada se debe a un mayor poder complejante de Mo, Cr y Ni, no podría aseverarse con los resultados de este trabajo y los valores de la Tabla 1. Los valores de esta tabla corresponden a K_{cpl} obtenidos en soluciones homogéneas. La tan documentada agresividad del ácido oxálico hacia los óxidos de hierro es la base de varias aplicaciones tecnológicas del mismo como agente de limpieza o descontaminante.[22] Utilizando partículas suspendidas de óxido de Fe, Ni, Cr y V que la disolución metálica incrementada por el ácido oxálico puede ser explicada en términos de una aproximación de complejación superficial extendida. Los dos grupos carboxilos de la molécula del oxalato se unen a la superficie metálica y producen cambios en los potenciales redox superficiales hacia valores más negativos elevando la velocidad de disolución. Los complejos superficiales son espe-

cies transitorias que aceleran la velocidad de corrosión. La complejación y protonación de la superficie metálica en presencia de oxalatos es fuertemente dependiente del pH y esto hace que el ácido oxálico presente muy altas velocidades de disolución metálica comparado con otros ácidos inorgánicos (como el clorhídrico).[22,23,24,25] Parece entonces que las aleaciones de Ni no serían una excepción a este comportamiento y el incremento en la velocidad de disolución de la Aleación 22 en presencia de ácido oxálico podría atribuirse a la alta capacidad complejante de los complejos superficiales formados con los iones oxalatos. Este efecto no fue observado para los otros ácidos orgánicos que estudiaron en este trabajo.

Corrosión en rendijas

Los resultados de la técnica de PPC mostró que se necesitaron concentraciones muy elevadas de componentes orgánicos para inhibir por completo la corrosión en rendijas de la Aleación 22 inducida por cloruros. Citratos y oxalatos eliminaron la CR para $r_{org} > 2$ mientras que en acetatos se necesitaron cocientes más elevados $r_{org} > 10$. En la literatura se encuentra que valores de $R = [anión]/[Cl^-] \approx 0.1$ son suficientes para inhibir la CR de la Aleación 22 en presencia de nitratos, sulfatos o carbonatos.[26,27,28] Para iones F^- se necesitan $R > 2$ para inhibir totalmente la CR producida en soluciones de NaCl 0,01M y $R > 7$ para NaCl 0,1 y 1M.[9]

En cuanto al efecto que tienen estos ácidos sobre la susceptibilidad a la corrosión en rendijas de la Aleación 22 en medios que contienen NaCl, los resultados obtenidos por el método PPC dieron una gran dispersión y se puede decir que no afectaron sensiblemente el potencial de repasivación obtenido. Si se adhiere a la teoría de la acidificación localizada para explicar la existencia o no de la corrosión localizada,[29] se esperaría que los ácidos fuertes (o los aniones provenientes de los mismos) permitan la aparición de corrosión localizada y los ácidos débiles (o sus aniones) inhiban este proceso por su capacidad de regular el pH y de impedir la acidificación localizada, siempre y cuando sólo reacciones químicas estén involucradas en el consumo de protones (el mecanismo exitoso de inhibición por nitratos puede ser debido a reacciones redox que consumen gran cantidad de protones[30]). Evidentemente las concentraciones utilizadas en este trabajo fueron lo suficientemente elevadas como para observar una diferencia en su influencia sobre la velocidad de corrosión generalizada, pero no como para inhibir la aparición de corrosión localizada. Uno esperaría, por ejemplo, que los iones acetato ($\log K_a = -4.757$) fuesen más potentes como inhibidores que los iones F^- ($\log K_a = -3.15$) en contradicción con lo que se encontró en este trabajo. Se podría argumentar entonces que iones pequeños como los F^- pueden entrar más fácilmente en la rendija y de esa manera son más aptos para inhibir la CR.

Si uno compara entonces los compuestos orgánicos entre sí, y los ordenase según sus K_a uno esperaría que el poder inhibitor variase según: acético > cítrico > oxálico, en contradicción con lo obtenido en este trabajo. Las soluciones B fueron preparadas de manera de tener la mayor capacidad buffer (β) posible para las concentraciones utilizadas. Mientras mayor sea β mayor tendría que ser la dificultad para reducir el pH dentro de la rendija y alcanzar los valores bajos necesarios para propagarla. Para un ácido monoprótico se tiene:

$$\beta = 2.303 \left(\frac{K_w}{[H^+]} + [H^+] + \frac{C_{buf} K_a [H^+]}{(K_a + [H^+])^2} \right) \quad (1)$$

en donde β es la capacidad buffer, K_w la constante de disociación del agua, K_a la constante de disociación del ácido y C_{buf} la concentración total del anión ($[ácido] + [base conjugada]$). Para concentraciones iguales de ácido y base conjugada $[H^+] = K_a$ y la ecuación 1 se transforma en:

