



TE.29/122

COMISION NACIONAL DE ENERGIA ATOMICA
DEPENDIENTE DE LA PRESIDENCIA DE LA NACION

GERENCIA DE TECNOLOGIA

ESTUDIO DE RIESGOS EN EL USO DE SOLUCIONES DE ACIDO PERCLORICO-
BUTILCELLOSOLVE EN PULIDO ELECTROLITICO

S. COMAS, R.A. GONZALEZ PALACIN, D. VASSALLO

BUENOS AIRES
1973

TE . 29/122

COMISION NACIONAL DE ENERGIA ATOMICA
DEPENDIENTE DE LA PRESIDENCIA DE LA NACION

GERENCIA DE TECNOLOGIA

ESTUDIO DE RIESGOS EN EL USO DE SOLUCIONES DE ACIDO PERCLORICO-
BUTILCELLOSOLVE EN PULIDO ELECTROLITICO

S. COMAS, R.A. GONZALEZ PALACIN, D. VASSALLO

BUENOS AIRES

1973

ESTUDIO DE RIESGOS EN EL USO DE SOLUCIONES DE ACIDO PERCLORICO BUTILCELLOSOLVE EN PULIDO ELECTROLITICO

S. Comas*, R.A. Gonzalez Palacin**, D. Vassallo*

I. INTRODUCCION

La técnica de pulido electroilítico, introducida por Jacquet (1) ha encontrado amplia difusión en metalografía debido a ciertas ventajas que presenta respecto al pulido por abrasión, en especial la ausencia de deformación superficial siendo, por otra parte, el procedimiento más usado en la preparación de láminas delgadas para microscopía electrónica.

En la literatura se encuentran un gran número de fórmulas de reactivos de pulido (2)(3). Un reactivo relativamente reciente de composición ácido perclórico 10% butilcellosolve 90%, usado frecuentemente en la preparación superficial de aleaciones ferrosas y en microscopía electrónica, según experiencia recogida por los autores del presente trabajo permite además el pulido de níquel, uranio, aluminio, circonio, vanadio, cromo y sus aleaciones. Ensayos tentativos, que fueron interrumpidos por razones de seguridad, han mostrado que concentraciones más elevadas de ácido permiten obtener excelentes resultados en el pulido de estaño.

Con el objeto de encontrar las condiciones óptimas de utilización del sistema ácido perclórico-butilcellosolve se ha iniciado un estudio sistemático del mismo que incluye experiencias con concentraciones en ácido superiores al 10%.

Teniendo en cuenta que el ácido perclórico combinado con solventes orgánicos puede formar mezclas explosivas, se ha considerado necesario realizar previamente ensayos tendientes a evaluar los riesgos asociados al empleo de estas soluciones. El presente trabajo da cuenta de los resultados obtenidos.

II. ANTECEDENTES

Es conocido el hecho que el ácido perclórico es un oxidante enérgico y que muchas mezclas del mismo con sustancias orgánicas son explosivas (4)(5) pero si bien la peligrosidad de los reactivos de pulido a base de HClO_4 y ácido o anhídrido acético fue discutida (6)(7) desde que fueran desarrolladas por Jacquet, recién en 1949 y luego de una grave

* Comisión Nacional de Energía Atómica

** Consejo de Investigaciones Técnicas y Espaciales de las Fuerzas Armadas

explosión ocurrida en una fábrica de Los Angeles, EE.UU., se realizó un estudio sistemático sobre la peligrosidad del mismo.

Madard et al (8)(9) realizaron estudios sobre la inflamabilidad y la explosividad de mezclas de distintas proporciones de HClO_4 62,7% (dens. 1,57), anhídrido acético y agua.

Los ensayos realizados incluyeron pruebas de sensibilidad al impacto, inflamabilidad y sensibilidad a detonadores. En este último ensayo se empleó como iniciador 0,6 g de fulminato de mercurio. Los resultados obtenidos fueron agrupados en un diagrama ternario, Fig. 1. En el diagrama se distinguen tres zonas: A, B y C que incluyen respectivamente mezclas ternarias explosivas inflamables e inertes. Sobre el mismo se señalan además la composición de la mezcla que provocara la explosión en Los Angeles y la composición de las soluciones empleadas actualmente en electropulido. La mezcla de máxima sensibilidad corresponde a la proporción estequiométrica de combustión total.

Los autores señalan que, si bien las soluciones de pulido no son explosivas deben ser manipuladas con cuidado ya que por cortocircuitos en la celda de pulido pueden inflamarse y si esto ocurre en una cantidad grande de reactivo, la combustión puede derivar en explosión. En el presente trabajo se ha considerado que los accidentes posibles más peligrosos son explosión e inflamación.

