

## COMPORTAMIENTO ANÓDICO DE LA ALEACIÓN 22 EN MEDIOS CON BICARBONATOS: EFECTO DE LOS ALEANTES

Zadorozne N.S.<sup>1-3,a</sup>, Giordano C.M.<sup>2-3,b</sup>, Rebak R.B.<sup>4,c</sup>, Ares, A.E.<sup>1,d</sup>, Carranza R.M.<sup>2-3,e</sup>

<sup>1</sup>Prog. de Materiales, Modelización y Metrología FCEQyN-UNaM - CONICET

<sup>2</sup>Gerencia Materiales, CAC, CNEA

<sup>3</sup>Instituto Sabato (UNSAM/CNEA)

Av. General Paz 1499, (B1650KNA) San Martín, Buenos Aires, Argentina.

<sup>4</sup>GE Global Research, 1 Research Circle, CEB2505, Schenectady, NY 12309, USA.

<sup>a</sup>[nataliazadorozne@gmail.com](mailto:nataliazadorozne@gmail.com), <sup>b</sup>[giordano@cnea.gov.ar](mailto:giordano@cnea.gov.ar), <sup>c</sup>[rebak@ge.com](mailto:rebak@ge.com),

<sup>d</sup>[aares@fceqyn.unam.edu.ar](mailto:aares@fceqyn.unam.edu.ar), <sup>e</sup>[carranza@cnea.gov.ar](mailto:carranza@cnea.gov.ar),

La aleación 22 es una de las candidatas para la fabricación de contenedores de residuos radiactivos de alto nivel. Estos contenedores prestarán servicios en ambientes caracterizados por soluciones multiiónicas, y por ello se estima que podrían sufrir corrosión general, corrosión localizada (específicamente corrosión en rendijas) y corrosión bajo tensión (CBT). Se ha confirmado que es necesaria la presencia de iones bicarbonato para que se produzca fisuración, y que ésta aumenta con la concentración de cloruros. Además se ha determinado que la probabilidad de que se presente CBT podría estar relacionada con la aparición de un pico anódico en las curvas de polarización en estos medios a potenciales por debajo de la transpasividad.

El objetivo de este trabajo está focalizado en estudiar el efecto de los aleantes sobre el comportamiento anódico de la Aleación 22 en distintos medios conteniendo iones bicarbonatos y cloruros a distintas concentraciones y temperaturas.

Se realizaron curvas de polarización de las aleaciones 22 (Ni-22%Cr-13%Mo), Ni-Mo (Ni-28,5%Mo) y Ni-Cr (Ni-20%Cr) en las siguientes soluciones: 1 mol/L NaCl a 90°C y 1,148 mol/L NaHCO<sub>3</sub>; 1,148 mol/L NaHCO<sub>3</sub> + 1 mol/L NaCl; 1,148 mol/L NaHCO<sub>3</sub> + 0,1 mol/L NaCl a 90 °C, 75 °C, 60 °C y 25°C.

Se encontró que la aleación 22 presenta un pico de corriente en la zona anódica, anterior a la transpasividad únicamente cuando el medio presenta iones bicarbonato. Las curvas realizadas en 1 mol/L NaCl no muestran ningún tipo de pico anódico en cualquiera de las aleaciones estudiadas. Las curvas realizadas a las aleaciones Ni-Mo y Ni-Cr en los medios con iones bicarbonato, permitieron determinar que el Cr, es el responsable de la aparición del pico anódico en la aleación 22. Las curvas de la aleación Ni-Mo no presentan ningún pico de corriente en las condiciones estudiadas. El potencial al cual se presenta este pico, tanto en la aleación 22 como en la Ni-Cr, aumenta al disminuir la temperatura. También se produce una variación del pico con la composición de la solución. Cuando a la solución de iones bicarbonato se le añaden iones cloruro, el pico se desplaza hacia potenciales y densidades de corriente superiores, en función de la concentración de iones cloruros añadidos.

## **ANODIC BEHAVIOR OF ALLOY 22 IN BICARBONATE CONTAINING MEDIA: EFFECT OF ALLOYING**

Alloy 22 is one of the candidates for the manufacture of high level nuclear waste containers. These containers provide services in natural environments characterized by multi-ionic solutions. It is estimated they could suffer three types of deterioration: general corrosion, localized corrosion (specifically crevice corrosion) and stress corrosion cracking (SCC). It has been confirmed that the presence of bicarbonate and chloride ions is necessary to produce cracking. It has also been determined that the susceptibility to SCC could be related to the occurrence of an anodic peak in the polarization curves in these media at potentials below transpassivity.

The aim of this work is to study the effect of alloying elements on the anodic behavior of Alloy 22 in media containing bicarbonate and chloride ions at different concentrations and temperatures.

Polarization curves were made on alloy 22 (Ni-22% Cr-13% Mo), Ni-Mo (Ni-28, 5% Mo) and Ni-Cr (Ni-20% Cr) in the following solutions: 1 mol/L NaCl at 90 °C, and 1.148 mol/L NaHCO<sub>3</sub>; 1.148 mol/L NaHCO<sub>3</sub> + 1 mol/L NaCl; 1.148 mol/L NaHCO<sub>3</sub> + 0.1 mol/L NaCl, at 90 °C, 75 °C, 60 °C and 25 °C.

It was found that alloy 22 has a anodic current density peak at potentials below transpassivity, only in the presence of bicarbonate ions. Curves performed in 1 mol/L NaCl did not show any anodic peak, in any of the tested alloys. The curves made on alloys Ni-Mo and Ni-Cr in the presence of bicarbonate ions, allowed to determine that Cr, is responsible for the appearance of the anodic peak in alloy 22. The curves of alloy Ni-Mo showed no anodic peak in the studied conditions. The potential at which the anodic peak appears in alloy 22 and Ni-Cr alloy, increases with decreasing temperature. The anodic peak was also affected by solution composition. When chloride ion is added to bicarbonate solutions, the anodic peak is shifted to higher potential and current densities, depending on the concentration of added chloride ions.

## INTRODUCCIÓN

Las aleaciones Ni-Cr-Mo pertenecen a una de las diversas familias originadas al alear níquel con diferentes metales. Dentro de esta familia encontramos la aleación 22 (56,58%Ni-22,26%Cr-13,9%Mo-3,1%W-3,81%Fe), la cual ha sido diseñada para resistir la corrosión en condiciones tanto oxidantes como reductoras, en los medios más comúnmente hallados en la industria. Gracias a estas propiedades frente a la corrosión, la aleación 22 es una de las candidatas para la fabricación de contenedores de residuos nucleares de alto nivel de actividad <sup>[1-5]</sup>.

Los residuos nucleares de alto nivel de actividad contienen isótopos radiactivos con períodos de semidesintegración superiores a 30 años. Estos residuos son emisores de calor y pueden permanecer activos durante miles o decenas de miles de años. Por ello, requieren sistemas de gestión definitiva que aseguren su aislamiento y confinamiento. El almacenamiento geológico profundo en formaciones geológicas estables es la alternativa más firme en el ámbito mundial para la disposición final de residuos nucleares de alta actividad <sup>[6-10]</sup>.

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 <sup>[6,8]</sup>. Las barreras naturales deben contribuir al aislamiento de los residuos, minimizando la cantidad de agua entrante al depósito y limitando el transporte de los residuos a través del sistema natural, para lo cual debe estar ubicado por encima y por debajo de formaciones geológicas muy estables <sup>[8]</sup>. Las barreras ingenieriles son diseñadas específicamente para prolongar el aislamiento de los residuos y limitar su potencial de liberación <sup>[8]</sup>. La principal barrera ingenieril es el contenedor.

