



**INSTITUTO DE
TECNOLOGIA**

PROF. JORGE A. SABATO

**UNIVERSIDAD NACIONAL
DE GENERAL SAN MARTIN
COMISION NACIONAL
DE ENERGIA ATOMICA**

**MAESTRIA EN
CIENCIA Y
TECNOLOGIA
DE MATERIALES**

**ESTUDIO COMPARATIVO DE
LOS ÁCIDOS OXÁLICO Y
MALÓNICO EN LA LIMPIEZA
QUÍMICA DE SUPERFICIES DE
ALEACIÓN 800 Y/O ALEACIÓN 600**

Damián Ariel García

Universidad Nacional de General San Martín
Comisión Nacional de Energía Atómica
Instituto de Tecnología
“Profesor Jorge Sábato”

**Estudio comparativo de los ácidos
oxálico y malónico en la limpieza
química de superficies de Aleación
800 y/o Aleación 600^(*)**

Damián Ariel García

Directores

Dr. Pedro J. Morando
Dra. Ana María Olmedo

(*) Tesis para optar al título de Magíster en ciencia y tecnología de
Materiales

República Argentina

2005

Indice

Resumen	I
Abstract	III
Agradecimientos	V

Capítulo I

Introducción

1.1	El inconveniente de las capas de óxido	1
1.2	Descontaminación	3
1.2.1	Técnicas Mecánicas	4
1.2.2	Técnicas Operacionales	4
1.2.3	Técnicas Químicas	4
1.2.3.1	Naturaleza de los óxidos	7
1.2.3.2	Métodos de Descontaminación	10
1.2.3.2.1	Métodos de descontaminación agresivos	11
1.2.3.2.2	Métodos de descontaminación suave	13
1.2.3.2.3	Métodos alternativos de descontaminación	16
1.3	Este Trabajo	18

Capítulo II

Ensayos en óxidos sintéticos

2.1	Introducción	21
2.2	Experimental	21
2.2.1	Síntesis	21
2.2.2	Caracterización	22
2.2.3	Ensayos de disolución	23
2.3	Resultados y discusión	25
2.3.1	Caracterización	25
2.3.2	Ensayos de Disolución	27
2.3.2.1	Ácido Oxálico	27
2.3.2.2	Ácido Malónico	35
2.3.3	Análisis comparativo con respecto a su posibilidad de uso en descontaminación	38

2.3.3.1	pH optimo	38
2.3.3.2	Concentración de reactivo y de ion ferroso externo	38

Capítulo III

Ensayos en cupones

3.1	Introducción	40
3.1.1	Óxidos crecidos en medio hidrotérmico sobre superficies metálicas	40
3.1.2	Ensayos de decapado	46
3.2	Experimental	48
3.2.1	Preparación y oxidación de los cupones	48
3.2.2	Caracterización de los óxidos crecidos	50
3.2.3	Ensayos de decapado en cupones	51
3.2.4	Caracterización de las superficies decapadas y de los blancos	52
3.2.5	Metodología para calcular por decapado químico el espesor de óxido	52
3.3	Resultados y discusión	54
3.3.1	Caracterización	54
3.3.1.1	Aleación 800	54
3.3.1.2	Aleación 600	59
3.3.2	Ensayos de decapado	61
3.3.2.1	Aleación 800	61
3.3.2.2	Aleación 600	72

Capítulo IV

Conclusiones y trabajo a futuro

4.1	Conclusiones	82
4.2	Trabajo a futuro	83

Referencias	86
-------------	----

Resumen

En este trabajo se presenta un estudio comparativo a los efectos de evaluar la posible utilización de los ácidos oxálico y malónico como reactivos de limpieza química y descontaminación de componentes constituidos por Aleaciones Incoloy 800 o Inconel 600 que hubiesen sido sometidos a medios hidrotérmicos.

En una primera etapa se realizaron ensayos de disolución en óxidos sintéticos. Para ello, se sintetizaron ferritas de Ni (principal componente del óxido encontrado en los depósitos de las aleaciones en estudio) utilizando un método de co-precipitación. La caracterización se realizó mediante distintas técnicas: Análisis químicos, Difracción de Rayos X (DRX), Microscopía Electrónica de Barrido (MEB) y Área Específica (BET). Esta caracterización permitió comprobar la presencia de una capa superficial de hematita sobre la ferrita de níquel. Los ensayos cinéticos permitieron separar temporalmente los procesos de disolución de hematita y ferrita, y explicar el comportamiento cinético de esta última aplicando el modelo de esfera contráctil. Utilizando ácido oxálico nuestros resultados son comparables con los encontrados en la bibliografía. En el caso del ácido malónico, acerca del que no existen estudios previos, el mismo presentó una reactividad menor pero manifiesta seguir el mismo mecanismo. Se analizó la dependencia de la velocidad de disolución con el pH (el ácido malónico presenta un máximo de reactividad a valores de pH más alcalinos que el ácido oxálico) y la catálisis por ion ferroso. Se pudo concluir que por agregado de una adecuada cantidad de ion ferroso externo es posible que el ácido malónico alcance una reactividad ante los óxidos igual o superior a la del ácido oxálico, lo que permite ser optimista respecto a su utilización en soluciones descontaminantes.

En la segunda etapa, se crecieron óxidos en medio hidrotérmico sobre cupones de las aleaciones en estudio. La oxidación se realizó en autoclaves estáticas, en un medio que simulaba condiciones de refrigerante primario de un reactor nuclear. En concordancia con la bibliografía existente, la capa de óxido crecida presentó una estructura duplex: una capa interna formada por pequeños microcristalitos en contacto con el metal base y una capa externa formada por cristales cuboctaédricos en contacto con el medio. Dichos óxidos luego fueron sometidos a ensayos de decapado optimizando las condiciones operativas en función de los resultados obtenidos. Se siguió el decapado de los cupones por pérdida de

peso y por observación de las superficies decapadas en el microscopio electrónico de barrido. El examen de estas superficies permitió calificar los distintos tipos de ataque sobre las mismas. Se realizaron ensayos de decapado de una y dos etapas: en la primera etapa se empleó una solución oxidante y en la segunda una solución de cada uno de los ácidos en estudio. De los ensayos realizados, surge la conclusión de que el tratamiento de dos etapas es notoriamente superior, ya que permite la remoción no sólo de la capa externa de óxidos sino también de la capa interna.

En todos los casos se realizaron ensayos con cupones no oxidados (blancos) a los efectos de caracterizar el posible ataque de los reactivos sobre el metal base. El análisis de estos cupones se realizó de manera similar a los cupones oxidados.

Por otra parte y a los efectos de tener una idea más acabada de las posibilidades reales de utilización de estos reactivos se realizaron ensayos comparativos con una formulación de uso corriente (el proceso APAC). Los resultados obtenidos indican que el tratamiento basado en ácido malónico presenta una efectividad de decapado y una agresividad hacia el metal base similares a las obtenidas con el tratamiento APAC, mientras que el tratamiento basado en ácido oxálico resulta ser más agresivo y tiende a formar precipitados. Ante estos resultados, se realizaron pruebas adicionales sobre óxidos más gruesos en las cuales el tratamiento basado en ácido malónico presentó un comportamiento superior al mostrado por el tratamiento APAC.

Como conclusión, este trabajo muestra que el ácido malónico es apto para ser usado como agente de limpieza química de superficies oxidadas de las Aleaciones 600 y 800. De esta forma, como ya se demostró para la limpieza de superficies de acero inoxidable, el ácido malónico es una interesante opción para reemplazar a los ácidos oxálico y cítrico, dos de los reactivos más empleados en descontaminación.

Abstract

A comparative study between oxalic and malonic acids as possible reagents for decontamination and chemical cleaning of oxides grown on Alloy 600 and 800 is presented.

As a first stage, dissolution tests were carried out on Ni ferrite powders in order to characterize its dissolution by oxalic and malonic acids. Ni ferrite is one of the main components found in the oxides grown on Alloy 600 and 800 surfaces exposed to high temperature aqueous media such as those present in a nuclear reactor primary cooling system. The powder was synthesized by a co-precipitation method and characterized by a number of techniques: Scanning electron microscopy (SEM), X-Ray Diffraction, Chemical Analyses and BET Specific Surface Area. These methods allowed us to verify the presence of hematite as a surface layer over a Ni ferrite core. These two oxides exhibited different kinetic behavior as was evidenced through dissolution experiments. The dissolution kinetics of Ni ferrite was characterized through the contracting volume model. Our results on dissolution by oxalic acid were similar to those found in the open literature. There is no information available on dissolution by malonic acid, but our results suggest that the same mechanism as that reported for oxalic acid is acting, although the dissolution rate was lower.

Catalysis by ferrous ion and pH - dependence on reaction rates were also analyzed (malonic acid exhibits a maximum reactivity at higher pH values than oxalic acid). These tests showed that there are some conditions under which the malonic acid reactivity is similar to (or higher than) that of oxalic acid, so it can be taken into account as an alternative for decontamination.

In a second stage, oxides were grown on Alloy 600 and 800 coupon surfaces. The oxidation step was done in static autoclaves in hydrothermal conditions simulating those found in a nuclear power plant primary circuit. The oxides grown were characterized by Scanning Electron Microscopy (SEM) and Energy Dispersive Analysis (EDS). A double structure was evidenced according to literature: an inner microcrystalline layer and an outer layer of cubooctahedral crystals. The corroded coupons were descaled using a two-step procedure. The first step was based on an alkaline permanganate solution and, in the second step, an acid solution based on malonic (Mal) or oxalic (Ox) acid was used. In some cases an ammonium citrate (Ac) solution was used for comparison purposes, since this reagent is a constituent of a well-known descaling method (APAC). Descaling tests without the first step were also performed. The

average oxide thicknesses were determined by weight loss measurements and the descaled surfaces were analyzed by SEM. The operative conditions of the second step were changed in order to find both the better descaling effectiveness and material compatibility. All tests were compared to blank assays in order to check the (possible) direct attack of reagents to base metal. It was concluded that the two-stage method was better than the single-step one since it leads to the removal of both (external and internal) oxide layers.

These tests showed that malonic acid-based reagents exhibit a similar effectiveness to that of APAC, while oxalic acid-based reagents are more aggressive and give rise to precipitation processes. Additional tests carried on coupons with thicker oxide layers gave even better results, as malonic acid-based reagents behavior was superior to APAC procedure.

So, it can be concluded that malonic acid is a suitable alternative to oxalic and citric acids in chemical decontamination reagents since it has shown good descaling effectiveness and material compatibility.

Agradecimientos

Al Doctor Pedro Morando y a la Doctora Ana María Olmedo por su dirección, apoyo y consejos.

Al Doctor Miguel Blesa, Jefe de la Unidad de Actividad Química por el uso de sus instalaciones y equipos.

A la Doctora Alicia Sarce y al Doctor Manuel Iribarren por la oportunidad de realizar este trabajo.

A la Doctora Viviane Bruyere por su colaboración en la realización de los ensayos en óxidos sintéticos.

Al Licenciado Roberto Bordoni por su colaboración en la oxidación y caracterización de los cupones.

Al Licenciado Alberto Iglesias por sus comentarios sobre técnicas de descontaminación.

Al Licenciado Luis García Rodenas por sus opiniones sobre los resultados obtenidos en los ensayos en óxidos sintéticos.

A la Licenciada Mariana Rosenbusch por las fotografías en el MEB y los análisis EDS.

Al Subprograma de Desmantelamiento por el apoyo brindado

A Lidia Novoa, Ana Maria Kurcin y Valeria Hey por su permanente colaboración.

A Sergio Ilarri, por su colaboración en la toma de fotografías.

A Ricardo Montero, por su colaboración en la obtención de las microestructuras.

A mis compañeros de maestría Cintia, Cecilia, Nicolás, Adrián, Federico, Gaston, Sergio y Eduardo.

A todos los integrantes de la Unidad de Actividad Química.

A Graciela Kruger, Liliana Reich y a Elvira Furci por su compañía.

Capítulo I

Introducción

A los efectos de comprender claramente los objetivos del presente trabajo, tomando como base lo reportado en las referencias 1, 2 y 3, se hará una breve descripción de la necesidad y del estado del arte en los procesos de limpieza química y descontaminación.

1.1 El inconveniente de las capas de óxido

Pese a que la formación de capas superficiales de óxido suele ser un método de pasivación de las aleaciones empleadas en tuberías y materiales estructurales sometidos a medios hidrotérmicos, el accionar de las mismas no es totalmente inocente. Uno de los problemas asociados a la operación y mantenimiento de los reactores nucleares es la deposición de partículas radiactivas sobre las superficies de los componentes del circuito primario provocando un aumento en los campos de radiación. Debido a estos campos de radiación, el personal de inspección, mantenimiento y de operación de una Central Nuclear recibe una cierta dosis de radiación, cuya magnitud está determinada en gran medida por la acumulación de productos de corrosión activados en las superficies. En la Figura 1, tomada de la referencia 4, se esquematizan los procesos por los cuales se incrementan los campos de radiación. El esquema de la izquierda representa la interfaz elemento combustible-refrigerante. La capa de óxido que crece sobre la superficie externa de los elementos combustibles contiene material radiactivo como consecuencia del flujo neutrónico. Sobre esta capa se depositan partículas precipitadas desde el refrigerante mientras que otras se liberan y pasan a él, siendo depositadas en algún otro punto del circuito, como por ejemplo en la cara interna de los tubos de generador de vapor. Este juego de precipitación, solubilización, liberación y deposición de partículas conduce a la formación de una capa de óxido con radioactividad a lo largo de todo el circuito primario, lo que provoca un incremento en los campos de radiación.

Por otra parte, en el circuito secundario, si bien no hay actividad, las capas de óxido también cumplen un rol perjudicial. El esquema de la derecha en la Figura 1 muestra las capas de óxido formadas sobre ambas caras de un tubo de generador de vapor. Como se mencionó anteriormente, la capa de óxido sobre la cara interna es el resultado de la acumulación de partículas precipitadas desde el refrigerante, mientras que en la cara externa se forma una película de óxidos debido a la corrosión generalizada de las

superficies. Estas capas actúan como una resistencia adicional al flujo de calor proveniente del circuito primario, lo que resulta en una disminución de la eficiencia del equipo (5).

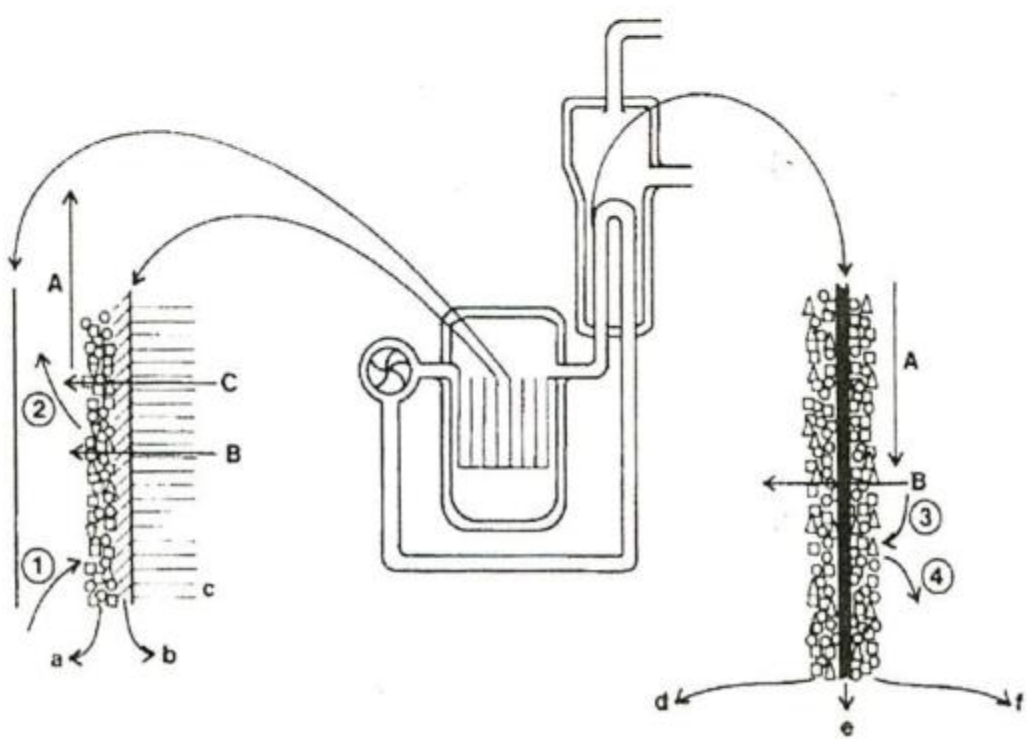


Figura 1: Procesos que incrementan los campos de radiación.

- Centro: Representación esquemática del circuito primario de un reactor nuclear de agua presurizada.
- Izquierda: Contacto elemento combustible/refrigerante en el núcleo del reactor
- (a) Capa de productos de corrosión depositados
 - (b) Capa crecida desde el sólido
 - (c) Zircaloy
- Derecha: Intercambio de calor a través de las paredes de los tubos del generador de vapor
- (d) Capa de productos de corrosión del circuito secundario
 - (e) Pared del tubo
 - (f) Capa de productos de corrosión del circuito primario
- (A) Flujo de Refrigerante
 - (B) Flujo de Calor
 - (C) Flujo neutrónico
- (1) Deposición, Precipitación, y cristalización, mas adsorción, sobre los elementos combustibles
 - (2) Liberación y deposición de partículas de las capas de oxido en los elementos combustibles
 - (3) Deposición de partículas radioactivas y precipitación de radionucléidos sobre las paredes de los tubos del generador de vapor
 - (4) Liberación de productos de corrosión de las paredes de los tubos del generador de vapor

En toda operación realizada en una central nuclear, la exposición a la radiación de las personas que trabajan en ella debe ser lo mas baja posible, compatible en forma razonable con el objetivo perseguido en esa operación.

Se han estudiado diversas posibilidades, ya sea para evitar o disminuir la intensidad de los campos de radiación, entre las cuales podemos mencionar:

- Disminución la tasa de fallas en las vainas de los elementos combustibles.
- Optimización de las variables químicas del circuito primario para minimizar la corrosión generalizada.
- Reducción del contenido de cobalto en las aleaciones que se emplean en una central nuclear. De esta manera se reduce la generación de isótopos activos.
- Aumento de la capacidad de los filtros existentes en el circuito primario.
- Disminución de la cantidad de tritio en el agua pesada, que puede contribuir con hasta un 30 % a la dosis colectiva acumulada en el reactor.

Pese a todos estos cuidados los campos de radiación aumentan con el tiempo y a fin de evitar que se llegue a situaciones límite en que la magnitud de los mismos ponga en peligro el desarrollo de las tareas habituales las centrales nucleares tienen en sus programas de mantenimiento periódicos procesos de limpieza de componentes y/o sistemas, llegándose en algunos casos a la limpieza total del reactor.

Cuando este proceso implica la reacción de óxidos portadores de actividad se denomina descontaminación, mientras que si sólo se busca remover óxidos no activos a los efectos de mejorar la transferencia de calor se habla de limpieza. A continuación analizaremos brevemente los distintos métodos de descontaminación.

1.2 Descontaminación

Se puede definir la descontaminación como la transferencia de radiactividad depositada en alguna zona del reactor a otro lugar, donde será considerada y tratada como residuo nuclear.

Las técnicas de descontaminación se clasifican en tres grupos: Mecánicas, Operacionales y Químicas.

1.2.1 Técnicas Mecánicas

En estas técnicas, se utilizan procedimientos que van desde simplemente lavar a mano, usar una aspiradora, cepillar, raspar y pulir con herramientas adecuadas, pasando por limpieza con ultrasonido, hasta lanzar chorros de aire, agua líquida o vapor a presión, conteniendo o no materiales abrasivos o diversos reactivos químicos.

Estos métodos se emplean generalmente para pequeños componentes e instalaciones que se puedan aislar del resto del sistema, que sean fácilmente accesibles y que además tengan configuraciones simples.

1.2.2 Técnicas Operacionales

En este caso, se modifican las condiciones químicas del refrigerante de reductoras a oxidantes y viceversa, por inyección de O_2 y H_2 respectivamente, lo que provoca el desprendimiento de los depósitos de las superficies, y así, pueden ser removidos por filtración mecánica.

Esta técnica se conoce como ciclaje redox y se ha verificado su efectividad en los aceros inoxidables.

1.2.3 Técnicas Químicas

Dentro de las técnicas químicas existe un grupo de procesos conocidos como electroquímicos, en los cuales el objeto a ser limpiado se usa como ánodo en una celda electroquímica. Ha sido aplicado generalmente en la remoción de contaminación de una gran variedad de superficies metálicas. El pasaje de corriente resulta en la disolución anódica del material superficial. Cualquier contaminación radioactiva sobre la superficie o en el óxido se remueve. Este método, también conocido como electropulido, puede también ser usado para remover rugosidad metálica, creando una superficie lisa que es

menos propensa a recibir radioactividad. La técnica puede, usando las condiciones correctas, ser aplicada a aceros suaves y aleados, cobre, aluminio y a la mayoría de los materiales de alta aleación resistentes a la corrosión. Esta técnica tiene el potencial para producir altos factores de descontaminación y ha sido usada para reducir niveles de contaminación del lado primario para permitir una liberación irrestricta de acuerdo a las recomendaciones del Comité Internacional para la Protección Radiológica. Sin embargo, este procesamiento requiere la construcción contraelectrodos que "copien" la superficie a descontaminar, por lo cual las geometrías complicadas representan una importante limitación del mismo.

Las técnicas Químicas se basan en la disolución por medio de reactivos químicos de las capas de óxidos adheridas a los metales. Por ser el tema de este trabajo, nos extenderemos en algunas de sus consideraciones.

Para encarar la disolución de óxidos con un determinado solvente se debe asegurar el cumplimiento de ser termodinámicamente factible y debe tener una velocidad razonablemente alta.

Como se verá mas adelante, los principales óxidos crecidos en medio hidrotérmico sobre aceros inoxidables y aleaciones Cr-Ni-Fe son Fe_2O_3 , Fe_3O_4 , NiFe_2O_4 y NiCr_2O_4 . El uso de los diagramas de Pourbaix (6) permite en una primera aproximación determinar bajo que condiciones es posible la disolución de cada uno de ellos.

La Figura 2 muestra, a título de ejemplo, los diagramas para los metales Fe y Cr. En el caso de óxidos del tipo hematita (Fe_2O_3), que suelen encontrarse en los depósitos formados bajo condiciones oxidantes (BWRs), tanto la disolución reductiva ($\text{Fe(III)} \Rightarrow \text{Fe}^{2+}$) como la disolución ácida ($\text{Fe(III)} \Rightarrow \text{Fe}^{3+}$) son caminos posibles de disolución. Para los depósitos del tipo magnetita que existen en reactores que operan bajo condiciones reductivas (PWRs, Reactores tipo CANDU), un proceso reductivo es el proceso más favorable.

Para la capa interna, donde el Cr esta en forma de Cr(III), hay una variedad de posibles caminos para la conversión de Cr(III) a un ion más soluble. Si se considera que el óxido predominante en esta capa es Cr_2O_3 , las posibilidades son la disolución ácida ($\text{Cr(III)} \Rightarrow \text{Cr}^{3+}$) o la disolución reductiva ($\text{Cr(III)} \Rightarrow \text{Cr}^{2+}$). La disolución ácida es lenta, y, aunque la disolución reductiva puede ser lograda usando reductores de iones metálicos, como

complejantes de Cr^{2+} , las reacciones son ineficientes debido a la inestabilidad de los reductores en soluciones ácidas. La alternativa a una disolución reductiva es un proceso oxidativo para producir cromato ($\text{Cr(III)} \Rightarrow \text{CrO}_4^{2-}$). Si bien son lentos, estos procesos son los preferidos, y se suelen aplicar tratamientos de permanganato ácido o alcalino.

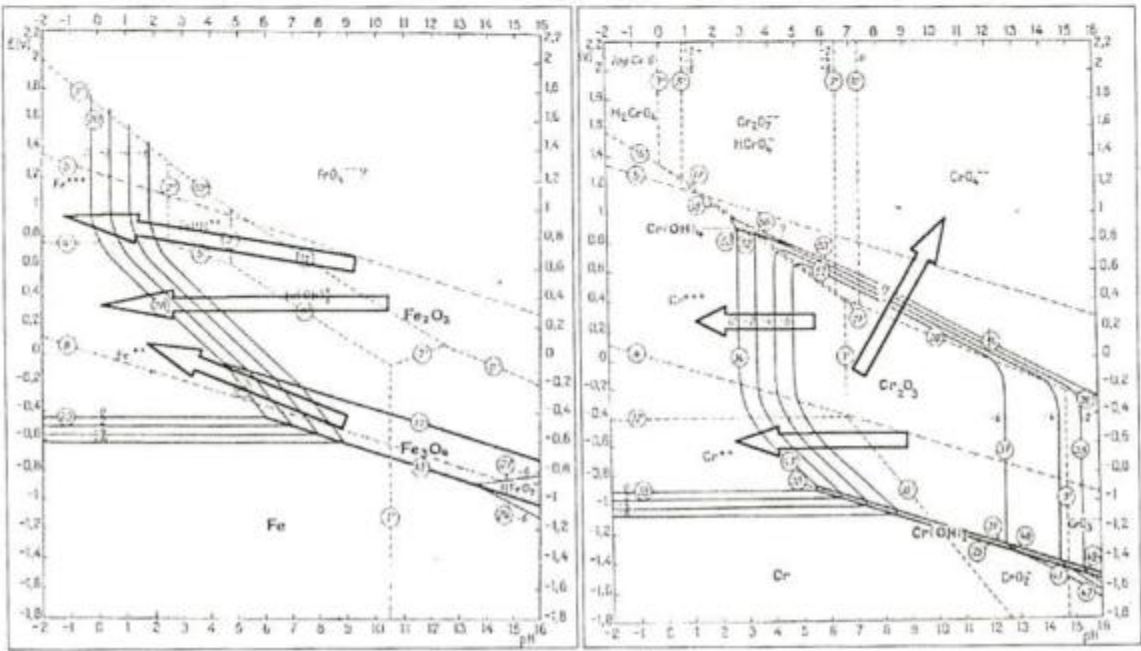


Figura 2: Diagramas de Equilibrio Potencial – pH a 25 °C. a) Sistema Fe-agua, b) Sistema Cr – agua (6).

