

Resistencia a la corrosión de la Aleación 22 en soluciones de cloruros y silicatos

Corrosion resistance of Alloy 22 in chloride and silicates solutions

Mauricio Rincón Ortíz¹, Martín A. Rodríguez², Ricardo M. Carranza²

Fecha de recepción: 17 de abril de 2013

Fecha de aceptación: 20 de julio de 2013

Resumen

La Aleación 22 es una súper aleación de Ni que exhibe una excelente resistencia a la corrosión uniforme y a la corrosión localizada, debido al carácter protector de su película pasiva. Se considera extremadamente resistente a amplios rangos de temperatura, pH, concentración de aniones y de especies oxidantes. La aleación 22 es uno de los candidatos para la construcción de la barrera resistente a la corrosión de los contenedores de residuos nucleares de alta actividad. Se realizaron estudios electroquímicos tales como curvas de polarización potenciodinámica (CPP) y ensayos de espectroscopia de impedancia electroquímica (EIS) para estudiar el comportamiento frente a la corrosión de la Aleación 22 en soluciones 0,01M, 0,1M y 1M de NaCl, a valores de pH básicos y a una temperatura de 90°C. Se estudió el efecto de los silicatos en soluciones que contienen cloruro bajo condiciones agresivas en las cuales esta aleación puede ser susceptible a la corrosión en rendijas. Se halló que en soluciones con $\text{pH} \geq 12.5$ se inhibe la corrosión en rendijas. Este efecto se atribuyó puramente al pH alcalino de la solución y no a la presencia de silicatos. La inhibición

1 National Center for Education and Research on Corrosion and Materials Science (NCERCAMP); University of Akron

2 Instituto Sabato, UNSAM / CNEA; U. A. Materiales, CNEA, San Martín, Buenos Aires, Argentina mrincon@uakron.edu

resultó independiente de la relación $R = [\text{OH}^-]/[\text{Cl}^-]$. La velocidad de corrosión uniforme a las veinticuatro horas de inmersión presentó valores relativamente bajos e independientes de las variables ambientales, tales como el pH y la concentración de aniones.

PALABRAS CLAVE: Aleación 22, corrosión en rendijas, potencial de repasivación, silicatos.

Abstract

Alloy 22 is a Ni-based alloy that exhibits an excellent uniform and localized corrosion resistance due to its protective passive film. It is considered extremely resistant to the various modes of aqueous corrosion over broad ranges of temperature, pH, and concentration of anionic and oxidizing species. Alloy 22 is one of the candidates for the construction of the corrosion-resistant barrier of high-level nuclear waste containers. Electrochemical tests such as Cyclic Potentiodynamic Polarization (CPP) tests and Electrochemical Impedance Spectroscopy (EIS) were performed to study the corrosion behavior of Alloy 22 in 0.01M, 0.1M, 1M NaCl solutions, at basic pH values and 90°C. The effect of silicates in chloride containing solutions was studied under aggressive conditions where Alloy 22 might be susceptible to crevice corrosion. Results show that crevice corrosion was inhibited in solutions with $\text{pH} \geq 12.5$. This effect was attributed to the solution pH and not due to the inhibitory effect of the silicate on the chloride-induced crevice corrosion. Inhibition was independent of the ratio $R = [\text{OH}^-]/[\text{Cl}^-]$. The uniform corrosion rate after 24-hour of immersion was found to be low and independent of environmental variables, such as pH and anion concentration.

KEYWORDS: Alloy 22, crevice corrosion, repassivation potential, silicates

1. Introducción

Los residuos nucleares de alta actividad contienen isótopos radiactivos con períodos de semi-desintegración superiores a treinta 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^[1].