Dado que los contenedores prestarán servicio en ambientes naturales caracterizados por soluciones acuosas multiiónicas <sup>[6,10]</sup>, se estima que este material podría 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 <sup>[10-39]</sup>. Desde el punto de vista de la corrosión en rendijas, el ion cloruro es el principal ion agresivo <sup>[11-13]</sup>, mientras que el agregado de nitratos y otros oxianiones a medios que contienen cloruros disminuye la susceptibilidad de la aleación 22 a la corrosión en rendijas <sup>[9-11]</sup>.

Por el contrario, se han llevado a cabo relativamente pocos estudios experimentales para comprender los procesos de corrosión bajo tensión de la aleación 22 <sup>[40-48]</sup>. Investigadores del Lawrence Livermore National Laboratory estudiaron el rango de potenciales de susceptibilidad a CBT de la aleación 22 en varias aguas subterráneas simuladas utilizando ensayos de deformación constante y de tracción a velocidades lentas. Variaron los potenciales, la química de las soluciones y la temperatura <sup>[43-46]</sup>. Sus resultados sugieren que la aleación 22 es susceptible a CBT en un rango de potenciales entre 0,3 y 0,4 V<sub>SSC</sub> ( $V_{SSC} = V_{ENH} + 0,198V$ ) en aguas subterráneas concentradas y por encima de 65°C. No observaron CBT en aguas subterráneas básicas saturadas como así tampoco en las acidificadas.

Más recientemente Chiang y col. <sup>[47,48]</sup> estudiaron el efecto de algunos componentes de las aguas subterráneas concentradas sobre la CBT de la aleación 22 a 95 °C. Los ensayos sugieren que es imprescindible la coexistencia de iones bicarbonato y cloruro para que se produzca CBT. La susceptibilidad parece aumentar al aumentar la concentración de cloruros. En todos estos estudios se encontró que la probabilidad de fisuración es baja al potencial de corrosión en todos los medios estudiados.

La necesidad de la presencia de iones bicarbonato para producir fisuración fue confirmada por investigadores del South West Research Institute <sup>[49]</sup> 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 por debajo de la transpasividad. La intensidad de este pico anódico aumentaba al aumentar la concentración de bicarbonato en solución. Dunn y colaboradores 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<sup>[50,51]</sup>. Estudios anteriores concluyen que la presencia de este pico anódico en la aleación 22 se debe uno de sus aleantes mayoritarios<sup>[52]</sup>.

Debido a que la CBT de la esta aleación podría estar relacionada con la aparición del pico anódico el objetivo de este trabajo está focalizado en estudiar el efecto de los aleantes en la aleación 22 sobre su comportamiento anódico en distintos medios conteniendo iones bicarbonato y cloruro en distintas concentraciones y temperaturas. Esto permitirá relacionar el pico anódico presente en las curvas de polarización de la aleación 22 con sus aleantes, y además, determinar las características y dependencias del pico anódico con la temperatura y la concentración del medio. Se espera poder caracterizar las condiciones para la aparición del pico anódico para luego compararlos con ensayos de tracción de la aleación 22 en iguales condiciones y determinar si el níquel o alguno de los aleantes es el responsable de la CBT de la aleación 22.

## PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

Se dispuso de probetas de las aleaciones 22, Ni-28,5%Mo y Ni-20%Cr, cuyas composiciones real se muestran en la Tabla 1. Se utilizaron probetas en forma de paralelepípedos de dimensiones aproximadas 12 mm x 12 mm x 15 mm. Cada una se enroscó a una varilla metálica que se utilizó como contacto eléctrico, la cual se introdujo en un porta-probeta de vidrio y fue aislada de la solución con una junta de PTFE (Politetrafluoretileno). En la figura 1 se presenta un esquema del electrodo de trabajo junto a una imagen de una probeta prismática. El área expuesta a la solución fue de aproximadamente 10 cm<sup>2</sup>. Todas 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, un contra-electrodo de platino y un electrodo de referencia de calomel saturado (ECS) ( $V_{ECS} = V_{ENH} - 0,244 \text{ V}$ ). 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 en un baño de agua suministrado por un termostato, el cual permitió mantener la celda a la temperatura elegida de ensayo. Además, 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. Se utilizaron soluciones de 1,148 mol/L NaHCO<sub>3</sub>; 1,148 mol/L NaHCO<sub>3</sub> + 0,1 mol/L NaCl; 1,148 mol/L NaHCO<sub>3</sub> + 1 mol/L NaCl y 1 mol/L NaCl. La elección de estos medios se basó en una solución multiónica concentrada denominada SCW (*Simulated Concentrated Water*), utilizada en los trabajos que existen sobre CBT en la aleación 22 [40–48]. El pH de las soluciones se mantuvo en un rango entre 8 y 8,5 al inicio de los ensayos. La temperatura de ensayo fue de 90°C para 1 mol/L NaCl y de 25°C, 60°C, 75°C y 90°C para los demás medios. En todos los ensayos se desplazó el oxígeno disuelto en la solución mediante el burbujeo de nitrógeno durante 1 hora previo a la experiencia, y a lo largo de toda la misma. Se utilizó un potencióstato LYP<sup>®</sup> M7. Se

realizaron curvas de polarización potenciodinámicas en donde la velocidad de barrido fue de 0,167 mV/s.

## RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Como primera parte de este trabajo, se realizaron las curvas de polarización de las aleaciones 22, Ni-Cr y Ni-Mo en un medio libre de iones de bicarbonato. Esto se realizó para corroborar los estudios de Dunn y col. <sup>[49-51]</sup>, quienes afirman que el pico anódico se presenta únicamente cuando hay presencia de iones bicarbonato en el medio. En la figura 2 se presentan las curvas de polarización de las aleaciones 22, Ni-Cr y Ni-Mo en 1 mol/L NaCl a 90°C. No se observó ningún tipo de pico anódico previo a la zona de transpasividad en los materiales ensayados. Se destacó el mejor comportamiento frente a la corrosión de la aleación 22 (Ni-Cr-Mo) en comparación a las aleaciones que están constituidas únicamente con uno de los aleantes mayoritarios de la misma (Ni-Cr y Ni-Mo). La aleación 22 presentó una amplia zona de pasividad alcanzando la transpasividad a potenciales superiores a los 200 mV<sub>ECS</sub>. La aleación Ni-Cr, mostró una zona de pasividad corta en comparación con la aleación 22; cuando alcanzó potenciales cercanos a 0 mV<sub>ECS</sub>, su corriente aumentó bruscamente. A diferencia de las aleaciones 22 y Ni-Cr, la aleación Ni-Mo, en ningún momento presentó una zona de pasividad. Luego de alcanzar su potencial de corrosión, la densidad de corriente aumentó continuamente. Una vez terminado los ensayos, las probetas se limpiaron para observarlas en el microscopio. La aleación 22 no presentó indicios de picado, mientras que las aleaciones Ni-Cr y Ni-Mo mostraron picaduras en toda la superficie a simple vista.

A continuación se estudiaron las aleaciones en medios conteniendo bicarbonatos y cloruros a distintas concentraciones y temperaturas. En las figuras 3 a 5 se muestran las curvas de polarización de la aleación 22, realizadas en 1,148 mol/L NaHCO<sub>3</sub>, 1,148 mol/L NaHCO<sub>3</sub> + 0,1 mol/L NaCl y 1,148 mol/L NaHCO<sub>3</sub> + 1 mol/L NaCl respectivamente, a 25°C, 60°C, 75°C y 90°C. Las figuras 6 a 8 presentan las curvas de polarización de la aleación Ni-Cr, realizadas en 1,148 mol/L NaHCO<sub>3</sub>, 1,148 mol/L NaHCO<sub>3</sub> + 0,1 mol/L NaCl y 1,148 mol/L NaHCO<sub>3</sub> + 1 mol/L NaCl respectivamente, a 25°C, 60°C, 75°C y 90°C. Las curvas de polarización de la aleación Ni-Mo, realizadas en 1,148 mol/L NaHCO<sub>3</sub>, 1,148 mol/L NaHCO<sub>3</sub> + 0,1 mol/L NaCl y 1,148 mol/L NaHCO<sub>3</sub> + 1 mol/L NaCl a las distintas temperaturas, se presentan en las figuras 9 a 11.