Para la explosión de un reactivo de pulido electrolítico es necesaria la concurrencia simultánea de dos factores: características explosivas del reactivo (directamente vinculadas a su composición o debidas a modificaciones y/o impurificaciones que pueda sufrir durante su empleo) y la presencia circunstancial de un iniciador que actúe como detonante de la mezcla. En consecuencia, el estudio del problema requiere considerar los siguientes aspectos:

a) Explosividad de las mezclas de diferente concentración. En el presente trabajo esto se ha realizado mediante ensayos normalizados de autoexplosión y de sensibilidad a detonadores y ensayos no normalizados de calentamiento a reflujo.

b) Influencia de las alteraciones en la sensibilidad de las mezclas. Se deben considerar:

i) alteraciones que puede sufrir el reactivo por efecto del tiempo o de la temperatura.

ii) alteraciones originadas por la incorporación de productos propios de la electrolisis.

iii) incorporación de impurezas que no tienen su origen en la electrolisis, por ejemplo productos de protección de bordes, de montaje u otros productos minerales u orgánicos.

La influencia de las alteraciones se ha estudiado mediante ensayos normalizados de sensibilidad a detonadores.

c) Influencia de las alteraciones que puede sufrir el reactivo en condiciones accidentales y estudio de accidentes que pueden actuar como iniciadores de la explosión. Esto ha sido realizado mediante ensayos no normalizados de susceptibilidad a un arco eléctrico.

En todos los casos los resultados de las explosiones fueron estimados cualitativamente.

Con el objeto de obtener información cuantitativa sobre las características explosivas de la mezcla de máxima potencia se determinó la velocidad de propagación mediante el método "Dautreche" adaptado al estudio de explosivos líquidos corrosivos.

III. RESULTADOS EXPERIMENTALES

III. a) Explosividad de las mezclas de diferentes concentraciones

Ensayos de autoexplosión

Las primeras determinaciones de explosividad se realizaron mediante este ensayo según la norma 181 de la Dirección General de Fabricaciones Militares para pruebas de estabilidad y temperatura de inflamación de pólvoras y explosivos. En este ensayo, dos o tres gotas de muestra se colocan en un tubo de ensayo cerrado con un tapón de teflón sumergido en un baño de parafina a temperatura inicial de 100°C y calentado a una velocidad de 5°C/min.

Se realizaron un total de 50 ensayos sobre muestras con 10, 20, 50, 70 y 90% de HClO_4 . Aproximadamente un 60% de los ensayos condujeron a explosión. En los casos en que esto ocurrió, la temperatura de autoexplosión era aproximadamente 190-200°C e independiente de la concentración de la mezcla.

Durante el calentamiento la composición de la mezcla varía por vaporización parcial de sus componentes. En muchas experiencias la presión producida por los gases formados provocaban el desprendimiento del tapón o la rotura del tubo de ensayo.

Por esta razón los resultados no son reproducibles ni comparables con los obtenidos con explosivos sólidos convencionales. Es interesante observar, sin embargo, que en ensayos previos utilizando tapones de corcho, de caucho siliconado o de epoxi, que carbonizan por efecto de los vapores calientes de HClO_4 el porcentaje de muestras que detonaron fue mayor (70%).

El mayor porcentaje de muestras que detonaron con el empleo de tapones carbonizables y la observación de productos de descomposición térmica de tipo carbonoso indicaban en principio, que la explosividad de las mezclas en estudio podía verse afectada por la presencia de carbón o sustancias carbonosas. Esto fue posteriormente estudiado en ensayos de explosión con detonadores.

Ensayos de calentamiento a reflujo

Muestras de diferente composición (10-20-30-40-50-60 y 70% HClO_4) fueron calentadas a reflujo, para evitar variaciones de composición, a temperaturas superiores a 80°C por tiempos prolongados.

Las soluciones con un contenido de ácido entre 10 y 40% se oscurecen rápidamente durante el calentamiento desde temperatura ambiente hasta 160-170°C en que entran en franca ebullición. Por ebullición continuada durante varios minutos aparecen productos de descomposición. Estos se presentan como una suspensión opaca y de tipo carbonosa que no ha podido ser separada por filtración o centrifugación para su análisis. La velocidad de descomposición durante la ebullición dentro de este rango de composición es tanto mayor cuanto mayor es el contenido de ácido.

Las mezclas más concentradas ($> 40\%$) se tornan opacas a los 150°C observándose una carbonización neta luego de mantener uno o dos minutos en ebullición. Si bien se produjo descomposición para todo el rango de composiciones; al cabo de calentamientos más o menos prolongados a la temperatura de ebullición, esto no originó explosión en ningún caso.

Ensayos de sensibilidad a detonadores

Los ensayos de autoexplosión confirmaron que las mezclas pueden explotar, pero la baja reproducibilidad de los resultados lo mostraron inadecuado para la determinación de los valores de concentración peligrosos. Esta información se obtuvo mediante experiencias de sensibilidad a detonadores.