En el caso de la ferrita de níquel, uno de los óxidos presentes en los depósitos crecidos en medio hidrotérmico sobre aceros inoxidables y aleaciones Cr-Ni-Fe, se ha verificado que resulta prácticamente insoluble en ácidos minerales, aún con altas concentraciones. Sin embargo, se disuelve aceptablemente en algunos agentes reductores (7-9).

La efectividad de un proceso de descontaminación química se mide a través del factor de descontaminación (FD), que se define como el cociente entre los campos de radiación presentes antes y después del tratamiento. También suele definirse la reducción porcentual del campo de radiación (RCR) que está relacionado con el factor de descontaminación a través de:

$$RCR = 100(1 - \frac{1}{FD}) \tag{1}$$

Así, por ejemplo, un FD igual a 5 significa una reducción del 80 % del campo de radiación.

En general, este factor depende de dos aspectos

- La naturaleza de los óxidos
- El método de descontaminación utilizado

1.2.3.1 Naturaleza de los óxidos

El depósito sobre la superficie está formado por dos capas de óxidos, una externa en contacto con el medio, y otra interna, en contacto con el metal base. La capa externa, poco adherente y porosa, se forma por la precipitación de partículas en suspensión. La capa interna, en cambio, es muy adherente y se produce por fenómenos de corrosión.

En general, el tipo de depósito formado depende del metal base usado y de las condiciones químicas existentes en el circuito primario (temperatura, pH, cantidad de O_2 disuelto, etc.). La Tabla 1, tomada de la referencia 10, muestra los diferentes depósitos que pueden originarse.

En particular, la Aleación 800 y la Aleación 600 son dos de las aleaciones más utilizadas en los tubos de los generadores de vapor de un reactor nuclear. La Tabla 2 muestra la composición nominal de estas aleaciones, en donde se puede apreciar el alto contenido de Ni en cada caso y la Figura 3 muestra la microestructura de las probetas utilizadas en el presente trabajo.

En el caso de la Aleación 800 (conocida en general como Incoloy 800), se presentan comúnmente dos clases de óxidos tipo espínela en los reactores de agua presurizada (11):

- Un óxido adherente y protector crecido directamente sobre la superficie de la aleación. Estos óxidos tienden a ser ricos en cromo con una estructura tipo espínela de estequiometría variable, la cual puede ser representada por la fórmula $Ni_xFe_{3-(x+y)}Cr_yO_4$.
- Un óxido cristalino y menos adherente depositado sobre la capa de óxido anteriormente mencionada. Como las condiciones de operación en reactores de agua presurizada son químicamente reductoras, los depósitos tienden a ser magnetita que

contienen varias cantidades de níquel ($\text{Ni}_x\text{Fe(II)}_{1-x}\text{Fe(III)}_2\text{O}_4$). El contenido de cromo es mucho más bajo que en la capa interna de óxido.

Tipo de Reactor	Química	Depósitos
CANDU PHW Sin Vapor Ac. al Carbono Aleación 400	Reductora	FeOFe_2O_3 , Fe_2O_3 NiOFe_2O_3 CoOFe_2O_3 No hay depósitos de Cu
CANDU PHW Algo de Vapor Ac. al Carbono Aleación 600	Reductora	FeOFe_2O_3 NiOFe_2O_3 CoOFe_2O_3 No hay depósitos de Cu FeOCr_2O_3
CANDU BLW Vapor Ac. al Carbono Ac. Inoxidable	Oxidante	FeOFe_2O_3 (50 %) Fe_2O_3 (50 %) No hay depósitos de Cr
PWR Sin Vapor Aleación 800 Aleación 600	Reductora	FeOFe_2O_3 NiOFe_2O_3 CoOFe_2O_3 FeOCr_2O_3 $\text{Ni}_x\text{Fe}_y\text{Co}_z\text{OCr}_a\text{Fe}_b\text{O}_3$ ($x+y+z=1$) ($a+b=2$)
BWR Vapor Ac. Inoxidable	Oxidante	FeOFe_2O_3 , Fe_2O_3 NiO_aOH_b ($a+1/2b=2$) NiOFe_2O_3 No hay depósitos de Cr

Tabla 1: Óxidos depositados en reactores de agua refrigerada (10).

La apariencia de estos óxidos se puede apreciar en la Figura 4 que fue tomada del trabajo de la referencia 12 en donde se colocaron cupones de Aleación 800 en las autoclaves que están on-line en la C.N. Embalse durante 770 hrs. Se pueden observar los cristales cuboctaédricos sobre los cristallitos que forman la capa interna. Para la Aleación 600 (comúnmente conocida como Inconel 600) los depósitos consisten fundamentalmente de una capa rica en Cr en la interfaz óxido/metal y de un óxido tipo espínela de Cr/Ni hacia la interfaz óxido/medio (13, 14).

La apariencia de estos óxidos se puede apreciar en la Figura 5, tomada de la referencia 15, en donde se destaca la disminución en el tamaño y en la densidad de los cristales que forman la capa externa. En la sección 3.1 se analizarán en más detalle las características de estos óxidos.

Aleación 800	C	S	P	Si	Mn	Ni	Cr
	Max. 0,03	Max. 0,015	-	Max. 0,75	Max. 1,0	32,5-35,0	21-23
Mo	Ti	Al	Fe	Cu	Co	N	Otro
-	Min. 0,35	0,15-0,45	Bal.	Max. 0,75	Max. 0,02	-	Ti/C min. 12 Ti/C+N Min. 8

Aleación 800 – Especificación AECL

Aleación 600	C	S	P	Si	Mn	Ni	Cr
	Max. 0,15	Max. 0,015	-	Max. 0,5	Max. 1,0	Bal. Min. 72	14-17
Mo	Ti	Al	Fe	Cu	Co	N	Otro
-			6-10	Max. 0,5	Max. 0,1	-	-

Aleación 600 – Especificación ASTM B163 y B168

Tabla 2: Composición nominal (% p/p) de las Aleaciones 800 y 600.

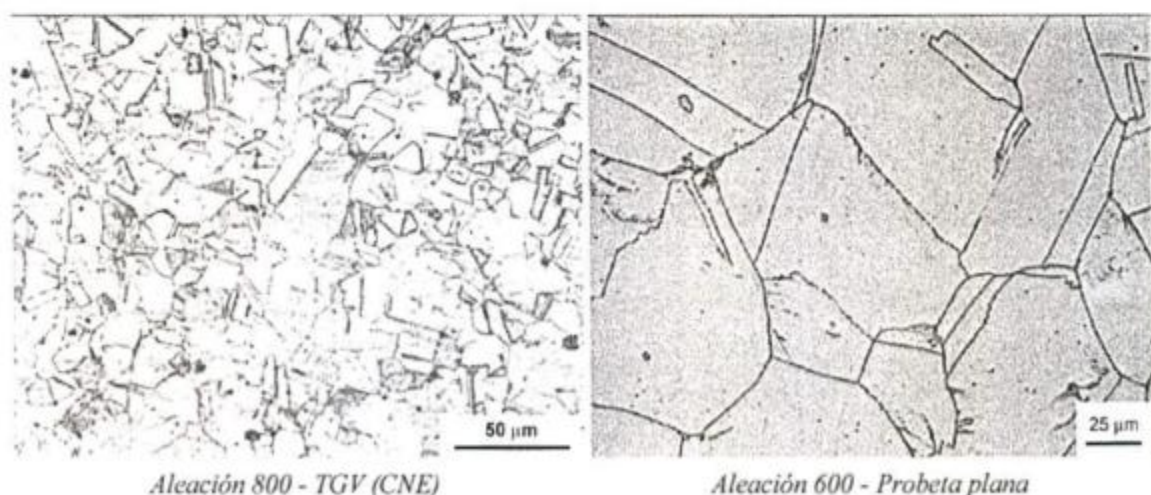


Figura 3: Microestructuras de las Aleaciones 800 y 600.

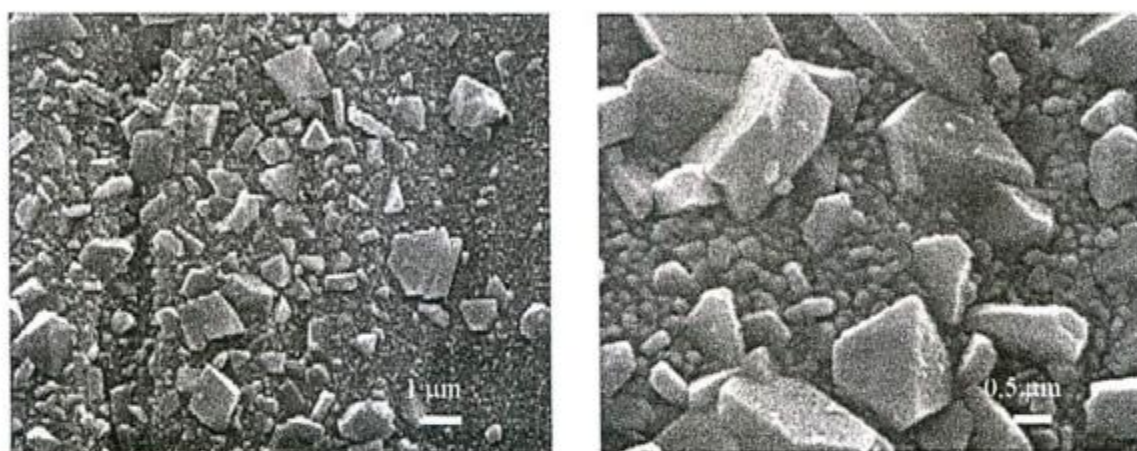


Figura 4: Óxidos crecidos sobre Aleación 800 en las autoclaves localizadas on-line en el circuito primario de la CNE (12).

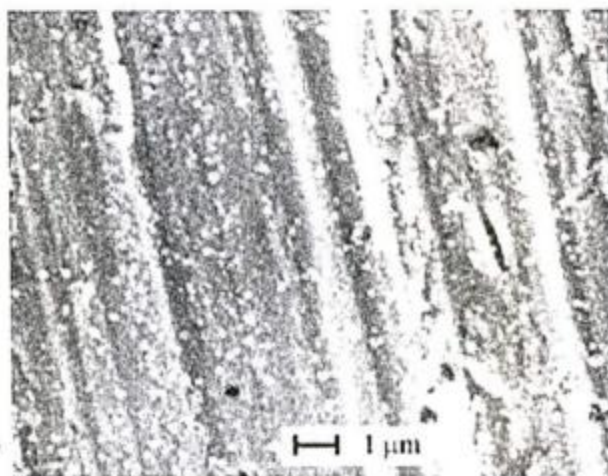


Figura 5: Óxidos crecidos sobre Aleación 600 en un loop de alta temperatura en condiciones similares a las existentes en el circuito primario de un PWR (15).

1.2.3.2 Métodos de Descontaminación

Dependiendo de las características del depósito formado y del factor de descontaminación deseado, es posible definir dos metodologías: Descontaminación suave y Descontaminación agresiva, cuyas principales ventajas y desventajas se muestran en la Tabla 3.

A continuación, se describen brevemente los principales métodos de cada una de ellas.

	Ventajas	Desventajas
Descontaminación Suave	• Poca Corrosión • Menor cantidad de desechos (especialmente en forma sólida) • No necesita drenaje	• Bajos factores de descontaminaron (2-10) • Se requieren largas columnas de intercambio iónico y filtros • Las resinas altamente activadas y los filtros de cartucho requieren almacenamiento
Descontaminación Agresiva	• Altos factores de Descontaminaron (10-100) • Ha sido usado desde los años 50	• Se generan grandes volúmenes de desechos líquidos • Daño por corrosión a superficies sensibles (sellos, cojinetes, etc.)

Tabla 3: Métodos de descontaminación química (10).

1.2.3.2.1 Métodos de descontaminación agresivos

Estos métodos, en los cuales la concentración del reactivo químico es elevada, pueden constar de una o más etapas, utilizando diferentes soluciones en cada una de ellas, e intercalando enjuagues.

1.2.3.2.1.1 Método APCitrox

El método clásico de descontaminación agresiva se denomina AP-Citrox (16, 17), nombre derivado de los reactivos químicos utilizados: una primera etapa de una solución de permanganato de potasio en medio alcalino (1 a 5 % KMnO_4 y 3-20 % NaOH , en peso) y una segunda de una mezcla de ácidos orgánicos (ácido cítrico y oxálico 2-15 % en peso), con el agregado de un inhibidor de corrosión.

Dada su agresividad, conduce a altos factores de descontaminación debido a que puede disolver las dos capas de óxidos.

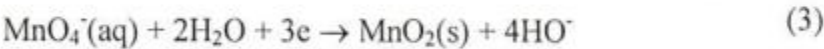
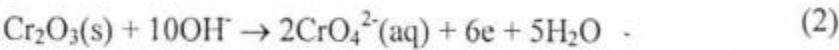
Los dos pasos se aplican de la siguiente forma:

- Tratamiento con la solución de permanganato alcalino a apr. 100 °C durante dos horas, para lograr la oxidación del óxido de cromo a cromato.

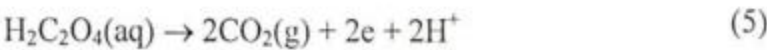
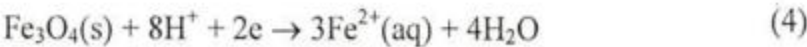
- (b) Lavado intermedio con agua. Esto es esencial, pues el exceso de permanganato oxidaría los ácidos orgánicos de la segunda etapa a dióxido de carbono y el hidróxido de sodio los neutralizaría. Además, es importante eliminar todos los restos de MnO₂.
- (c) Tratamiento ácido a apr. 90 °C durante varias horas (6-8 hrs).

Las reacciones químicas involucradas en el proceso son las siguientes:

1^{er} Etapa



2^{da} Etapa



En el caso de los PHWRs, este método es especialmente engorroso porque antes de su aplicación hay que retirar el agua pesada, y reemplazarla con agua liviana. Luego de la aplicación, secar perfectamente el sistema y recién entonces reponer el agua pesada. En la siguiente Tabla se pueden observar las ventajas y desventajas de este método.

Ventajas	Desventajas
Factores de descontaminación altos 10-100	En general limitado a subsistemas o componentes
Buenos resultados sobre Ac. inoxidables	Gran volumen de residuos radiactivos, debido especialmente a los enjuagues
	Puede ser corrosivo para algunas aleaciones o en sitios con soldaduras
	Difícil manejo de las soluciones, dada su concentración
	Posible degradación del agua pesada, en el caso de PHWRs

Tabla 4: Ventajas y desventajas del método APCitrox .

Existen algunas modificaciones a este método, pero en general tienen características similares y persisten las desventajas esenciales. Por ejemplo, los métodos APAC y el APACE introducen algunas variantes con respecto al método APCitrox.

1.2.3.2.1.2 Método APAC

En el método APAC se utiliza Permanganato de Potasio en medio alcalino y Citrato de Amonio dibásico. Es un tratamiento usado especialmente para descontaminar pequeños componentes. Las etapas del tratamiento son:

- a) Tratamiento con una solución 10 % p/p KMnO_4 y 30 % p/p NaOH durante 1 hora a 90 –95 °C.
- b) Enjuague con agua.
- c) Tratamiento con una solución 10 % p/p $(\text{NH}_4)_2\text{HC}_6\text{H}_5\text{O}_7$ durante 1-2 horas a 90 –95 °C.

1.2.3.2.1.3 Método APACE

En este caso, se adiciona un agente complejante (ácido etilendiaminotetraacético, conocido como EDTA y, de aquí en adelante, representado por YH_4 indicando los cuatro protones ionizables) a la segunda etapa para disminuir la concentración de iones metálicos disueltos evitando así la redeposición del contaminante.

1.2.3.2.2 Métodos de descontaminación suave

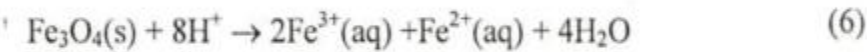
Visto las desventajas de los métodos agresivos, se desarrollaron procedimientos en los cuales se pueden agregar reactivos relativamente suaves y diluídos directamente al líquido del circuito primario, evitando así la posible degradación ó pérdida del agua pesada, problemas de corrosión, y la producción de grandes volúmenes de residuos radiactivos líquidos.

1.2.3.2.2.1 Método CANDECON

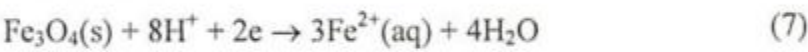
El proceso CANDECON (18) es una técnica de descontaminación química suave que implica la adición de reactivos químicos (oxálico, cítrico) y complejantes (EDTA) al circuito de transferencia de calor de un reactor fuera de servicio, para dar una

concentración máxima de reactivo de 1 g/Kg D₂O (0,1 % p/p). Este proceso actúa a través de dos mecanismos de disolución, la simple disolución ácida y también por la disolución reductiva, dado que el ácido oxálico actúa como reductor. La función del EDTA es bajar la concentración de iones en solución, evitando de esa manera la redeposición de los iones metálicos. Luego, el complejo formado pasa por la resina de intercambio catiónico que captura y retiene al ión metálico y libera a la solución protones y el agente complejante, regenerando así el reactivo (HR representa la resina en su estado ácida). Las reacciones involucradas son las siguientes:

Disolución Ácida



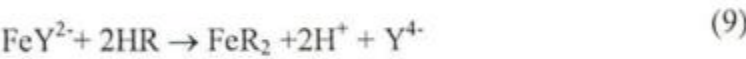
Disolución Reductora



Complejación



Regeneración del Reactivo



Ventajas	Desventajas
Tiempo de parada corto	Bajos factores de descontaminación (2-5)
No es necesario retirar elementos combustibles	No es aplicable a reactores conteniendo aleaciones que formen óxidos de cromo
No hay corrosión de los materiales estructurales	
Todos los residuos están concentrados en forma sólida en los filtros o en las resinas	
Poca redeposición de descontaminantes	
Aplicable a reactores de agua pesada	
Pequeña degradación del agua pesada	

Tabla 5: Ventajas y desventajas del método CANDECON.

Este método resuelve algunos de los inconvenientes presentes en los métodos agresivos,

pero también tiene algunas limitaciones importantes. La Tabla 5 muestra las ventajas y desventajas del método.

1.2.3.2.2.2 Método CANDEREM

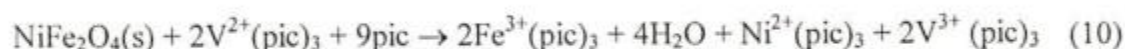
Es un proceso similar al CANDECON, cuya principal característica es que no contiene ácido oxálico. Como se verá más adelante, este ácido presenta algunas desventajas, como el ataque al metal base y la formación de precipitados.

1.2.3.2.2.3 Método LOMI

Como se mencionó anteriormente, la condición necesaria para tener una disolución rápida de óxidos de hierro es usar un agente reductor. El cambio de estado de oxidación del ión hierro de +3 a +2 cambia su tamaño como su carga, desestabilizando la red cristalina del óxido y promoviendo una rápida disolución.

Existen ciertos iones de metales de transición en estados de oxidación bajos que forman complejos con ligandos quelantes constituyendo sistemas fuertemente reductores, y que además son cinéticamente favorables.

Uno de los ligandos más utilizado, el picolinato (representado por (pic)), forma complejos muy fuertes con V^{2+} y su producto de oxidación, V^{3+} . Este es el reactivo de disolución en el método LOMI (**L**ow **O**xidation-state **M**etal **I**on), y se ha verificado que reacciona con óxidos ricos en hierro. Además, óxidos tales como ferrita de níquel, que es poco soluble en otros reactivos, se disuelve fácilmente con este reductor fuerte (19).



El reactivo se forma haciendo reaccionar en medio alcalino ácido picolínico con formiato de vanadio. Se usa formiato como contra-ion dado que tanto el cloruro como el sulfato son demasiado corrosivos. Las concentraciones típicas de trabajo son de hasta 0,05 % p/p de V^{2+} y 0,6 % p/p de ácido picolínico; ácido fórmico e hidróxido de sodio también están presentes en la solución.

El proceso implica circular el reactivo LOMI por la zona a descontaminar a apr. 95 °C, a un pH de 4-4,5, durante algunas horas, hasta que la radiactividad en el líquido circulante llega a un valor constante, y luego se hace pasar la solución a través de una resina de intercambio catiónico, lográndose así concentrar los residuos radiactivos en un volumen razonable. Finalmente, se eliminan los aniones del reactivo, haciendo pasar la solución a través de una resina aniónica.

Por medio de este método se obtienen factores de descontaminación del orden de 10 y corrosión despreciable del material base.

La mayor desventaja es que no es aplicable cuando el contenido de cromo del óxido supera el 20 %, porque la velocidad de disolución es muy baja y los factores de descontaminación son muy bajos.

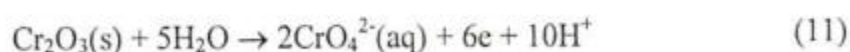
1.2.3.2.3 Métodos alternativos de descontaminación

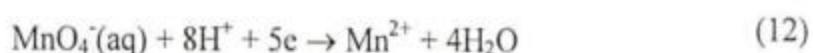
1.2.3.2.3.1 Método POD

El método POD (PWR Oxidative Decontamination) se desarrollo a partir de considerar los problemas de procedimiento relacionados con los métodos de descontaminación agresivos (AP-Citrox, APACE y APAC). En estos procesos existe la necesidad de cambiar de condiciones básicas a ácidas, requiriendo así de una etapa de enjuague entre ellas. Por otro lado, no se pueden utilizar resinas de intercambio iónico para eliminar el AP, pues esta solución las degrada.

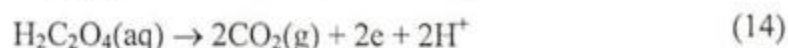
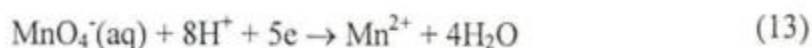
El proceso POD consta de una sola etapa, pero de varias fases. En la primer fase se produce la oxidación del Cr(III) a Cr(VI) con permanganato de potasio en medio ácido. En la fase II se destruye el exceso del oxidante, reduciéndolo a Mn^{2+} en medio ácido con ácido oxálico, el cual se oxida a CO_2 . Luego se agrega una mezcla de ácidos cítrico y oxálico para disolver el óxido de hierro, y finalmente se retienen todos los reactivos y productos de disolución en una resina de intercambio.

Fase I

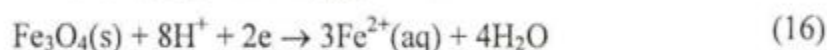




Fase II ~



Fase III



El método presenta dos características importantes. Por un lado, las concentraciones de los reactivos son bajas, lo que permite el uso de resinas de intercambio iónico sin peligro de degradación, y por otro, no se necesitan enjuagues entre etapas ya que la oxidación del Cr se hace en medio ácido.

Los factores de descontaminación que pueden obtenerse por este método son bastante buenos, 5-10 en acero inoxidable. En Aleación 600, los F.D. obtenidos son bastantes pobres. Para esta aleación se logra duplicar este valor utilizando solución diluida de permanganato de potasio en medio alcalino en la primer etapa.

1.2.3.2.3.2 Método AP/NP LOMI

Una variable aplicable a óxidos con altos contenidos de cromo es usar LOMI como última etapa de un proceso similar al POD. Se usa la abreviatura AP/LOMI cuando el primer paso es permanganato en medio alcalino y NP/LOMI cuando se usa ácido cítrico. En circuitos conteniendo tanto acero inoxidable como Aleación 600 resulta beneficioso aplicar ambos, es decir comenzar con una fase AP, agregar ácido cítrico para pasar a la fase NP, para luego adicionar ácido oxálico para destruir el MnO_4^- en exceso. Antes de inyectar el reactivo LOMI es necesario una limpieza intermedia con resinas de intercambio iónico, la cual debe ser repetida al final del proceso.

1.2.3.2.3.3 Método CORD-KWU

El método CORD (Chemical **O**xidizing **R**educing **D**econtamination) es similar al método POD. En el primer paso se produce la oxidación de Cr^{3+} a Cr^{6+} , usando una solución de ácido permangánico (HMnO_4) en concentración 0,3 g/l. La diferencia con respecto al procedimiento habitual es que el HMnO_4 se obtiene por pasaje de KMnO_4 a través de una resina de intercambio catiónico, de modo que la solución descontaminante contiene únicamente iones MnO_4^- y H^+ , lo cual facilita la posterior remoción, también por resinas. El segundo paso es el habitual, o sea la reducción de MnO_4^- con ácido oxálico, mientras que el tercer paso, el de disolución de óxidos de hierro, se realiza con el mismo ácido oxálico puesto en exceso hasta lograr una concentración de 3 g/l. Durante este paso la solución circula a través de resinas de intercambio catiónico. El paso final, el de la limpieza, es la destrucción del ácido oxálico. Esto se puede lograr por calentamiento a 150 °C, o por adición de agua oxigenada. En ambas variantes el ácido oxálico es oxidado a dióxido de carbono.