Se observó que la aleación 22 presentó un pico anódico en la zona previa a la transpasividad en todos los medios y a todas las temperaturas. Cuando la temperatura fue de 90°C, la densidad de corriente, que se presentó aproximadamente constante en la zona de pasividad, aumentó bruscamente y luego disminuyó formando el pico de corriente. Este descenso de corriente fue más profundo cuando mayor fue la temperatura. A la temperatura de ensayo más baja, el descenso de corriente que se presentó luego del pico fue de apenas 50% del descenso que se exhibió a la mayor temperatura. Este comportamiento se observó para todos los medios ensayados. Luego del pico se presentó una zona donde la corriente volvió a permanecer constante. A continuación se presentó la transpasividad del material. Además se pudo observar, que para los tres medios estudiados, el potencial de corrosión aumentó con la disminución de la temperatura.

La aleación Ni-Cr presentó un comportamiento muy similar a la aleación 22. Esta aleación presentó un pico anódico en todos los medios y a todas las temperaturas. Se observaron las mismas características presentes en la aleación 22, tanto en la zona de pasividad como en la zona posterior al pico anódico. Se presentó una excepción cuando se ensayó en 1,148 mol/L NaHCO<sub>3</sub> + 1 mol/L NaCl a 25°C. En este caso, una vez que la

corriente comenzó a aumentar luego de la zona de pasividad, no dejó de hacerlo y de esa forma no formó ningún pico.

La aleación Ni-Mo mostró un comportamiento totalmente distinto. En ninguna de las condiciones ensayadas presentó un pico anódico. La aleación Ni-Mo presentó un pico significativo de transición activo/pasiva seguido de una zona en donde la densidad de corriente disminuyó a medida que aumentó el potencial. Cuando se alcanzaron potenciales superiores a los 500 mV<sub>ECS</sub> la densidad de corriente aumentó dando lugar a la transpasividad del material. Este comportamiento se presentó en los tres medios ensayados para las temperaturas de 60°C, 75°C y 90°C. Cuando la temperatura de ensayo fue de 25°C, la aleación Ni-Mo no manifestó un pico de transición activo/pasiva. En lugar de ello, presentó una zona de pasividad en donde la densidad de corriente se mantuvo constante. A los 300 mV<sub>ECS</sub>, la corriente aumentó creando en la curva una zona de meseta. A potenciales cercanos a 900mV<sub>ECS</sub> la aleación presentó su transpasividad. Este comportamiento se presentó en las tres concentraciones de medios ensayados.

Una vez terminado los ensayos, se limpiaron las probetas por ultrasonido y se observaron por microscopía. En las figuras **12** a **19** se presentan, micrografías de las probetas de las aleaciones 22, Ni-Cr y Ni-Mo respectivamente, luego de la curva de polarización realizada en los diferentes medios ensayados en este trabajo y a distintas temperaturas. Las probetas que mayor daño presentaron fueron las de Ni-Mo. Además se observó un marcado aumento en el daño superficial de las probetas mientras mayor fue la concentración de cloruro en el medio ensayado.

De las curvas de polarización logradas se obtuvieron los valores de potencial y densidad de corriente al que se presentó el pico anódico previo a la transpasividad. Se analizó como varió el potencial y la densidad de corriente del pico anódico en función de la temperatura, de la concentración de la solución y en función de la composición de las aleaciones.

#### Efecto de la composición de las aleaciones en la aparición del pico anódico

Las curvas de polarización obtenidas en este trabajo dejaron en evidencia el rol que juega cada aleante en la aleación 22, cuando ésta es ensayada en medios conteniendo bicarbonato. Se reveló que el pico anódico que presentan las curvas de polarización de la aleación 22 es debido a su contenido de cromo y no del molibdeno. A modo de ejemplo, en la figura **20**, se presentan las curvas de polarización de las aleaciones 22, Ni-Cr y Ni-Mo en 1.148 mol/L NaHCO<sub>3</sub> a 90°C. En la figura se observa la aparición del pico anódico en las aleaciones que contiene cromo en su composición, mientras que la aleación que contiene únicamente níquel y molibdeno, no. Las aleaciones Ni-Cr y 22 presentaron curvas similares, difiriendo en la zona posterior al pico anódico en donde la aleación 22 presenta valores de corriente superiores a los de la aleación Ni-Cr. Con la ayuda de los diagramas de Pourbaix se pudo relacionar el pico anódico con el cambio de oxidación de Cr. En la figura **21** <sup>[53]</sup> se presenta el diagrama de Pourbaix del Cr modificado para la temperatura de 90°C. Se selecciona la temperatura de 90°C para el análisis debido a la intensidad en los picos anódicos presentes en las curvas realizadas a esta temperatura. Si se tiene en cuenta que el pH de la solución de los ensayos realizados se encuentra entre 8 y 9.5, y que el rango de potencial en donde se presenta el pico se encuentre entre +100 y +400 mV<sub>ECS</sub>, se podría relacionar el pico anódico con el cambio de oxidación del cromo, que pasa de un estado Cr<sup>+3</sup> (Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) a Cr<sup>+6</sup> (CrO<sub>4</sub><sup>-</sup>).

#### Efecto de la temperatura en la aparición del pico anódico.

Todas las aleaciones, en todos los medios estudiados presentaron una modificación de las curvas de polarización cuando se modificó la temperatura de

ensayo. A medida que disminuyó la temperatura el pico anódico de las aleaciones 22 y Ni-Cr se desplazó hacia potenciales mayores. La disminución de la temperatura influyó en la aparición del pico anódico, volviéndolo menos evidente al disminuir la temperatura. El potencial al que se presenta el pico anódico mostró un aumento a medida que la temperatura de ensayo disminuyó. Este comportamiento se observó en ambas aleaciones para todos los medios estudiados. En cuanto a la densidad de corriente del pico anódico también se modificó con la temperatura para la aleación 22. La densidad de corriente que presenta el pico anódico en la aleación Ni-Cr se mantuvo aproximadamente constante con la temperatura, en todos los medios ensayados.

#### Efecto de la concentración de las soluciones en la aparición del pico anódico.

A medida que se agregaron iones cloruro en la solución de bicarbonato, las curvas de polarización de todas las aleaciones ensayadas presentaron modificaciones. A modo de ejemplo, se presenta en las figuras 22 a 24, la variación de las curvas de polarización de las aleaciones 22, Ni-Cr y Ni-Mo, con la concentración de los medios a 90°C. La aleación Ni-Mo mostró una diferencia significativa cuando la concentración de cloruro fue de 1 mol/L. A esta concentración la curva de polarización presentó valores más elevados de densidad de corriente a lo largo de toda la curva y fue la condición que más dañó superficialmente la probeta, independientemente de la temperatura de ensayo. En la aleación 22, tanto el potencial al cual se presenta el pico como la densidad de corriente, aumentaron con la concentración de iones cloruros. Este aumento se mostró más evidente cuando mayor fue la temperatura. A la temperatura de 90°, la aleación Ni-Cr mostró un aumento en el potencial y en la densidad de corriente del pico con la concentración de la solución. A las temperaturas de 75°C, 60°C y 25°C, la densidad de corriente aumentó con el agregado de cloruros en el medio, mientras que el potencial del pico anódico no mostró una tendencia clara con la concentración de las soluciones.