Se realizaron un total de 75 experiencias sobre muestras con 10-20-30-40-50-60-70-73,5-80-90 y 95% de ácido. La concentración se expresa en volumen de ácido perclórico de densidad 1,64 (70%) por 100 ml de solución. La concentración 73,5% corresponde a la mezcla estequiométrica de combustión total de acuerdo a la siguiente reacción:



Los ensayos se realizaron sobre 100 ml de muestra colocados dentro de un dispositivo como el de la Fig. 2. El detonador va insertado en un tubo de vidrio central cerrado en su parte inferior que atraviesa el tapón. En todas las pruebas se usó como iniciador detonador No. 8 equivalente a 2 g de fulminato de mercurio.

Las pruebas realizadas incluyeron detonación sobre muestras a temperatura ambiente y calentadas a 75°C; con drogas de pureza pro análisis y de grado técnico. Los resultados se consignan en las Tablas I y II.

El examen de las mismas muestra que a temperatura ambiente resultaron explosivas las soluciones con un contenido en ácido comprendido entre 60 y 80%. Las soluciones con menos de 50% y más de 90% de HClO_4 no explotaron por acción del detonador. El carácter no explosivo de la solución con 50% de ácido se verificó duplicando el iniciador con resultado también negativo.

Los ensayos a 75°C se realizaron sobre muestras con 40 y 50% de HClO_4 . Los resultados fueron negativos para las de 40% mientras que para las de 50% fueron positivos en un caso y negativos en tres.

Teniendo en cuenta que trazas de impurezas, como por ejemplo bismuto, pueden afectar la estabilidad de las mezclas de ácido perclórico (4), se realizaron ensayos paralelos con soluciones preparadas con drogas de grado técnico y pro análisis para determinar si las impurezas presentes en las drogas comerciales afectan la sensibilidad de las soluciones. Los resultados obtenidos fueron coincidentes en todos los casos (ver Tabla I).

III.b) Influencia de las alteraciones del reactivo

Alteraciones por efecto del tiempo y/o la temperatura

Las soluciones de reactivo presentan una coloración que va del rosa-anaranjado al marrón, pasa por un máximo para contenidos de ácido entre 30 y 40% y es más intensa en soluciones preparadas con drogas de grado técnico que con drogas de pureza pro análisis. Por acción del tiempo y/o calentamiento a temperaturas moderadas (40-80°C) las soluciones oscurecen.

Con el objeto de verificar si las modificaciones químicas que se evidencian por el cambio de coloración están relacionadas con una mayor sensibilidad a explosión del reactivo, se realizaron experiencias de detonación sobre mezclas con 30 y 40% de HClO_4 empleando drogas puras y de grado técnico "envejecidas" por calentamiento prolongado (10 h a 80°C). Los resultados fueron negativos en todos los casos (ver Tabla II).

Para verificar si los productos originados por descomposición térmica a temperaturas cercanas a la temperatura de ebullición son peligrosos, se prepararon mezclas de soluciones parcialmente descompuestas por calentamiento a reflujo con soluciones frescas en proporción 1:5. Se estudió su explosividad mediante detonadores con resultado negativo (ver Tabla II).

TABLA I
EXPLOSIVIDAD DE MEZCLAS DE BUTILCELLOSOLVE HClO_4

% HClO ₄	Explosividad a T ambiente				doble detonador	Explosividad a 75°C		
	drogas p. análisis		drogas técnicas			Result.	Result.	No. de ensayos
	Result.	No. de ensayos	Result.	No. de ensayos				
10	-	1	-	1	-(2)	-	6	
20	-	2	-	1				
30	-	1	-	1				
40	-	1	-	1				
50	-	6	-	5		+	1 3	
60	+	1	+	1				
70	+	1	+	1				
73.5 *	+ **	1	+ **	1				
80	+	1	+	1				
90	-	1	-	1				
95	-	1	-	1				

* mezcla estequiométrica de combustión total.

** máxima intensidad de explosión.

TABLA II

INFLUENCIA DE OTROS FACTORES SOBRE LA SENSIBILIDAD A INICIADORES

Otros factores	Resultado	% HClO_4 en las mezclas empleadas	No. de ensayos
Envejecimiento (10 h a 80°C)	No influye	30	2
Producto de descomposición térmica	No influye	30-50	2
Agregado de negro de humo (0,02 a 1,0 g/l)	No influye a temp. ambiente ni a 60°C	10-40-50	25
Agregado de aserrín (2,0 g/l)	No influye	40-50	2

Alteración por presencia de sustancias carbonosas

Interesa poder determinar si las mezclas de ácido perclórico-butilcellosolve son explosivas en contacto con carbón o materiales carbonizables, en primer lugar porque éstos son de uso frecuente en el laboratorio (material de montaje de probetas, por ejemplo) y en segundo lugar porque el pulido de aceros y fundiciones incorpora carbono muy finamente dividido al reactivo.

Se realizaron ensayos con detonador sobre soluciones de concentración no explosiva comprendidas entre 10 y 50% de ácido mezcladas con negro de humo en cantidades comprendidas entre 0,02 y 1 g/l. Los resultados fueron negativos en todos los casos. El ensayo sobre una mezcla de solución de 50% con 2 g/l de aserrín también dió resultado negativo. (ver Tabla II).

