



ASOCIACION ARGENTINA
DE MATERIALES

Revista SAM

www.materiales-sam.org.ar

Registro N° ISSN 1668-4788

Volumen 2 Septiembre 2018

Premios JIM 2017

Categoría Posgrado

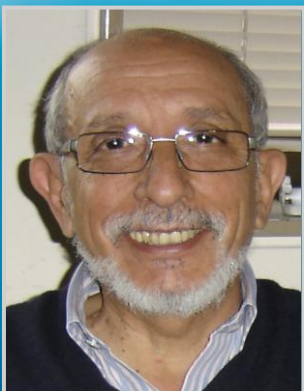
Premio: ALEJANDRO ÁVILA RAMÍREZ

Mención Especial: MAITE OCHOA

Categoría Jóvenes Profesionales

Premio: ALEJANDRO OSCAR MIRANDA

Mención Especial: TAMARA ALTIERI



**EL NACIMIENTO DE LA
METALURGIA MODERNA
EN ARGENTINA**

JOSE OVEJERO GARCIA



REVIEW

Comisión Directiva de la SAM

Presidente:

Roberto Arce (Santa Fe)

Vice Presidente:

Ricardo Romero (Tandil, Buenos Aires)

Secretaria:

María Cecilia Marinelli (Rosario, Santa Fe)

Pro Secretaria:

Alicia Esther Ares (Posadas, Misiones)

Tesorera:

Sonia P. Brühl (Concepción del Uruguay, Entre Ríos)

Pro Tesorera:

Silvina Hereñú (Rosario, Santa Fe)

Vocales Titulares:

Rubén González (Buenos Aires)

Silvana Sommadossi (Neuquén)

Paula Alonso (Buenos Aires)

Vocales Suplentes:

Sergio Aricó (Buenos Aires)

Graciela Bertolino (Bariloche, Río Negro)

Roberto Lucci (Córdoba)

Revisor de Cuentas:

Hernán Svoboda (Buenos Aires)

Revisora de Cuentas Suplente:

Ana VeliaDruker (Rosario, Santa Fe)

Editor:

Lucio Iurman

Comité Editorial:

Alicia Ares

Lilian Moro

Edgardo Benavidez

Elena Brandaleze

Página 2

INDICE

- **Editorial** Página 3
Lucio Iurman

- **Sección: Trabajos Técnicos**
 - Hidrofobización organocatalítica de nanofibras y nanocristales de celulosa para aplicaciones en materiales compuestos biodegradables.** Página 4
J.A. Ávila Ramírez, P. Cerrutti, M.I. Errea, M.L. Foresti

 - Corrosión en rendijas del cobre como barrera ingenieril para repositorios de residuos radiactivos de nivel alto.** Página 10
M. Ochoa, M.A. Rodríguez, S.B. Farina

 - Evolución microestructural de recubrimientos refundidos de Ni-Cr-B-Si-Fe obtenidos por proyección térmica.** Página 16
A.O Miranda, H.G. Svoboda

 - Adsorción superficial de los iones Zn(II) y Co(II) sobre magnetita y su incorporación a la red cristalina.** Página 22
T.A. Altieri, L.A. García Rodenas, M. Chocrón

- **Sección: Recuerdos**
 - El nacimiento de la Metalurgia Moderna en Argentina.** Página 28
José Ovejero García

- **Sección: Difusión**
 - Proceedings SAM-CONAMET 2018** Página 45

CORROSIÓN EN RENDIJAS DEL COBRE COMO BARRERA INGENIERIL PARA REPOSITORIOS DE RESIDUOS RADIATIVOS DE NIVEL ALTO.

M. Ochoa^{1,2,3}; M. A. Rodríguez^{1,2,3}; S. B. Farina^{1,2,4}

¹Depto. Corrosión, Gcia. Materiales de CNEA, San Martín, Argentina.

maite8a@gmail.com

²CONICET, Argentina.

³Instituto Sabato, San Martín, Argentina.

⁴UNSAM, San Martín, Argentina.