1.3 Este trabajo

Los párrafos anteriores pretenden dar cuenta de la necesidad y las dificultades de la descontaminación química, así como revisar el actual estado del arte.

Se constata que el ácido oxálico es frecuentemente utilizado como reactivo de descontaminación debido a su poder de disolución sobre óxidos de hierro (20) y sobre ferritas (7). Además, su posterior remoción es simple, ya sea por retención en resinas de intercambio, fotoquímica u oxidativa para producir dióxido de carbono. Sin embargo, el ácido oxálico ataca también al metal base (aún en concentraciones moderadas), y puede precipitar como oxalato ferroso (potencial factor de corrosión en los componentes del circuito).

De esto se desprende que es importante seguir trabajando en el mejoramiento de las formulaciones y los procedimientos de manera de obtener buenos factores de descontaminación minimizando el ataque al metal base pero manteniendo al mismo

tiempo costos bajos. En este campo uno de los aspectos a explorar es el reemplazo de algunos de los reactivos utilizados y es en este sentido que se orienta el presente trabajo.

El objetivo de este estudio es analizar la posibilidad de uso de ácido malónico en lugar de ácido oxálico como reactivo de disolución de óxidos crecidos en medio hidrotérmico sobre aleaciones con un alto contenido de Ni, como la Aleación 800 y la Aleación 600.

En los laboratorios de la Unidad de Actividad Química (UAQ) se ha explorado el reemplazo del ácido oxálico por ácido malónico en el caso de óxidos de hierro con resultados promisorios (21). Ahora se extenderá esa exploración a los óxidos mixtos (principalmente de Ni), del tipo de los que se encuentran normalmente sobre las superficies de algunos componentes de un reactor nuclear.

Para ello se realizó un estudio comparativo entre ambos reactivos abarcando todos los procesos, previos al ensayo en circuitos de prueba, involucrados en la obtención de una formulación para ser usada en descontaminación. Dicho estudio comprendió las siguientes etapas:

a) Ensayos en óxidos sintéticos

Se sintetizaron y caracterizaron ferritas de Ni (principal componente de las capas de óxidos en las aleaciones estudiadas) y se procedió a estudiar sus mecanismos de disolución comparando su reactividad frente a ácido oxálico y ácido malónico. Se determinó la influencia de los distintos parámetros cinéticos y se modelaron los resultados obteniéndose las condiciones óptimas de disolución, información necesaria para pasar a la etapa siguiente.

Estos ensayos son desarrollados en el Capítulo II.

b) Ensayos en cupones oxidados en autoclaves estáticas y sobre metal base

Se obtuvieron y caracterizaron cupones oxidados de ambas aleaciones. Sobre los mismos se realizaron ensayos de decapado con soluciones de ambos reactivos a comparar y se utilizó como referencia el comportamiento ante un método comercial de uso aceptado. En

todos los casos se realizaron ensayos sobre el metal sin oxidar. Se analizaron los resultados en función de la cantidad de óxido disuelto y del ataque sobre el metal base.

Estos estudios comprenden el Capítulo III.

Por último se presentan las conclusiones generales del estudio que son detalladas en el capítulo IV.

Capítulo II

Ensayos en óxidos sintéticos

2.1 Introducción

Como se dijo antes, la ferrita de Ni es uno de los óxidos que aparecen en los depósitos crecidos sobre acero inoxidable y aleaciones Cr-Ni-Fe en contacto con agua a alta temperatura (como por ejemplo, en los tubos de los generadores de vapor de una central nuclear). Una característica de este óxido es su estructura tipo espínela, donde los iones O forman una celda cubica compacta en la cual los iones Fe ocupan los sitios tetraédricos y la mitad de los octaédricos y los iones Ni ocupan la otra mitad de los mismos. Es un óxido resistente a la mayoría de los reactivos empleados en descontaminación, solo disolviéndose apreciablemente en ciertos reductores (7-9).

El primer paso para la formulación de un solvente es explorar sus capacidades en el laboratorio. Para ello, se realizaron diversos estudios sobre ferritas de Ni sintéticas que implicaron las siguientes etapas:

- Síntesis y Caracterización de los óxidos en polvo.
- Ensayos de disolución en condiciones controladas de pH, concentración de reactivos y temperatura.
- Elaboración de los resultados y utilización de las condiciones óptimas para los ensayos en cupones.

En los párrafos siguientes se desarrollan cada una de estos aspectos.

2.2 Experimental

2.2.1 Síntesis

Las ferritas de Ni se sintetizaron por un método de coprecipitación que contempla algunas modificaciones a la técnica detallada por Matijevic y Tamura (22) que ya había sido probada en los laboratorios de la UAQ (23, 24). El mismo se basa en la precipitación de los hidróxidos desde una solución acuosa a temperatura de ebullición, y su posterior calcinación a 750 °C para producir ferritas tipo espínela. El esquema de la síntesis se puede apreciar en la Figura 1.

Se partió de 800 ml de solución 0,2 M de KNO_3 (el agente oxidante) en 0,1 M de KOH.

Esta solución se mantuvo a temperatura ambiente por 1,5 horas con agitación magnética y burbujeo de N_2 libre de CO_2 y O_2 . Sobre esta solución se agregaron 25 ml de solución 0,0334 M de $FeSO_4$ en H_2SO_4 0,1 M y 25 ml de solución 0,0166 M de $Ni(NO_3)_2$. Luego de 10 minutos, el erleymeyer se sumergió en un baño maría a ebullición manteniendo la agitación y el burbujeo de N_2 por 4 horas. Luego se tapó el recipiente y se dejó enfriar a temperatura ambiente.

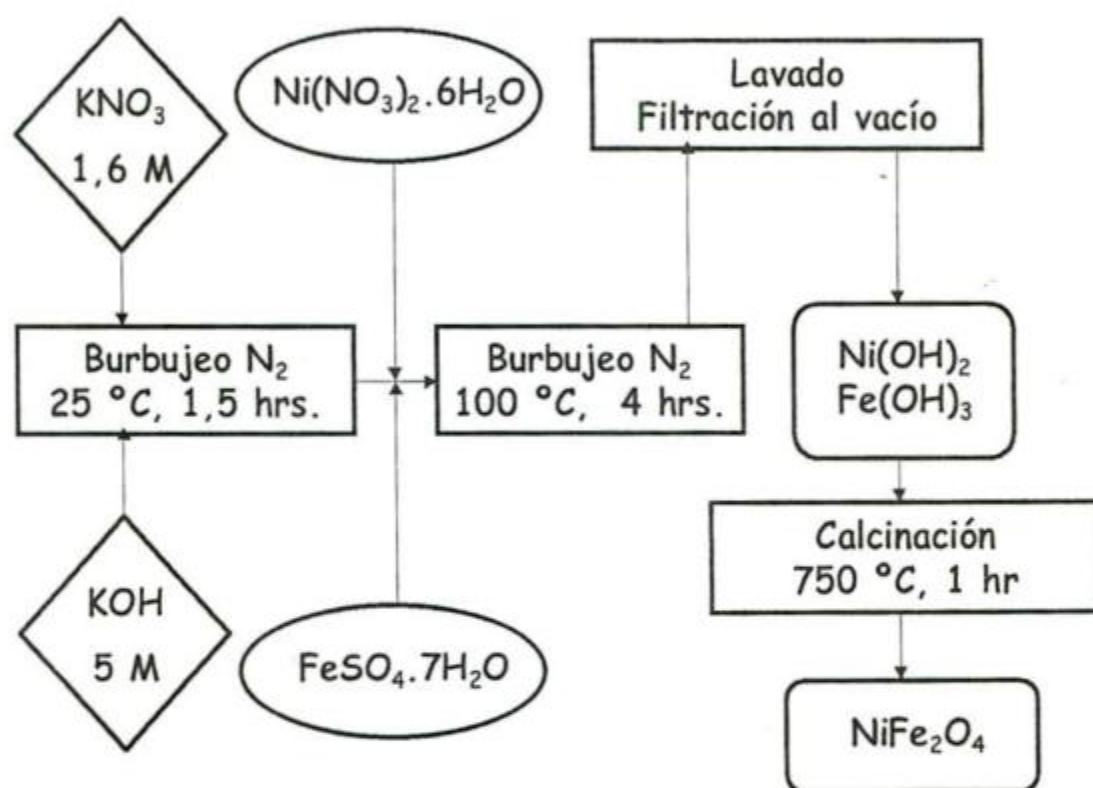


Figura 1: Síntesis de ferritas de Ni.

Tras eliminar el sobrenadante, el precipitado obtenido fue lavado en ácido perclórico 0,01 M y luego en agua destilada hasta obtener pH neutro y ausencia de Fe, lo que fue verificado por el método de la Fenantrolina (25).

Se filtró a vacío utilizando una membrana de Nitrato de celulosa de 0,45 μm y se dejó en desecador 24 horas. Luego se molió en un mortero de ágata y se colocó en navecilla de cuarzo calcinándose a 750 °C durante 1 hora para obtener el óxido final.

2.2.2 Caracterización

Morfología y Tamaño de partícula

Se caracterizaron mediante microscopía electrónica de barrido (MEB) en un equipo

Philips SEM 515 provisto de una sonda EDAX para la determinación de los elementos presentes en la muestra. Se preparó una suspensión de ferrita en agua, y se depositó una o dos gotas sobre portamuestras de aluminio, previamente lavados con agua y acetona. Luego se evaporó el agua con un secador. Para obtener mayor resolución y nitidez, las muestras se cubrieron con una delgada capa de oro.

Análisis Químico

Se llevó a cabo por duplicado. En cada caso, se pesó una cantidad exacta de ferrita (aprox. 20 mg) y se disolvió en aproximadamente 10 ml de HCl caliente. Se agregó agua bidestilada hasta un volumen final de 100 ml y se determinó Fe y Ni sobre alícuotas obteniéndose el O por diferencia. Para la determinación de Fe se utilizó una técnica espectrofotométrica basada en la reacción del ácido tioglicólico con el Fe (26). Se utilizó un espectrofotómetro UV-Visible de doble haz Shimadzu A210. El contenido de Ni fue obtenido por espectrometría de absorción atómica con un equipo Perkin Elmer A Analyst 100.

Difracción de Rayos X

Se utilizó un equipo Siemens D-5000 equipado con un monocromador de grafito, usando la radiación $K\alpha$ Cu.

Área Específica

Se utilizó un medidor Micromeritics Accusorb 2100D empleando el procedimiento BET. La muestra se colocó en balones de vidrio lavados con agua destilada y acetona. Se midió el volumen muerto del sistema con He, que no se adsorbe sobre la muestra a la temperatura de N₂ líquido. Las muestras fueron desgasadas 24 hrs a 120 °C. Luego se inyectaron cantidades conocidas de N₂ gaseoso midiendo en cada caso la presión de equilibrio para construir la isoterma de adsorción, y a partir de la misma se obtuvo el área superficial del óxido.

2.2.3 Ensayos de disolución

Los ensayos de disolución se llevaron a cabo con el objetivo de determinar las condiciones óptimas de la misma (concentración de reactivo, pH, temperatura, fuerza iónica, concentración inicial de ion ferroso, etc.) como así también deducir los posibles

mecanismos de disolución a partir de los cuales se pueden obtener leyes cinéticas y sus constantes de disolución.

Se utilizó una celda de disolución como la que se aprecia en la Figura 2. La celda es un recipiente de vidrio con tapa que contiene una doble camisa por la que circula agua a temperatura fijada por medio de un termostato.

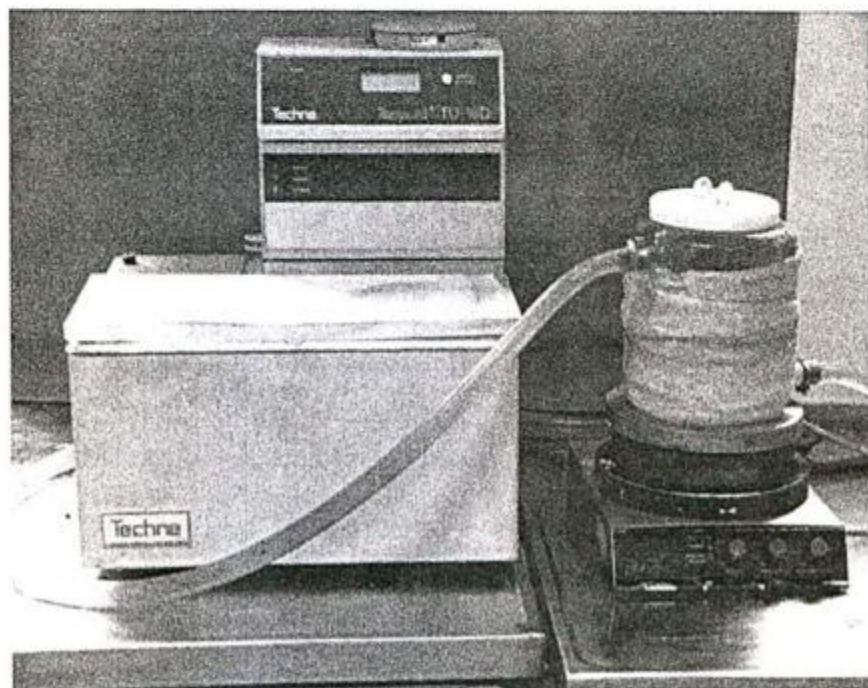


Figura 2: Celda, agitador magnético y termostato empleados en los ensayos de disolución.

La tapa tiene varias perforaciones, en las que se colocan el catéter por donde circula nitrógeno, los instrumentos que permiten medir las variables de la solución (electrodo del pHmetro, termómetro) y una perforación adicional por donde se toman las muestras mediante una pipeta automática.

El nitrógeno pasó a través de un sistema de purificación compuesto por dos columnas de absorción, que contenían pirogalol en medio alcalino, para eliminar trazas de CO_2 y O_2 , y agua, para acondicionar al gas de manera tal de minimizar la evaporación de la solución.

La fuerza iónica de la solución se ajustó mediante el agregado de perclorato de sodio sólido, cuya cantidad se determinó a partir de la especiación de los reactivos utilizando el programa MINEQL+ (Versión 4.0, Enviromental Research Software, Hallowell, ME; USA) mientras que el pH se fijó mediante el agregado de pequeñas cantidades de solución de NaOH al 50 % p/p.

La agitación se reguló de manera de mantener homogénea la solución sin producir la deposición de partículas de ferrita en la pared de la celda. A los efectos de comprobar que el proceso de disolución no es gobernado por difusión se hicieron ensayos a distintas velocidades de agitación. En todos los ensayos la celda se cubrió con papel aluminio para evitar la influencia de la luz en la cinética de disolución.

Los ensayos se iniciaron vertiendo una cantidad dada de ferrita (aprox. 20 mg) en la celda conteniendo 100 ml de solución y, a distintos intervalos, se tomó una muestra de la misma para determinar la cantidad de Fe y Ni disuelto en ese instante.

Estas cantidades se determinaron por diferentes técnicas, por lo cual se debió tomar una muestra para Fe y otra para Ni teniendo en cuenta el tiempo que transcurrió entre las dos extracciones. Para estudiar el efecto generado por el ion ferroso se utilizó sulfato de amonio y hierro ($\text{Fe}(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$), el cual se agregaba a la celda 10 minutos antes del comienzo del ensayo para lograr su completa disolución.

Para determinar Fe y Ni se utilizaron las técnicas mencionadas anteriormente.

2.3 Resultados y discusión

2.3.1 Caracterización

La imagen tomada mediante MEB muestra las partículas de ferrita (Figura 3). Algunos cristales aparecen redondeados por el efecto de la capa de hematita que los cubre (este hecho se verá en detalle más adelante). El tamaño medio de las partículas es de unos 0,2 μm con un área específica de 17,5 m^2/g . En total, se obtuvieron unos 3 gramos de polvo.

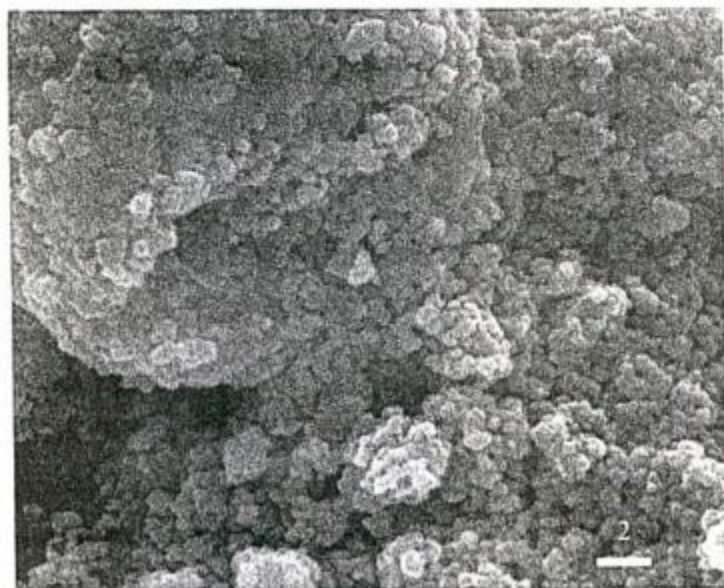


Figura 3: Partículas de ferrita de Ni.

La Tabla 1 muestra la composición elemental de las partículas junto con la relación molar Fe/Ni para las dos muestras analizadas. En los dos casos se obtuvieron relaciones Fe/Ni molares ligeramente mayores a la estequiométrica.

A partir de estos porcentajes se determinó la estequiometría de la ferrita, la cual resultó $\text{Ni}_{0,99}\text{Fe}_{2,03}\text{O}_4$. El pequeño apartamiento con respecto al valor teórico podría indicar la presencia de pequeñas cantidades de una segunda fase que, en base a trabajos anteriores (7), podría esperarse que fuese hematita. Este hecho se verificó mediante DRX.

Ensayo #	Cant. de ferrita (mg)	% P/P - Fe	% P/P - Ni	Relación molar Fe/Ni
1	20,8	48,36	25,24	2,01
2	21,4	48,75	24,53	2,09

Tabla 1: Composición elemental de las partículas de ferrita de Ni.

La Figura 4 presenta el difractograma de la muestra junto con los correspondientes a los patrones de hematita y ferrita de Ni. Se pueden observar los picos característicos de la ferrita junto con pequeños picos que corresponden a hematita. En la mayoría de los casos, estos pequeños picos no se pueden ver por estar solapados por los picos más intensos correspondientes a la ferrita. Sin embargo, se pueden apreciar claramente para los valores de $2\theta \cong 33,2^\circ$ y $2\theta \cong 54,2^\circ$.

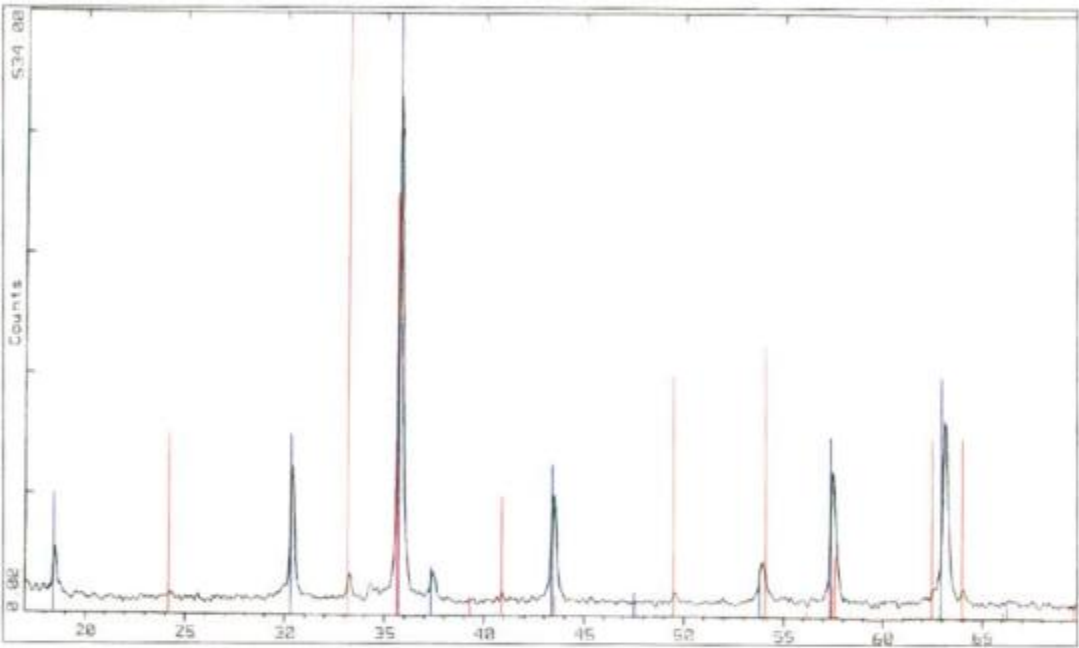


Figura 4: Diagrama de difracción de rayos X.
---Ferrita
---Hematita

La aparición de pequeñas cantidades de hematita no es novedosa en estos métodos de síntesis, y ha sido estimada en un trabajo previo (7). En el mismo se discute que la hematita forma una capa superficial que cubre a las partículas de ferrita y puede ser eliminada por tratamiento ácido.

También se obtuvieron fotografías MEB de las ferritas antes y luego de ser sometidas a un tratamiento con ácido oxálico 0,1 M durante 2 horas a 70 °C. Las Figuras 5 y 6 muestran, respectivamente, las ferritas antes y después del tratamiento ácido, pudiéndose observar como mejora la definición de las partículas al eliminarse la capa de hematita.



Figura 5: Partículas de ferrita de Ni originales.

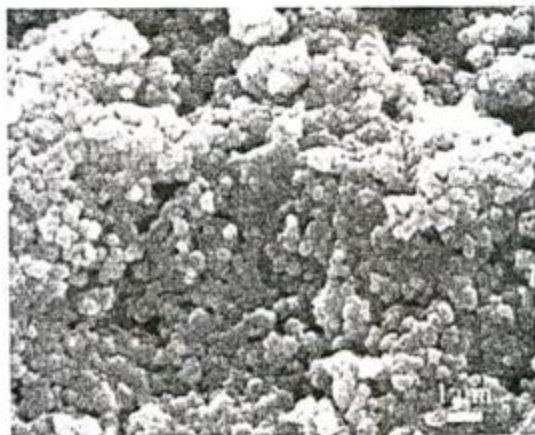


Figura 6: Partículas de ferrita de Ni luego de un tratamiento con ácido oxálico 0,1 M durante 2 horas a 70 °C.

La presencia de una segunda fase también se pudo apreciar en los ensayos cinéticos realizados en el presente trabajo.

2.3.2 Ensayos de Disolución

2.3.2.1 Ácido Oxálico

La Figura 7 muestra un caso típico de disolución en donde se representa el factor de disolución f en función del tiempo. El mismo se define como:

$$f = \frac{\omega_0 - \omega}{\omega_0} \Rightarrow \omega = \omega_0(1 - f) \quad (1)$$

en donde ω_0 es la masa inicial total de las partículas y ω es la masa total de las mismas a un tiempo de reacción dado.

En esta curva se pueden observar dos etapas: Una primer etapa correspondiente a la disolución de hematita, y a partir de $f \cong 0,08$, una segunda etapa correspondiente a la disolución de ferrita. Esta distinción permite analizar cada una de las cinéticas por separado (ref. 7).

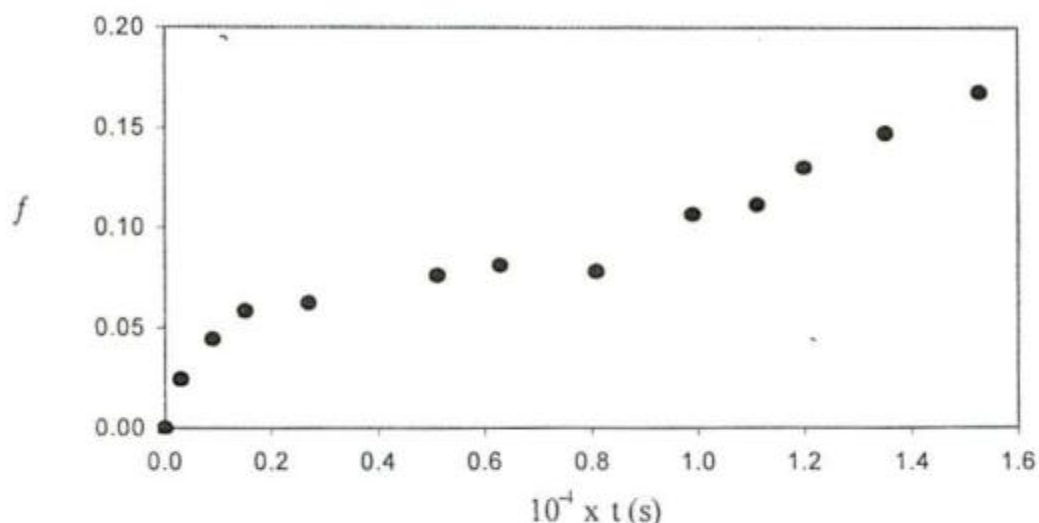


Figura 7: Curva de disolución.

Condiciones de ensayo:

$[\text{Ox}] = 0,1 \text{ M}$; $\text{pH} = 3,5$; $I = 0,5 \text{ M}$; $T = 70 \text{ }^{\circ}\text{C}$.

En lo sucesivo nos ocuparemos solamente de la disolución de ferrita para lo cual se recalcularon los valores experimentales de manera tal que tanto el tiempo como el factor de disolución correspondientes al inicio de la disolución de ferrita coincidan con el origen de la curva. Si f_N y t_N son, respectivamente, el factor de disolución y el tiempo de reacción normalizados, la conversión es la siguiente:

$$f_N = \frac{f - f_0}{1 - f_0} \quad (2)$$

$$t_N = t - t_0 \quad (3)$$

en donde f_0 y t_0 son, respectivamente, el factor de disolución y el tiempo de reacción correspondientes a la disolución total de la capa superficial de hematita.