Con el objeto de conocer la influencia del carbón sobre la explosividad de las mezclas calientes se ensayaron soluciones de 40% HClO_4 mezcladas con negro de humo a 60°C. Los resultados fueron en su totalidad negativos, (Tabla II).

Velocidad de detonación

El método Dautrache emplea un dispositivo como el representado en la Fig. 3 que consiste en un tubo de vidrio con tres alojamientos para detonadores D_1 , D_2 , D_3 y dos entradas de líquido E que permiten la carga completa y sin burbujas del tubo. Los detonadores D_1 y D_2 se unen a un cordón detonante de velocidad de propagación conocida, apoyado sobre una plancha de plomo.

Una vez iniciada la explosión mediante el detonador D_1 , esta se transmite a través del líquido en estudio por el tubo de vidrio y a través del cordón detonante que se inicia en D_2 .

La longitud del cordón detonante se elige de manera tal que la onda explosiva transmitida por el líquido llegue a D_2 antes que por el cordón, de manera que sobre éste se encuentren las ondas provenientes de D_2 y D_3 en un punto que queda marcado sobre la plancha de plomo. El punto de encuentro depende de las velocidades relativas de ambos explosivos.

Para la solución con 70% de ácido se obtuvo una velocidad de 5400 m/seg, valor semejante al que figura en la bibliografía para la mezcla ácido perclórico-anhidrido acético, la que según Madard et al, es de 5000 a 7000 m/seg (7)(8).

III. c) Estudio de iniciadores y modificaciones provocados por los mismos

Descarga eléctrica

Los cortocircuitos y la formación de chispas por contactos defectuosos son dos de

los accidentes posibles que pueden actuar como iniciadores y deben ser tenidos en cuenta al estudiar reactivos de pulido potencialmente explosivos.

Sin embargo, la determinación de las condiciones bajo las cuales el arco eléctrico pueda producir explosiones en celdas de pulido, a partir de ensayos de explosividad y en escala reducida, es dificultosa debido a la diferencia de volumen y geometría involucrado en uno y otro tipo de experiencia, lo que influye en forma directa sobre las condiciones de transporte de masa y de calor. Por otra parte, los valores reales de la energía del arco dependen de las características del circuito.

En el presente trabajo se ha estudiado el efecto que produce la chispa de 3 A a una tensión de 100 V en circuito abierto, originada por cortocircuito de una fuente convencional para pulido electrolítico.

El cortocircuito se producía entre dos electrodos de acero inoxidable o tungsteno introducidos dentro o en la superficie de 1 ml de muestra colocada en un tubo de vidrio de 15 mm de diámetro y 20 mm de alto.

Los ensayos han consistido en la observación del efecto producido por la formación de arcos más o menos continuadas en el seno de la solución y se ha podido observar que:

- i) Soluciones con concentraciones comprendidas entre 60 y 90% de ácido explotan por efecto del arco al cabo de pocos segundos. En algunos ensayos se producía primero una reacción, aparentemente una descomposición con aparición de productos carbonosos que se transmitía rápidamente a toda la mezcla derivando finalmente en explosión, mientras que en otros ensayos la explosión se producía sin reacción previa. El tiempo necesario para desencadenar la explosión por cualquiera de los dos mecanismos descritos disminuye al acercarse a la composición estequiométrica, lo que concuerda con los resultados de los ensayos de sensibilidad a detonadores.
 - ii) Las soluciones con concentraciones inferiores al 30% solo explotan luego de varios minutos de descarga y después de haber sufrido un proceso de descomposición similar al obtenido por calentamiento a reflujo de las mismas. El resultado final puede ser el efecto de la acción individual o conjunta de los siguientes factores: aumento de la temperatura por efecto Joule y/o el arco, variación de la concentración de la solución por vaporización parcial, formación de compuestos inestables por efecto del arco.
- Con el objeto de verificar las variaciones de concentración de las soluciones sometidas a descargas eléctricas, se realizaron ensayos titulando muestras extraídas a lo largo de la experiencia. Se pudo comprobar que la muestra se concentra alcanzando los valores próximos a los del rango explosivo, siendo

- iii) Soluciones comprendidas entre 40 y 60% de ácido. Los resultados fueron erráticos no habiéndose logrado conclusiones seguras sobre el peligro de chispas.

III.d) Inflamabilidad

La inflamación de las soluciones estudiadas es particularmente peligrosa cuando por combustión se produce un corrimiento de la composición de la mezcla hasta alcanzar las concentraciones explosivas.

La determinación del punto de inflamación permite conocer, bajo las condiciones de ensayo, la temperatura máxima que no debe ser superada para trabajar en condiciones de seguridad.

El ensayo se realizó provocando la ignición del líquido mediante una llamita de gas que se acercaba periódicamente a la boca de un tubo de ensayo corto en el que se calentaban 2 ml de muestra en un baño de parafina, Fig. 4.

Los valores obtenidos se consignan en la Tabla III. En las condiciones del ensayo el butilcellosolve inflama a 70°C y el punto de inflamación de las soluciones aumenta con el contenido de ácido.