Maité Ochoa

Estudió ingeniería química en la Universidad Nacional del Sur de la ciudad de Bahía Blanca, y concluyó los estudios con 6 meses de intercambio en Toulouse, Francia, realizando una especialización en química sustentable. Al regresar a Argentina, comenzó el doctorado en Ciencia y Tecnología de Materiales en el Instituto Sabato, desarrollando la tesis en el Depto. de Corrosión del Centro Atómico Constituyentes. Conformó y presidió la Sección de Estudiantes de NA-CE Argentina. Concluida la tesis, recientemente ingresó a trabajar en Ternium para las áreas de calidad en I+D.

RESUMEN

El presente trabajo tiene como objetivo determinar la viabilidad del uso del cobre libre de oxígeno como barrera ingenieril de repositorios de residuos radiactivos de nivel alto. Este material se destaca por su excelente resistencia a la corrosión generalizada y localizada en electrolitos acuosos; particularmente en ambientes reductores como los esperados en los sitios donde se colocará este tipo de repositorio, por debajo de las napas subterráneas.

Como primera parte de un análisis más general, se estudiaron los efectos corrosivos de diferentes iones potencialmente en contacto con la barrera ingenieril. Se seleccionaron ocho sistemas con diferentes concentraciones de cloruro, sulfato y bicarbonato (0,001 a 1 M) y diferentes temperaturas (30, 60 y 90 °C).

Se realizaron ensayos al potencial de circuito abierto y ensayos denominados potenciodinámico – galvanostático - potenciodinámico para determinar la existencia de corrosión en rendijas. Se utilizaron formadores de rendija artificiales. Para caracterizar las probetas después de cada ensayo se utilizó microscopía electrónica de barrido y óptica. La composición de los productos de corrosión se determinó por microanálisis de dispersión de energía de rayos X.

Los ensayos mostraron que la corrosión en rendijas sólo se observa en algunas de las 8 soluciones seleccionadas. La corrosión no fue muy profunda y se produjo por debajo de los bordes del formador de rendija. Se observó cierta corrosión lejos de la rendija artificial, lo que indica la posible ocurrencia de corrosión en rendijas inversa.

ABSTRACT

This work is aimed at determining the viability of copper as an engineering barrier of high level radioactive waste (HLRW) containers. Copper exhibits an excellent resistance to generalized and localized corrosion in aqueous electrolytes; particularly in reducing environments as those expected where it is planned to use this type of container.

As the first part of a more general analysis, the corrosive effects of different ions, which might be in contact with the engineering ba-

rier, were studied. Eight systems were selected with different concentrations of chloride, sulphate and bicarbonate (0.001 to 1 M) and different temperatures (30, 60 and 90 °C).

Tests were developed to determine the existence of crevice corrosion: open circuit potential tests and Potentiodynamic-Galvanostatic-Potentiodynamic (PD-GS-PD) tests. Artificial crevice formers were used in both cases. Scanning electron microscopy and optical microscopy were used to characterize the creviced specimens after testing. Corrosion products composition was determined by Energy Dispersive Microanalysis (EDS).

The crevice corrosion tests showed that crevice corrosion is observed only in some of the 8 selected solutions. The corrosion was not very deep and it occurred below the edges of the crevice formers. Some corrosion was observed out of the crevices, indicating the possible occurrence of inverse crevice corrosion.

INTRODUCCIÓN

Uno de los materiales candidatos para el diseño de contenedores de Residuos Radioactivos de Nivel Alto (RRNA) es el cobre libre de oxígeno, debido a su excelente resistencia a la corrosión generalizada y localizada (corrosión por picado, en rendijas y bajo tensiones) en electrolitos acuosos; en particular en medios reductores como son los esperados debajo de las napas subterráneas donde se planea colocar este tipo de contenedor [1-5]. En la Argentina se busca disponer de información de primera mano para seleccionar los materiales del modelo argentino de repositorio de RRNA, por lo que otros materiales han comenzado a ser estudiados en los últimos años, como aleaciones de níquel (C-22, HYBRID-BC1, etc.) [6].