$$\beta = 2.303 \left(\frac{K_w}{[H^+]} + [H^+] + \frac{C_{buf}}{4} \right)$$

Esta ecuación se puede extender a ácidos polipróticos despreciando las concentraciones que de las especies, salvo aquellas relacionadas con la K_a que se iguala a $[H^+]$. Se esperaría entonces que los diferentes ácidos orgánicos a $pH = pK_a$ (iguales concentraciones de ácido y sal) y con la misma C_{buf} tengan la misma β y por lo tanto el mismo efecto inhibitorio, cosa que no se observó en este trabajo. Si se atribuyen entonces las diferencias en poder inhibitorio encontradas entre los diferentes compuestos orgánicos al tamaño molecular, el poder inhibitorio debería variar según: acético > oxálico > cítrico (Figure 11). Los resultados experimentales mostraron que las moléculas grandes de cítrico y oxálico inhiben mejor que el pequeño acético.

Por consiguiente, las diferencias en el poder inhibitorio de los ácidos orgánicos encontradas en este trabajo son pueden ser fácilmente atribuidas a diferencias ni en sus constantes de disociación, ni a sus capacidades buffer ni a sus tamaños moleculares. Se debería realizar un estudio sistemático que incluya a otros compuestos orgánicos e inorgánicos para dilucidar los mecanismos actuantes en la inhibición de la CR inducida por cloruros en la Aleación 22. Este estudio sistemático tendría que incluir el cálculo de los perfiles de concentración dentro de la rendija para todas las especies presentes. Se espera que las concentraciones y la fuerza iónica dentro de la rendija sean muy elevadas y por lo tanto las ecuaciones 1 and 2 no serían válidas, ya que fueron obtenidas para soluciones diluidas.

CONCLUSIONES

- Las velocidades de corrosión de la Aleación 22 después de 24h de inmersión en solución de NaCl 1M con el agregado de ácido oxálico en concentraciones entre 0,1M Y 0,001M fueron superiores a las obtenidas en soluciones puras de NaCl 1M al mismo pH, mientras que el agregado de las mismas concentraciones de ácido acético no produjo ningún incremento en las velocidades de corrosión. El agregado de ácidos cítrico y pícrico produjo solo un leve incremento en las velocidades de corrosión para las concentraciones mayores. El incremento de la velocidad de corrosión de la Aleación 22 en ácido oxálico se atribuyó al alto poder complejante de sus complejos superficiales.
- Se necesitaron concentraciones elevadas de aniones orgánicos para eliminar la corrosión en rendijas de la Aleación 22 en soluciones de cloruros. La corrosión en rendijas fue totalmente inhibida para valores de $r_{org} > 10$ en soluciones de acetato/cloruro y de $r_{org} > 2$ para soluciones de citrato/cloruro y oxalato/cloruro. Las diferencias en poder inhibitorio no pudieron ser asociadas a diferencias ni en sus constantes ácidas de disociación, ni a sus capacidades buffer, ni a sus tamaños moleculares.

REFERENCIAS

1. R. B. Rebak and P. Crook, "Influence of the Environment on the General Corrosion Rate of Alloy 22 (N06022)", Proceedings from Pressure Vessels and Piping Conference, 25-29 July 2004, San Diego, CA, PVP-Vol. 483, p. 131 (ASME, 2004: New York, NY).
2. R. B. Rebak and P. Crook, Advanced Materials and Processes, 37, February 2000.
3. R.B. Rebak in Corrosion and Env. Degradation, Volume II, p. 69 (Wiley-VCH,2000, Germany).
4. R. B. Rebak, Paper 05610, Corrosion/2005 (NACE International, 2005: Houston, TX).
5. F. Hua, G. M. Gordon, K. G. Mon and R. B. Rebak, Paper 06619, Corrosion/2006 (NACE International, 2005: Houston, TX).
6. G. S. Frankel, "Corrosion Reliability Prediction: Long Term Nuclear Waste Storage in Yucca Mountain, Proceedings from the 16th International Corrosion Congress, 19-24 September 2005, Beijing, China.
7. B.A. Kehler, G.O. Ilevbare, and J.R. Scully, Corrosion 67/12,1042-1086 (2001)