IV. DISCUSION

IV.a) Explosividad

Efecto de la concentración de ácido

El sistema en estudio presenta a temperatura ambiente un rango de composición explosiva que se extiende desde un valor comprendido entre 50 y 60% hasta cerca del 95%.

No se ha considerado necesaria la determinación exacta del límite inferior de concentración explosiva con ensayos sobre muestras con concentraciones comprendidas entre 50 y 60% de ácido. Se insistió, sí, en cambio, en la determinación de las características de la solución con 50% HClO_4 tomada como límite superior de concentración no explosiva a temperatura ambiente.

El resultado negativo en los 13 ensayos realizados sobre soluciones al 50% incluyendo aquélla en que se empleó doble detonador, permite tomar esta concentración como límite de seguridad a temperatura ambiente. Este valor ha sido corroborado por experiencias de detonación sobre mezclas de soluciones 50% con negro de humo o

TABLA III .
PUNTO DE INFLAMACION

$\% \text{HClO}_4$	p.i.(°C)
0	70
10	77
20	94
30	98
40	116
50	115
60	115
70	115
80	115
90	112

aserrín que sumados a los anteriores totalizan 21 ensayos con resultados en todos los casos negativos. En la Fig.5 se señala este valor como límite de explosividad a temperatura ambiente.

La influencia de la temperatura en la sensibilidad a detonadores surge de los ensayos realizados a 75°C. Si bien sobre cuatro ensayos realizados con solución al 56% solo uno derivó en explosión, soluciones de esta concentración deben ser consideradas explosivas. Por otra parte los seis ensayos realizados a 75°C sobre mezclas de 40% de ácido no condujeron a explosión. Esto indicaría que para soluciones de hasta 40% el empleo de temperaturas inferiores a 75°C no ofrece riesgos.

Si se tiene presente que en operaciones normales de electropulido es poco probable que se supere esta temperatura, 40% sería el valor límite de concentración con que puede operarse sin riesgo. Se debe señalar, sin embargo, que éste representa un límite bastante estricto de seguridad y que circunstancias tales como sobrecalentamiento local y/o evaporación del solvente lleva al sistema a condiciones de operación probablemente riesgosas.

Estos resultados indicarían la existencia de una curva límite de concentraciones explosivas en función de la temperatura, tal como la de la Fig.5 en cuya construcción se tomó como referencia los valores obtenidos a temperatura ambiente y a 75°C.

La prolongación de la curva para temperaturas más elevadas no ha sido hallada experimentalmente en ensayos de detonación. Sin embargo, del examen de otras se puede prever el comportamiento del reactivo a mayores temperaturas.

Los ensayos de arco por cortocircuito para soluciones de concentraciones entre 60 y 90% indicarían que el arco actúa como iniciador de modo semejante a los detonadores. Partiendo de esta base la no explosividad de soluciones con bajos contenidos de ácido ($\leq 30\%$) sometidas a la acción de chispas a la temperatura de ebullición y hasta que no se produzcan corrimientos de composición deben ser interpretados como que a la temperatura de ebullición las soluciones no son explosivas.

En la Fig.5 el punto correspondiente a la temperatura de ebullición de la solución de 30% se encontraría en la zona de no explosión y la forma de la curva que limita dicha zona sería como la indicada con línea llena.

A temperaturas cercanas a los 200°C aún para concentraciones muy bajas (p.ej. 10%) no es posible inferir la estabilidad de la mezclas dada la ausencia de resultados confiables en las experiencias de autoexplosión. Sin embargo, estos valores son de poco interés para el empleo del reactivo en electropulido por cuanto superan las temperaturas de inflamación y aún las de ebullición.

Efecto de las alteraciones del reactivo

La impurezas de los reactivos comerciales así como los productos de reacción originados en la mezcla por envejecimiento y/o calentamiento moderado no tienen influencia sobre la explosividad. Esto indicaría que las modificaciones de color que se pueden percibir durante el uso del reactivo y en particular si se emplean soluciones de concentración inferior al 30% de ácido a temperaturas moderadas (35-40°C) no están ligadas a peligro de explosión.

Las sustancias orgánicas y/o carbonosas, a temperatura moderada, no parecen modificar las características explosivas de las soluciones. Los ensayos en que se agregaron al reactivo negro de humo y aserrín, así como reactivo descompuesto térmicamente por ebullición no resultaron explosivos a temperatura ambiente o a temperaturas de 60-75°C.

A temperaturas más elevadas, cercanas a la ebullición los ensayos de arco indican que pese a que generalmente se forman productos carbonosos los mismos no serían responsables de la explosión de las mezclas ya que para altos tenores de ácido se han obtenido explosiones sin formación de productos carbonosos. La explosión sería atribuible a un corrimiento de composición por evaporación del solvente.