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^[1-4]. 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^[1-3]. 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^[3]. Las barreras ingenieriles son diseñadas específicamente para prolongar el aislamiento de los residuos y limitar su potencial de liberación^[3]. La principal barrera ingenieril es el contenedor. La Aleación 22 es una de las candidatas para la fabricación de la barrera resistente a la corrosión de contenedores de residuos nucleares de alta actividad^[1-5]. La misma es una aleación con base níquel que contiene 22% Cr, 13% Mo, 3% W y 3% Fe en peso, aproximadamente. 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^[6]. Dado que los contenedores prestarán servicio en ambientes naturales caracterizados como soluciones acuosas multi-iónicas^[1-5], se estima que este material podría sufrir tres tipos diferentes de deterioro: corrosión general, corrosión localizada, específicamente en rendijas, y corrosión bajo tensión^[5]. Desde el punto de vista de la corrosión en rendijas, el ion cloruro es el principal ion agresivo^[6-8]; mientras que el agregado de nitratos y otros oxianiones a medios que contienen cloruros disminuye la susceptibilidad de la aleación a la corrosión en rendijas^[9-11]. Recientemente se ha informado que altas concentraciones de iones fluoruro también inhiben la corrosión localizada de la Aleación 22^[12].

2. Objetivo

Evaluar sistemáticamente el comportamiento frente a la corrosión general y localizada (corrosión por picado y en rendijas) de la Aleación 22 en soluciones que contienen diferentes concentraciones de cloruros y silicatos, utilizando métodos y parámetros electroquímicos.

3. Procedimiento experimental

Las mediciones electroquímicas se llevaron a cabo utilizando una celda metálica recubierta con PTFE. Se utilizó como contraelectrodo una lámina de platino y un electrodo de referencia de calomel saturado (SCE) ($V_{SCE} = V_{ENH} + 0,244 \text{ V}$) el cual se conectó con la solución mediante un capilar de Luggin. La celda se mantuvo a una temperatura constante de 90°C mediante un baño de termostático de agua. Los estudios se efectuaron utilizando dos tipos de probeta, geométricamente diferentes, de Aleación 22.

- I. Probetas PCA (*Prism Crevice Assembly*) con formadores de rendijas de material cerámico recubierto con PTFE (ASTM G78)^[13], especialmente

diseñadas para el estudio de la corrosión en rendijas, con unas dimensiones aproximadas 19 mm x 19 mm x 9,5 mm, y un área expuesta de aproximadamente 14 cm².

- II. Probetas prismáticas para el estudio de la corrosión en estado activo y pasivo, las cuales presentan unas dimensiones aproximadas 12 mm x 12 mm x 15 mm, y un área expuesta a la solución de aproximadamente 10 cm².

Las muestras fueron pulidas con papel de lija de carburo de silicio hasta granulometría 600, enjuagadas con alcohol y agua y posteriormente secadas con un flujo de aire. Se realizaron curvas de polarización potenciodinámica (CPP), con inversión del barrido utilizando probetas PCA, con velocidades de barrido de 0,167 mV/s, en soluciones acuosas de NaCl 1M, 0,1M, 0,01M con diferentes concentraciones de silicatos Na₂SiO₃·9H₂O, a pH básicos entre 11-13, desaireadas con burbujeo de nitrógeno y a una temperatura de 90°C, para determinar la susceptibilidad a la corrosión en rendijas. El sentido del barrido se invirtió cuando la densidad de corriente alcanzó 5 mA/cm². Se registró la evolución del potencial de corrosión durante veinticuatro horas en soluciones de cloruro de diferente pH, con o sin adiciones silicato.