## CONCLUSIONES

- Se corroboró la correspondencia entre los iones bicarbonato y la presencia de un pico anódico en la aleación 22 en la zona previa a la transpasividad. Ninguna de las aleaciones estudiadas presentaron un pico cuando se ensayaron en medio conteniendo sólo cloruros.
- El pico anódico que presenta la aleación 22 cuando se lo ensaya en medios conteniendo bicarbonatos se relacionó con su contenido de Cr y no de su contenido de Mo. La aleación Ni-Mo no presentó, bajo ninguna condición ensayada, un pico anódico similar al que presentaron las aleaciones 22 y Ni-Cr.
- Se podría relacionar el pico anódico con el cambio de oxidación del cromo, cuando éste pasa de un estado  $\text{Cr}^{+3}$  ( $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ) a  $\text{Cr}^{+6}$  ( $\text{CrO}_4^{--}$ ).
- El potencial al cual se presentó el pico anódico en las aleaciones 22 y Ni-Cr presentó variaciones con la temperatura y con la concentración de iones cloruro en el medio. El potencial del pico siempre aumentó cuando se disminuyó la temperatura de ensayo. La aleación 22 mostró un aumento del potencial del pico con la concentración de iones cloruro, mientras que la aleación Ni-Cr no presentó una relación con la concentración del medio.
- La densidad de corriente a la que se presentó el pico anódico en la aleación Ni-Cr permaneció aproximadamente constante con la temperatura, mientras que en la aleación 22 se modificó con la temperatura. La densidad de corriente del pico aumentó con la concentración de la solución en la aleación 22 y la aleación Ni-Cr a 90°C.

## REFERENCIAS

- [1] R.B. Rebak, Metallurgical effects on the behavior of nickel alloys, in: ASM Metals Handbook, Vol 13A, 2003: pp. 279–286.
- [2] Haynes International, HASTELLOY® C-22® alloy, (2002).
- [3] M.A. Rodríguez, Aleación C-22: una barrera resistente a la corrosión para contenedores de residuos de alta actividad, in: Doctorado En Ciencia y Tecnología Mención Materiales, Instituto Sabato, UNSAM/CNEA, 2008.
- [4] 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. 14 (1989) 317–335.
- [5] H.M. Tawancy, R.B. Herchenroeder, A.I. Asphahani, High-Performance Ni-Cr-Mo-W Alloys, Journal of Metals. 35 (1983) 37–43.
- [6] P.A. Witherspoon, G.S. Bodvarsson, eds., Geological Challenges in Radioactive Waste Isolation: Fourth Worldwide Review on, Earth Science Division. Ernest Orlando Lawrence Berkeley National Laboratory. University of California, Berkeley, 2006.
- [7] K.D. Crowley, J.F. Ahearne, Managing the environmental legacy of U.S. nuclear weapons production, American Scientist. 90 (2002) 514–523.
- [8] G. Bodvarsson, C. Ho, B.A. Robinson, eds., Yucca Mountain Project, Elsevier, 2003.
- [9] O. of C.R.W.M. DOE, Yucca Mountain Science and Engineering Report, DOE/RW-0539, Las Vegas, NV, USA, 2001.
- [10] G.M. Gordon, Speller Award Lecture: Corrosion Considerations Related to Permanent Disposal of High-Level Radioactive Waste, Corrosion. 58 (2002) 811–825.
- [11] R.B. Rebak, Corrosion and environmental degradation, in: Materials Science and Technology A Comprehensive Treatment. Corrosion and Environmental Degradation. Volume II, 2000: pp. 69–111.
- [12] R.B. Rebak, Factors affecting the crevice corrosion susceptibility of alloy 22, NACE Corrosion 2005, Paper 05610. (2005) 1–17.
- [13] D.S. Dunn, Y. Pan, K.T. Chiang, L. Yang, G.A. Cragnolino, X. He, The localized corrosion resistance and mechanical properties of alloy 22 waste package outer containers, JOM Journal of the Minerals, Metals and Materials. (2005) 49–55.
- [14] B.A. Kehler, G.O. Ilevbare, J.R. Scully, Crevice Corrosion Stabilization and Repassivation Behavior of Alloy 625 and Alloy 22, Corrosion. 57 (2001) 1042–1065.
- [15] D.S. Dunn, L. Yang, C. Wu, G.A. Cragnolino, Effect of Inhibiting Oxyanions on the Localized Corrosion Susceptibility of Waste Package Container Materials, in: 2004 MRS Spring Meeting, Scientific Basis for Nuclear Waste Management XXVIII, Vol. 824, Materials Research Society, Warrendale, PA, USA, 2004: pp. 33–38.
- [16] G.O. Ilevbare, Effect of Sulfate on the Passive and Crevice Corrosion Properties of Alloy 22 in 4 M Sodium Chloride, Corrosion. 62 (2006) 340–356.
- [17] D.S. Dunn, L. Yang, Y.-M. Pan, G.A. Cragnolino, Localized Corrosion Susceptibility of Alloy 22, NACE Corrosion 2003, Paper 03697. (2003).
- [18] G.A. Cragnolino, D.S. Dunn, Y.-M. Pan, Effects of Potential and Environment on Stress Corrosion Cracking Susceptibility of Nickel-Chromium-Molybdenum Alloys, NACE Corrosion 2003, Paper 03541. (2003).
- [19] R.M. Carranza, C.M. Giordano, M.A. Rodríguez, R.B. Rebak, Electrochemical methods for repassivation potential measurements, NACE Corrosion 2009, Paper 09427. (2009) 1–19.
- [20] M.A. Rodríguez, R.M. Carranza, R.B. Rebak, Crevice corrosion of Alloy 22 at the open circuit potential in hot chloride solutions, NACE Corrosion 2009, Paper 09424. (2009) 1–12.
- [21] R.B. Rebak, R.M. Carranza, M.A. Rodríguez, The corrosion potential of welded and thermally aged Alloy 22 in aerated aqueous solutions, NACE Corrosion 2009, Paper 09429. (2009) 1–18.
- [22] M.A. Rodríguez, R.M. Carranza, R.B. Rebak, Effect of Potential on Crevice Corrosion Kinetics of Alloy 22, Corrosion. 66 (2010) 015007–1–015007–14.
- [23] M.A. Rodríguez, R.M. Carranza, R.B. Rebak, Passivation and Depassivation of Alloy 22 in Acidic Chloride Solutions, Journal of The Electrochemical Society. 157 (2010) C1–C8.