- . D. S. Dunn, L. Yang, C. Wu and G. A. Cragnolino, *Mat. Res. Soc. Symp. Proc. Vol 824* (MRS, 2004: Warrendale, PA)
- . R. M Carranza, M. A. Rodríguez and R. B. Rebak, *Corrosion* 63/5, 480-490 (2007).
- . S. D. Day, M. T. Whalen, K. J. King, G. A. Hust, L. L. Wong, J. C. Estill and R. B. Rebak, *Corrosion*, 60, 804 (2004).
- . R. J. Palmer Jr., J. Siebert and P. Hirsch, *Microbial Ecology*, 21, 253 (1991).
- . P. Hirsch, F. E. W. Eckhardt and R. J. Palmer Jr., *Can. J. Botany*, 73, 1384 (1995).
- . J. M. Schrickx, M. J. H. Raedts, A. H. Stouthamer and H. W. van Verseveld, *Analytical Biochem.*, 231, 175 (1995).
- . C. Sans, J. Mata-Alvarez, F. Cecchi, P. Pavan and A. Bassetti, *Bioresource Technol.*, 51, 89 (1995).
- . D. A. Rockert, C. E. Glatz and B. A. Glatz, *Enzyme and Microbial Technol.*, 22, 409 (1998).
- . J. Yu, *J. Biotechnology*, 86, 105 (2001).
- . K.J. Evans, A. Yilmaz, S.D. Day, L.L. Wong, J.C. Estill, and R.B. Rebak, *JOM*, January, 56-61, (2005).
- . A. E. Martell, and R. M. Smith, *Critical Stability Constants, Volume 3: Other Organic Ligands*, Plenum, New York, 1977
- . D. D. Perrin, *Stability Constants of Metal-Ion Complexes, Part B: Organic Ligands*, Pergamon, New York, 1979
- . J. Bjerrum, G. Schwarzenbach, and L.G. Sillén, *Stability Constants, Part I: Organic Ligands*, The Chemical Society, London, 1957
- . A. C. Lloyd, J. J. Noël, S. McIntyre, D. W. Shoesmith, *Electrochim. Acta* 49, 3015-3027(2004)..
- . M.A. Blesa, A.E. Regazzoni, A.J.G. Maroto, *Trends Inorg. Chem.* 3, 25 (1993).
- . C.A. Figueroa, E.E. Sileo, P.J. Morando, M.A. Blesa, *J. Colloid Interf. Sci.* 244,353 (2001)
- . L.A. García Rodenas, A.M. Iglesias, A.D. Weisz, P.J. Morando, M.A. Blesa, *Inorg. Chem.* 36, 6423 (1997).
- . V.I.E. Bruyère, P.J. Morando, M.A. Blesa, *J. Colloid Interf. Sci.* 209, 207 (1999).
- . D.S. Dunn, O. Pensado, and G.A. Cragnolino, Paper 05588, *Corrosion/2005* (NACE International, 2005: Houston, TX).
- . D.S. Dunn, Y.-M. Pan, L. Yang and G.A. Cragnolino, *Corrosion*, 61, 1078 (2005).
- . D.S. Dunn, Y.-M. Pan, L. Yang and G.A. Cragnolino, *Corrosion*, 62, 3 (2006).
- . J. R. Galvele, *J. Electroch. Soc.*, 123 (4) p. 464 (1976).
- 30. J. R. Galvele, S.M. de De Michelli, I. L. Muller, S. B. de Wexler and I. L. Alanis, en "Localized Corrosion", R. W. Staehle, B. F. Brown, J. Kruger and A. Agrawal, eds., pp. 580-599. NACE 1971.

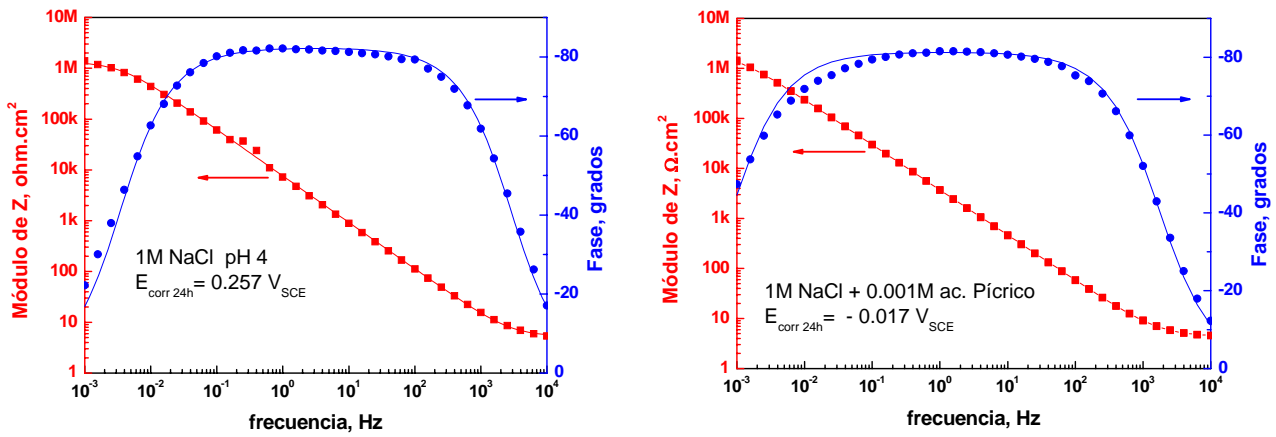


Figura 1. Diagramas de Bode obtenidos al potencial de corrosión a 24 h de inmersión en soluciones A aireadas naturalmente. Símbolos: experimental. Líneas: ajuste por cuadrados mínimos no lineales.