Se obtuvo la velocidad de corrosión generalizada mediante espectroscopia de impedancia (EIS). Se realizaron ensayos al potencial de corrosión luego de 1 h y 24 h de inmersión. Se aplicó una señal sinusoidal de potencial, realizándose un barrido de frecuencias entre 10 kHz y 1 mHz. Circuitos equivalentes sencillos se ajustaron a los datos experimentales con el fin de obtener la resistencia de polarización (RP) y calcular la velocidad de corrosión (V_{corr}), mediante la siguiente ecuación:

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

En donde K es la constante de conversión faradaica (K = 3,27 10⁶ μm g A⁻¹ cm⁻¹ año⁻¹), B es la constante de Stern y Geary, PE es el peso equivalente (PE = 23,28), ρ es la densidad de la aleación (ρ = 8,69 g/cm³), RP es la resistencia de polarización. Al finalizar los ensayos se observaron las probetas en los microscopios óptico y electrónico de barrido (SEM).

4. Resultados

Partiendo de las curvas de polarización potenciodinámica, se establecieron los potenciales de repasivación de la corrosión en rendijas. Las curvas de

polarización mostraron una región catódica a potenciales menores que -0,7 VSCE, una región pasiva con una densidad de corriente (i) aproximadamente constante de $2 \mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$, y una zona de transpasividad, caracterizada por un aumento brusco de la corriente.

Se observó una histéresis entre el barrido de ida y el de vuelta en las curvas realizadas en soluciones de cloruro y de cloruro con adiciones de silicatos. En soluciones de $\text{pH} > 12$, se observó que esta histéresis disminuyó en comparación con las obtenidas en soluciones de $\text{pH} < 12$ (Fig.1-4). No se observaron diferencias en la susceptibilidad a la corrosión en rendijas atribuibles a la presencia de silicatos, sino al efecto del pH de la solución (Fig. 1-4). No se observó una variación del pH de las soluciones antes y después de cada experiencia.

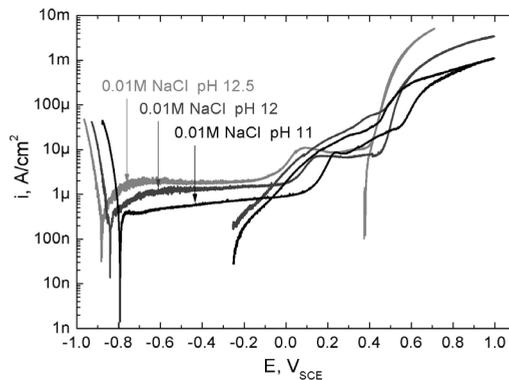


Figura 1. Curvas de polarización potenciodinámica (CPP) de la aleación 22 en soluciones acuosas desaireadas NaCl 0,01m.

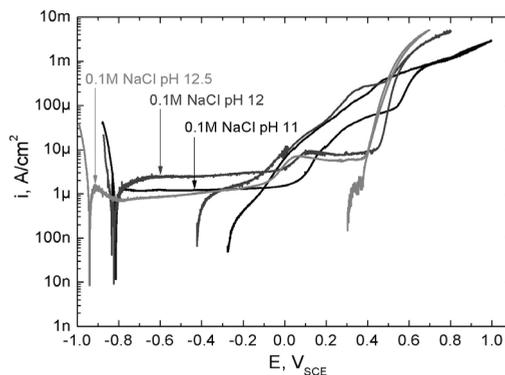


Figura 2. Curvas de polarización potenciodinámica (CPP) de la Aleación 22 en soluciones acuosas desaireadas NaCl 0,1M.

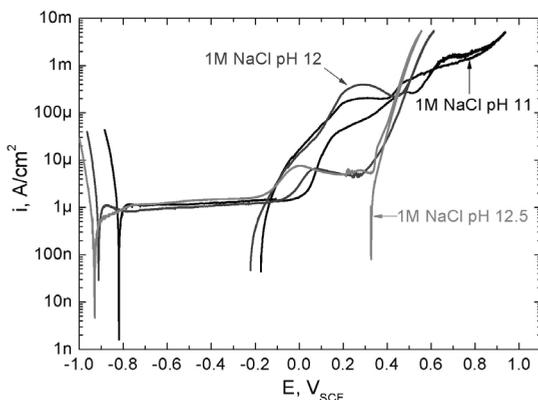


Figura 3. Curvas de polarización potenciodinámica (CPP) de la Aleación 22 en soluciones acuosas desaireadas NaCl 1M.