La Figura 8 muestra la curva de disolución normalizada (f_N vs. t_N) que se obtiene a partir de los puntos de la curva de la Figura 7. En este caso, $f_0 = 0,08$ y $t_0 = 140$ minutos.

Siguiendo trabajos anteriores de disolución de óxidos (7, 23, 24), se consideró el modelo de esfera contráctil para el análisis cinético de los datos. Este modelo establece una relación entre el factor de disolución y el tiempo de reacción que permite determinar la velocidad específica de disolución.

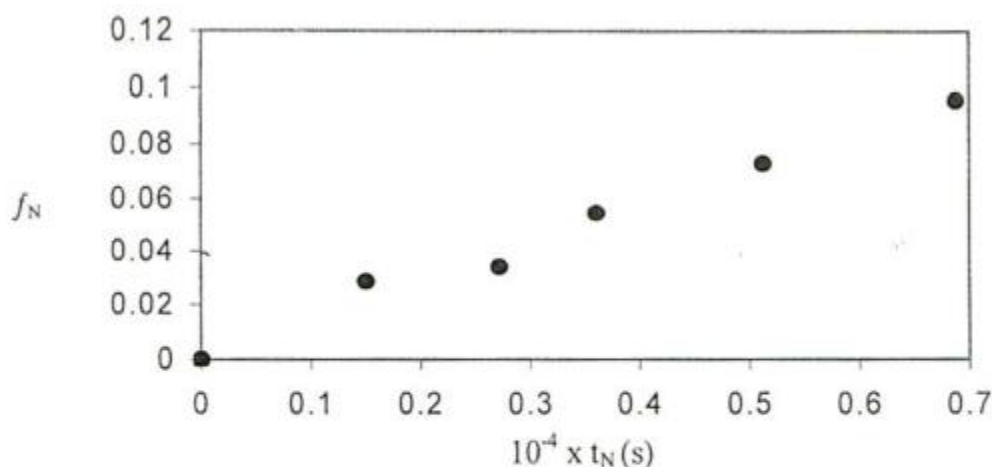


Figura 8: Curva de disolución normalizada.
Condiciones de ensayo:
[Ox] = 0,1 M; pH = 3,5; I = 0,5 M; T = 70 °C.

Para ello considera que la velocidad de disolución es proporcional a la superficie total del sólido

$$\frac{d\omega}{dt} = -\kappa \cdot s \quad (4)$$

donde ω es la masa total de las partículas, s la superficie total de las mismas y κ la velocidad específica de disolución. Reemplazando la ec. 1 en la ec. 4 se obtiene

$$\frac{df}{dt} = \frac{\kappa \cdot s}{\omega_0} \quad (5)$$

Para poder integrar esta ecuación, se necesita una relación entre s y f , la cual se obtiene a partir de considerar a las partículas esferas de radio r .

Entonces, la masa y la superficie total de las mismas se definen como

$$\omega = \frac{4}{3} \pi r^3 \cdot \rho \cdot N \quad (6)$$

$$s = 4 \pi r^2 \cdot N \quad (7)$$

donde ρ es la densidad del sólido y N el numero de partículas. Estas dos ecuaciones se cumplen en todo momento. En el instante inicial

$$\omega_0 = \frac{4}{3} \pi r_0^3 \cdot \rho \cdot N \quad (8)$$

$$s_0 = 4 \pi r_0^2 \cdot N \quad (9)$$

Estas ultimas cuatro ecuaciones se pueden combinar para obtener la masa y la superficie de las partículas en función del radio de las mismas

$$\omega = \omega_0 \cdot \left(\frac{r}{r_0} \right)^3 \quad (10)$$

$$s = s_0 \cdot \left(\frac{r}{r_0} \right)^2 \quad (11)$$

Entonces, se cumple

$$s = s_0 \cdot \left(\frac{\omega}{\omega_0} \right)^{2/3} \quad (12)$$

Si se introduce la fracción disuelta f

$$s = s_0 \cdot (1 - f)^{2/3} \quad (13)$$

Reemplazando esta relación en la ecuación de velocidad

$$\frac{df}{dt} = \kappa \cdot \left(\frac{s_0}{\omega_0} \right) \cdot (1 - f)^{2/3} \quad (14)$$

en donde el cociente s_0/ω_0 es el área específica s' . Integrando entre el instante inicial y un dado tiempo t , se obtiene

$$\int_0^f \frac{df}{(1 - f)^{2/3}} = \int_0^t \kappa \cdot s' \cdot dt \quad (15)$$

$$1 - (1 - f)^{1/3} = \left(\frac{\kappa \cdot s'}{3} \right) \cdot t = \kappa \cdot t \quad (16)$$

Así, graficando $1 - (1 - f)^{1/3}$ vs. t se obtiene una línea recta cuya pendiente κ es proporcional a la constante de velocidad de disolución. La Figura 9 muestra la aplicación del modelo de esfera contractil para la disolución de ferrita en oxálico. La serie de puntos se ajusta mediante una línea recta que parte desde el origen y cuya pendiente es proporcional a la velocidad específica de disolución.

En el trabajo citado (ref. 7) se estudió la congruencia del proceso disolutivo, es decir, la liberación de iones Fe y Ni desde el óxido a la solución siguiendo la estequiometría del óxido. Según ese trabajo, la congruencia en la disolución de ferrita se debe atribuir a

que la liberación de los iones Fe a la solución desestabiliza la estructura del óxido, lo que facilita la liberación de los iones Ni.

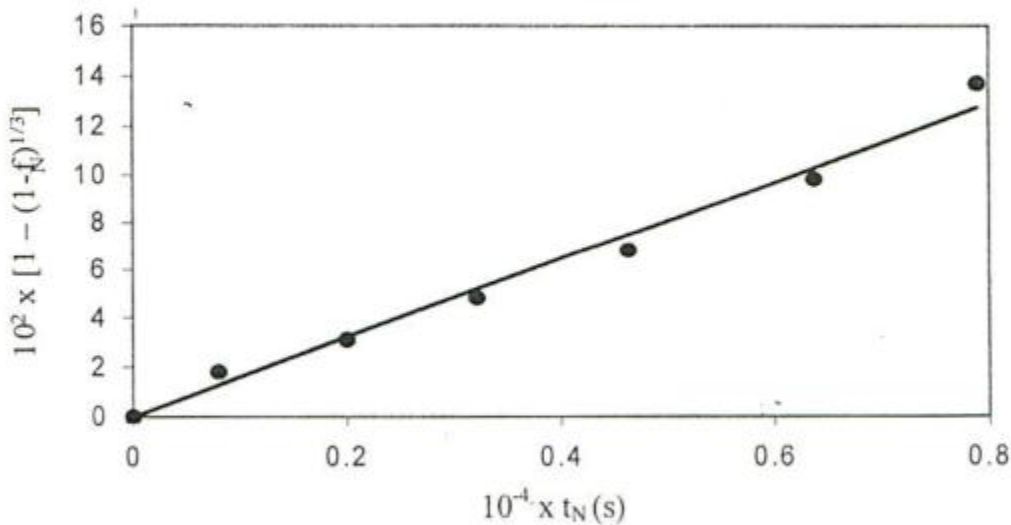


Figura 9: Modelo de esfera Contráctil.

Condiciones de ensayo:

[Ox] = 0,2 M; pH = 3,5; I = 0,5 M; T = 70 °C; $f_0 = 0,08$, $t_0 = 0,6 \cdot 10^4$ s.
 $\kappa = 1,61 \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1}$; $R^2 = 0,9848$; $\kappa' = 1,18 \cdot 10^{-8} \text{ mol NiFe}_2\text{O}_4 \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$.

En el presente trabajo no se siguió la disolución de iones Ni en el tiempo, pero si se determinaron algunos valores lo que nos permitió corroborar este hecho.

2.3.2.1.1 Dependencia en la concentración de reactivo

La dependencia de la velocidad de disolución de ferrita con la concentración de oxálico también fue explorada en el trabajo citado anteriormente (7). Los datos experimentales

pueden ajustarse de acuerdo a la ecuación de Langmuir

$$k' = \frac{k^{\text{Max}} \cdot [\text{Ox}]}{(K^{\text{ads}})^{-1} + [\text{Ox}]} \quad (17)$$

donde κ' es la velocidad de disolución ($\text{mol} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$), [Ox] la concentración de oxálico ($\text{mol} \cdot \text{l}^{-1}$) y k^{Max} ($\text{mol} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$) y K^{ads} ($\text{mol}^{-1} \cdot \text{l}$) son las constantes de la ecuación usada. Los valores reportados en ese trabajo son $k^{\text{Max}} = 1,02 \cdot 10^{-7} \text{ mol Fe} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$ y $K^{\text{ads}} = 20,8 \text{ mol}^{-1} \cdot \text{l}$.

En nuestro trabajo solo se determinaron los valores de κ' para concentraciones de oxálico 0,1 M y 0,2 M. Dichos valores se muestran en la Tabla 2 junto con los valores reportados en el trabajo mencionado anteriormente. Se puede apreciar una diferencia de un orden de magnitud entre estos valores.

[Ox] (M)	Ref. 6 $10^8 \times \kappa'$ (mol Fe.m ⁻² .s ⁻¹)	Este trabajo $10^8 \times \kappa'$ (mol Fe.m ⁻² .s ⁻¹)
0,1	6,57	0,17
0,2	8,64	0,59

Tabla 2: Velocidades específicas de disolución para distintas concentraciones de oxálico.
Condiciones de ensayo:
I = 0,5 M; T = 70 °C, pH = 3,5.

Esta diferencia en los valores de k' debe atribuirse a que en el trabajo de la ref. 7 los ensayos se realizaron a la luz del laboratorio mientras que en este trabajo la celda se cubrió con papel aluminio para evitar la influencia de la luz en la cinética de disolución. García Rodenas y otros (27, 28) estudiaron la influencia de la luz en la disolución de ferritas de Ni en ácido oxálico y sus resultados en la oscuridad coinciden con los nuestros.

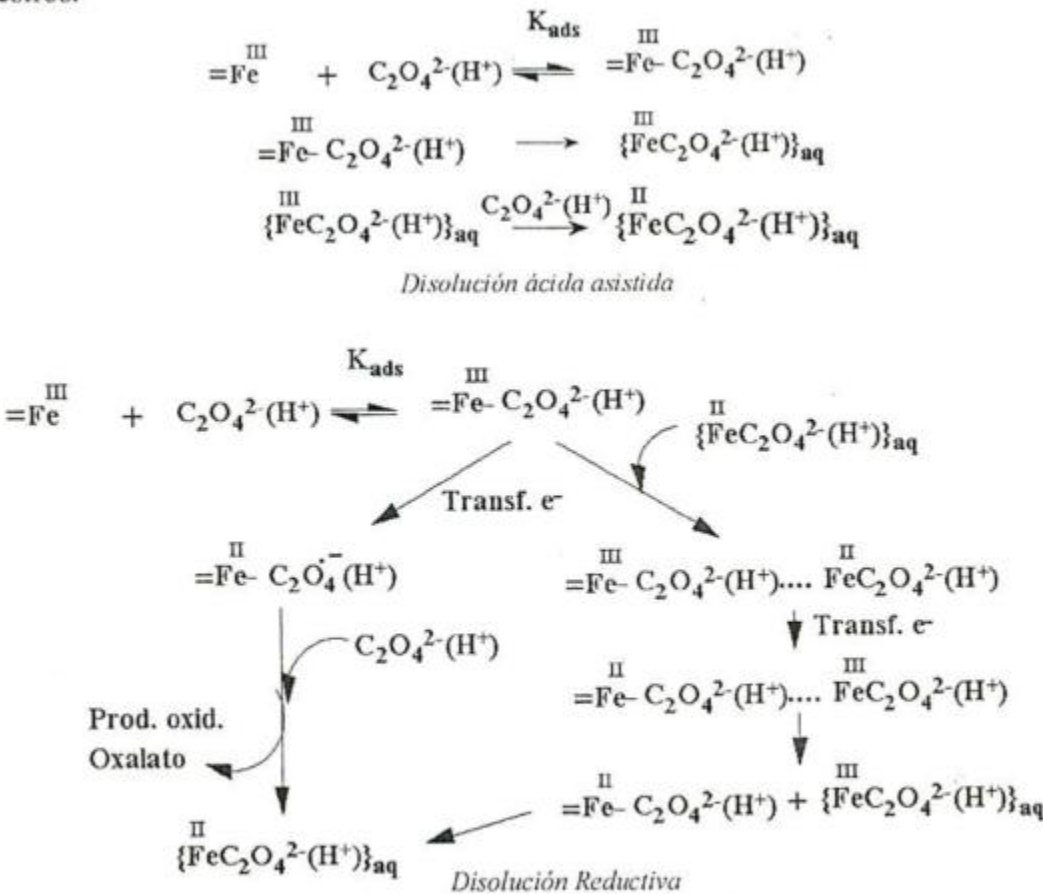


Figura 10: Mecanismos de disolución.

El mecanismo que da cuenta de estos resultados fue presentado en la ref. 7 y se puede esquematizar a partir del ataque de protones H^+ y aniones OxH^- a la superficie del óxido con la formación de un complejo superficial oxalatado. La transferencia de fase puede ocurrir por disolución ácida asistida (liberando iones $Fe(III)$ al medio) o por reducción del Fe superficial liberándose $Fe(II)$. Es probable que el mecanismo reductivo prime sobre la disolución ácida de iones $Fe(III)$ a $70^\circ C$. La Figura 10 muestra un esquema general de la disolución de ferrita, donde $=Fe$ representa al ion Fe superficial.

2.3.2.1.2 Dependencia con el pH

La Figura 11 muestra la variación de la constante de velocidad de disolución en función del pH de la solución en donde se puede apreciar que la velocidad presenta un máximo. Este comportamiento también fue observado en anteriores trabajos sobre disolución de óxidos por ácidos débiles (21, 23, 24). En todos los casos la forma de la curva fue explicada a partir de considerar la incidencia de dos factores: a) la protonación superficial y b) la concentración de oxalato libre (29). Al aumentar el pH disminuye la protonización superficial (lo que disminuiría la velocidad de disolución) pero aumenta la concentración de ligando anionico que normalmente es la especie reactiva (lo que aumentaría la velocidad de disolución). De ambos efectos se obtiene un máximo en la velocidad de disolución frente al pH, que en el caso del ácido oxálico corresponde a un valor de 3,5.

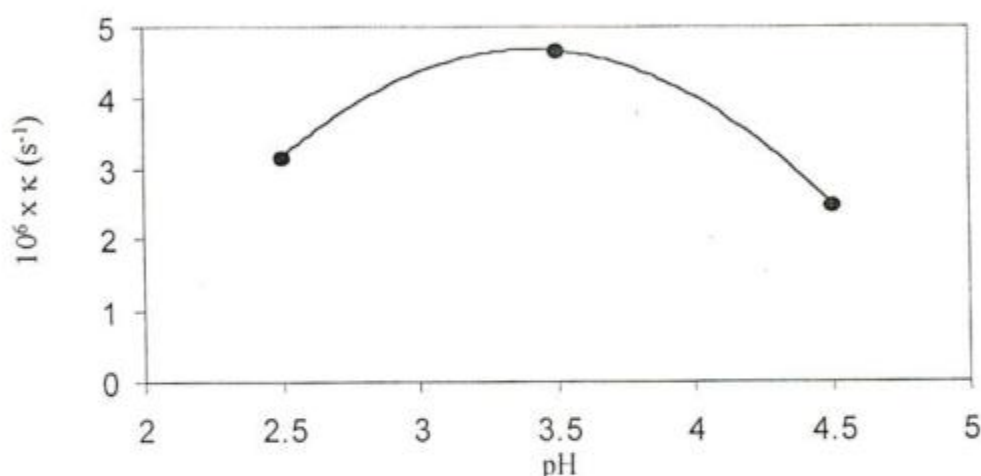


Figura 11: Influencia del pH de la solución sobre la velocidad de disolución.

Condiciones de ensayo:

$[Ox] = 0,1$ M; $pH = 3,5$; $I = 0,5$ M; $T = 70^\circ C$.

$pH_{optimo} = 3,5$.

2.3.2.1.3 Influencia del ion ferroso

La Figura 12 muestra la dependencia de la velocidad de disolución con la concentración de ion ferroso externo (agregado en forma de sal de Mohr).

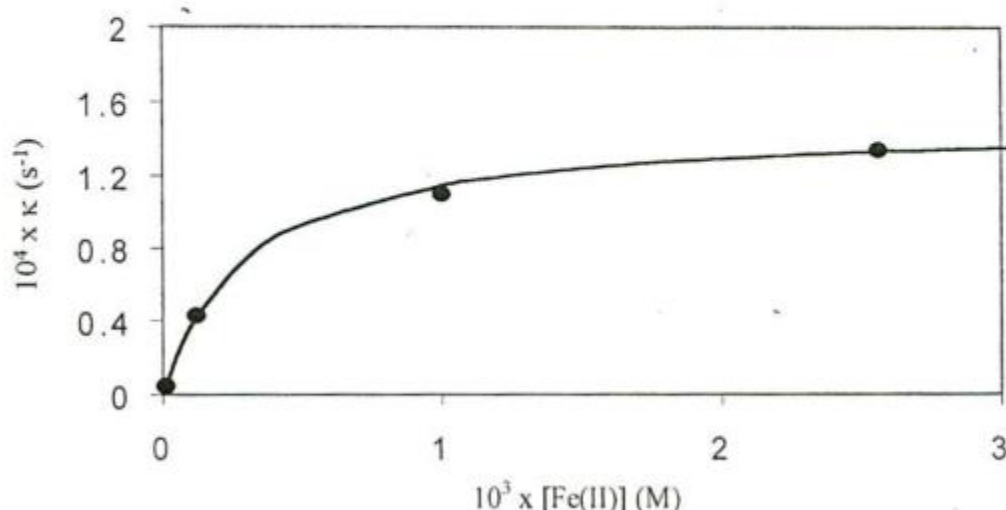


Figura 12: Efecto catalítico generado por el agregado de ion ferroso.

Condiciones de ensayo:

$[\text{Ox}] = 0,1 \text{ M}$; $\text{pH} = 3,5$; $I = 0,5 \text{ M}$; $T = 70 \text{ }^\circ\text{C}$.

La línea llena corresponde a la aplicación de la ec. 17 con los parámetros citados en el texto.

La serie de puntos se ajusta a una isoterma de Langmuir (Ec. 17) con valores de constantes $k^{\text{Max}} = 1,49 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ y $K^{\text{ads}} = 3,3 \cdot 10^4 \text{ mol}^{-1} \cdot \text{l}$ (en unidades de velocidad específica $k^{\text{Max}} = 2,18 \cdot 10^{-7} \text{ mol Fe} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$ y $K^{\text{ads}} = 3,3 \cdot 10^4 \text{ mol}^{-1} \cdot \text{l}$). Un comportamiento similar fue informado por Figueroa y colaboradores (7), quienes reportaron $k^{\text{Max}} = 2,38 \cdot 10^{-7} \text{ mol Fe} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$ y $K^{\text{ads}} = 1,16 \cdot 10^5 \text{ mol}^{-1} \cdot \text{l}$. En ese trabajo los valores de las constantes fueron calculados en base a un modelo competitivo de adsorción entre las especies $(\text{Fe}(\text{Ox})\text{H})^-$ y $(\text{OxH})^-$. En nuestro caso solo se consideró a la especie $(\text{Fe}(\text{Ox})\text{H})^-$, lo cual parece razonable dado que la concentración de oxalato monoanionico es aprox. 9 veces mayor que la concentración de $(\text{Fe}(\text{Ox})\text{H})^-$ mientras que el valor de K^{ads} para $(\text{OxH})^-$ reportado en ese trabajo es aprox. 500 veces menor que el correspondiente a $(\text{Fe}(\text{Ox})\text{H})^-$. Si los datos experimentales informados en la ref. 7 se ajustan con la ec. 17, los valores de las constantes son $k^{\text{Max}} = 2,25 \cdot 10^{-7} \text{ mol Fe} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$ y $K^{\text{ads}} = 3,51 \cdot 10^4 \text{ mol}^{-1} \cdot \text{l}$, lo que esta en concordancia con nuestros valores.

El esquema de disolución propuesto indica la adsorción de un complejo superficial formado por $\text{Fe}(\text{Ox})_2(\text{H}^+)$ sobre un ion Fe(III) superficial que provoca la disolución reductiva mediante una transferencia electrónica entre ambos iones Fe, actuando el ligando como puente para dicha transferencia.

A los efectos prácticos del presente trabajo nos interesa conocer la concentración de Fe(II) externo y el tiempo de reacción necesarios para producir la mayor disolución posible. En la Figura 12 se puede observar la saturación del efecto catalítico para una concentración de ion ferroso del orden de $2 \cdot 10^{-3}$ M.

La Figura 13 muestra la curva de disolución para una concentración de ion ferroso de $2,5 \cdot 10^{-3}$ M observándose que se alcanza una disolución del orden del 70 % en aprox. 80 minutos.

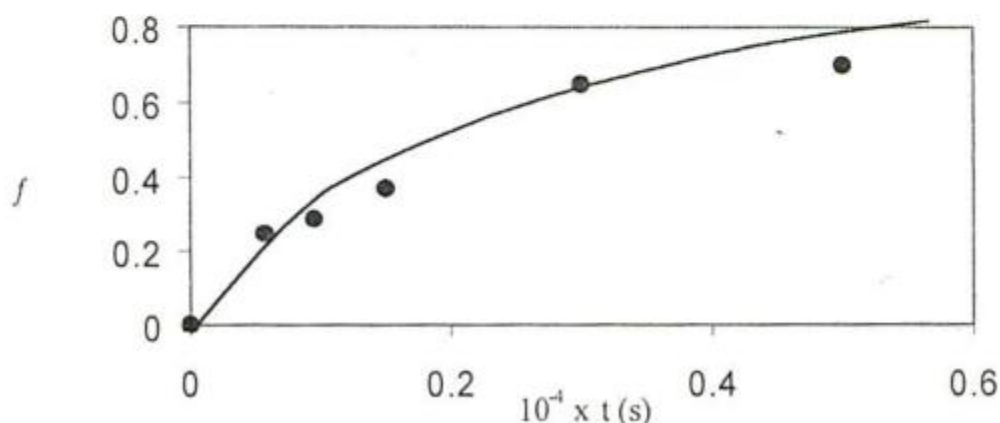


Figura 13: Curva de disolución.

Condiciones de ensayo:

[Ox] = 0,1 M; pH = 3,5; I = 0,5 M, T = 70 °C; [Fe(II)] = $2,5 \cdot 10^{-3}$ M.

2.3.2.2 Ácido Malónico

2.3.2.2.1 Dependencia con la concentración de reactivo

En ausencia de ion ferroso la disolución es extremadamente lenta (menor del 5 % para tiempos de reacción del orden de 5 horas para una concentración de malónico de 0,2 M). Ante este hecho no se ha explorado la dependencia de la velocidad de disolución con la concentración de malónico.

Al igual que ocurre para el ácido oxálico, el agregado de Fe(II) externo acelera notablemente la disolución y puede modelarse de la misma manera.

Así, por ejemplo, la Figura 14 muestra la aplicación del modelo de esfera contráctil para una cinética en la cual se utilizó ion ferroso externo, obteniéndose una velocidad específica de disolución de $2,20 \cdot 10^{-8}$ mol Fe.m⁻².s⁻¹.

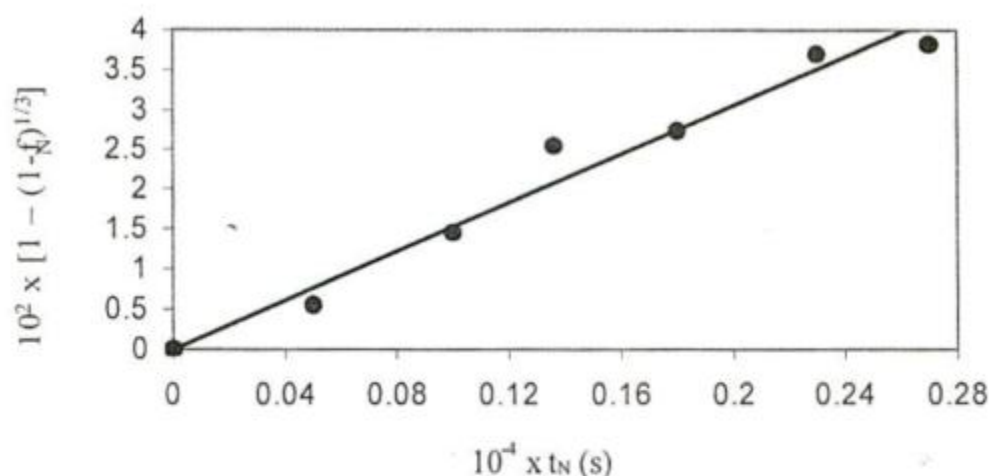


Figura 14: Modelo de esfera contractil.