Efecto de los factores desencadenantes

i) Arco eléctrico como iniciador:

Los ensayos muestran que el arco que puede producirse en un equipo de pulido electrolítico convencional se comporta de modo similar a un detonador. Por otra parte, soluciones que no son peligrosas bajo la acción de detonadores pueden sufrir alteraciones por efecto del arco que las hacen explosivas luego de un cierto tiempo. Esto excluye el empleo de soluciones de 40 y 50% de ácido por razones de seguridad. En la Fig. 5 se ha tomado este valor como límite de la zona de inestabilidad a la chispa.

Por último, los resultados coincidentes de los ensayos de arco y de susceptibilidad a detonadores sería indicador de que habría pocas probabilidades de que existieran factores imponderables que pudieran tener influencia en el comportamiento explosivo de las mezclas.

ii) Temperatura como iniciador:

Las experiencias indican que las mezclas no detonan por calentamiento a temperaturas moderadas (65-70°C) cualquiera sea su composición en ausencia de un iniciador.

Hasta la temperatura de ebullición (alrededor de 170-180°C) las soluciones no explotan en ausencia de un iniciador pese a sufrir descomposición como lo muestran los resultados de ensayo de calentamiento a reflujo.

Inflamabilidad

Si bien como se ha indicado precedentemente un calentamiento hasta la temperatura de ebullición no ha producido explosiones en las experiencias realizadas, a temperaturas bastante por debajo de las mismas las soluciones pueden inflamarse.

Los resultados indican que el peligro de inflamación contrariamente al de explosión aumenta al disminuir el contenido de ácido del reactivo.

La mínima temperatura de inflamación del butilcellosolve con 10% de ácido que es de aproximadamente 76°C permite, no obstante, trabajar en condiciones relativamente seguras a las temperaturas normales de operación. En la Fig. 5 se indica la zona en que exista peligro de inflamación.

A temperaturas más elevadas o en condiciones de desprendimiento de vapores del solvente el riesgo es pequeño si se trata de excluir toda posible fuente caliente que pueda provocar la inflamación. Por otra parte, este riesgo es común a todos los reactivos con solventes inflamables.

V. CONCLUSIONES

El factor más importante en el comportamiento explosivo de las soluciones a base de ácido perclórico y butilcellosolve es la concentración de los reactivos.

Las mezclas de BC- HClO_4 en concentraciones comprendidas entre 60 y 90% de ácido son explosivas a temperatura ambiente. La explosión puede ser iniciada tanto por la acción de un detonador como por un arco eléctrico. Esto excluye en forma absoluta el empleo de soluciones en este rango de concentraciones.

Las soluciones con concentraciones entre 40 y 50% en ácido no son explosivas a temperatura ambiente, pero su uso no es aconsejable ya que por efecto de un arco eléctrico sufren un proceso de descomposición muy rápido que puede derivar en explosión.

Las soluciones con 30% o menos de ácido no son explosivas, pero sí inflamables. Su empleo no es riesgoso siempre y cuando se cuente con sistemas de seguridad que impidan elevaciones de temperatura del baño por encima de 70°C a las que puede producirse ignición y/o evaporación que pueden correr las concentraciones de ácido hacia valores dentro del rango de explosividad.

Las alteraciones de color de las soluciones, producidas por las impurezas de las drogas comerciales, no tienen efecto sobre las características de explosividad de las mezclas.

Los productos de descomposición de tipo carbonoso que se producen a temperaturas próximas al punto de ebullición o el agregado de negro de humo u otros productos carbonizables no modifican el comportamiento de las mezclas $\text{BC} + \text{HClO}_4$ a temperaturas por debajo del punto de ebullición.

El sobrecalentamiento de soluciones con menos de 30% de ácido no es riesgoso en sí mismo, sino sólo a través de la posibilidad de inflamación o evaporación del solvente.

REFERENCIAS

- (1) JACQUET, P.A., *Le polissage electrolytique des surfaces metalliques et ses applications*. Saint-Germain-en-Laye, 1948.
- (2) TEGART, W.J.McG., *The electrolytic and chemical polishing of metals research and industry*. London, Pergamon Press, 1956.
- (3) JACQUET, P.A., *Met.Rev.* 54, (1956) 157.
- (4) SCHUMACHER, J.C., *Perchlorates, their properties, manufacture and uses*. Reinhold Publishing Co., New York, 1960.
- (5) ELLIOT, M.A. y BROWN, F.W., *U.S. Bureau of Mines Report* 4169 (1948).
- (6) KNUTH, E., DE SY, H. y HALMERS, H., *Stahl u. Eisen* 61, (1941) 777.
- (7) MERCHANT, M.E., *Metal Progress* 37 (1941), 430.
- (8) MEDARD, L., JACQUET, P.A. y SARTORIUS, R., *Rev.Mét.* 46 (1949) 549.
- (9) MEDARD, L. y SARTORIUS, R., *Memorial des Poudres*, 32 (1950) 179.
- (10) NICHOLSON, D.C., READY, J.H., *J.Am.Chem.Soc.* 57, (1935) 817.