El objetivo principal de este trabajo es estudiar la susceptibilidad del cobre a la corrosión en rendijas, con el propósito de evaluar la factibilidad del uso del mismo en la construcción del repositorio de RRNA. En la literatura, la corrosión en rendijas del cobre se produce de manera diferente que en otros metales: la superficie alejada del formador de rendijas se corroe mientras que las áreas ocluidas permanecen relativamente libres de corrosión [7,8]. Este tipo de corrosión se denomina corrosión en rendija inversa y no ha sido profundamente investigada.

METODOLOGÍA

El material elegido para este estudio es cobre puro, con contenido de oxígeno menor a 5 ppm, para minimizar segregaciones al borde de grano, y dopado con fósforo, para aumentar su

resistencia al creep [9]. El cobre se selecciona para repositorios situados por debajo de la napa de agua, medio reductor en el que el material se encuentra protegido termodinámicamente por la ausencia de oxígeno [10].

Se realizaron ensayos de inmersión al potencial de circuito abierto y se realizaron ensayos potenciodinámico – galvanostático - potenciodinámico (PD-GS-PD) para determinar la ocurrencia de corrosión en rendijas.

En trabajos anteriores se estudió el efecto de los iones cloruro, sulfato, bicarbonato y la temperatura en el comportamiento electroquímico anódico del cobre [11]. Se utilizaron rangos de concentración similares a los presentes en las aguas subterráneas [5,12]. Considerando la presencia del material radioactivo se trabajó en un rango de temperaturas entre temperatura ambiente y 90°C. Se seleccionaron 8 sistemas donde se podría presentar corrosión en rendijas, según las características electroquímicas de los 27 sistemas previamente estudiados a través del trazado de curvas de polarización. Las condiciones experimentales seleccionadas que se muestran en la Tabla 1 tienen en común una baja concentración de las especies agresivas (Cl^- , SO_4^{2-}) y/o una baja temperatura porque, en estos casos, el cobre permanece pasivo y no tiende a sufrir corrosión activa.

Las probetas utilizadas consisten en un paralelepípedo con un orificio central circular como se muestra en la Fig. 1. Dos formadores de rendijas de material cerámico cubierto con teflon se ajustan contra las caras de la probeta. En todos los ensayos se utilizó un electrodo de sulfato mercurioso saturado (V_{ESS}).

Tabla 1. Condiciones de ensayo seleccionadas.

	[Cl ⁻], mol/L	[SO ₄ ²⁻], mol/L	[HCO ₃ ⁻], mol/L	T, °C
CM6	0,01	0,1	0,1	30
CM8	0,1	0,01	0,1	30
CM9	0,01	0,01	0,1	60
CM11	0,1	1	0,01	90
CM15	0,01	0,1	0,01	60
CM18	0,01	0,01	0,01	90
CM24	0,01	0,1	0,001	90
CM27	0,01	0,01	0,001	30



Figura 1. Probeta PCA, sin y con formador de rendijas.

Ensayos al potencial de corrosión

Se midió el potencial de corrosión (E_{corr}) de probetas con formador de rendija durante 48 horas, en cada una de las ocho condiciones experimentales seleccionadas. Se utilizó una celda electroquímica convencional de tres electrodos parcialmente sumergida en un baño termostático.

Para evaluar la evolución del E_{corr} a largo plazo, en probetas con y sin formador de rendija y en las ocho condiciones, se realizaron mediciones durante 40 días. Los especímenes se sumergieron en las diferentes soluciones en baños termostáticos y se midió el E_{corr} cada día durante 5 minutos.

Los ensayos a E_{corr} se llevaron a cabo en condiciones aireadas para simular la etapa inicial aeróbica del repositorio, en la cual habría mayor probabilidad de ocurrencia de corrosión en rendijas por los mecanismos tradicionales.

Ensayos por el método PD-GS-PD

El método PD-GS-PD fue desarrollado para determinar potenciales de repasivación (E_r) de la corrosión en rendijas de aleaciones de níquel, y también se ha aplicado a aceros inoxidable. Se utilizó el mismo dispositivo experimental descrito para medir el E_{corr} en rendijas.