Condiciones de ensayo:

$[\text{Mal}] = 0,2 \text{ M}$; $\text{pH} = 4,5$; $[\text{Fe(II)}] = 1,89 \cdot 10^{-4} \text{ M}$; $l = 0,5 \text{ M}$; $T = 70 \text{ }^\circ\text{C}$; $f_0 = 0,08$; $t_0 = 0,26 \cdot 10^{-4} \text{ s}$.
 $\kappa = 1,52 \cdot 10^{-5} \text{ s}^{-1}$; $R^2 = 0,967$; $\kappa' = 2,20 \cdot 10^{-8} \text{ mol Fe} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$

2.3.2.2.2 Dependencia con el pH

La Figura 15 muestra la variación de la constante de velocidad de disolución con el pH de la solución. La forma de la curva responde nuevamente a la superposición de los dos factores mencionados anteriormente: la protonación superficial y la concentración de ligando libre (en este caso malonato ácido). En todos los ensayos se agregó ion ferroso para obtener valores de velocidad de disolución apreciables. En este caso, el máximo de disolución se encuentra a $\text{pH} = 4,5$.

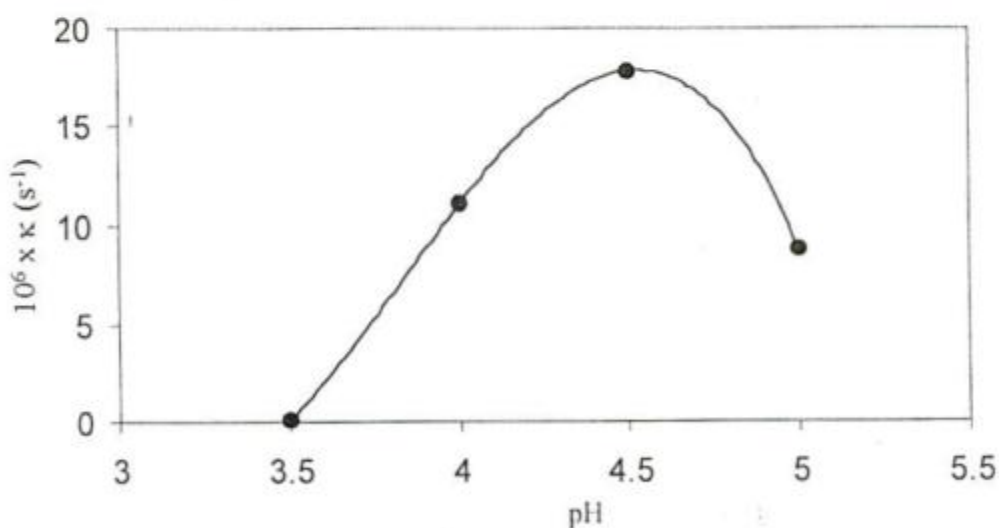


Figura 15: Influencia del pH de la solución sobre la velocidad de disolución.

Condiciones de ensayo:

$[\text{Mal}] = 0,2 \text{ M}$; $\text{pH} = 4,5$; $[\text{Fe(II)}] = 3,5 \cdot 10^{-4} \text{ M}$; $l = 0,5 \text{ M}$; $T = 70 \text{ }^\circ\text{C}$.
 $\text{pH}_{\text{optimo}} = 4,5$.

2.3.2.2.3 Influencia del ion ferroso

La Figura 16 muestra el efecto catalítico generado por el agregado de ion ferroso. En este caso, se alcanza una disolución cercana al 25 % en 100 minutos para una concentración de ion ferroso externo de $3,58 \cdot 10^{-4}$ M. Pese a ser inferior al obtenido con oxálico, este valor es un buen resultado en cuanto a su posibilidad de utilización en descontaminación.

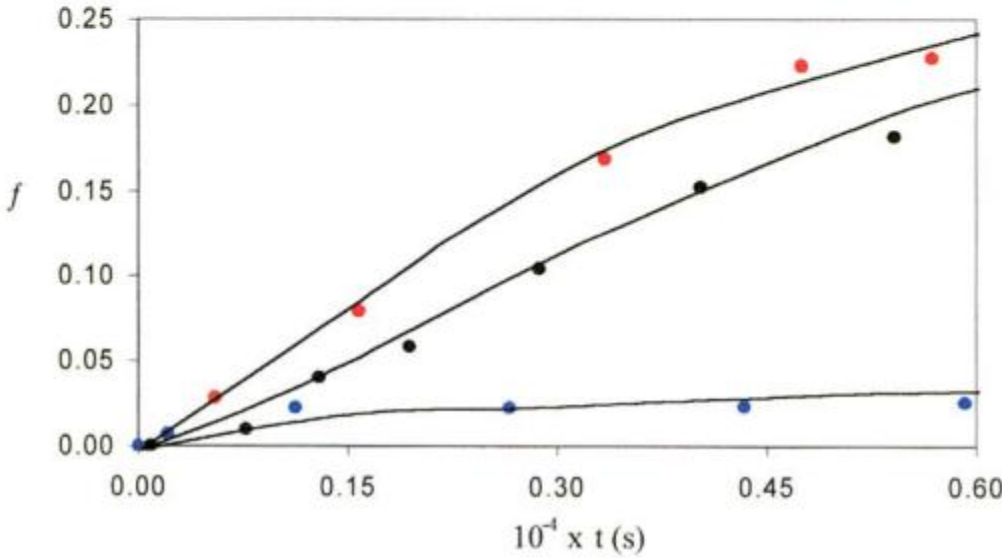


Figura 16: Curva de disolución.

Condiciones de ensayo:

[Mal] = 0,2 M; pH = 4,5; I = 0,5 M, T = 70 °C.

- [Fe(II)] = 0.
- [Fe(II)] = $1,89 \cdot 10^{-4}$ M.
- [Fe(II)] = $3,58 \cdot 10^{-4}$ M

La Figura 17 muestra la dependencia de la velocidad de disolución con la concentración de Fe(II) externo. La serie de puntos responde a una isoterma de Langmuir (Ec. 17) con valores de constantes $k^{\text{Max}} = 0,38 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ y $K^{\text{ads}} = 2,9 \cdot 10^4 \text{ mol}^{-1} \cdot \text{l}$ (en unidades de velocidad específica $k^{\text{Max}} = 5,56 \cdot 10^{-8} \text{ mol Fe} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$ y $K^{\text{ads}} = 2,9 \cdot 10^4 \text{ mol}^{-1} \cdot \text{l}$).

De este ajuste surge que la mayor disolución se logra para $[\text{Fe(II)}] \cong 5 \cdot 10^{-3} \text{ M}$. Sin embargo este valor no es directamente extrapolable a su utilización en la limpieza química de superficies oxidadas ya que en las mismas se producen aumentos locales en las concentraciones de iones, por lo cual la cantidad de ion ferroso externo a utilizar debe contemplar un equilibrio entre el efecto catalizador en la remoción de óxidos y la posible precipitación de malonato ferroso.

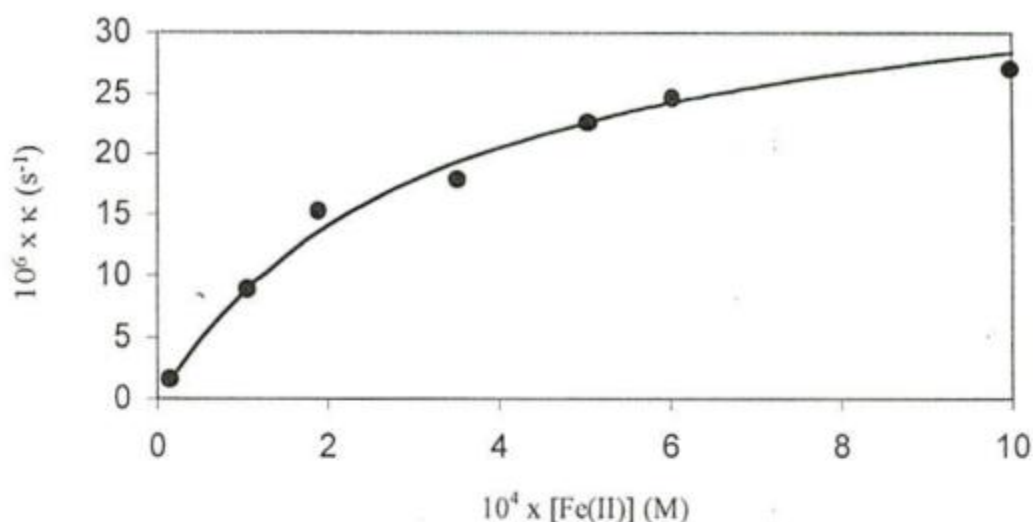


Figura 17: Efecto catalítico generado por el agregado de ion ferroso.

Condiciones de ensayo:

$[\text{Mal}] = 0,2 \text{ M}$; $\text{pH} = 4,5$; $I = 0,5 \text{ M}$; $T = 70 \text{ }^\circ\text{C}$.

La línea llena corresponde a la aplicación de la ec. 17 con los parámetros citados en el texto.

2.3.3 Análisis comparativo con respecto a su posibilidad de uso en descontaminación.

2.3.3.1 pH óptimo

El pH máximo para malónico presenta un corrimiento hacia valores más básicos con respecto al obtenido en el caso de oxálico. Este corrimiento es potencialmente beneficioso para un reactivo de limpieza química dado que a valores de pH más alcalinos la corrosión del metal base es menor.

El corrimiento se puede relacionar con los valores de las correspondientes constantes de acidez ($\text{pK}_1 = 1,03$ y $2,56$ y $\text{pK}_2 = 3,57$ y $5,08$ para oxálico y malónico respectivamente (30)) indicando que el máximo de disolución está relacionado con la distribución de ligandos en solución. En efecto, Borghi y otros (21) encontraron que la disolución de magnetita con ácido malónico es máxima cuando el pH de la solución es el correspondiente a la máxima concentración de ligando aniónico monoprotonado.

2.3.3.2 Concentración de reactivo y de ion ferroso externo

Como se discutió en la sección 2.3.2.1.1, en ausencia de ion ferroso, la velocidad de disolución aumenta con la concentración de oxálico, alcanzándose la saturación para

una concentración cercana a 0,3 M (7). El ácido malónico presenta el mismo comportamiento para la disolución de magnetita (21) pero no se pudo corroborar para ferritas de Ni dado que los valores de velocidad de disolución fueron muy bajos en el rango de concentraciones explorados.

El ácido oxálico es indudablemente un mejor disolvente, pero es reconocida su agresividad. Sin embargo, como se discutió anteriormente, el ion ferroso puede aumentar la efectividad del ácido malónico. La Figura 18 muestra que el ácido malónico puede tener un comportamiento similar o superior al del oxálico por el agregado de pequeñas cantidades de ion ferroso.

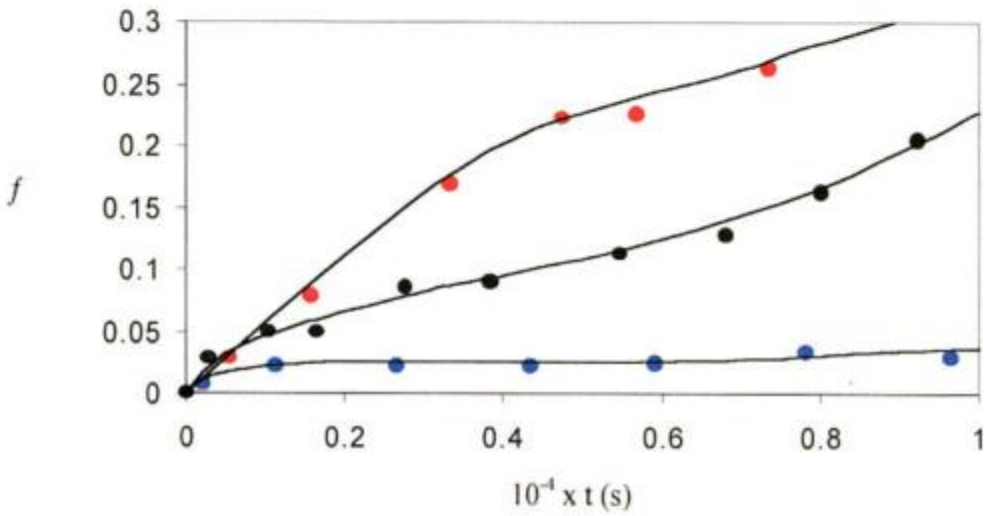


Figura 18: Disolución de ferrita de Ni.

Condiciones de ensayo:

- [Mal] = 0,2 M; pH = 4,5; I = 0,5 M, T = 70 °C.
- [Ox] = 0,2 M; pH = 3,5; I = 0,5 M, T = 70 °C.
- [Mal] = 0,2 M; pH = 4,5; [Fe(II)] = $3,58 \cdot 10^{-4}$ M; I = 0,5 M; T = 70 °C.

Obviamente, el agregado de ion ferroso al ácido oxálico también conduciría a aumentar la reactividad de éste. Sin embargo, esto también incrementaría su agresividad, lo cual representa una desventaja para un reactivo de limpieza química.

Estas consideraciones se analizarán en detalle en el siguiente capítulo.

Capítulo III

Ensayos en cupones

3.1 Introducción

3.1.1 Óxidos crecidos en medio hidrotérmico sobre Aleación 800 y 600

Los óxidos que crecen sobre aceros inoxidable y aleaciones Fe-Cr-Ni, en medio hidrotérmico a temperaturas mayores que 150-200°C presentan, en general, una estructura de dos capas (dúplex): una capa interna formada por pequeños microcristalitos en contacto con el metal base y una capa externa formada por cristales de diversos tamaños, de forma cuboctaédrica distribuidos sobre ella (11, 31-33).

Una característica remarcable de estos óxidos es que tienen una estructura de tipo espínela, las cuales suelen ser no estequiométricas. Las espínelas son óxidos del tipo AB_2O_4 , donde en el caso de las aleaciones Fe-Cr-Ni, $A = Fe(II)$ y $Ni(II)$ y $B = Fe(III)$ y $Cr(III)$ y se pueden describir como $Ni_xCr_yFe_{3-x-y}O_4$. En la literatura, se han informado diferentes valores para x e y con Fe_3O_4 , $FeCr_2O_4$ y $NiCr_2O_4$ como casos limitantes. Los cristales que tienen un enriquecimiento en Fe y cantidades variables de Ni (y despreciables de Cr) se pueden describir como una ferrita de Ni no estequiométrica de la forma $Ni_xFe_{3-x}O_4$.

En trabajos anteriores (34, 35) realizados en los laboratorios de la UAQ se estudiaron las películas de óxido crecidas en cupones de Aleación 800 expuestos en medio hidrotérmico en autoclaves estáticas. En este caso, mediante el análisis por difracción de rayos X convencional, se encontró la presencia de estructuras tipo espínelas atribuibles tanto a $NiFe_2O_4$, $FeCr_2O_4$, $NiCr_2O_4$ como a Fe_3O_4 . El análisis EDS de algunos cristales de forma cuboctaédrica extraídos de la capa externa de películas crecidas a 350 °C indicó que las mismas estaban enriquecidas en Fe, contenían una cantidad significativa de Ni y un contenido de Cr muy bajo, pudiéndose describir su composición promedio como $Fe_{2.3}Ni_{0.65}Cr_{0.05}O_4$.

La Figura 1, extraída del trabajo anterior, muestra una micrografía donde se observa claramente la doble capa antes mencionada en un cupón de Aleación 800 oxidado en condiciones hidrotérmicas a 350 °C.

Stellwag (11) mostró en un trabajo posterior que los óxidos crecidos sobre Aleación 800 en un medio hidrotérmico están formados de una capa interna consistente de una espínela con una composición no estequiométrica enriquecida en Cr y con poco Ni. En cambio la capa externa está formada por cristales de forma cuboctaédrica que contienen,

en algunos casos, una muy pequeña cantidad de Cr (<5% en peso) y una cantidad variable de Ni (hasta aproximadamente 30% en peso).

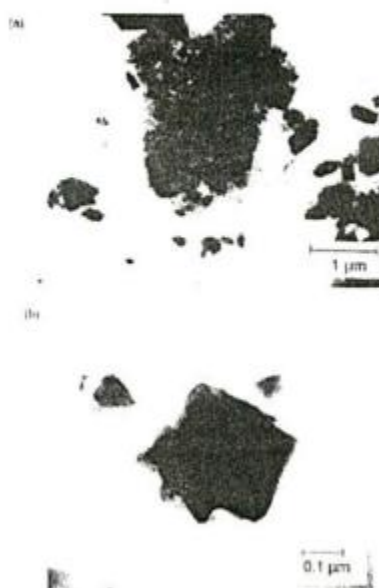


Figura 1: Estructura de óxido duplex, crecido en Aleación 800, en medio acuoso a 350°C.

Stellwag obtuvo estos resultados después de realizar una gran cantidad de ensayos, con probetas cortadas de tubos de generador de vapor, expuestas en un medio hidrotérmico a 300 °C, en exposiciones de 24 a 5000 horas. Inclusive obtuvo datos de una sección de un tubo de generador de vapor extraído de un reactor que operó a 320 °C durante aproximadamente 8 años. Para obtener los resultados mencionados anteriormente de la composición de las películas de óxidos, realizó una evaluación de numerosas partículas de óxido extraídas de la capa interna y externa mediante microscopía de transmisión conjuntamente con el análisis elemental de las mismas. Un detalle de estas partículas extraídas del óxido se muestra en la Figura 2, obtenida de la ref. 11.

Figura 2: Partículas extraídas de la superficie de cupones oxidados a 300 °C.

- a) Partículas de óxido fino de forma irregular.
- b) Cristal de tipo octaédrico.



La Aleación 600 también ha sido utilizada en varios países como material para tubo de generador de vapor en una gran cantidad de centrales nucleares antes de que se empleara la Aleación 800. Si bien hay algunos trabajos en la literatura abierta sobre la composición de las películas de óxido que crecen en esta Aleación, que indican que la capa interna está enriquecida en Cr, no hay una total concordancia respecto de la composición de la capa externa donde se ha informado la presencia de espinelas de Cr/Ni, Ni(OH)₂ y Ni₂O₃, dependiendo de las condiciones de oxidación (13, 14).

El crecimiento de las películas de óxido en estas aleaciones en medio acuoso a alta temperatura es de tipo asintótico, o sea del tipo parabólico o logarítmico (36, 37). Esto significa que crecen más rápidamente en los primeros tiempos de exposición. Por ejemplo, Stellwag (11) informó que el espesor de óxido crecido en cupones de Aleación 800 en condiciones hidrotérmicas (300 °C, pH_{25 °C} = 10) se encontraba en el rango de 200-300 nm y no había una diferencia considerable en el mismo con el tiempo de exposición entre 100 y 5000 horas. El espesor del film pasivo inicial, medido por espectroscopía de electrones Auger (AES), era de aproximadamente 3 nm. Las probetas habían sido maquinadas a partir de tubos de generador de vapor. Las variaciones en el espesor del óxido se atribuyen a la influencia de la terminación superficial, como ha sido mostrado por otros autores en óxidos crecidos sobre aceros inoxidable en medio hidrotérmico.

En un trabajo anterior, Stellwag (38) informó los siguientes espesores crecidos en las mismas condiciones que las informadas en el párrafo anterior. Los espesores de óxido, en este caso, fueron determinados por AES y por decapado.

Tiempo de exposición (horas)	Espesor de óxido (en nm)	
	AES	Decapado
0	2,5 a 3,5	—
100	250	215
500	300 - 350	240
1000	180 - 230	230
5000	300	310

Tabla 1: Espesores de óxido obtenidos mediante AES y por decapado.
Adaptada de Ref. 38.

En el trabajo correspondiente a la Ref. 34 se mostró que el espesor de óxido crecido en probetas maquinadas a partir de un tubo de generador de vapor expuestas en autoclaves estáticas en medio hidrotérmico a 350°C era de aproximadamente 0,15 µm tanto en óxidos crecidos durante 360 horas como en 770 horas. Asimismo, en forma similar a lo

informado por Stellwag, también se mostró, que si bien la morfología del óxido es similar formándose las dos capas (interna y externa), los cristales de tipo cuboctaédrico de la capa externa eran de menor tamaño y su densidad era menor cuando la terminación superficial era mejor (hasta pasta de diamante) en comparación con una terminación de pulido con papel de carburo de Si.

El crecimiento asintótico de estas películas de óxido también se pudo notar en probetas de Aleación 800 que fueron estudiadas por personal de la UAQ. En este caso, las probetas se colocaron en las autoclaves que están on line, fuera del núcleo en el sistema primario de la C.N. Embalse. Estas autoclaves se encuentran a 305 °C y 265 °C durante la operación de la Central. En el trabajo de la ref. 35 también se muestra la velocidad de corrosión a 305 °C de esta Aleación en función del tiempo hasta 1600 días de exposición. Esta velocidad es alta al principio y luego decae muy rápidamente. Esto está relacionado a la formación y a las características de las películas de óxido que crecen sobre este material en medio hidrotérmico. Algunos de los valores de espesor de óxido promedio obtenidos se muestran en la Tabla 2 (39, 40). Estos valores se calcularon por decapado utilizando el método APAC.

Probeta	Tiempo de exposición (días)	d_{ox} (μm)	d_{tot} (μm)
I-55 (305°C)	1777	0,4	0,2
I-53 (265°C)	1777	0,3	0,4
I-50 (305°C)	621	0,4	0,2
I-67 ($\approx$ 170°C)*	767	0,2	0,1

* La probeta I-67 se expuso a una temperatura menor debido a que las válvulas de aislamiento del autoclave en la que estaban insertadas fueron parcialmente cerradas durante ese período de tiempo.

Tabla 2: Espesores de óxido en probetas colocadas en las autoclaves de la CNE a distintas temperaturas. Referencias: d_{ox} - Espesor de óxido fijo, d_{tot} - Espesor por corrosión (ver sección 3.2.5).

La forma de calcular d_{ox} y d_{tot} se describe detalladamente en la sección 3.2.5. No obstante, cabe destacar aquí que d_{ox} es el espesor de óxido fijo que tiene la probeta, en cambio d_{tot} es el espesor que se generaría en la misma por corrosión del material base si parte de los productos de corrosión no se hubieran liberados al medio o depositados sobre el mismo. Si d_{ox} es mayor a d_{tot} se depositaron partículas desde el medio y en caso contrario, se liberaron partículas a él. En esta Tabla no se informan valores tales como los productos de liberación y/o los depositados desde el medio, los cuales son informados en los trabajos originales ya que estas probetas fueron expuestas en un circuito con circulación, el cual tiene una gran parte del mismo construido con acero al

carbono. Estos valores se pueden calcular y en algunos casos son apreciables. Esto es debido a que durante la exposición de estos materiales en un medio acuoso a alta temperatura y presión, se producen procesos complejos de disolución y reprecipitación de productos de corrosión que se generan desde el material base, así como productos de corrosión que son transportados por el medio refrigerante y cuya liberación puede depender de la química local imperante que rodea al cupón.

En las Figuras 3 y 4 se muestra la superficie externa del cupón I-69, que fue colocado en la misma autoclave que el cupón I-67 y durante el mismo período de exposición. Nótese que en las imágenes se observan cristales de forma cuboctaédrica que son más grandes que el espesor promedio que se obtiene por decapado.

En las Figuras 5 y 6 se puede observar como ha crecido el óxido cerca y/o alrededor de los carbonitruros de Ti. Las Figuras 7 y 8 muestran el óxido cercano a un carbonitruro de Ti.

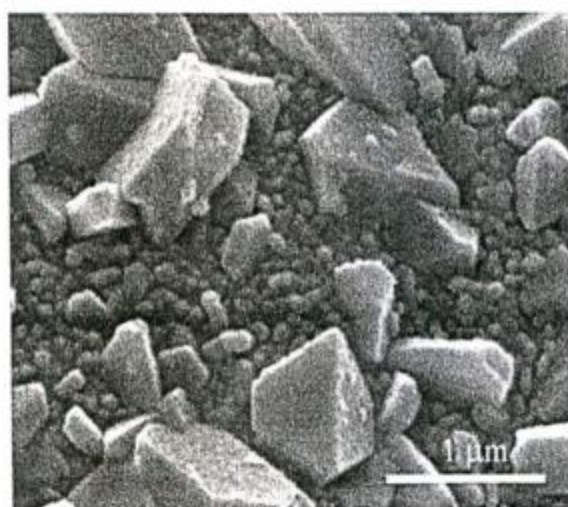


Figura 3: Óxido crecido en la cara externa del cupón I-69 en la autoclave situada fuera del núcleo en la CNE.

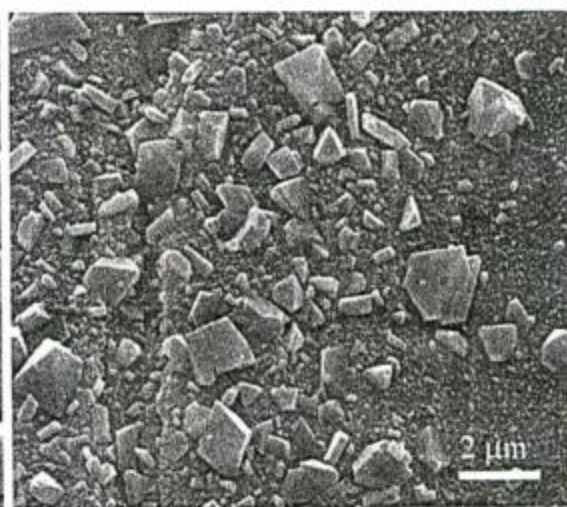


Figura 4: Óxido crecido en la cara externa del cupón I-69 en la autoclave situada fuera del núcleo en la CNE.

Como se muestra en las Figuras 5 y 6, en un caso los bordes del carbonitruro de Ti se notan bien marcados e inclusive está por debajo de la superficie de la probeta, la cual originalmente estaba pulida antes de que el óxido creciera. En cambio, en la Figura 8 no se distinguen los bordes nítidos del carbonitruro, parte del cual queda enmascarado por los cristalitos que se han depositado sobre y alrededor del mismo.