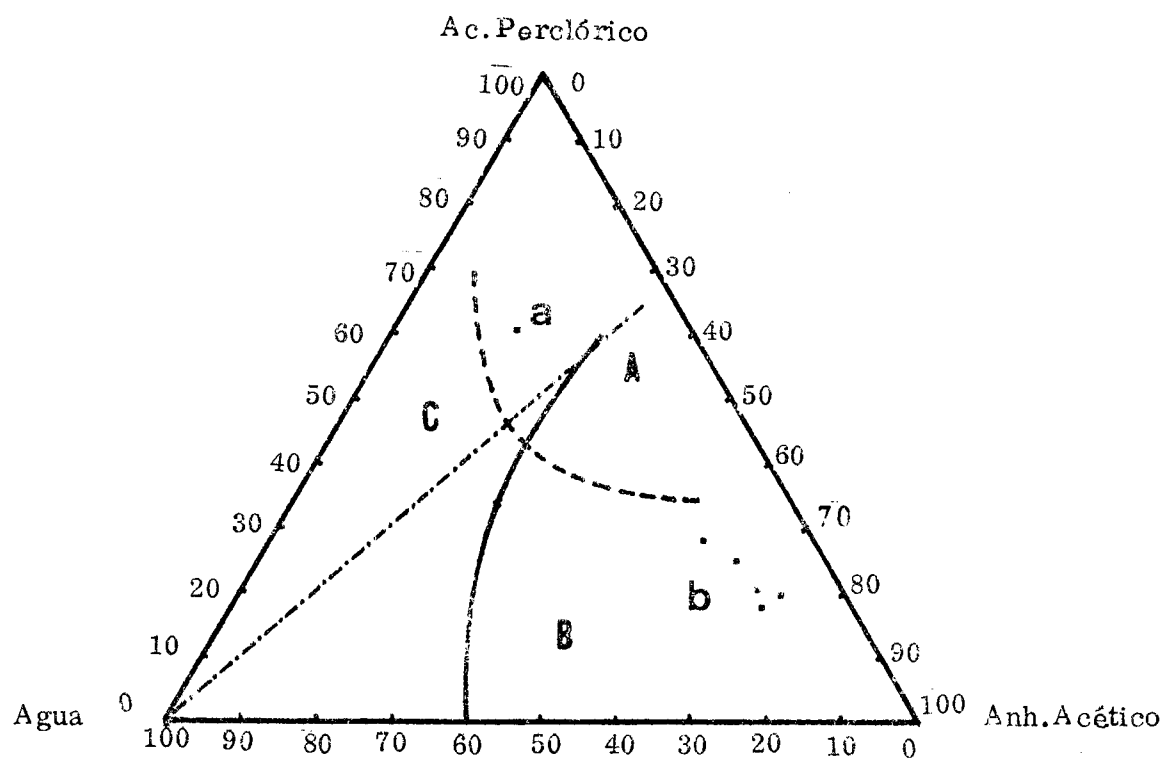


Fig. 1 Características explosivas de las mezclas de anh. acético-ac. perclórico-agua.

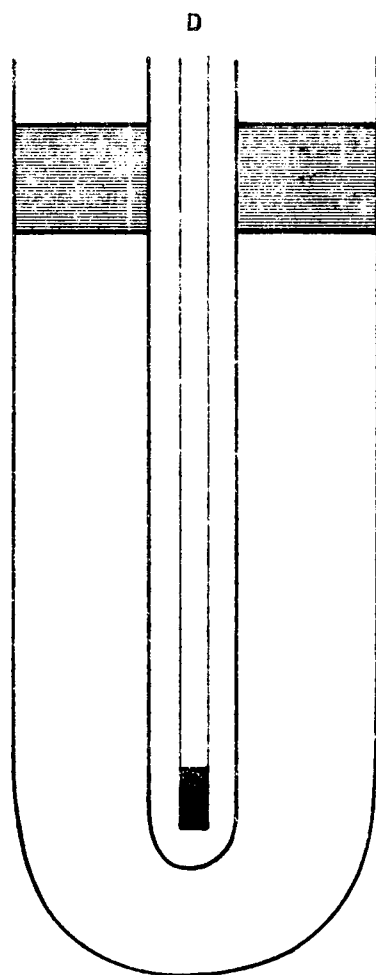


Fig. 2 Aparato para determinar la sensibilidad a detonadores.
D: detonador

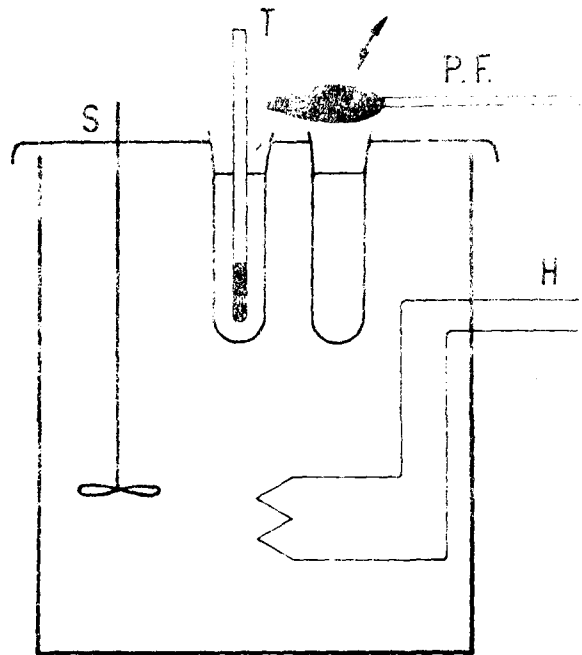


Fig. 4 Aparato para medir punto de inflamación.
S: agitador; T: termómetro; H: calentador
eléctrico; P.F.: llama piloto.