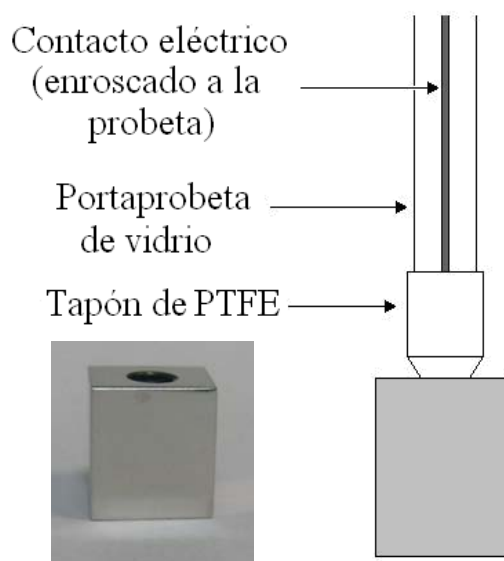
- [24] R.M. Carranza, The crevice corrosion of Alloy 22 in the Yucca Mountain nuclear waste repository, *JOM Journal of the Minerals, Metals and Materials*. (2008) 58–65.
- [25] R.M. Carranza, C.M. Giordano, M.A. Rodríguez, R.B. Rebak, Effect of organic acid additions on the general and localized corrosion susceptibility of alloy 22 in chloride solutions, *NACE Corrosion 2008*, Paper 08578. (2008) 1–20.
- [26] R.M. Carranza, M.A. Rodríguez, R.B. Rebak, Anodic and cathodic behavior of mill annealed and topologically closed packed alloy 22 in chloride solutions, *NACE Corrosion 2008*, Paper 08579. (2008) 1–25.
- [27] R.M. Carranza, Environmental and metallurgical variables affecting crevice corrosion susceptibility of alloy 22 - A review, *NACE Corrosion 2008*, Paper 08580. (2008) 1–16.
- [28] R.M. Carranza, M.A. Rodríguez, R.B. Rebak, Environmental and geometrical conditions to sustain crevice corrosion in alloy 22, *NACE Corrosion 2007*, Paper 07581. (2007) 1–29.
- [29] R.M. Carranza, M.A. Rodríguez, R.B. Rebak, Effect of Fluoride Ions on Crevice Corrosion and Passive Behavior of Alloy 22 in Hot Chloride Solutions, *Corrosion*. 63 (2007) 480–490.
- [30] R.M. Carranza, M.A. Rodríguez, R.B. Rebak, Inhibition of chloride induced crevice corrosion in alloy 22 by fluoride ions, *NACE Corrosion 2006*, Paper 06626. (2006) 1–17.
- [31] R.M. Carranza, C.M. Giordano, M.A. Rodríguez, Corrosion behavior of alloy 22 in chloride solutions containing organic acids, *NACE Corrosion 2006*, Paper 06627. (2006) 1–16.
- [32] M.A. Rodríguez, R.M. Carranza, R.B. Rebak, Influence of halide ions and alloy microstructure on the passive and localized corrosion behavior of alloy 22, *Metallurgical and Materials Transactions A*. 36 (2005) 1079–5623.
- [33] M.A. Rodríguez, R.M. Carranza, S.D. Day, R.B. Rebak, Crevice corrosion susceptibility of Alloy 22 in fluoride and chloride containing environments, *NACE Corrosion 2005*, Paper 05599. (2005) 1–20.
- [34] M.A. Rodríguez, R.M. Carranza, R.B. Rebak, Effect of fluoride ions on the anodic behavior of mill annealed and thermally aged Alloy 22, *NACE Corrosion 2004*, Paper 04700. (2004) 1–13.
- [35] R.B. Rebak, T.S.E. Summers, T. Lian, R.M. Carranza, Effect of thermal aging on the corrosion behavior of wrought and welded alloy 22, *NACE Corrosion 2002*, Paper 02542. (2002) 1–17.
- [36] M.A. Rodríguez, Cinética de corrosión de la aleación Ni-22Cr-13Mo-3W como material estructural de contenedores de residuos nucleares de alta actividad, in: *Maestría En Ciencias y Tecnología De Materiales*, Instituto Sabato, UNSAM/CNEA, 2004.
- [37] M. Miyagusuku, Corrosión de la Aleación 22 en soluciones de fosfatos, in: *Maestría En Ciencias y Tecnología De Materiales*, Instituto Sabato, UNSAM/CNEA, 2009.
- [38] N.S. Zadorozne, Resistencia a la corrosión de Aleaciones Ni-Cr-Mo en diferentes condiciones metalúrgicas, in: *Maestría En Ciencias y Tecnología De Materiales*, Instituto Sabato, UNSAM/CNEA, 2010.
- [39] M. Rincón Ortiz, Corrosión de una superaleación de Níquel en componentes de aguas subterráneas, in: *Doctorado En Ciencia y Tecnología Mención Materiales*, Instituto Sabato, UNSAM/CNEA, n.d.
- [40] P.L. Andresen, P.W. Emigh, L.M. Young, G.M. Gordon, Stress corrosion cracking growth rate behavior of alloy 22 (UNS N06022) in concentrated groundwater, *NACE Corrosion 2003*, Paper 03683. (2003) 1–31.
- [41] P.L. Andresen, P.W. Emigh, G.M. Gordon, SCC growth rate studies on welded and aged alloy 22 in concentrated groundwater, *NACE Corrosion 2004*, Paper 04695. (2004) 1–19.
- [42] P.L. Andresen, G.M. Catlin, L.M. Young, G.M. Gordon, Crack Initiation of Alloy 22 in Concentrated Groundwater, *NACE Corrosion 2004*, Paper 04691. (2004).
- [43] J.C. Estill, K.J. King, D.V. Fix, D.G. Spurlock, G.A. Hust, S.R. Gordon, et al., Susceptibility of alloy 22 to environmentally assisted cracking in yucca mountain relevant environments, *NACE Corrosion 2002*, Paper 02535. (2002) 1–13.

- [44] D.V. Fix, J.C. Estill, G.A. Hust, K.J. King, S.D. Day, R.B. Rebak, Influence of Environmental variables on the susceptibility of Alloy 22 to Environmentally Assisted Cracking, NACE Corrosion 2003, Paper 03688. (2003).
- [45] D.V. Fix, J.C. Estill, G.A. Hust, L.L. Wong, R.B. Rebak, Environmentally assisted cracking behavior of nickel alloys in simulated acidic and alkaline ground waters using u-bend specimens, NACE Corrosion 2004, Paper 04549. (2004) 1–18.
- [46] K.J. King, L.L. Wong, J.C. Estill, R.B. Rebak, Slow Strain Rate Testing of Alloy 22 in Simulated Concentrated Ground Waters, NACE Corrosion 2004, Paper 04548. (2004) 1–16.
- [47] K.T. Chiang, D.S. Dunn, G.A. Cragolino, Effect of groundwater chemistry on stress corrosion cracking, NACE Corrosion 2005, Paper 05463. (2005).
- [48] K.T. Chiang, D.S. Dunn, G.A. Cragolino, The combined effect of bicarbonate and chloride ions on the stress corrosion cracking susceptibility of alloy 22, NACE Corrosion 2006, Paper 06506. (2006) 1–20.
- [49] P.K. Shukla, D.S. Dunn, O. Pensado, Stress corrosion cracking model for alloy 22 in the potential yucca mountain repository environment, NACE Corrosion 2006, Paper 06502. (2006) 1–25.
- [50] D.S. Dunn, K.T. Chiang, G.A. Cragolino, Surface analysis of alloy 22 under conditions that promote stress corrosion cracking, NACE Corrosion 2006, Paper 06509. (2006) 1–11.
- [51] K.T. Chiang, D.S. Dunn, G.A. Cragolino, Effect of Simulated Groundwater Chemistry on Stress Corrosion Cracking of Alloy 22, Corrosion. 63 (2007) 940–950.
- [52] N. Zadorozne, R. Rebak, M. Giordano, A. Ares, R. Carranza, Effect of Temperature and Chloride Concentration on the Anodic Behavior of Nickel Alloys in Bicarbonate Solutions, Procedia Materials Science. 1 (2012) 207–214.
- [53] M. Rincón Ortiz, Corrosión de una superaleación de níquel en componentes de aguas subterráneas, in: Doctor En Ciencia y Tecnología, Mención Materiales UNSAM, 2012.

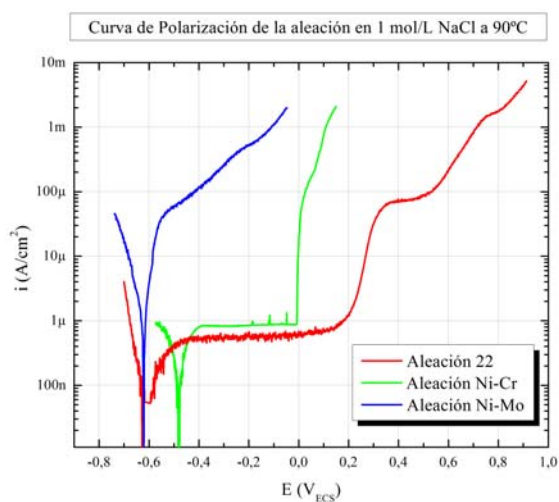
**Tabla 1.** Composición de las aleaciones base níquel.