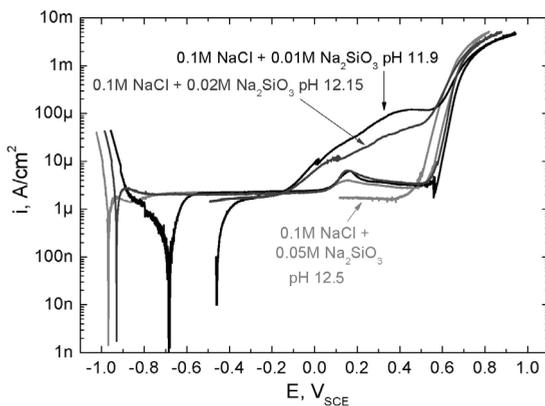


Figura 4. Curvas de polarización potenciodinámica (CPP) de la Aleación 22 en soluciones acuosas desaireadas NaCl 0,01M con adiciones de Na_2SiO_3 .

Uno de los potenciales críticos para la corrosión en rendijas es el potencial de repasivación. Se definió el potencial de repasivación ER5 como aquel potencial al cual la densidad de corriente en el barrido inverso de potenciales disminuye por debajo de $5 \mu A/cm^2$. En la Fig. 5 se observa que los potenciales de repasivación de las soluciones de cloruros puras fueron similares a los de las soluciones de cloruros y silicatos. Para $pH \geq 12,5$ el potencial de repasivación ER5 aumentó considerablemente para soluciones de cloruro puras y para soluciones de cloruro con adiciones de silicatos.

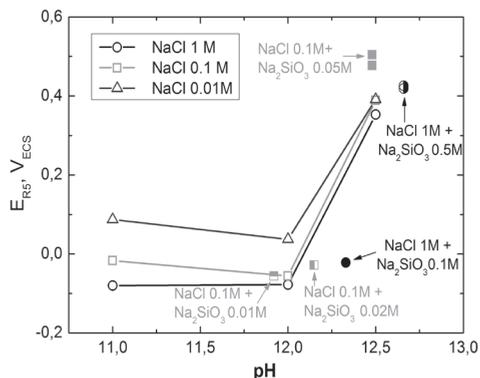


Figura 5. Potencial de repasivación (E_{RS}) en función del pH para soluciones de NaCl puras y con adiciones de silicatos

Se observa que en todas las soluciones con $\text{pH} < 12,5$ se halló corrosión en rendijas al concluir el ensayo de polarización (Fig.1-4). En la Fig. 6 se aprecia la forma del ataque por corrosión en rendijas el cual siempre se presentó debajo de los formadores de rendija a diferentes valores de concentraciones aniónicas a un pH fijo. Por medio de la técnica de microscopía electrónica de barrido se observó el revelado de los granos en algunas zonas y productos de corrosión adyacentes a las áreas atacadas por corrosión en rendijas (Fig.7). Para $\text{pH} \geq 12,5$ no se presentó corrosión en rendijas (Fig. 8)

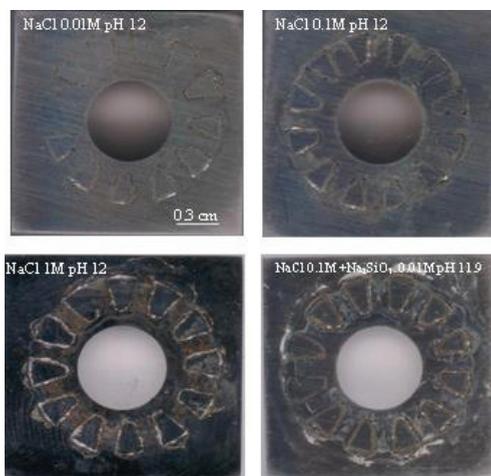


Figura 6. Fotografías de probetas PCA de la Aleación 22 luego de un ensayo CPP en diferentes soluciones.