Nótese que en la Figura 7, además de la capa interna y externa, se observan cristales de tamaño mayor a 2-3 μm en los cuales sólo se detectó Fe. Estos cristales son

generalmente de magnetita (Fe_3O_4), los cuales provienen en gran parte de la deposición de los productos de corrosión transportados por el refrigerante.

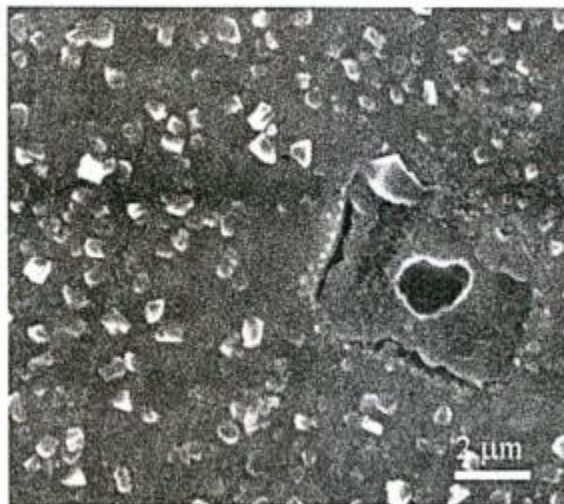


Figura 5: Óxido generado sobre cupón expuesto en autoclave estática en un medio hidrotérmico ($\text{pH}_{25^\circ\text{C}} \approx 10.3$, 350°C , 20 días).

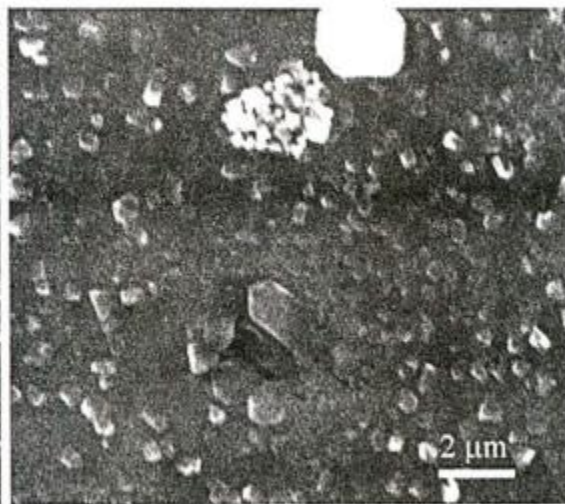


Figura 6: Óxido generado sobre cupón expuesto en autoclave estática en un medio hidrotérmico ($\text{pH}_{25^\circ\text{C}} \approx 10.3$, 350°C , 20 días).

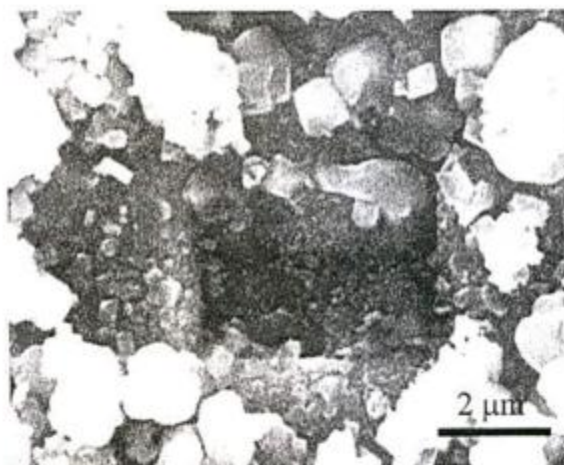


Figura 7: Óxido generado sobre un cupón ubicado en una de las autoclaves del circuito primario de la C.N.E (305°C , 400 días).

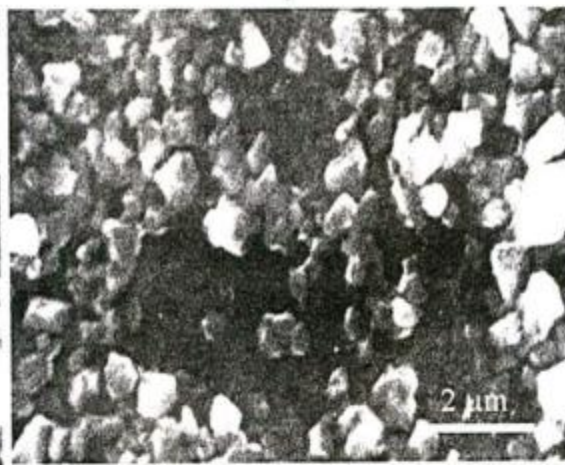


Figura 8: Óxido generado sobre un cupón ubicado en una de las autoclaves del circuito primario de la C.N.E (305°C , 130 días).

En probetas que estuvieron durante mayor tiempo expuestas en las autoclaves se observa una mayor cantidad de productos de corrosión depositados en los cupones, en los cuales no se llega a ver la capa interna y externa formadas por oxidación de la aleación en ese medio. En los ensayos de decapado, tanto en las probetas “blanco” como en las que tienen un óxido delgado, las zonas en donde se encuentran estos carbonitruros y otras inclusiones pueden parecer como zonas donde se produjo un ataque debido al decapado pero lo que ocurre es que, durante el proceso de pulido de las probetas, pueden desprenderse o romperse parte de alguno de ellos, quedando ese lugar

vació antes de la oxidación. No obstante, cabe destacar que las interfaces inclusión-metal son zonas más susceptibles a la corrosión localizada, y este efecto es aún más importante cuando las películas de óxido son delgadas.

3.1.2 Ensayos de decapado

Los ensayos en óxidos sintéticos permitieron determinar algunas características de la disolución de ferrita de Ni por soluciones de oxálico y malónico, entre las cuales se destacan la influencia del pH en la cinética de disolución y el efecto catalítico producido por el agregado de ion ferroso.

Las concentraciones que se utilizaron en estos ensayos fueron relativamente bajas, lo que hizo posible el estudio de la cinética de disolución. Sin embargo, los resultados obtenidos en estos ensayos no se pueden aplicar directamente a los ensayos en cupones ya que los óxidos crecidos en medio hidrotérmico son diferentes a los óxidos sintéticos, tanto en morfología como en composición. En general, los óxidos crecidos sobre cupones son menos reactivos que los óxidos sintéticos, lo que implica el uso de soluciones más concentradas y temperaturas mayores para poder disolverlos.

Como se desprende del ítem anterior, la interacción de los óxidos crecidos en medio hidrotérmico sobre aceros inoxidable y aleaciones Cr-Ni-Fe con distintos solventes ha sido estudiada con anterioridad en nuestros laboratorios. A título de ejemplo, la Figura 9, tomada de la ref. 41, muestra las pérdidas de peso por unidad de área de cupones de las aleaciones indicadas decapados con el tratamiento APCitrox.

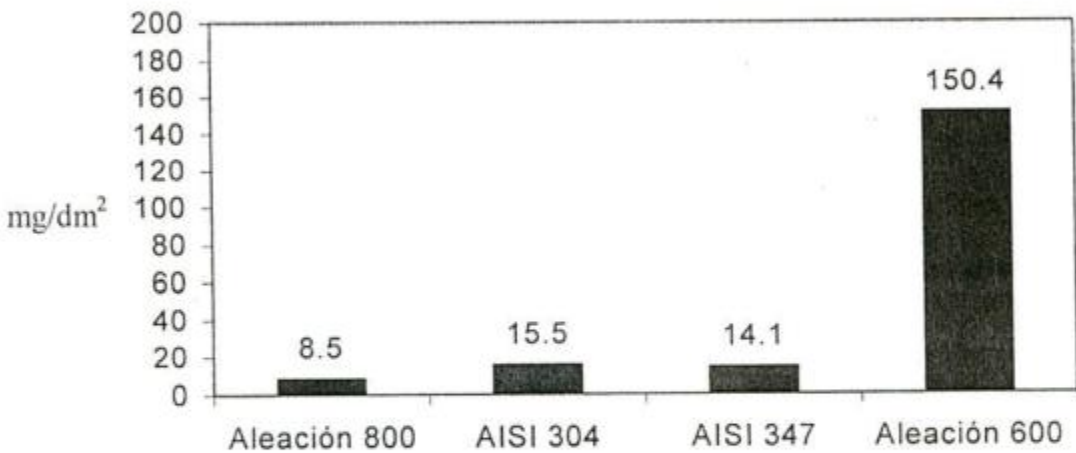


Figura 9: Pérdida de peso por unidad de área de cupones oxidados en medio hidrotérmico a 350 °C durante 30 días decapados con APCitrox (41).

La primer etapa se realizó durante 2 horas a aprox. 100 °C y la segunda etapa durante 6 horas a 90 °C. La pérdida de peso indicada, resultado del promedio de cinco muestras, corresponde a la del cupón oxidado, es decir, la diferencia de peso entre el cupón oxidado y el cupón decapado. La Aleación 600 mostró una pérdida de peso de un orden de magnitud mayor que los otros materiales, debido a la disolución de metal base. La Figura 10 muestra las pérdidas de peso de los blancos tratados con la misma formulación. Nuevamente, la Aleación 600 muestra una pérdida de peso de un orden de magnitud mayor que para los aceros inoxidable, lo que indica la mayor susceptibilidad a la corrosión de esta aleación frente a los reactivos utilizados.

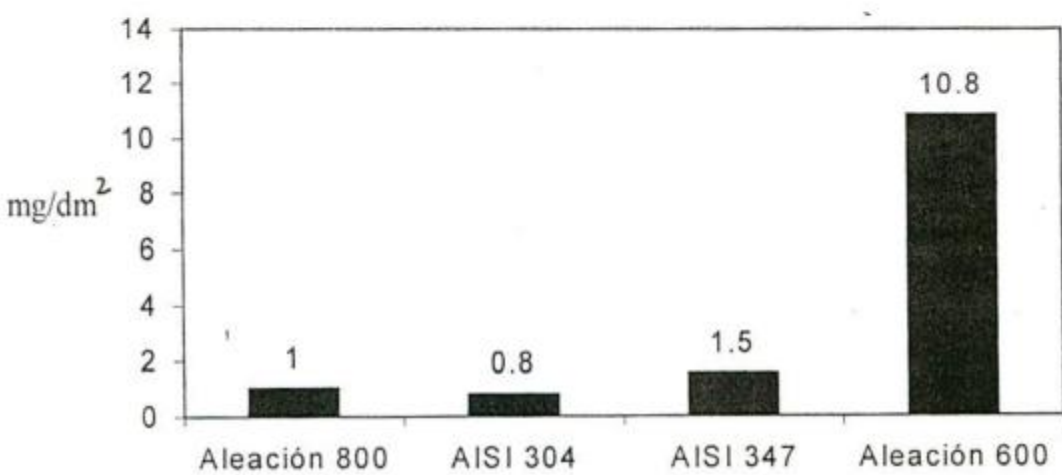


Figura 10: Pérdida de peso por unidad de área de los cupones blancos tratados con APCitrox (41).

En otro trabajo realizado en los laboratorios de la UAQ (42), se compararon los resultados obtenidos con distintas formulaciones en el decapado de cupones de Aleación 800. En este caso, los cupones se oxidaron en solución de LiOH ([LiOH] ≈ 0,6 M) a 350 °C durante 4 días. La Tabla 3 indica algunos de los resultados obtenidos para los métodos indicados.

Método	Probeta	Tiempo (hrs)	d _{ox} (μm)	d _{tot} (μm)
APAC	2	2	1,8	2,5
	19	2	1,7	2,3
APCitrox	22	8	1,8	2,5
	8	8	2,0	2,8
POD	14	17	2,1	2,8
	21	17	1,7	2,4

Tabla 3: Decapado de cupones oxidados a 350 °C durante 4 días en medio hidrotérmico con una alta concentración de LiOH. Adaptada de ref. 42.

El espesor de óxido fijo se determinó a partir de la diferencia de peso entre el cupón oxidado y el cupón decapado mientras que el espesor por corrosión se determinó por la diferencia de peso entre el cupón original y el cupón decapado. Los trabajos anteriores muestran que en una formulación en la cual se usa oxálico (como el APCitrox) la Aleación 600 es más susceptible a la corrosión que la Aleación 800. Esto también se verá reflejado en los ensayos realizados en este trabajo que se discutirán en las próximas secciones.

3.2 Experimental

3.2.1 Preparación y oxidación de los cupones

Las probetas de Aleación 800 se prepararon a partir de un segmento de un tubo de generador de vapor similar a los utilizados en la Central Nuclear de Embalse.

El tamaño de las probetas cortadas del mismo fue de aproximadamente 50 mm de largo, 10 mm de ancho y del espesor del tubo (aprox. 1 mm).

Las probetas de Aleación 600 se obtuvieron a partir de una placa provista por Siemens que se cortó en cupones rectangulares de aproximadamente 50 x 25 x 1 mm. También se prepararon algunos cupones a partir de un segmento de tubo de 12,7 mm de diámetro externo provisto por Special Metals. En la Figura 11 se pueden apreciar las formas de las probetas utilizadas.

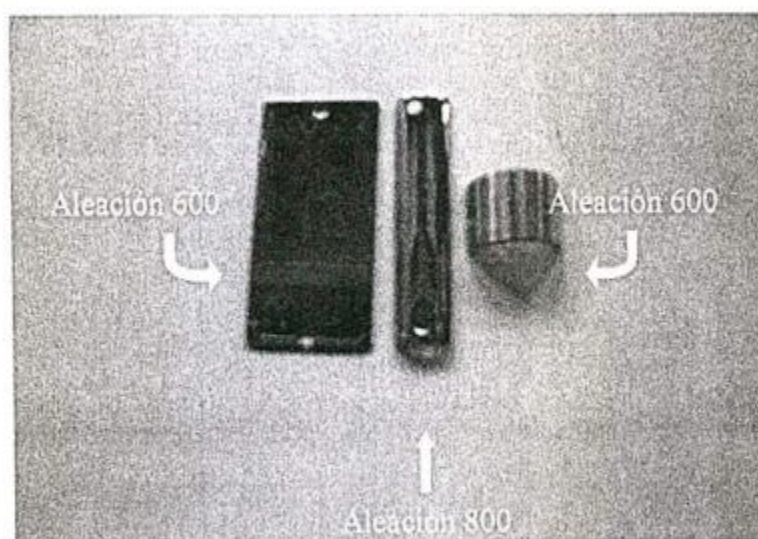


Figura 11: Forma de las probetas utilizadas.

Las superficies de las probetas fueron pulidas con papel esmeril de carburo de Si al agua hasta granulometría 1000. En algunas probetas, para determinar la influencia de la

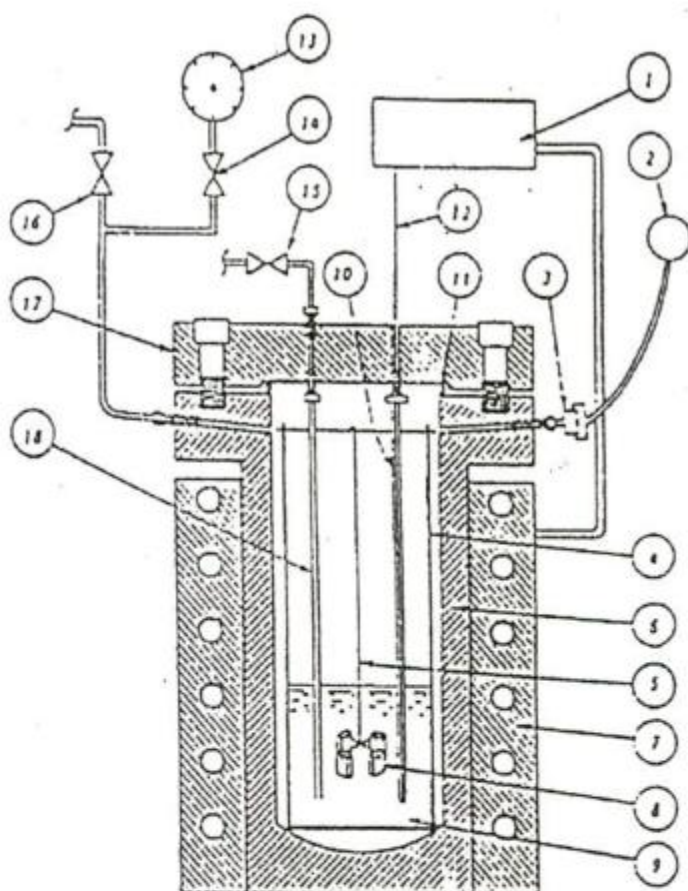
terminación superficial en el crecimiento de los óxidos, se finalizó el pulido con pasta de diamante de 1 μm . Luego del pulido, todos los cupones fueron desengrasados y lavados con acetona, alcohol y agua desmineralizada.

La oxidación de las probetas se realizó en autoclaves estáticas de 4 litros de capacidad. Para simular condiciones de refrigerante primario, se utilizó agua bidestilada, alcalinizada con LiOH ($\text{pH}_{25^\circ\text{C}} = 10,4$), y se agregó hidrógeno hasta alcanzar una sobrepresión de aproximadamente $0,5 \text{ Kg/cm}^2$ para lograr condiciones reductoras. Los ensayos se realizaron a 350°C durante 20 días.

Un esquema de las autoclaves utilizadas se muestra en la Figura 12.

Las autoclaves están construidas en cuerpo de acero de acero inoxidable AISI 316. El cierre se logra mediante doce bulones de acero al carbono SAE 1040 con tratamiento térmico y un anillo delgado de acero inoxidable 316. Tienen cuatro conexiones con el exterior. Las salidas se utilizan para colocar un manómetro, una termocupla interna, permitir la entrada y salida de diferentes gases y ventear en caso de ser necesario.

Figura 12: Esquema de un autoclave. 1-controlador del horno, 2- Trampa de vapor, 3- disco de ruptura, 4- liner, 5 - soporte, 6- recipiente, 7- horno, 8- cupones, 9- solución, 10- vaina de termocupla, 11- aro de cierre, 12- termocupla, 13- manómetro, 14- válvula de aislación del manómetro, 15- válvula de purgado y tomamuestras, 16- válvula de venteo, 17- tapa del autoclave, 18- tubo de purgado y tomamuestra.



El procedimiento de oxidación es el siguiente:

1. Las probetas se colocan en un soporte de Zry-4 suspendidas de éste mediante ganchos del mismo material de tal manera que no haya contacto entre ellas.

2. Se introduce el soporte con las probetas en el recipiente del autoclave y se le agregan dos litros de agua alcalinizada. Luego se cierra el autoclave. Se burbujea Ar en el agua durante 2 horas. Esto se realiza permitiendo la entrada de este gas a través de la válvula de purgado, a la cual se ha conectado el tubo de este gas, y la salida del mismo a través de la válvula de venteo. Este procedimiento permite eliminar el oxígeno disuelto del agua.
3. Finalmente se cierran ambas válvulas, primero la de venteo y luego la de purga, se desconecta el tubo de Ar y se conecta un tubo de hidrógeno a la válvula de purga, se burbujea hidrógeno durante unos pocos segundos abriendo ambas válvulas, luego se cierra la de venteo y finalmente la de purga. Este último procedimiento se realiza 3 o 4 veces y finalmente se cierra el autoclave dejando una presión de hidrógeno de $0,5 \text{ kg/cm}^2$. Por último, se conecta el horno del autoclave, el cual luego de alcanzar la temperatura fijada para el ensayo se mantiene a dicha temperatura por el tiempo deseado.

Después de la oxidación, los cupones se extraen y se enjuagan en agua destilada, alcohol y acetona para eliminar cualquier traza de contaminación. Finalmente se almacenan en desecador.

También se oxidaron cupones en agua con una concentración de $0,6 \text{ M}$ de LiOH durante 4 días a 350°C . La alta concentración de LiOH en el agua se utilizó para obtener óxidos de mayor espesor. El procedimiento de oxidación fue en todo similar al ya descrito.

3.2.2 Caracterización de los óxidos crecidos

La morfología y tamaño de los óxidos se caracterizó mediante Microscopía Electrónica de Barrido (MEB). En algunos casos, los cupones se cubrieron con una delgada película de plata o oro para obtener una mejor resolución. En otros casos, los cupones se colocaron directamente sobre el portamuestras de aluminio mediante una cinta conductora doble faz. Se tomaron imágenes a distintos aumentos para poder apreciar los diferentes tamaños y morfologías de los óxidos.

También se realizaron análisis por Análisis Dispersivo en Energía (EDS) y Difracción de Rayos X (DRX) a fin de verificar los resultados obtenidos en los trabajos realizados por Stellwag (11) y Olmedo (34).

En el caso de los cupones oxidados en agua con alta concentración de LiOH, donde se obtuvieron óxidos de espesores del orden de los micrones, se determinó la composición

elemental mediante EDS a distintas distancias de la interfaz metal - óxido. Para ello, se realizó un corte metalográfico del cupón y se incluyó la probeta en resina epoxi. La superficie se pulió hasta pasta de diamante de 1 μm y se metalizó con oro. En este caso también se realizó un mapeo de rayos X para determinar la distribución de los elementos en el óxido. .

3.2.3 Ensayos de decapado en cupones

Los ensayos de decapado se realizaron en la misma celda de disolución que se utilizó en los ensayos con los óxidos sintéticos. En todos los casos, los ensayos se hicieron por duplicado.

Los cupones, que se sumergían en el reactivo de decapado dentro de la celda, se colgaban a la tapa de la misma mediante alambres de acero inoxidable que se pasaban a través de las perforaciones de esta tapa y se sujetaban con tapones (revestidos en teflon) que cerraban las perforaciones.

El tratamiento de decapado se llevó a cabo en dos etapas: una primer etapa oxidante basada en permanganato en medio alcalino (3 % p/p KMnO_4 y 10 % p/p NaOH) para oxidar a los iones Cr de Cr^{3+} a CrO_4^{2-} , el cual es un anión más soluble, y luego una etapa reductora basada en oxálico o malónico (o en un reactivo de uso comercial, como el citrato de amonio dibasico (AC)), para disolver los óxidos ya sin Cr. La Tabla 4 muestra las soluciones empleadas.

	Fórmula	Concentración		pH	Concentración de ión ferroso externo moles/litro
		% p/p	Moles/litro		
AC	$(\text{NH}_4)_2\text{HC}_6\text{H}_5\text{O}_7$	10	0,4	4,7-4,8	
MAL	$\text{H}_4\text{C}_3\text{O}_4$	6,2	0,6	4,5	$5,5 \cdot 10^{-4}$
OX	$\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$	6,3	0,5	3,5	

Tabla 4: Soluciones empleadas en la limpieza química de cupones oxidados.

La cantidad de ion ferroso en la solución MAL se determinó de manera de lograr una aceptable disolución sin peligro de precipitación de malonato ácido ferroso.

Se variaron las condiciones operativas de la segunda etapa del tratamiento (temperatura, tiempo de exposición) a los efectos de optimizar el decapado. Además, se efectuaron ensayos en condiciones similares a aquellas utilizadas en algunos procedimientos comerciales, tales como el procedimiento APAC.

Luego de cada ensayo, los cupones tratados se agitaron en agua desmineralizada, en ultrasonido durante aproximadamente 20 minutos para eliminar cualquier resto de óxido no adherente. Finalmente se enjuagaron con acetona y se dejaron aproximadamente 10 horas en desecador al vacío, y luego se pesaron.

3.2.4 Caracterización de las superficies decapadas y de los blancos

Las superficies de los cupones decapados se analizaron mediante MEB. Se tomaron imágenes en distintas zonas de las superficies a diferentes aumentos que permitieron detectar partículas de óxido no disueltas y formas de corrosión localizada, como picaduras y revelado de borde de grano.

3.2.5 Metodología para calcular por decapado químico el espesor de óxido

Los ensayos con cupones oxidados tienen por objetivo determinar la efectividad de un reactivo para disolver la película de óxido crecida en la superficie. Esta efectividad se puede caracterizar por la cantidad de óxido removido por unidad de área, la que se suele expresar en mg/dm^2 . Esto se puede cuantificar de la siguiente forma:

Los cupones se pesan antes de la oxidación, después de la exposición en autoclave para la oxidación y finalmente después de ser sometidos a un proceso de decapado químico que disuelva al óxido. También se somete al mismo proceso de decapado a un cupón no oxidado (blanco) para poder obtener una estimación del ataque al material base (43).

En el caso en que los cupones son expuestos para la oxidación en un circuito donde hay materiales estructurales en contacto con el medio acuoso, tal como acero al carbono, el cual tiene una mayor liberación de productos de corrosión al medio en comparación con los aceros inoxidables, también se pesan los cupones después de oxidarse y ser sometidos a ultrasonido para remover los productos de corrosión sueltos. En este caso se puede calcular, aproximadamente, los productos de corrosión liberados al sistema o depositados desde el mismo. En el caso de los ensayos realizados en autoclaves estáticas de acero inoxidable y con el material empleado consistente en aleaciones inoxidables, estos valores son pequeños o despreciables, dentro del error experimental, y sólo se realiza la pesada después de la oxidación y del decapado.

Si se considera:

P_i : peso del cupón antes de la oxidación

P_{ox} : peso del cupón después de la oxidación y ultrasonido

P_{dec} : peso del cupón después del decapado

ΔP : pérdida de peso del cupón no oxidado después del decapado

S : área del cupón

el producto de corrosión adherente (u óxido fijo) será:

$$W_{ox} = \frac{P_{ox} - P_{dec} + \Delta P}{S} \quad (1)$$

en donde se supone que el área del blanco y del cupón oxidado son iguales. El espesor de óxido fijo se puede calcular como:

$$d_{ox} = \frac{W_{ox}}{\rho_{ox}} \quad (2)$$

donde ρ_{ox} es la densidad media del óxido cuyo valor se considera $5,2 \text{ g/cm}^3$. Este valor tiene en cuenta a los distintos óxidos presentes en la superficie, tales como magnetita ($\rho_{Fe_3O_4} = 5,18 \text{ g/cm}^3$), hematita ($\rho_{Fe_2O_3} = 5,24 \text{ g/cm}^3$), cromita de hierro ($\rho_{FeCr_2O_4} = 4,97 \text{ g/cm}^3$) y ferrita de níquel ($\rho_{NiFe_2O_4} = 5,37 \text{ g/cm}^3$).