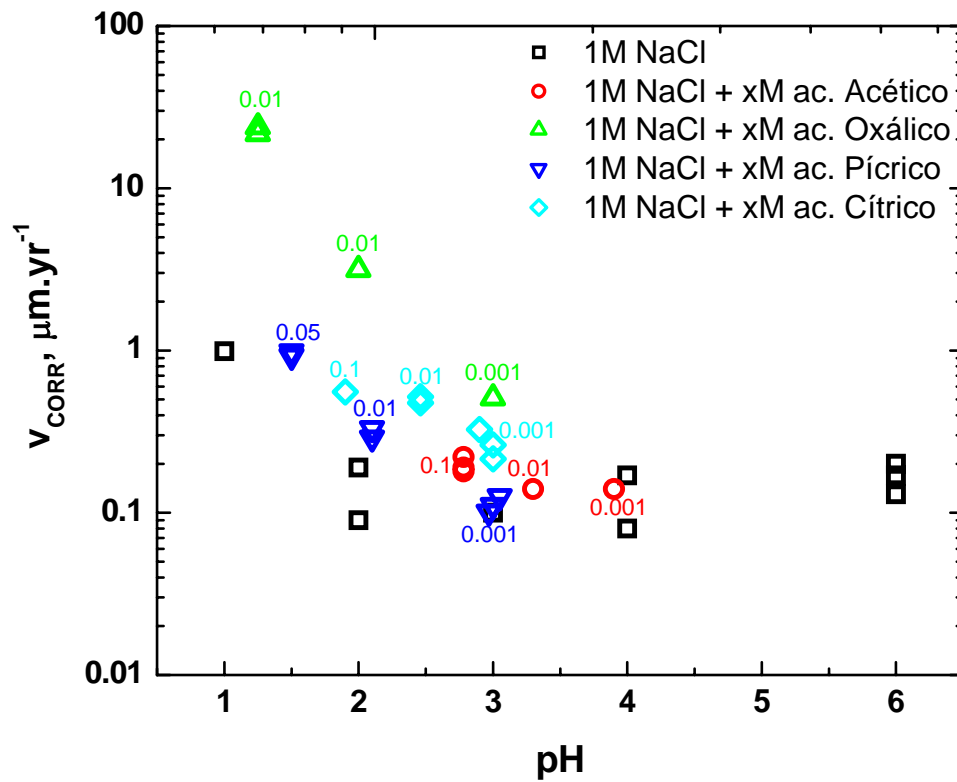


Figura 2. V_{CORR} a 24 h de inmersión en función del pH. Soluciones A aireadas naturalmente. T 90°C

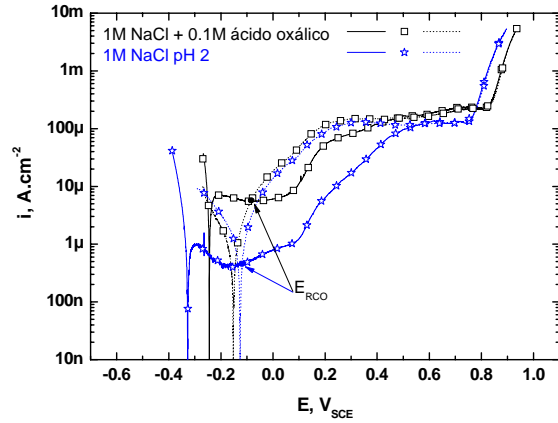
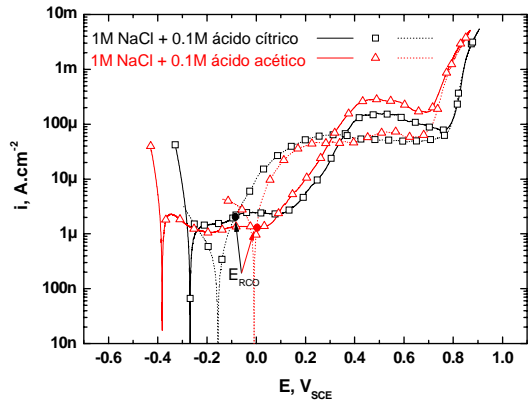


Figura 3. Curvas PPC. $V_b = 0,167\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$. Soluciones desaireadas. T 90°C . E_{RCO} = potencial de repavación. Línea llena: ida. Línea de puntos: vuelta.

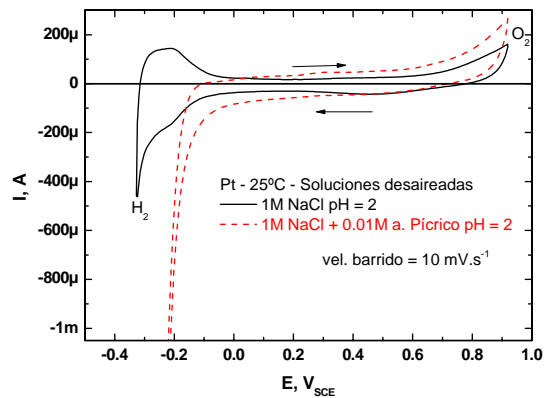
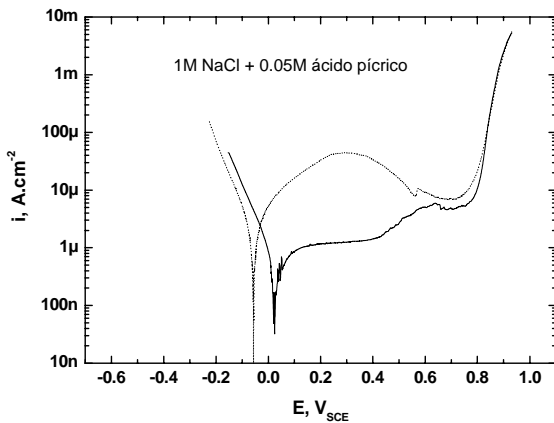