Aleación	Composición real en peso (%)								
	Ni	Cr	Mo	W	Fe	Si	Mn	C	Otros
22	56,58	22,26	13,90	3,15	3,81	0,02	0,24	0,004	Co: 0,2 V:0,01 S: 0,001
Ni-Mo	Bal.	-	28,5	-	-	-	-	-	-
Ni-Cr	Bal.	20	-	-	-	-	-	-	-

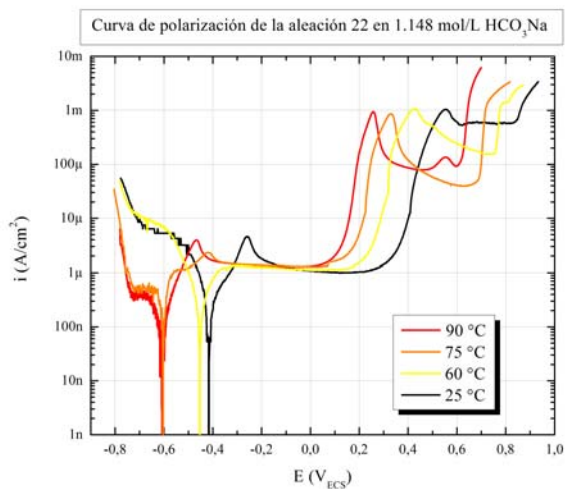
## Probeta Prismática



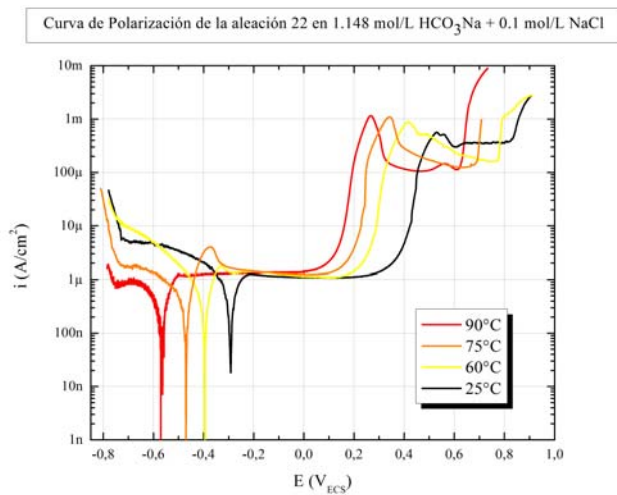
**Figura 1:** Imagen de una probeta prismática y esquema del electrodo de trabajo



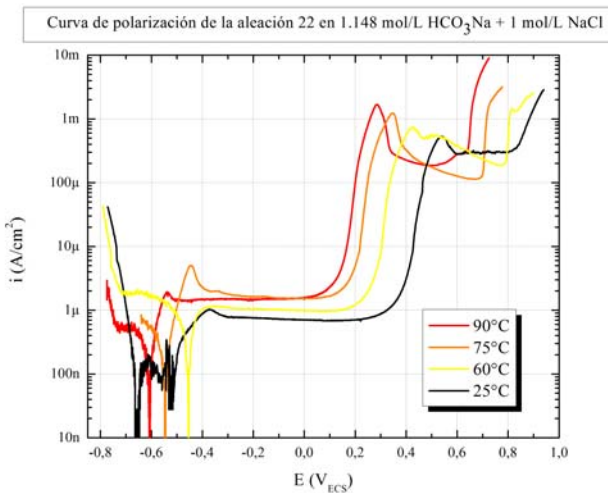
**Figura 2.** Curvas de polarización de la aleación 22, Ni-Mo y Ni-Cr realizadas en 1 mol/L  $NaHCO_3$  a 90°C.



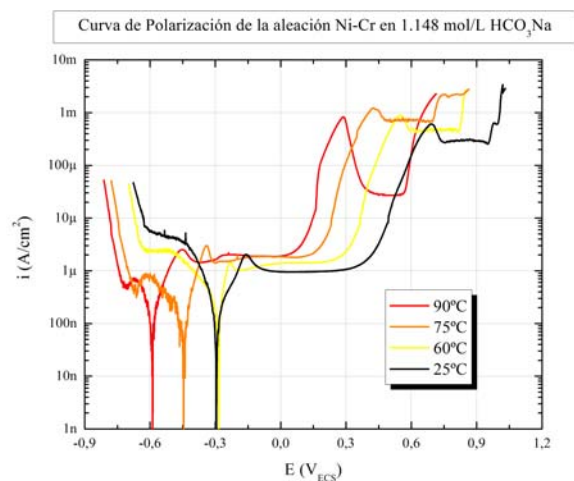
**Figura 3.** Curvas de polarización de la aleación 22 realizadas en 1,148 mol/L  $\text{NaHCO}_3$  a 25°C, 60°C, 75°C y 90°C.



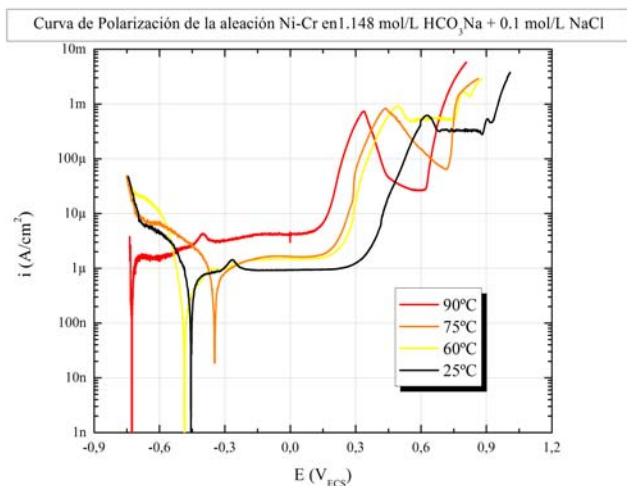
**Figura 4.** Curvas de polarización de la aleación 22 realizadas en 1,148 mol/L  $\text{NaHCO}_3$  + 0.1 mol/L NaCl a 25°C, 60°C, 75°C y 90°C.



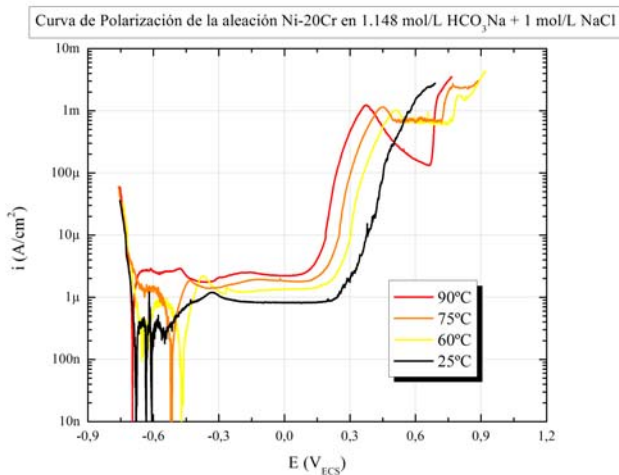
**Figura 5.** Curvas de polarización de la aleación 22 realizadas en 1,148 mol/L  $\text{NaHCO}_3$  + 1 mol/L NaCl a 25°C, 60°C, 75°C y 90°C.



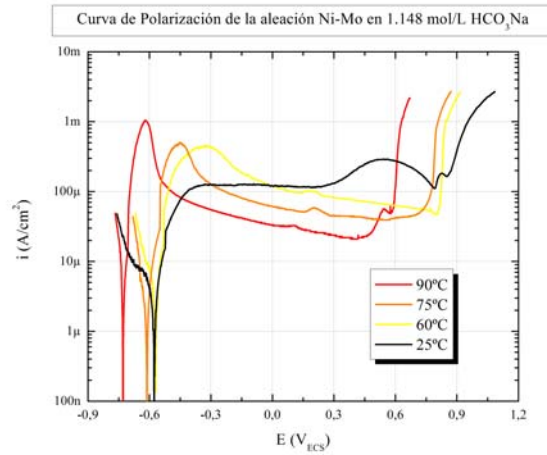
**Figura 6.** Curvas de polarización de la aleación Ni-Cr realizadas en 1,148 mol/L  $\text{NaHCO}_3$  a 25°C, 60°C, 75°C y 90°C.