El método PD-GS-PD se desarrolla en condiciones desaireadas para medir las corrientes anódicas sin influencia de la corriente catódica de oxígeno. Consta de tres etapas: *Etapa 1*: polarización potenciodinámica (a una velocidad de ba-

rrido de 0,167 mV/s) en la dirección anódica hasta que se alcance una corriente anódica predefinida; *Etapa 2*: aplicación de una corriente anódica constante (I_{GS}) durante 2 horas; *Etapa 3*: polarización potenciodinámica (a 0,167 mV/s) en la dirección catódica, desde el potencial final de la etapa anterior hasta alcanzar la repasivación u obtener una corriente nula. Se realizaron ensayos PD-GD-PD utilizando $I_{\text{GS}} = 300 \mu\text{A}$ ($i_{\text{GS}} \approx 26 \mu\text{A}/\text{cm}^2$) y también $I_{\text{GS}} = 3 \text{ mA}$ ($i_{\text{GS}} \approx 260 \mu\text{A}/\text{cm}^2$). El E_r de la corrosión en rendijas se definió como el potencial al cual se intersecan las curvas de barrido de potencial anódico (*Etapa 1*) y catódico (*Etapa 3*). Este parámetro se denomina en la literatura como potencial de cross-over (E_{CO}).

Caracterización física

Después de los ensayos se tomaron fotos instantáneas. Utilizando el microscopio electrónico de barrido (MEB), microanálisis de dispersión de energía de rayos X (EDS) y microscopía óptica se evaluó la distribución y el tipo de ataque corrosivo.

Se determinaron los perfiles de rugosidad en cada probeta utilizando el perfilómetro Surtro-nic 25. Cada medición se realizó a lo largo de cuatro líneas rectas que cruzaban varios bordes del formador de rendija en diferentes zonas de la superficie. Después de cada medición, los perfiles se analizaron mediante un software que permitió la separación en un perfil de ondulación y un perfil de rugosidad, que sumados forman el perfil original. El perfil de ondulación describe las características de ataque general, mientras que el perfil de rugosidad describe la distribución de ataque localizado. Se identificó el ataque más profundo del perfil de rugosidad de cada muestra y se compararon los resultados con el mismo valor de una muestra de control no ensayada.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Ensayos al potencial de corrosión

En la Fig. 2 se muestra la evolución del E_{corr} durante 48 horas con formador de rendija. En la mayoría de los casos, la evolución del E_{corr} fue suave. Sólo en las condiciones 11 y 24 se observaron inestabilidades significativas del potencial (picos), los cuales están generalmente relacionados con procesos de corrosión localizada. Se debe resaltar que la condición 11 es la única con una alta concentración de sulfato, que según se observó anteriormente, aumenta la corrosión generalizada.

Para averiguar si la corrosión en rendijas había ocurrido en esos casos, después de cada prueba se tomaron imágenes de alta calidad de cada uno de los especímenes ensayados, en ambos lados, en las que no se observó un ataque corrosivo significativo, ni una cantidad significativa de productos de corrosión. En el microscopio óptico, tampoco fue posible identificar corrosión en rendijas. En los ejemplares ensayados en las condiciones 1, 4, 6, 7 y 8, se observó ataque de tipo cristalino, particularmente en las áreas alrededor del formador de rendija.

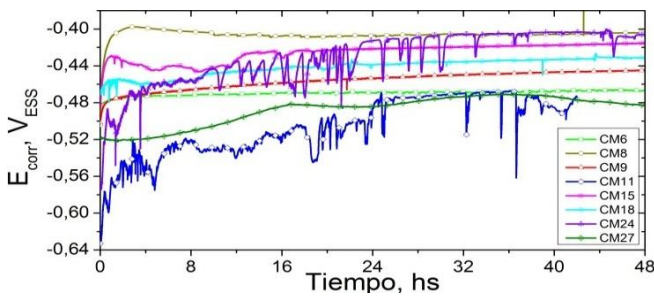


Figura 2. E_{corr} en el tiempo durante 48 horas.