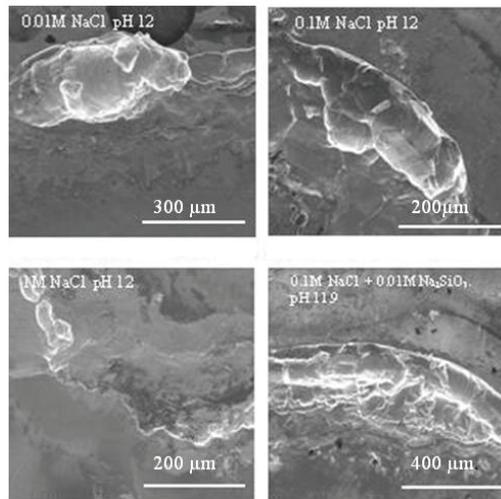


Figura 7. Imágenes SEM de probetas pca de la aleación 22 luego de un ensayo cpp en diferentes soluciones.

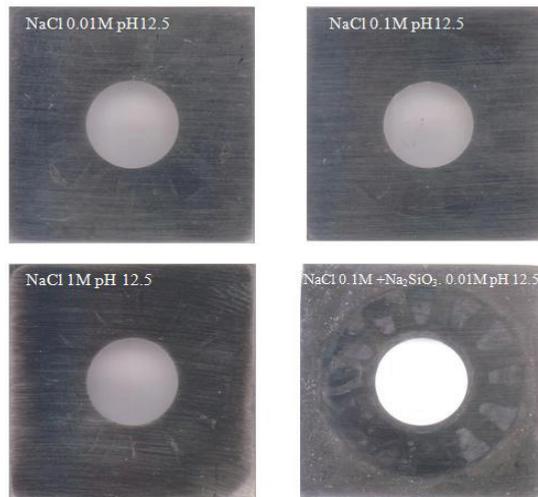


Figura 8. Fotografías de probetas pca de la aleación 22 luego de un ensayo cpp en diferentes soluciones.

Se obtuvieron velocidades de corrosión (V_{corr}), en soluciones aireadas naturalmente, calculadas con el parámetro RP, obtenido por medio del ajuste de circuitos equivalentes a los datos de EIS. Teniendo en cuenta las

mediciones realizadas después de una hora de inmersión, hubo una disminución de la velocidad de corrosión de las soluciones que contiene silicato en comparación con soluciones de cloruro puro. Sin embargo, después de veinticuatro horas de inmersión la velocidad de corrosión fue aproximadamente de 0,1 micrómetros / año e independiente del pH de la solución y la concentración de silicato (Fig. 9). De igual manera se determinó la velocidad de corrosión luego de una hora y veinticuatro horas de inmersión, en todas las soluciones analizadas. Se observó una menor velocidad de corrosión para tiempos de veinticuatro horas en comparación a las de una hora en todos los medios estudiados (Fig. 10).

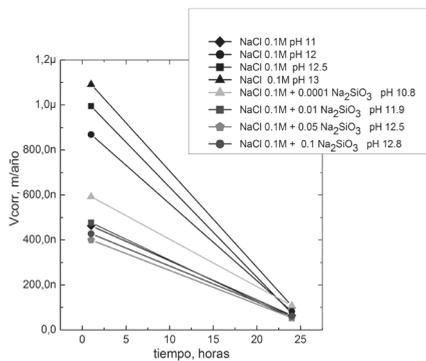


Figura 9. Velocidad de corrosión como función del tiempo de inmersión para la aleación 22 en diferentes soluciones aireadas a 90°C.