Otro valor de interés es la pérdida de peso del cupón debido a la corrosión, que es la cantidad de material base consumido durante el proceso de oxidación, y se puede calcular aproximadamente como:

$$W_{corr} = \frac{P_i - P_{dec} + \Delta P}{S} \quad (3)$$

Entonces el espesor de penetración (d_{corr}) del material base es:

$$d_{corr} = \frac{W_{corr}}{\rho_{met}} \quad (4)$$

donde se utiliza comúnmente una densidad para el metal base de $\rho_{met} \cong 7,9 \text{ g/cm}^3$.

A partir de este espesor de penetración se puede calcular aproximadamente el óxido total generado durante la corrosión, parte del cual queda adherido al cupón (óxido adherente) y parte pasa al medio.

El producto total de corrosión formado es:

$$W = W_{\text{corr}} * f \quad (5)$$

donde f es el factor de óxido (relación del peso molecular del óxido al peso molecular de metal base). Para el caso de la Fe_3O_4 y acero (Fe) como material base se usa:

$$f = \frac{(3 * 56) + (4 * 16)}{(3 * 56)} = 1,38 \quad (6)$$

el cual es similar a la ferrita de Ni ($f = 1,375$) y a la cromita de Fe ($f = 1,40$), por lo cual en los cálculos se usa en general el valor medio de 1,38.

Si se quiere calcular aproximadamente cual sería el espesor total de óxido generado a partir de la corrosión del material base (denominado espesor por corrosión):

$$d_{\text{tot}} = \frac{W}{\rho_{\text{ox}}} \quad (7)$$

3.3 Resultados y discusión

3.3.1 Caracterización de las películas de óxido

3.3.1.1 Aleación 800

En concordancia a lo informado en trabajos anteriores (11, 34), la película de óxido crecida en esta Aleación consiste de una estructura de tipo dúplex. En la Figura 13 se muestran ambas caras de los cupones oxidados a 350 °C durante 20 días. Se puede observar una capa homogénea de cristalitos sobre la cual se depositan algunos cristales de forma cuboctaédrica. Las diferencias de morfología y tamaño de partículas entre una y otra cara se deben a la influencia de la terminación superficial en el crecimiento de los óxidos. En la cara externa, que tiene la mejor terminación, se observa una menor

cantidad de cristales que en la cara interna. Según Stellwag y otros autores, el acabado superficial mejora la resistencia a la corrosión. Así la liberación inicial de metal es menor y la calidad de la película de óxido formada es mejor. Una vez que la capa de óxido protectora se establece, la nucleación de la capa externa se suprime, lo que resulta en una menor cantidad de cristales.

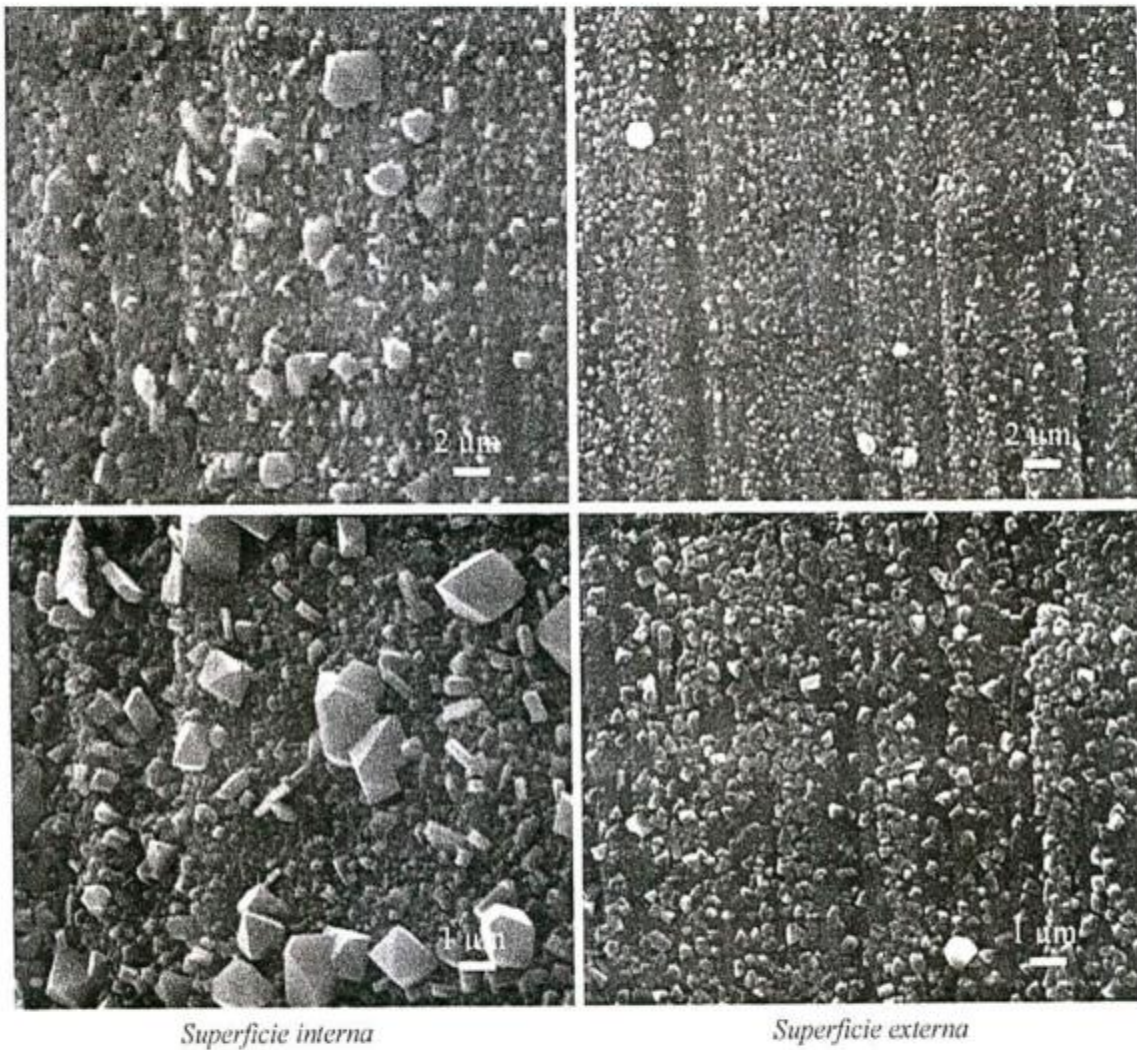


Figura 13: Óxidos crecidos en medio hidrotérmico a 350 °C durante 20 días en cupones de Aleación 800.

En un ensayo acelerado, se oxidaron cupones en otras condiciones de manera de obtener espesores de óxido del orden de los micrones. Para ello, se utilizó solución de LiOH ($[LiOH] \approx 0,6 \text{ M}$) a 350 °C durante 4 días. La Figura 14 muestran la morfología del óxido crecido en estas condiciones.

La Figura 14a presenta una zona donde se observan cristales de forma cuboctaédrica de gran tamaño. Particularmente, el del centro de la Figura tiene un tamaño de aproximadamente 6 μm.

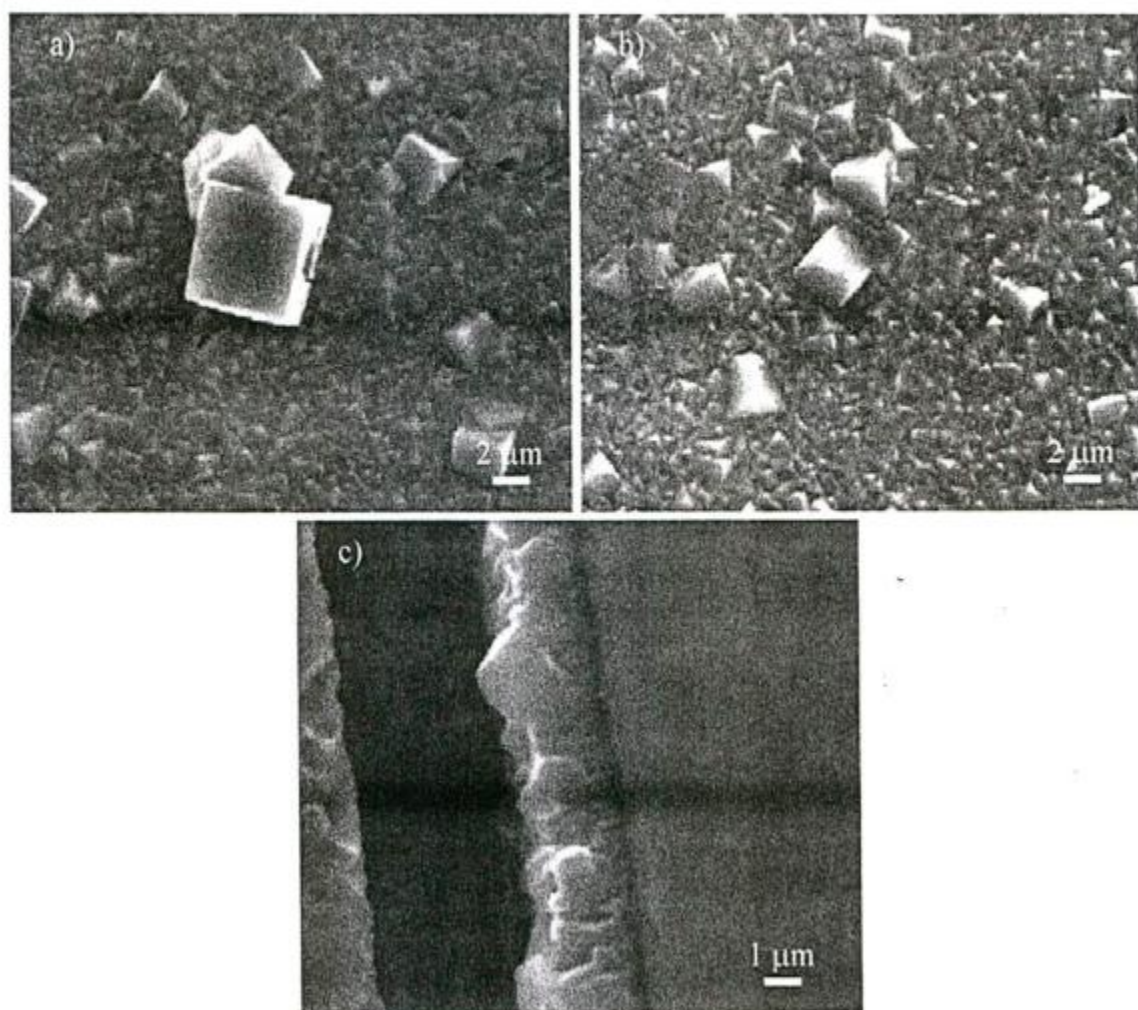


Figura 14: Óxidos crecidos en solución de LiOH ($[\text{LiOH}] \approx 0,6 \text{ M}$) a 350°C durante 4 días en cupones de Aleación 800.

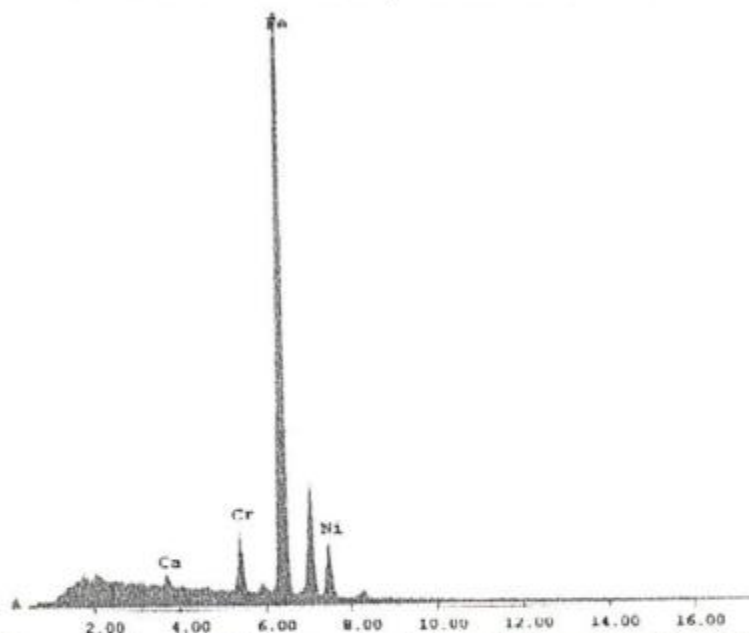


Figura 15: Espectro EDS de un cristal cubo-octaédrico perteneciente a los óxidos crecidos en solución de LiOH ($[\text{LiOH}] \approx 0,6 \text{ M}$) a 350°C durante 4 días.

La composición elemental del cristal, determinada por EDS, resultó ser 87,5 % p/p Fe, 8,8 % p/p Ni y 3,7 % p/p Cr. En la Figura 14b se pueden observar algunos cristales

cuboctaédricos sobre una capa compacta de cristales más pequeños. La composición elemental del cristal ubicado en el centro de dicha Figura fue de 87,2 % p/p Fe, 8,8 % p/p Ni, 3,4 % p/p Cr y 0,6 % p/p Ca. Estos resultados muestran el enriquecimiento de Fe en los cristales, lo cual puede apreciarse en el espectro EDS de uno de estos cristales (Figura 15). En la Figura 14c se muestra la micrografía MEB de un corte transversal del cupón en donde se puede apreciar el espesor de la capa de óxido, de aproximadamente 2 μm .

Dado este espesor de óxido, fue posible determinar en forma aproximada la composición elemental a distintas distancias de la interfaz óxido-metal mediante EDS sin interferencia del metal base, salvo en la zona cercana a esta interfaz ya que el volumen de excitación de esta técnica es de aproximadamente 1 μm^3 . La Figura 16 muestra el perfil de composición de la capa de óxido y en la Tabla 5 se muestran las relaciones másicas que muestran el enriquecimiento en Cr de la capa interna y el de Fe en los cristales cuboctaédricos.

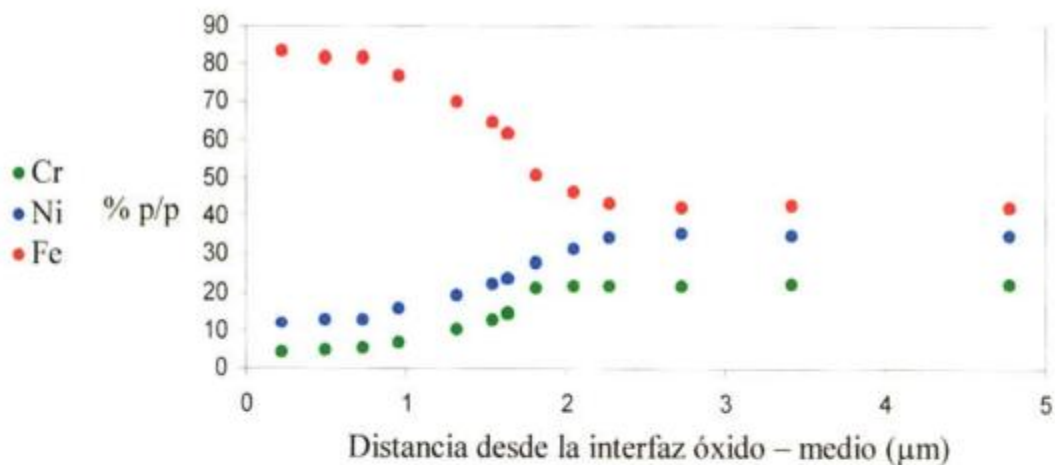


Figura 16: Perfil de composición en la capa de óxidos crecidas a 350 °C durante 4 días en solución de LiOH ([LiOH] $\approx$ 0,6 M).

	Cr/Ni	Fe/Ni	Fe/Cr
Interfaz óxido-medio	0,36	7,03	19,63
Interfaz óxido-metal base	0,70	1,48	2,11
Metal base	0,64	1,21	1,90

Tabla 5: Relaciones másicas en distintos puntos de la capa de óxidos crecida a 350 °C durante 4 días en solución de LiOH ([LiOH] $\approx$ 0,6 M).
Se considero un espesor de oxido de aproximadamente 2 μm .

Según Stellwag, el enriquecimiento de Cr en la capa interna se debe a la disolución preferencial de Fe y Ni durante la pasivación y a la baja velocidad de difusión y solubilidad del Cr en la estructura espínela.

La Figura 17 muestra la distribución de elementos en la capa de óxidos donde se puede apreciar el enriquecimiento de Cr en la capa interna y el de Fe en los cristales cuboctaédricos.

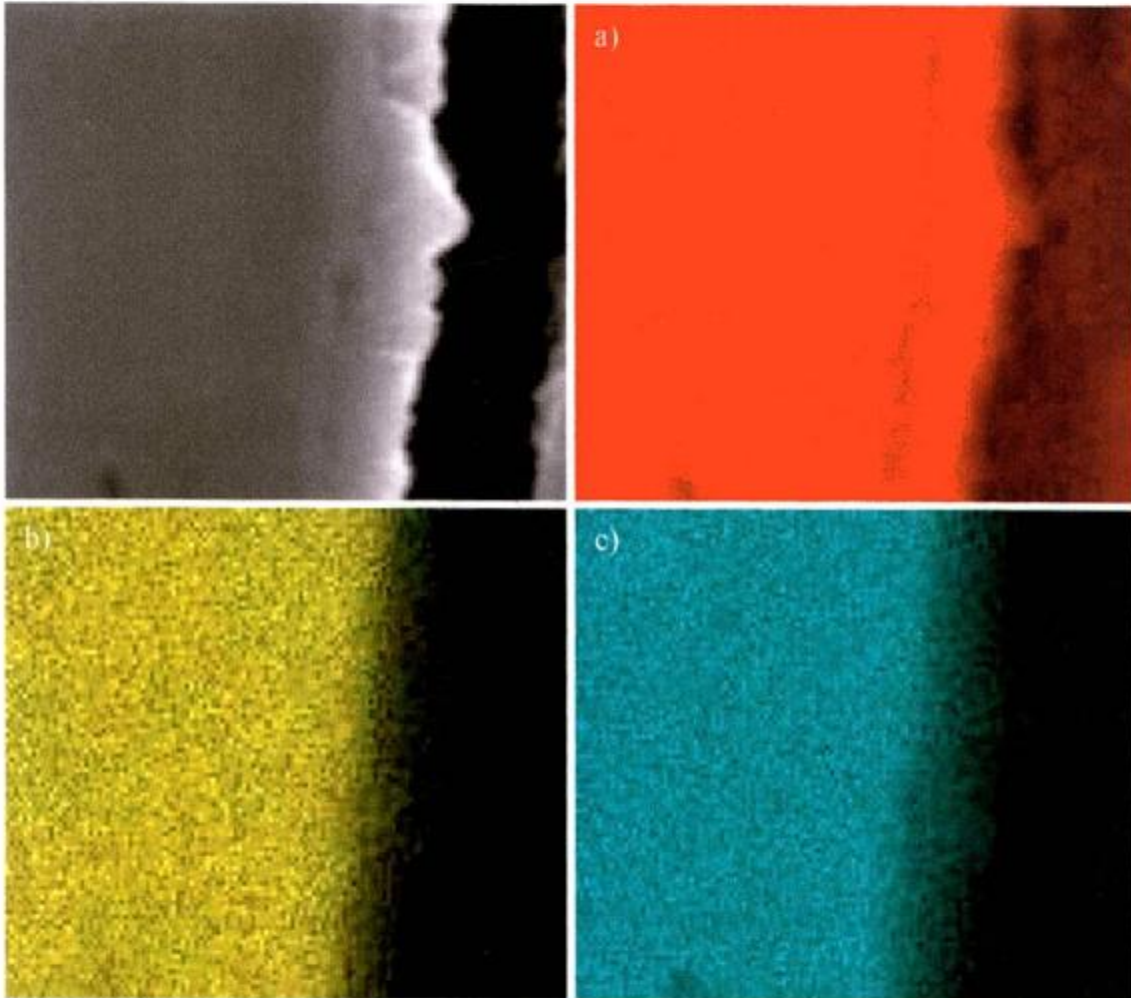


Figura 17: Mapeo de Rayos X de la capa de óxidos crecida en solución de LiOH ($[LiOH] \approx 0,6 \text{ M}$) a 350°C durante 4 días. a) Fe, b) Cr y c) Ni.

Es posible que exista una contribución de Li en la capa de óxido debido a las condiciones de oxidación usadas para obtener espesores de óxido del orden de los micrones en un periodo de exposición corto.

De acuerdo a la literatura existente, para óxidos crecidos en condiciones similares a las de un medio refrigerante primario en PWRs y PHWRs, la composición de la capa interna se describe por la formula $Ni_xFe_{1-x}Cr_2O_4$, con $x < 1$, mientras que la composición de los cristales cuboctaédricos se describe mediante una ferrita de Ni no

estequiométrica ($\text{Ni}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$). Los valores típicos para x varían entre 0,3 y 0,8, según distintos autores (45, 46). No obstante, pese a las condiciones de oxidación, se observó un enriquecimiento de Cr en la interfaz óxido/metal.

3.3.1.2 Aleación 600

La caracterización de la película de óxidos formados en Aleación 600 se realizó en forma similar a la efectuada en el caso de la Aleación 800.

En la Figura 18 se muestran las superficies de las probetas planas oxidadas a 350 °C durante 20 días. El óxido está formado por una capa interna, adherente y en contacto con el metal base y por cristales distribuidos sobre ella. Sobre la base de trabajos previos (13, 14), se puede afirmar que la capa interna está enriquecida en Cr y la capa externa contiene distintos óxidos e hidróxidos, como $\text{Ni}(\text{OH})_2$, Cr_2O_3 , $\text{Ni}(\text{Fe}, \text{Cr})_2\text{O}_4$ y FeCr_2O_4 , dependiendo de las condiciones de ensayo.

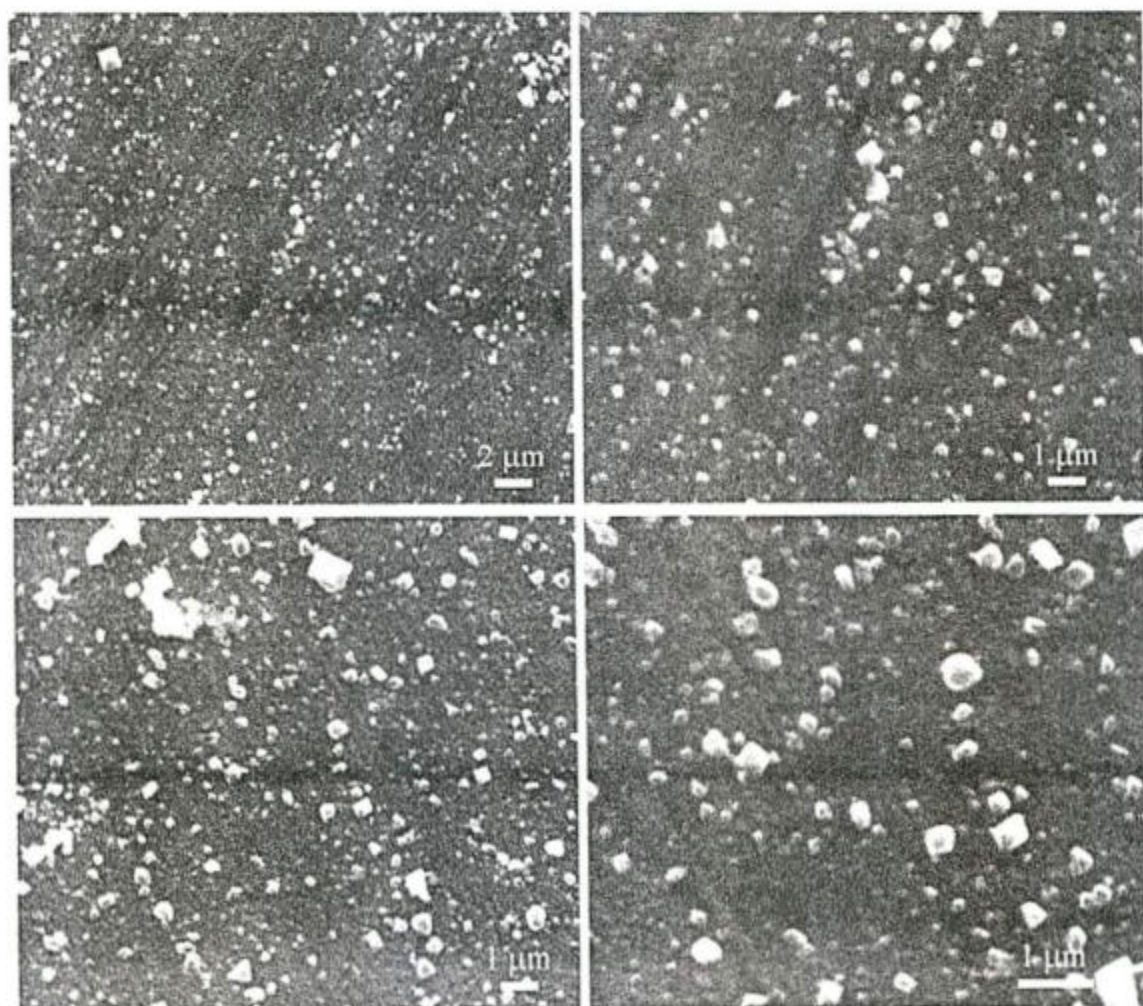


Figura 18: Óxidos crecidos hidrotérmicamente a 350 °C durante 20 días en probetas planas de Aleación 600.