La Fig. 3 muestra la evolución del E_{corr} del cobre durante 40 días de inmersión de las probetas con formador de rendijas en comparación con probetas control sin formador. Se observa que durante la mayor parte del tiempo, los potenciales de corrosión de ambos especímenes (con y sin formador de rendijas) evolucionan juntos. Sin embargo, en los días finales de los ensayos, los valores en la CM6 y CM27 mostraron una diferencia que alcanzó 43 mV_{ESS} para la CM6 (superior sin formador de rendija) y 27 mV_{ESS} para la CM27 (mayor con formador de rendija). Ninguno de los otros ensayos, ni a 30°C, ni a 60°C y ni a 90°C mostró diferencias significativas entre los potenciales de corrosión de los especímenes con y sin formador de rendija. Todos evolucionaron juntos. Sin embargo, puede ser posible que se necesite más tiempo para observar una diferencia entre los dos tipos de sistemas.

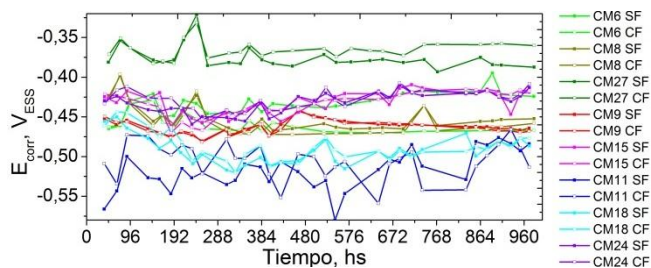


Figura 3. E_{corr} durante 40 días con y sin formador de rendija (CF y SF).

Observando las probetas ensayadas después de los 40 días de inmersión a cada una de las condiciones, con y sin formador de rendija, se destacó que había poco producto de corrosión y no se observó ataque de tipo cristalino. Sin embargo, hay abundantes productos de corrosión, principalmente en las zonas entre los dientes del formador de rendijas.

Los perfiles de rugosidad se realizaron después de los 40 días de inmersión y el ataque más profundo del perfil de rugosidad de cada probeta se muestra en la Tabla 2. Los ataques más profundos mostrados después de los ensayos de inmersión son relativamente importantes. Además, el ataque es más significativo que el de los ensayos PD-GS-PD para las soluciones 6, 8, 9, 18 y 27, lo que indica una mayor posibilidad de mostrar un ataque localizado en estos casos que en las soluciones 11 y 24. Sin embargo, luego de las observaciones en el microscopio óptico no se identificó ningún ataque localizado significativo. Sólo en CM6 se vio ataque localizado, pero no demasiado profundo.

Tabla 2. Mayor profundidad de ataque [μm] en las probetas.

	Inmersión 40 días	PD-GS-PG 1 ($I_{GS} = 300 \mu\text{A}$)	PD-GS-PG 2 ($I_{GS} = 3 \text{mA}$)
CM6	-21.8	-1,6	-6,4
CM8	-10.0	-3,1	-4,3
CM9	-14.1	-1,5	-6,5
CM11	-6.5	-4,0	-13,1
CM15	-2.9	-2,5	-7,9
CM18	-16.8	-1,3	-4,4
CM24	-1.5	-6,8	-6,4
CM27	-5.8	-1,5	-3,5
Probeta control, sin ensayar: -0,9 μm			

La Fig. 4 muestra imágenes MEB de las probetas con formador de rendija después de los ensayos de inmersión de 40 días. Hay abundante producto de corrosión pero no hay un ataque localizado claro; de los resultados mostrados en la Fig. 3 y las correspondientes imágenes de las probetas, se puede concluir que no se produjo corrosión en rendija durante los ensayos de inmersión a largo plazo.

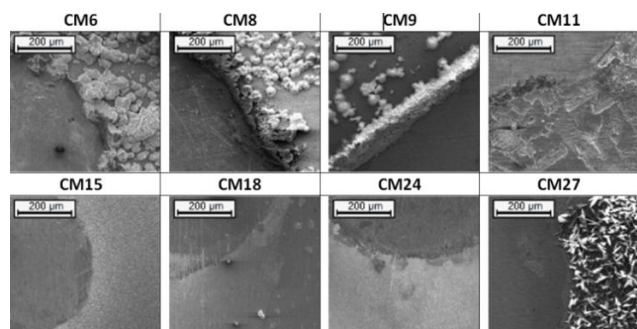


Figura 4. Imágenes MEB después de 40 días de inmersión.