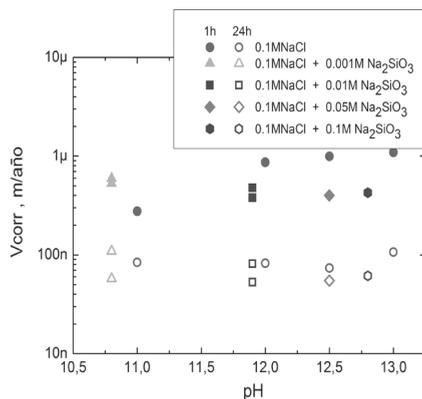


Figura 10. Velocidad de corrosión como función del tiempo del pH para la aleación 22 en diferentes soluciones aireadas a 90°C.

5. Discusión

En algunos trabajos se reporta corrosión en rendijas en un amplio intervalo de $[\text{Cl}^-]$ en probetas de Aleación 22 ^[12-14]; mientras que en otros sólo se observa este fenómeno para $[\text{Cl}^-] > 0,1\text{M}$ ^[8,10]. En el presente trabajo se ha observado corrosión en rendijas en soluciones diluidas de cloruro hasta de $0,01\text{M}$ (Fig.1). La corrosión en rendijas fue completamente inhibida tanto para soluciones de cloruro puras como de cloruro con adiciones de silicatos cuando el pH de la solución fue igual o superior a 12,5 (Fig.1-4). El aumento de la concentración Na_2SiO_3 llevó a la solución a un mayor pH debido a la hidrólisis de aniones. De esta manera, el aumento de la concentración Na_2SiO_3 llevó indirectamente a la inhibición de la corrosión en rendijas. Sin embargo, no hubo efecto inhibitor atribuido a la presencia de silicatos, debido a que este efecto se presentó completamente por el pH de la solución. Se acepta que durante la propagación de la corrosión en rendijas, se forma una solución ácida dentro de la rendija^[15-17]. La acidificación dentro de la rendija se ve mitigada por la migración de iones OH^- de la solución. El incremento del pH de la solución aumenta los efectos migratorios, ya que más aniones OH^- están disponibles. Se han hallado una serie de aniones inhibidores (NO_3^- , CO_3^{2-} , SO_4^{2-} , HCO_3^-) que son capaces de mitigar o evitar la corrosión localizada^{[7][9-11]}. El inhibidor más importante es el nitrato que se halla comúnmente en las aguas subterráneas^[5]. Se ha observado que la inhibición de la corrosión en rendijas depende fundamentalmente de la relación de concentraciones $[\text{inhibidor}]/[\text{cloruro}]$, existiendo una relación crítica (RCRIT) para cual se logra la inhibición total. ^[9] En el presente trabajo se encontró una fuerte relación entre pH de la solución de cloruros con la inhibición de la corrosión en rendijas en la Aleación 22. La inhibición fue independiente del radio $R = [\text{OH}^-]/[\text{Cl}^-]$, ya que el pH de inhibición fue de 12,5 para las tres concentraciones de cloruro realizadas (Fig. 5). Un pH de 12,5 corresponde $[\text{OH}^-] = 0,03\text{M}$. Los cálculos de los valores de R para $[\text{Cl}^-] = 1\text{M}$, $0,1$ y $0,01\text{M}$ son $R = 0,03$, $0,3$ y 3 respectivamente. La falta de dependencia de la inhibición con respecto de R puede ser un indicativo de un mecanismo diferente por el cual el OH^- actúa comparado con otros oxianiones tales como nitratos y sulfatos.

Las morfologías de ataque por corrosión en rendijas de la Aleación 22 en soluciones de cloruros son similares a las morfologías de ataque por corrosión en soluciones de cloruro con silicatos (Fig. 7). El tipo de ataque sufrido

por medio de cloruros a la Aleación 22 se puede considerar de tipo cristalino donde los diferentes planos cristalinos se corroen a velocidades distintas^[7].