Figura 4. Curva PPC $V_b = 0,167\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$. Solución A desaireada. T 90°C . Línea llena: ida. Línea de puntos: vuelta.

Figura 5: Voltamperogramas de platino en soluciones 1M NaCl con y sin ácido Picrico.

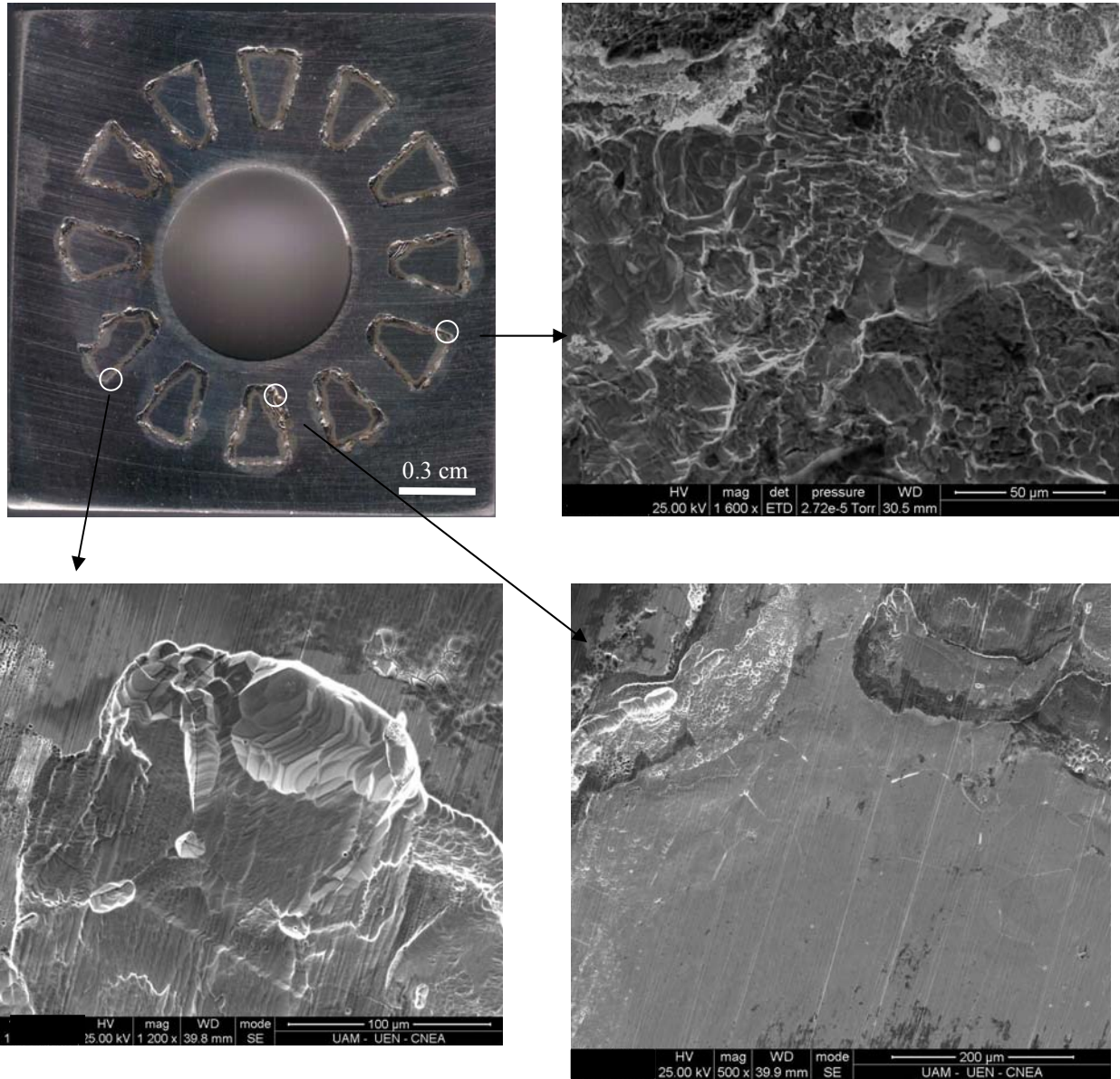


Figura 6: Fotografía e imágenes SEM de una probeta PCA de Aleación 22 luego de una curva CPC en solución desaireada 1M NaCl + 0.01M ác. oxálico.