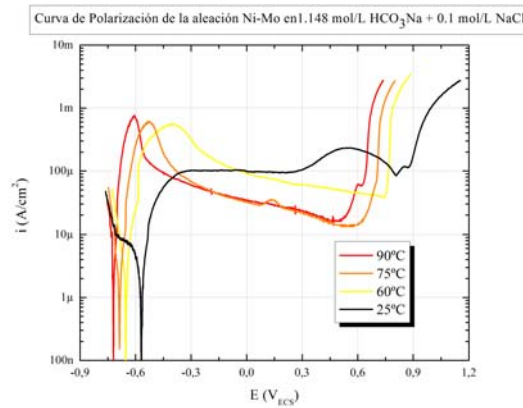
**Figura 7.** Curvas de polarización de la aleación Ni-Cr realizadas en 1,148 mol/L  $\text{NaHCO}_3$  + 0,1 mol/L NaCl a 25°C, 60°C, 75°C y 90°C.



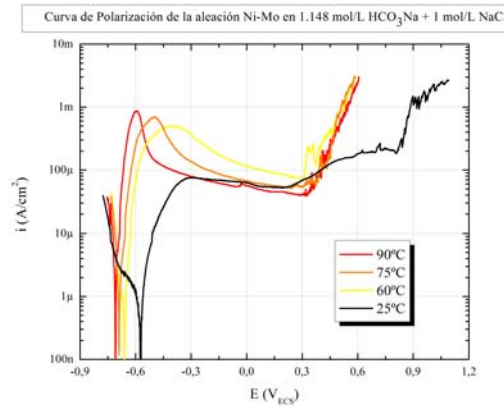
**Figura 8.** Curvas de polarización de la aleación Ni-Cr realizadas en 1,148 mol/L  $\text{NaHCO}_3$  + 1 mol/L NaCl a 25°C, 60°C, 75°C y 90°C.



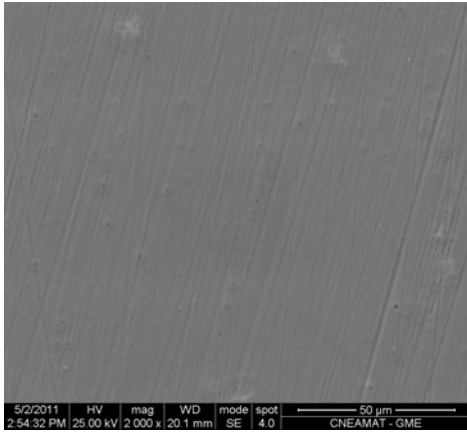
**Figura 9.** Curvas de polarización de la aleación Ni-Mo realizadas en 1,148 mol/L  $\text{NaHCO}_3$  a 25°C, 60°C, 75°C y 90°C.



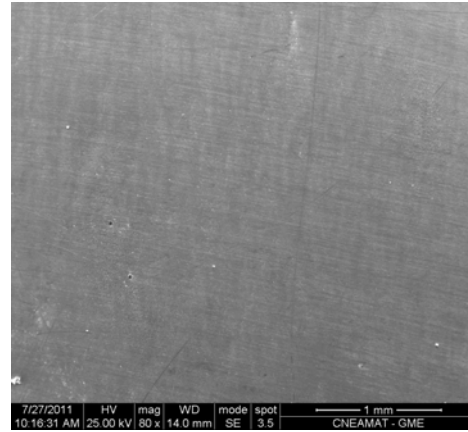
**Figura 10.** Curvas de polarización de la aleación Ni-Mo realizadas en 1,148 mol/L  $\text{NaHCO}_3$  a + 0,1 mol/L NaCl 25°C, 60°C, 75°C y 90°C.



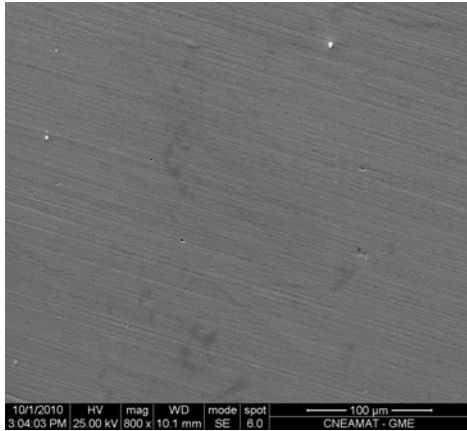
**Figura 11.** Curvas de polarización de la aleación Ni-Mo realizadas en 1,148 mol/L  $\text{NaHCO}_3$  + 1 mol/L NaCl a 25°C, 60°C, 75°C y 90°C.



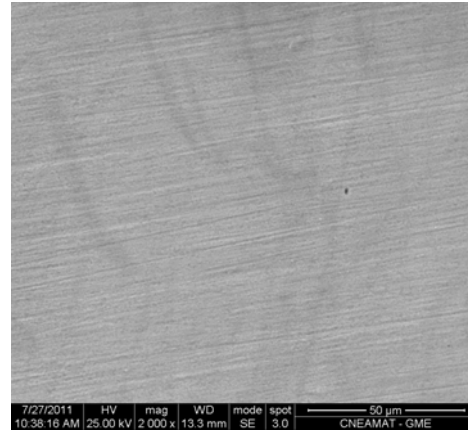
**Figura 12.** Micrografías de probetas la aleación 22 luego de realizada la curva de polarización en 1,148 mol/L  $\text{NaHCO}_3$  a 60°C.



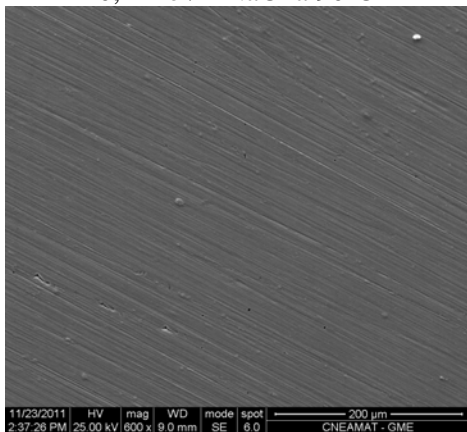
**Figura 13.** Micrografías de probetas la aleación 22 luego de realizada la curva de polarización en 1,148 mol/L  $\text{NaHCO}_3$  a 25°C.