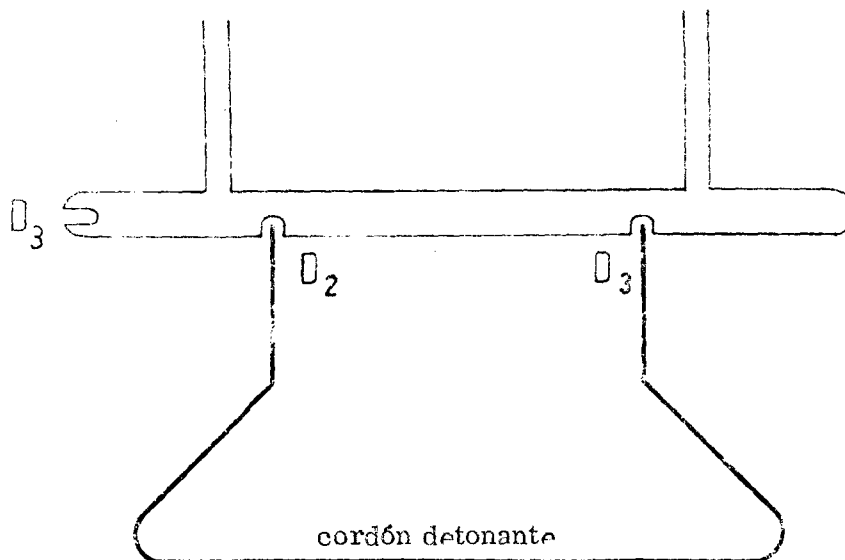


Fig. 3 Aparato para medir velocidad de detonación.
 D_1 D_2 D_3 : detonadores

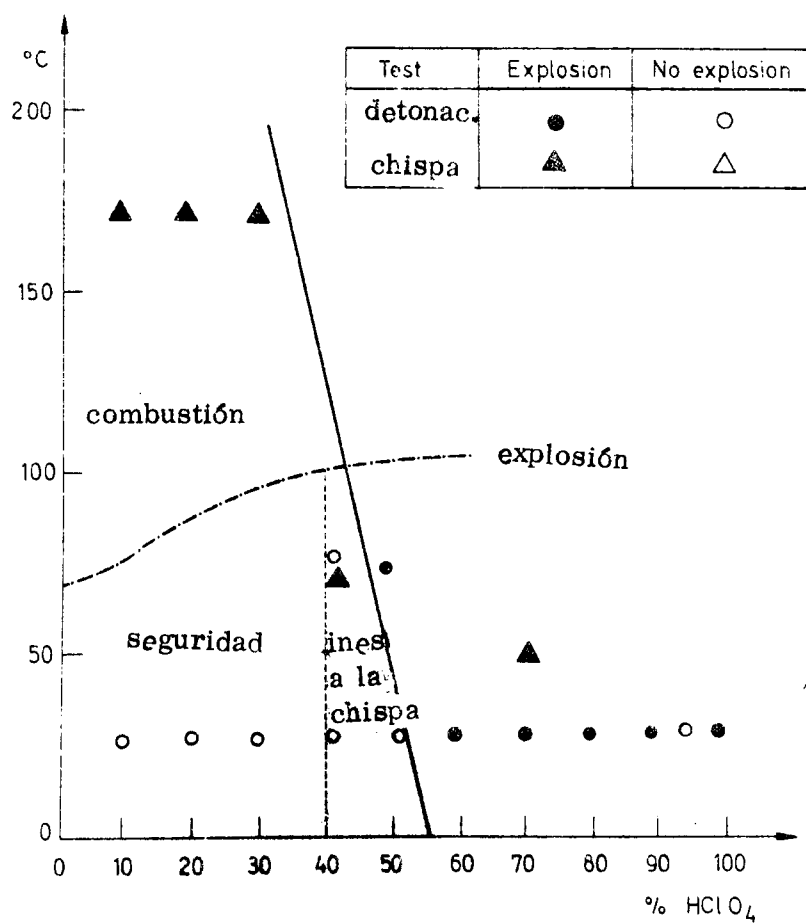


Fig. 5 Características explosivas de las mezclas ácido perclórico-butilcellosolve.

— límite de explosividad
 - - - límite de inestabilidad de la chispa
 - . - . - límite de inflamabilidad