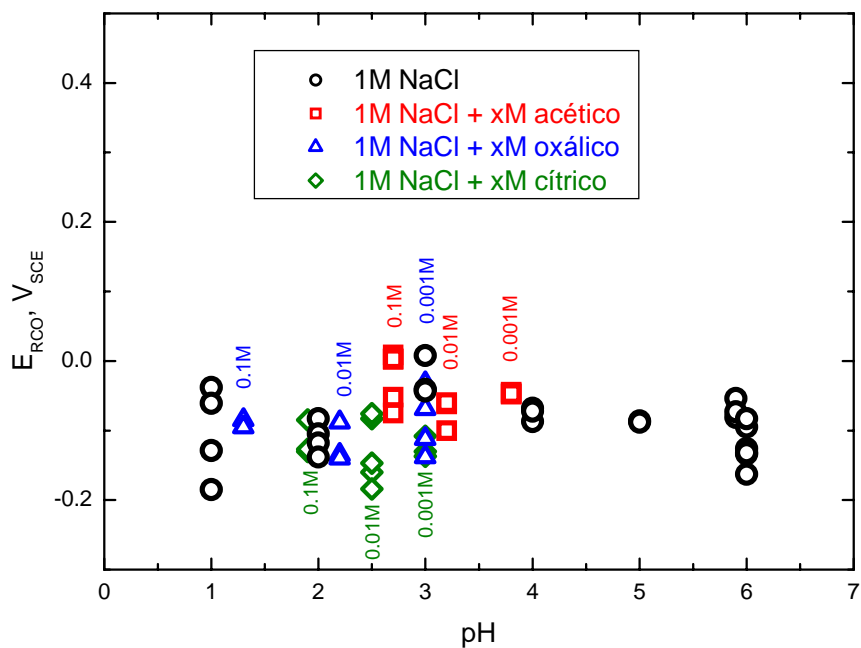


Figura 7: Potencial de repasivación E_{RCO} en función del pH y de la concentración de ácido orgánico (cifras al costado de los símbolos). Soluciones desaireadas a 90 °C.

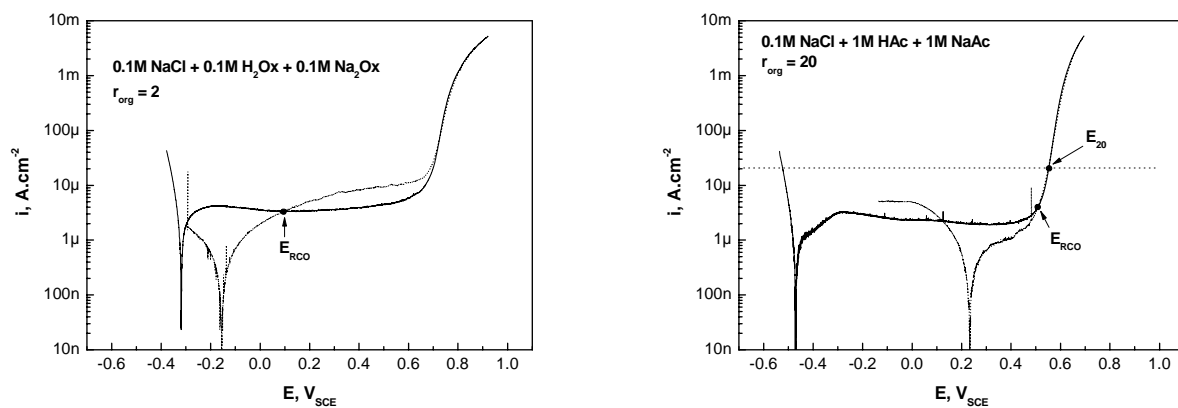


Figura 8: Curvas PPC para la Aleación 22 a 90°C. $V_b = 0,167\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$. Soluciones B desaireadas. T 90°C. Línea llena: ida. Línea de puntos: vuelta. E_{RCO} = potencial de repasivación. E_{20} : Potencial de transpasividad. $r_{org} = [\text{anion org.}]/[\text{Cl}^-]$