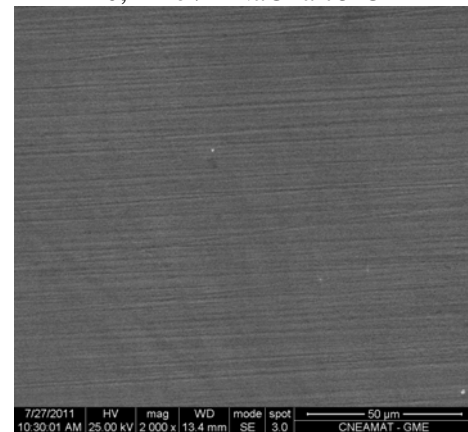
**Figura 14.** Micrografías de probetas la aleación 22 luego de realizada la curva de polarización en 1,148 mol/L  $\text{NaHCO}_3$  + 0,1 mol/L NaCl a 90°C



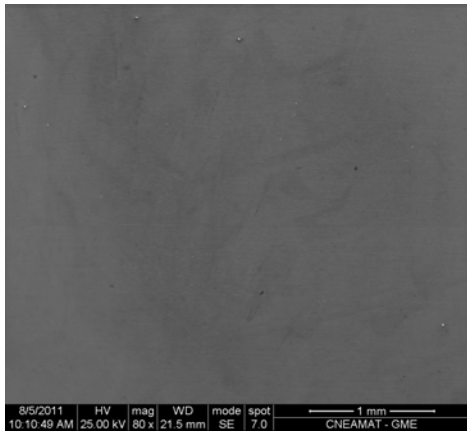
**Figura 15.** Micrografías de probetas la aleación 22 luego de realizada la curva de polarización en 1,148 mol/L  $\text{NaHCO}_3$  + 0,1 mol/L NaCl a 75°C



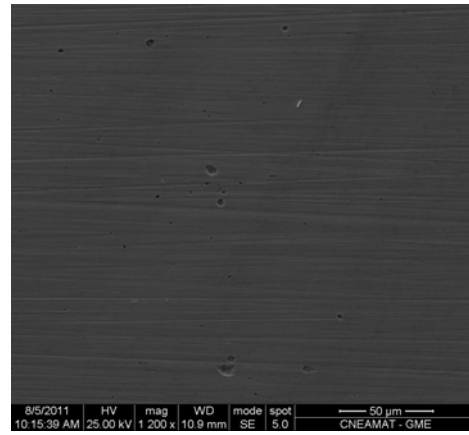
**Figura 16.** Micrografías de probetas la aleación 22, luego de realizada la curva de polarización en 1,148 mol/L  $\text{NaHCO}_3$  + 1 mol/L NaCl a 60°C



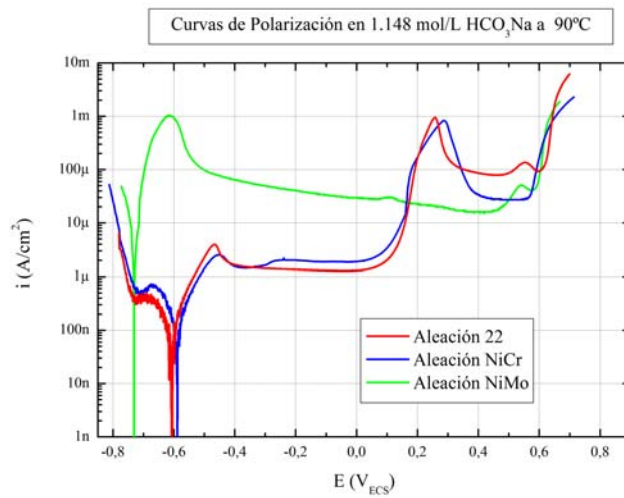
**Figura 17.** Micrografías de probetas la aleación 22, luego de realizada la curva de polarización en 1,148 mol/L  $\text{NaHCO}_3$  + 1 mol/L NaCl a 75°C.



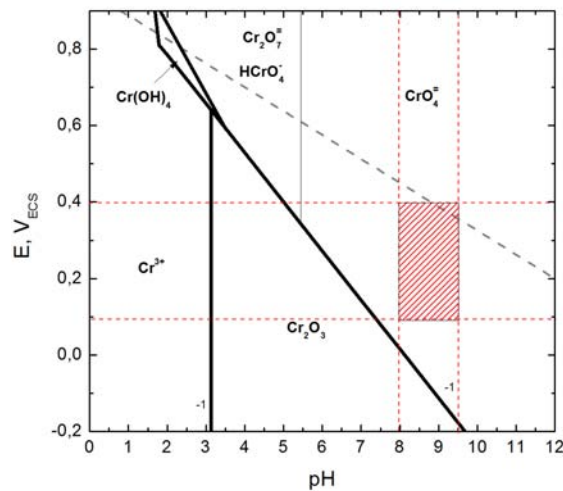
**Figura 18.** Micrográficas de probetas la aleación Ni-Cr luego de realizada la curva de polarización en 1,148 mol/L  $\text{NaHCO}_3$  a  $90^\circ\text{C}$ .



**Figura 19.** Micrográficas de probetas la aleación Ni-Cr luego de realizada la curva de polarización en 1,148 mol/L  $\text{NaHCO}_3$  a  $90^\circ\text{C}$ .

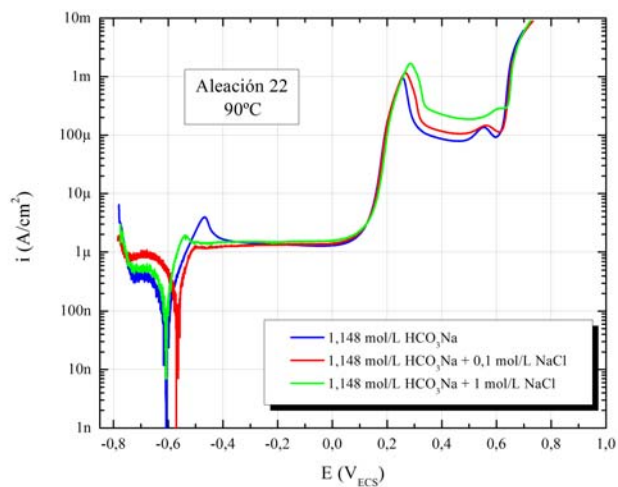


**Figura 20.** Curvas de polarización de las aleaciones 22, Ni-Cr y Ni-Mo en 1,148 mol/L  $\text{NaHCO}_3$  a  $90^\circ\text{C}$ .

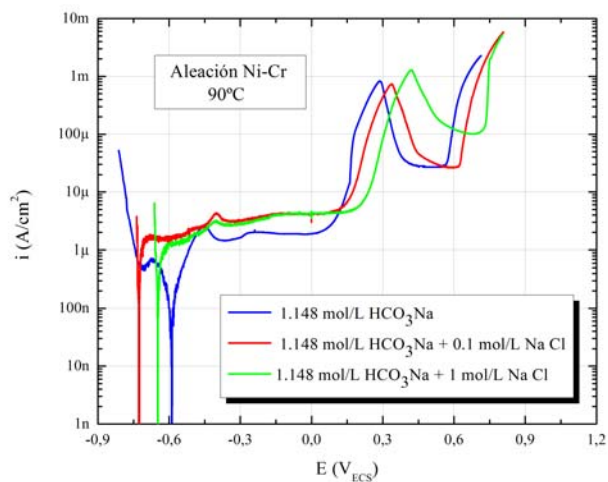


**Figura 21.** Diagrama de Pourbaix del Cr modificado para la temperatura de  $90^\circ\text{C}$ <sup>[53]</sup>

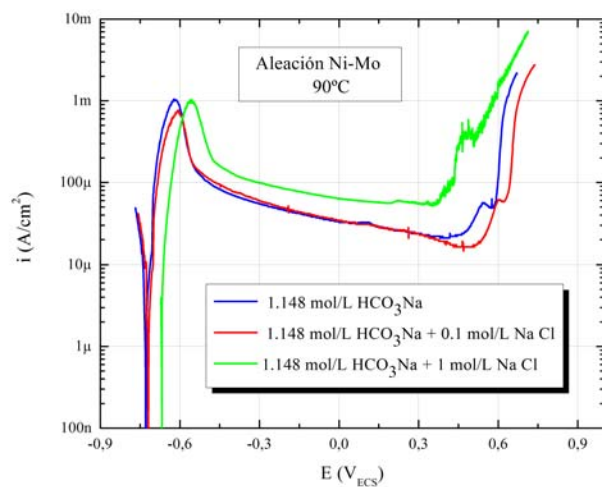




**Figura 22.** Curvas de polarización de la aleación 22 en los distintos medios ensayados a 90°C



**Figura 23.** Curvas de polarización de la aleación Ni-Cr en los distintos medios ensayados a 90°C



**Figura 24.** Curvas de polarización de la aleación Ni-Mo en los distintos medios ensayados a 90°C