Los resultados del presente trabajo sugieren que los silicatos ayudan acelerar el proceso de pasivación, pero no se espera ningún efecto a largo plazo (Fig. 10). Se encontraron velocidades de corrosión uniforme después de veinticuatro horas de inmersión relativamente bajas e independientes de variables ambientales tales como el pH, y la concentración de aniones.

6. Conclusiones

Se observó inhibición de la corrosión en rendijas de la Aleación 22 en soluciones que contienen cloruro para $\text{pH} \geq 12.5$. No hubo efecto inhibitor atribuible a la presencia de silicatos, debido a que este efecto se atribuyó exclusivamente al pH de la solución.

Se observaron bajas velocidades de corrosión uniforme veinticuatro horas de inmersión y fueron independientes de las variables ambientales tales como el pH y la concentración de aniones.

7. Agradecimientos

A la Agencia Nacional de Promoción Científica y Tecnológica, y a la Universidad Nacional de San Martín, por la financiación parcial de este trabajo.

8. Referencias

- [1] P. A. Whitterspoon and G. S. Bodvarsson, "Geological Challenges" in Radioactive Waste Isolation. Third Worldwide Review, Eds, University of California, Berkeley, CA, USA (2001).
- [2] K. D. Crowley and J. F. Ahearne, "Managing the environmental legacy of U.S. nuclear-weapons production", American Scientist, 90, 6, 514 (2002).
- [3] Yucca Mountain Project, Eds. G. S. Bodvarsson, C. K. Ho, and B. A. Robinson, Elsevier (2003).
- [4] Yucca Mountain Science and Engineering Report, U. S. Department of Energy, Office of Civilian Radioactive Waste Management, DOE/RW-0539, Las Vegas, NV, USA (2001).
- [5] G. M. Gordon, Corrosion 58, 10, 811(2002).

- [6] B. Rebak, Materials science and technology. A comprehensive treatment. Corrosion and environmental degradation, Vol. II pp. 69-111, Vol. Ed. M. Schuntze, Wiley, VCH, Weinheim, Germany (2000).
- [7] R. B. Rebak, "Factors affecting the crevice corrosion susceptibility of Alloy 22", Paper N° 05610, Corrosion/05, NACE Intl., Houston, TX (2005).
- [8] D. S. Dunn, Y. -M. Pan, K. T. Chiang, G. A. Cragolino and X. HE, "The localized corrosion resistance and mechanical properties of alloy 22 waste package outer containers", Journal of Metals, p. 49, (2005).
- [9] B. A. Kehler, G. O. Ilevbare and J. R. Scully, Corrosion 57, 12, 1042 (2001).
- [10] D. S. Dunn, L. Lang, C. Wu and G. A. Cragolino, "Effect of inhibiting oxyanions on the localized corrosion susceptibility of waste package container materials", SBNWM XXVII, MRS, Warrendale, PA, USA Symposium Proceedings, Vol. 824, Paper CC1.7.1 (2004).
- [11] G. O. Ilevbare, Corrosion, 62, 4, 340 (2006).
- [12] R. M. Carranza, M. A. Rodríguez and R. B. Rebak, Corrosion 63, 5, 480 (2007).
- [13] ASTM Annual Book of ASTM Standards, Vol. 03.02, American Society for Testing and Materials, West Conshohocken, PA, USA (2003).
- [14] K. J. Evans, A. Yilmaz, S. D. Day, L. L. Wong, J. C. Estill and R. B. Rebak, Journal of Metals, pp. 56-61 (2005).
- [15] J. R. Galvele, Journal of The Electrochemical Society, 123, 4, 464 (1976).
- [16] Z. Szklarska-Smialowska, Pitting and Crevice Corrosion, NACE Intl, Houston, TX, USA (2005).
- [17] P. Combrade, Crevice corrosion of metallic materials in Corrosion mechanisms in theory and practice, second edition, pp. 349-397, Ed. P. Marcus, Marcel Dekker (2000).