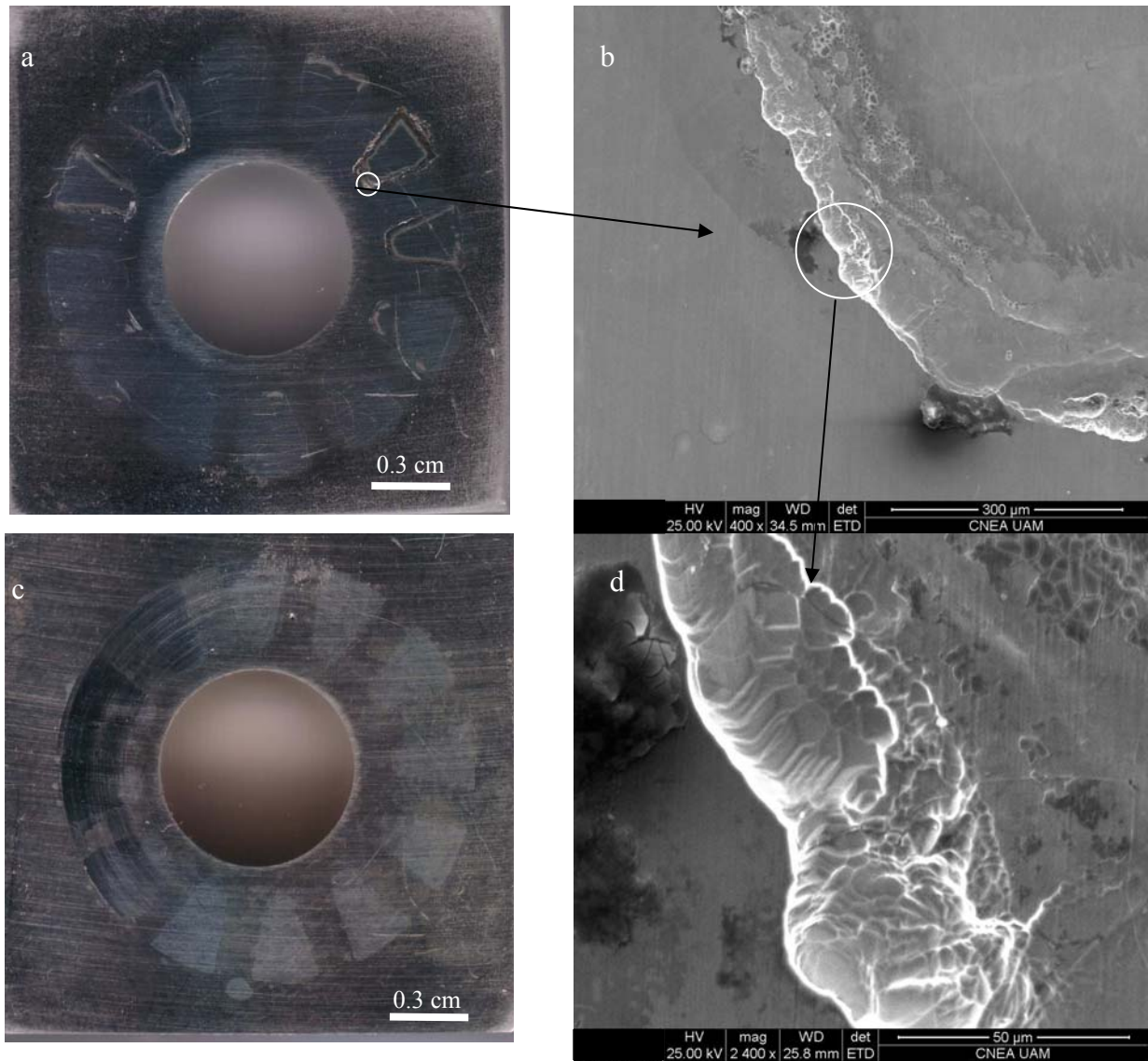


Figura 9: Fotografías e imágenes SEM de probetas PCA de Aleación 22 después de curvas PPC en: a, b and d: 0.1M NaCl + 0.1M ácido oxálico + 0.1 M oxalato de sodio ($r_{org} = 2$); c: 0.1M NaCl + 1M ácido acético + 1M acetato de sodio ($r_{org} = 20$). Soluciones B desaireadas a 90°C.

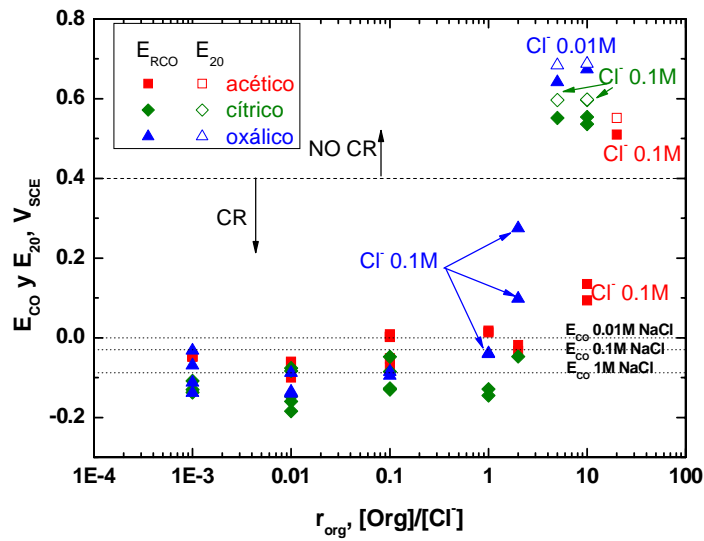


Figura 10: Potencial de reactivación E_{RCO} y potencial de transpasividad E_{20} en función del cociente de concentraciones r_{org} . Símbolos llenos: E_{RCO} . Símbolos vacíos: E_{20} . Líneas de puntos: E_{RCO} promedio para soluciones de NaCl puras. Línea de trazos: valor límite de E_{RCO} para existencia de corrosión en rendijas.