En general, a potencial de circuito abierto, no se observó ataque localizado. Se detectó ataque general en la zona alejada del formador y también en la zona de la rendija, caracterizado por abundantes productos de corrosión y/o ataque de tipo cristalino sobre la superficie de cobre.

Ensayos por el método PD-GS-PD

El primer conjunto de ensayos PD-GS-PD se realizó con un valor de corriente de 300 µA para la etapa galvanostática, sin embargo, todas las curvas resultaron muy diferentes entre sí: algunas mostraron curvas de regreso que cruzaban a las curvas de ida; otras, una curva de regreso superpuesta a la de ida; y en otras la curva de regreso no cruzaba a la de ida, sino que volvía por debajo de la de ida y alcanzaba un nuevo E_{corr} . Estas variaciones se debieron probablemente a una densidad de corriente demasiado baja en la etapa 2 (galvanostática) del ensayo PD-GS-PD. En consecuencia, la densidad de corriente de la etapa 2 se incrementó un orden de magnitud para obtener curvas más claras.

Se muestran las curvas con una corriente mayor, de 3 mA para la etapa galvanostática en la Fig. 5. Se observan curvas con muy diferente comportamiento: en algunos casos la curva de regreso cruza a la de ida y en otros no, y además en algunos casos el nuevo E_{corr} es mayor y en otros menor al inicial. Además, ensayos como los de las condiciones 6, 9 y 15 mostraron un cruce, pero está muy cerca de la densidad de corriente de la etapa galvanostática. El potencial durante la etapa galvanostática aumentó o permaneció alrededor del mismo valor en muchos casos. En general, no fue posible identificar un E_r en ninguno de estos casos. La ausencia de un E_r , a diferencia de lo que ocurre con otros metales, puede deberse a que el mecanismo de corrosión en rendijas en el cobre sea diferente o a que no ocurra corrosión en rendija.

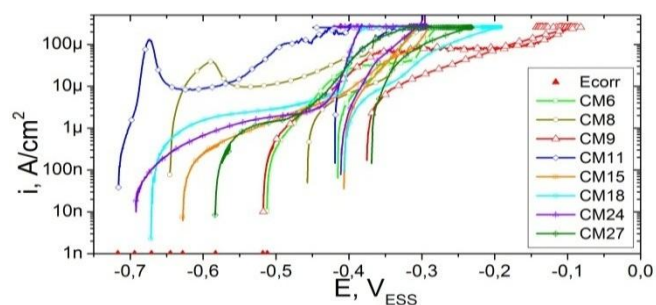


Figura 5. Ensayos PD-GS-PD con $I_{GS} = 3$ mA.

Las superficies después de los ensayos mostraron muchos productos de corrosión en las áreas no ocluidas por el formador de rendijas. En algunas (condiciones 8, 9, 11 y 15) se pudieron observar granos metálicos discernibles tanto cerca como lejos de los formadores.

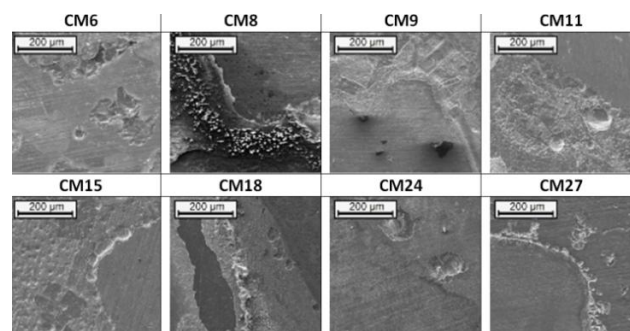


Figura 6. Imágenes MEB del ensayo PD-GS-PD con $I_{GS} = 3$ mA.

Las imágenes MEB en la Fig. 6 indican que las probetas ensayadas en las condiciones 6, 15, 18, 24 y 27 mostraron algo de ataque localizado en la zona de la rendija, además del ataque general en la zona de alrededor. Además, los especímenes ensayados en las soluciones 8, 9, 11 y 15 mostraron ataque de tipo cristalino. Los productos de corrosión podrían estar cubriendo ataque localizado, siendo estos productos de poca adherencia como se ve en la CM8.