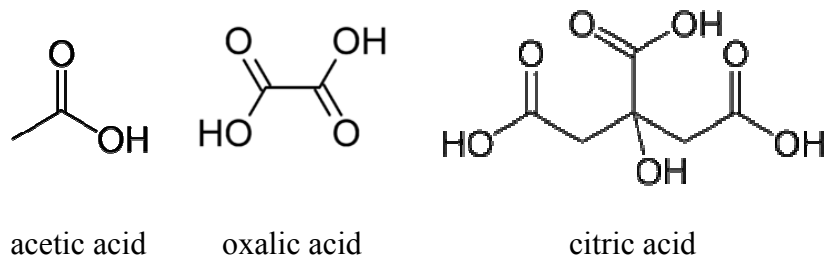


Figura 11: Formulas estructurales bidimensionales de los ácidos orgánicos utilizados en las soluciones B.

Tabla 1

Constantes de disociación K_a y de formación de complejos K_{cpl} para los ácidos orgánicos utilizados en este trabajo y algunos componentes metálicos de la Aleación 22. Las K_{cpl} están definidas para $M + n L \rightleftharpoons ML_n$, en donde M es el ion metálico, L el ligando orgánico y ML_n el complejo metálico. Las cifras entre paréntesis corresponden a la temperatura en °C (se debe asumir 25 °C cuando no se indica) y a la fuerza iónica de las soluciones.

CONSTANTES DE DISSOCIACIÓN (log K_a)		Acido acético Etanoico CH_3CO_2H	Acido ocálico $C_2H_2O_4$	Acido cítrico $C_6H_8O_7$	Acido Pírico $C_6H_3O_7N_3$	
H⁺	log K_{a1}	-4.757	-4.266	-6.396	-0.33	
	log K_{a2}		-1.252	-4.761		
	log K_{a3}			-3.128		
CONSTANTES DE FORMACIÓN DE COMPLEJOS METÁLICOS (log K_{cpl})						
Ni²⁺	log(ML/M.L)	0.74 (0.5)	5.16 (0)	5.40 (20°, 0.1)	2.89 (18-25°C)	
		0.83-0.1 (1.0)		5.11 (0.16)		
		1.43 (0)				
	log(MHL/M.HL)			3.30 (20°, 0.1)		
			3.19 (0.16)			
	log(M ₂ HL/M.H ₂ L)			1.75 (20°, 0.1)		
Cr²⁺	log(ML/M.L)	1.25 (0.3)	3.85 (0.1)		1.05 (18-25°C)	
		1.80 (0)				
	log(ML ₂ /M.L ²)	2.15 (0.3)	6.81 (0.1)			
		2.92 (0)				
Cr³⁺	log(ML/M.L)	4.63 (0.3)				
	log(ML ₂ /M.L ²)	7.08 (0.3)				
	log(ML ₃ /M.L ³)	9.6 (0.3)			3.2 (18-25°C)	
Fe²⁺	log(ML/M.L)	1.40 (0)	3.05 (1.0)	4.4 (20°, 0.1)		
	log(ML ₂ /M.L ²)		5.15 (1.0)			
	log(MHL/M.HL)			2.65 (20°, 0.1)		
Fe³⁺	log(ML/M.L)	3.38 (20°, 0.1)	7.53 (0.5)	11.50 (20°, 0.1)	1.8 (18-25°C)	
		3.2 (20°, 1.0)	0.1 (0.1)			
		3.23 (3.0)	7.59 (1.0)			
			7.54 (3.0)			
		log(ML ₂ /M.L ²)	6.5 (20°, 0.1)	13.64 (0.5)		
			6.22 (3.0)			
	log(ML ₃ /M.L ³)	8.3 (20°, 0.1)	18.49 (0.5)		3.1 (18-25°C)	
	log(MHL/M.HL)		4.35 (0.5)			
	log((ML) ² /M ₂ (H ₁ L) ₂ .H ²)			1.6 (20°, 0.1)		
Co²⁺	log(ML/M.L)	1.10 (0.16)	3.84 (0.1)	5.00 (20°, 0.1)		
		0.71 (30°, 0.4)	3.25 (1.0)	4.83 (0.16)		
		0.81 (1.0)	4.72 (0)			
		1.40 (0)				
		log(ML ₂ /M.L ²)		5.60 (1.0)		2.85 (18-25°C)
				7.0 (0)		
	log(MHL/M.HL)		1.61 (0.1)	3.02 (20°, 0.1)		
				3.19 (0.16)		
	log(M(HL) ₂ /M.(HL) ²)		2.89 (0.1)			
	log(M ₂ HL/M.H ₂ L)			1.25 (20°, 0.1)		