La Tabla 2 muestra el ataque más profundo del perfil de rugosidad después de los dos conjuntos de ensayos PD-GS-PD, que mostraron una profundidad de ataque similar y no demasiado significativa con ambas densidades de corriente. El ataque fue más profundo para el segundo conjunto de ensayos, donde la densidad de corriente en la etapa 2 (galvanostática) fue un orden de magnitud mayor, con la única excepción de la condición 24.

Los análisis EDS en las 16 probetas observadas en el MEB mostraron la presencia de Cu

(30 a 95 %at), O (5 a 60 %at), C (0 a 15 %at), Cl (0 a 30 %at, solo en ensayos PD-GS-PD) y S (0 a 7 %at, en 5 de 16 probetas). Considerando la presencia de estas especies y las características de los productos de corrosión observados, se puede decir que a lo largo de la vida útil del repositorio pueden formarse una gran variedad de compuestos.

A pesar de que los ensayos PD-GS-PD fueron desarrollados para identificar un E_r , esto no fue posible, probablemente debido a que el cobre se comporta diferente que otros metales (ya sea la no ocurrencia de corrosión en rendija o la ocurrencia por otro mecanismo). Aunque los barridos inversos alcanzaron el E_{corr} nuevamente, sin cruzar la curva de ida, igualmente se observó ataque localizado que seguramente se desarrolló durante la etapa galvanostática. La distribución de este ataque fue significativa en la zona del formador de rendija, pero también se pudo observar ataque localizado en la superficie alejada y expuesta sin formador, lo que significa que ocurriría con o sin la presencia del formador de rendija.

Observando los tres tipos de ensayos realizados para estudiar corrosión en rendija, se puede decir que la corrosión localizada en la zona del formador de rendija se produjo sólo cuando el cobre se polarizó a altos potenciales y se aplicaron densidades de corriente relativamente altas. En general se observó mucho producto de corrosión pero no hubo un ataque muy agresivo. Se pudo identificar ataque localizado del tipo cristalino en algunos casos.

CONCLUSIONES

En ciertos casos fue posible detectar corrosión en rendijas en el cobre expuesto a solucio-

nes de cloruro, sulfato y bicarbonato. Los ataques corrosivos observados no fueron muy profundos y ocurrieron debajo del formador de rendija. Se observó ataque generalizado tanto debajo del formador de rendija como en zonas alejadas de los mismos. Este ataque generó muchos productos de corrosión y algo de ataque localizado del tipo cristalino en casos particulares. Desde el punto de vista de la corrosión en rendijas el cobre parece mostrar cierta susceptibilidad que debe ser tenida en cuenta si se lo considera como candidato para la barrera ingenieril de repositorios de RRNA.

REFERENCIAS

- [1] B. Rosborg, L. Werme, J. Nucl. Mater. 379 (2008) 142-153.
- [2] T. Hedman, A. Nyström, C. Thegerström, SKB3 (2002) 903-913.
- [3] F. King, C. Lilja, M. Vähänen, J. Nucl. Mater. 438 (2013) 228-237.
- [4] R. Gubner, U. Andersson, TR-07-07 SKB (2007).
- [5] F. King, L. Ahonen, C. Taxén, U. Vuorinen, L. Werme, TR-01-23 SKB (2001).
- [6] N. S. Zadorozne, C. M. Giordano, M. A. Rodríguez, R. M. Carranza, R. B. Rebak, Electrochim. Acta 76 (2012) 94-101.
- [7] M. Lee, H. Choi, J. Korean Radioact. Waste Soc. 8 (2010), 247-260.
- [8] L. Lu, X. Li, International J. Miner. Metall. Mater. 18 (2011), 320-324.
- [9] R. Sandström, R. Wu, TR-07-02 SKB, (2007).
- [10] M. Bojinov, I. Betova, C. Lilja, Corros. Sci. 52 (2010) 2917-2927.
- [11] M. Ochoa, M.A. Rodríguez, S.B. Farina, Procedia Mater. Sci. 9 (2015), 460-468.
- [12] F. King, R. Newman, TR-10-04 SKB (2010).