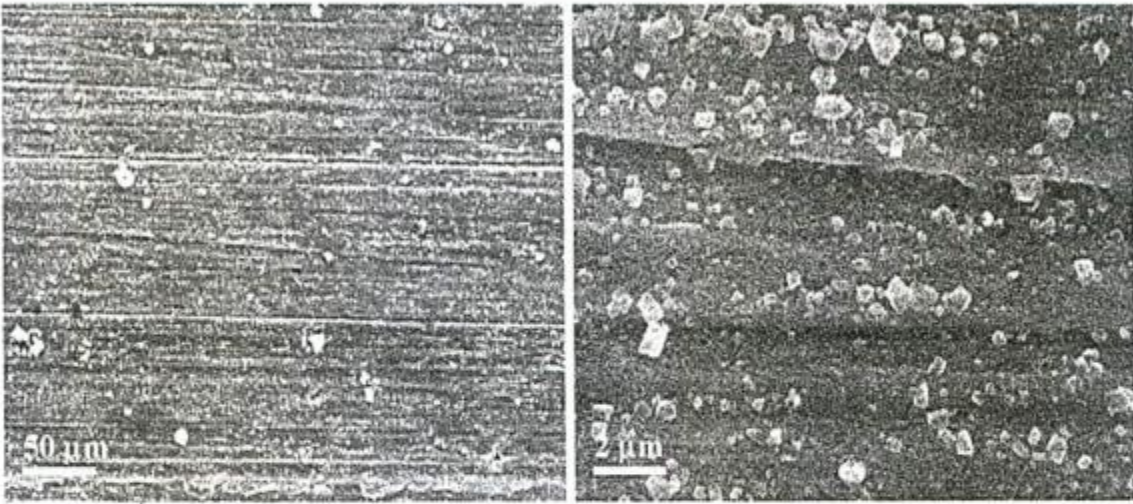


Figura 19: Óxidos crecidos hidrotérmicamente a 350 °C durante 20 días en probetas curvas de Aleación 600.

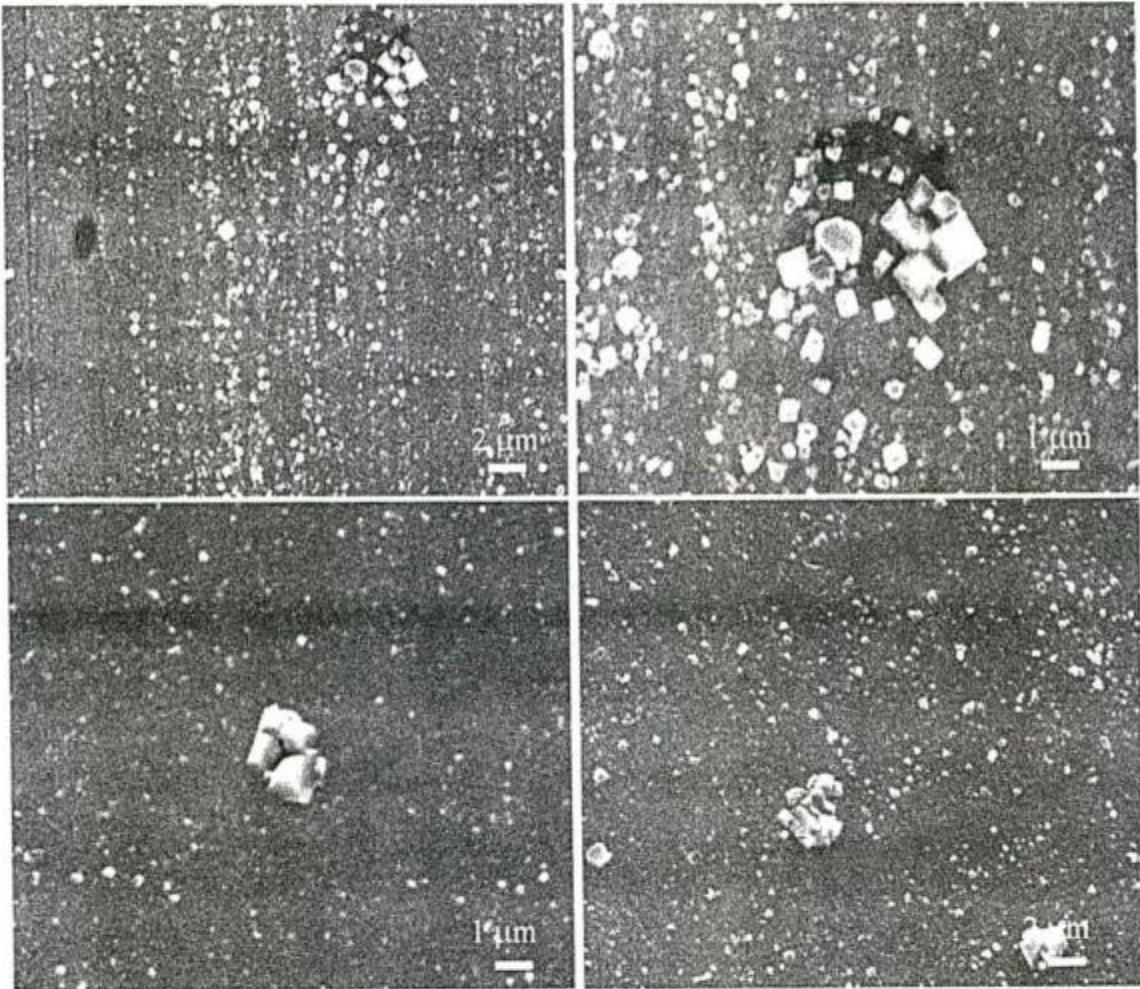


Figura 20: Aglomeración de cristales sobre carbonitruros de Ti.

Se pueden observar que los cristales que forman la capa externa son, en general, de menor tamaño que los encontrados en el caso de la Aleación 800 en similares condiciones de oxidación. La baja densidad de cristales en la capa externa también fue

informada por Cook y colaboradores (15), en óxidos crecidos en condiciones similares a la del refrigerante primario a 290 °C durante 1100 horas. En este trabajo también se informó un enriquecimiento de Ni y Fe en la interfaz óxido-medio.

La Figura 19 muestra los óxidos crecidos en similares condiciones sobre las probetas curvas. Estos óxidos tienen un espesor mayor a los crecidos sobre las probetas planas debido a la terminación superficial de las mismas. En esta Aleación, y en forma similar a lo encontrado en la Aleación 800, se detectaron carbonitruros de Ti que se distinguen claramente por su forma. La presencia de Ti se detectó mediante EDS. Se ha observado que en muchos casos estos carbonitruros actúan como sitios de aglomeración de cristales de óxido (Figura 20). El espesor promedio de los óxidos, determinado por decapado, se encuentra en el rango de 0,1 a 0,2 μm .

3.3.2 Ensayos de decapado

3.3.2.1 Aleación 800

3.3.2.1.1 Ensayos Preliminares de decapado

Como se describió en el capítulo I, el óxido crecido en Aleación 800 en medio hidrotérmico está formado por dos capas: La capa interna, en contacto con el metal base, está compuesta por pequeños microcristalitos ricos en Cr, con distintas cantidades de Fe y con un muy bajo contenido de Ni mientras que la capa externa está formada por cristales de forma cuboctaédrica que contienen principalmente Fe con distintas cantidades de Ni.

En general, la disolución de los óxidos implica un proceso redox en el cual se cambia el estado de oxidación de los iones metálicos presentes en el óxido. Este cambio en el estado de oxidación genera iones más solubles, o bien, desestabiliza la estructura del óxido, facilitando la disolución. Este proceso se lleva a cabo mediante el empleo de agentes oxidantes y/o reductores, de acuerdo a aspectos termodinámicos y cinéticos. En el caso de óxidos ricos en Cr, se emplea un agente oxidante como por ejemplo el permanganato de potasio en medio alcalino (AP) para oxidar a los iones Cr de Cr(III) a CrO_4^{2-} . Para disolver óxidos ricos en Fe se usan agentes reductores tales como los ácidos carboxílicos para reducir a los iones Fe de Fe(III) a Fe(II).

Así, un tratamiento de limpieza química de superficies consta de dos etapas: una primer etapa AP (preacondicionamiento de los depósitos) y una segunda etapa para disolver los óxidos empleando un agente reductor.

En forma preliminar se realizaron ensayos de decapado sin el preacondicionamiento con permanganato de potasio. Si bien la capa interna es rica en Cr, también contiene Fe, tanto en forma de Fe(II) como de Fe(III). De acuerdo a lo descrito en el capítulo I, la alternativa para disolverla sería mediante la reducción de los iones Fe(III), lo que desestabilizaría la estructura del óxido y facilitaría la disolución.

La Figura 21 muestra la pérdida de peso por unidad de área producida por las formulaciones MAL y OX a 90 °C durante 6 horas.

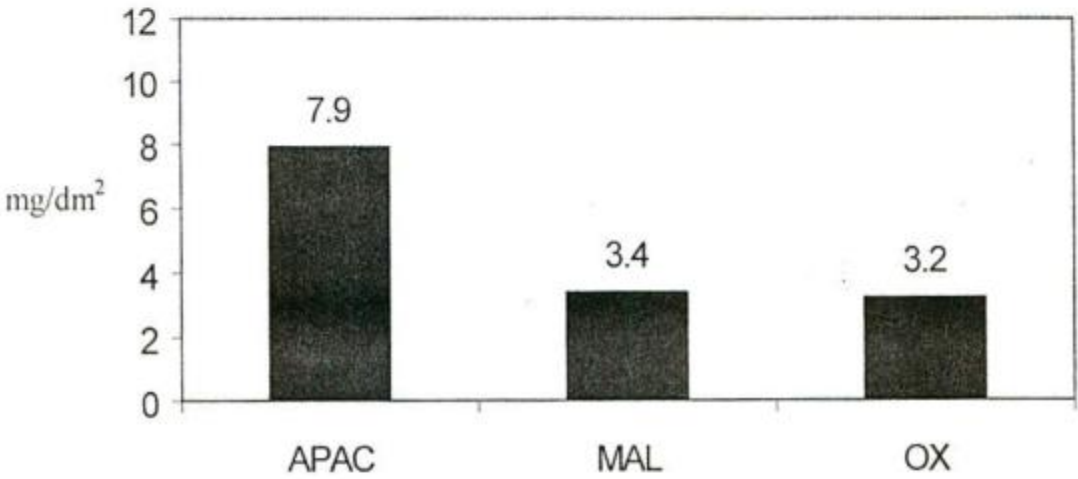


Figura 21: Pérdida de peso por unidad de área de los cupones decapados a 90 °C durante 6 horas sin etapa AP. La pérdida de peso obtenida por decapado con el tratamiento APAC convencional se considera un valor de referencia dada la efectividad de esta formulación.

Estos valores son menores que el correspondiente al tratamiento APAC, que se considera un valor referente, dada la efectividad mostrada por este método. Esto indicaría que sólo se disolvió una parte del óxido, lo cual se comprobó con la observación visual de los cupones.

La Figura 22 muestra el aspecto de un cupón de Aleación 800 antes y después de la oxidación en autoclave y luego del tratamiento con la formulación MAL. En esta Figura se observa que el cupón decapado aún conserva una capa de óxido que genera una coloración dorada. Esto es atribuible a que no se disolvió la capa rica en cromo (capa interna), es decir, que sólo se disolvieron los cristales enriquecidos de Fe que son los que están presentes fundamentalmente en la capa externa.



Figura 22: Aspecto del cupón de Aleación 800:
a) Cupón Oxidado a 350 °C durante 20 días.
b) Cupón decapado con MAL a 90 °C durante 6 horas.
c) Cupón Virgen.

La Figura 23 muestra la superficie interna de un cupón oxidado antes y después de la aplicación de la etapa MAL. En la primer imagen se puede apreciar los cristales cuboctaédricos esparcidos sobre la capa interna mientras que en la segunda sólo se observa la capa interna. La formulación MAL sólo disolvió los cristales enriquecidos en Fe quedando la capa interna sobre la superficie del cupón. Por lo tanto, es necesario realizar una etapa oxidante, como la AP, para precondicionar la capa rica en Cr y así disolver completamente la película de óxido con el agente reductor.

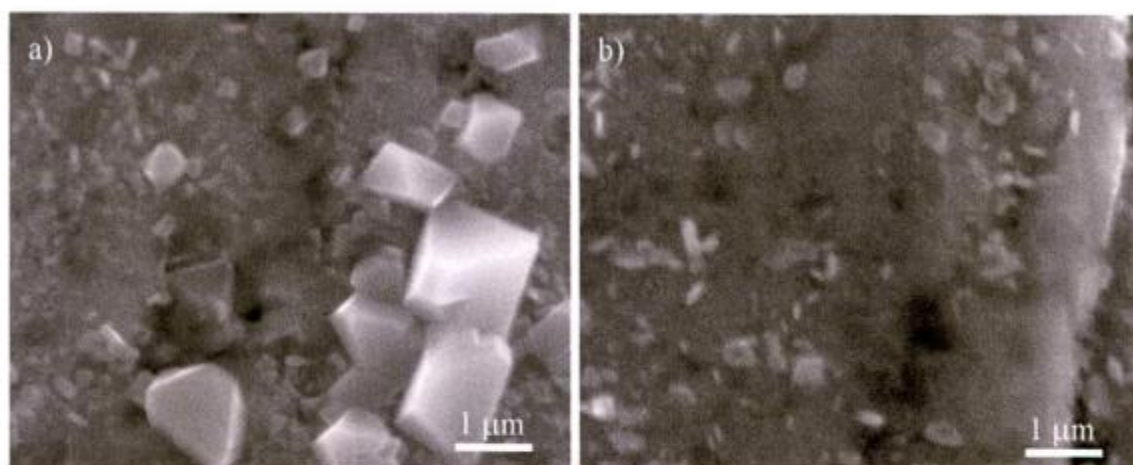


Figura 23: Superficie interna de un cupón de Aleación 800 oxidado en medio hidrotérmico a 350 °C durante 20 días.
a) Cupón oxidado.
b) Cupón decapado con la formulación MAL a 90 °C durante 6 horas.

3.3.2.1.2 Ensayos de decapado con preacondicionamiento

En los ensayos de decapado se consideraron distintas condiciones para la segunda etapa del tratamiento. En todos los casos, la primer etapa consistió de un preacondicionamiento de los óxidos con una solución de permanganato de pótasio en medio alcalino a 90–95 °C durante 1 hora (AP). Se utilizaron tres formulaciones en la segunda etapa: AC, MAL y OX. Así, por ejemplo, el tratamiento APMAL consiste en una primer etapa con AP y una segunda etapa con la solución de ácido malónico en determinadas condiciones de temperatura y tiempo de exposición.

La Figura 24 muestra los valores de pérdida de peso por unidad de área de los cupones decapados con las formulaciones indicadas en donde la segunda etapa se realizó a 90 °C durante 1 hora. Como puede apreciarse, el tratamiento APOX produce una pérdida de peso muy grande en comparación con los tratamientos APMAL y APAC, lo que se explica por la disolución del metal base además del óxido sobre la superficie del cupón.

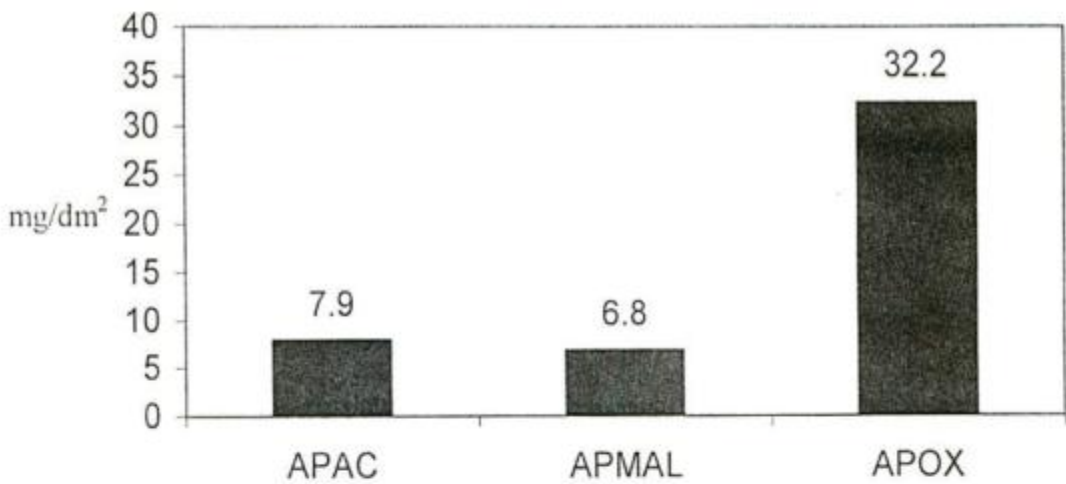


Figura 24: Pérdida de peso por unidad de área de los cupones decapados con las formulaciones indicadas. La segunda etapa se realizó a 90 °C durante 1 hora.

La Tabla 6 muestra los espesores de óxido obtenidos por decapado en estas condiciones utilizando los procedimientos mencionados en la sección 3.2. Para el tratamiento APOX, los espesores obtenidos no se deben considerar ya que se disolvió una cantidad apreciable de metal base. Los valores obtenidos indican que en la probeta tratada con APAC se depositaron partículas desde el medio durante la oxidación mientras que en la tratada con APMAL se liberaron al mismo a pesar que ambas probetas se oxidaron en condiciones similares y durante el mismo tiempo de exposición.

	d_{ox} μm	d_{tot} μm
APAC	0,15	0,12
APMAL	0,13	0,15
APOX	0,62	0,82

Tabla 6: Espesores de óxido en cupones obtenidos por decapado. La segunda etapa se realizó a 90 °C durante 1 hr.

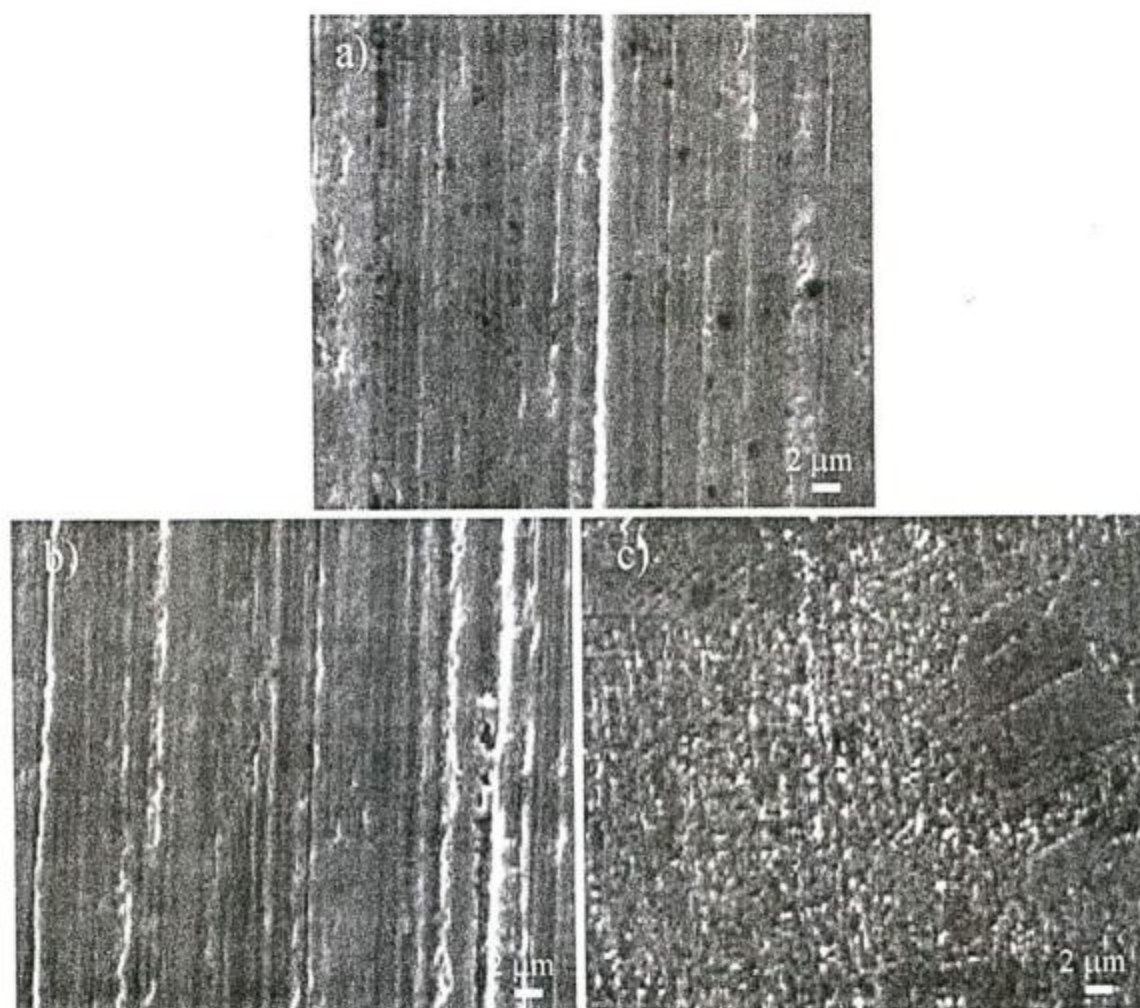
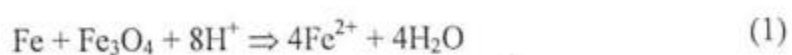


Figura 25: Superficies de los cupones decapados con las formulaciones indicadas. La segunda etapa se realizó a 90 °C durante 1 hora. a) APAC; b) APMAL; c) APOX.

La Figura 25 muestra las micrografías obtenidas con MEB de las superficies de los cupones decapados. Como se preveía, la superficie del cupón decapado con APOX presentó picado, y incluso algunos granos fueron fuertemente atacados. Este hecho se podría explicar considerando un mecanismo de disolución redox en donde el Fe^0 en el metal base actúa como reductor (20). Para magnetita la reacción global sería



De esta manera se va generando ion ferroso en solución que aumenta la agresividad del oxálico tal como se mencionó en el capítulo anterior. Por otro lado, cabe destacar que esta reacción se favorece a pHs ácidos por lo cual es de esperarse que se desarrolle mas intensamente durante el decapado con la solución de oxálico que con la solución de malónico. Las superficies de los cupones decapados con APAC y APMAL no presentaron picaduras ni restos de óxido.

La Figura 26 muestra los resultados obtenidos en los ensayos de decapado de los cupones “blancos” en similares condiciones. En todos los casos la pérdida de peso por unidad de área es menor de 1 mg/dm² (valor reportado en la literatura para el tratamiento APAC convencional sobre la Aleación 800) lo que indica una baja corrosión generalizada de esta Aleación en los reactivos de limpieza estudiados. Para el tratamiento APOX, el valor obtenido indica que, en el ensayo de decapado, la disolución del óxido influye en la disolución del material base y no es posible realizar una corrección por metal base para determinar el espesor de óxido.

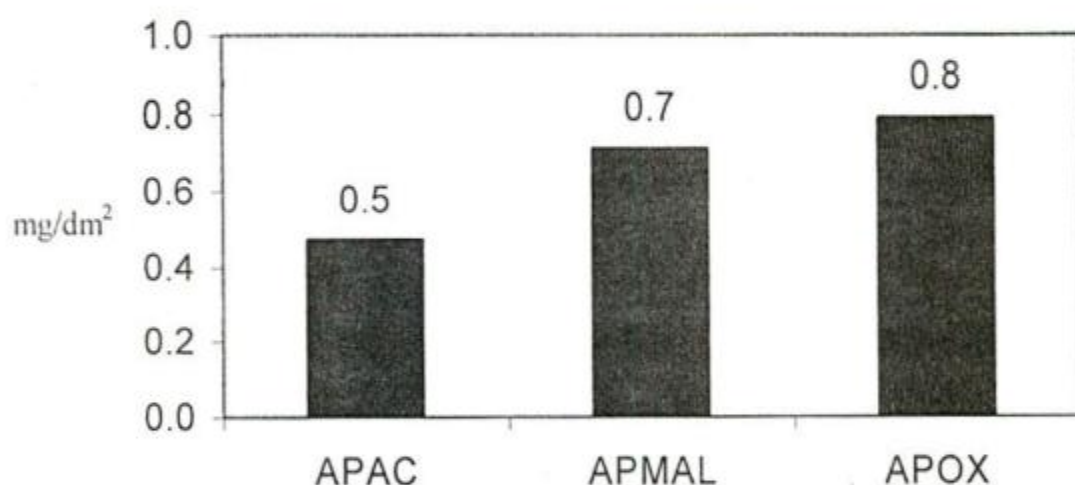


Figura 26: Pérdida de peso por unidad de área de los blancos tratados con las formulaciones indicadas. La segunda etapa se realizó a 90 °C durante 1 hora.

La Figura 27 muestra las micrografías MEB de las superficies de los blancos luego de cada tratamiento. En todos los casos la corrosión generalizada de las superficies fue muy baja y no se produjo picado.

En conclusión, el proceso APMAL en estas condiciones es una opción valida para la limpieza química. Presenta una efectividad de decapado similar a la del proceso APAC y produce una corrosión generalizada en el metal base del mismo orden de magnitud. El proceso APOX, en cambio, resulta desventajoso porque produce corrosión localizada en la superficie decapada.

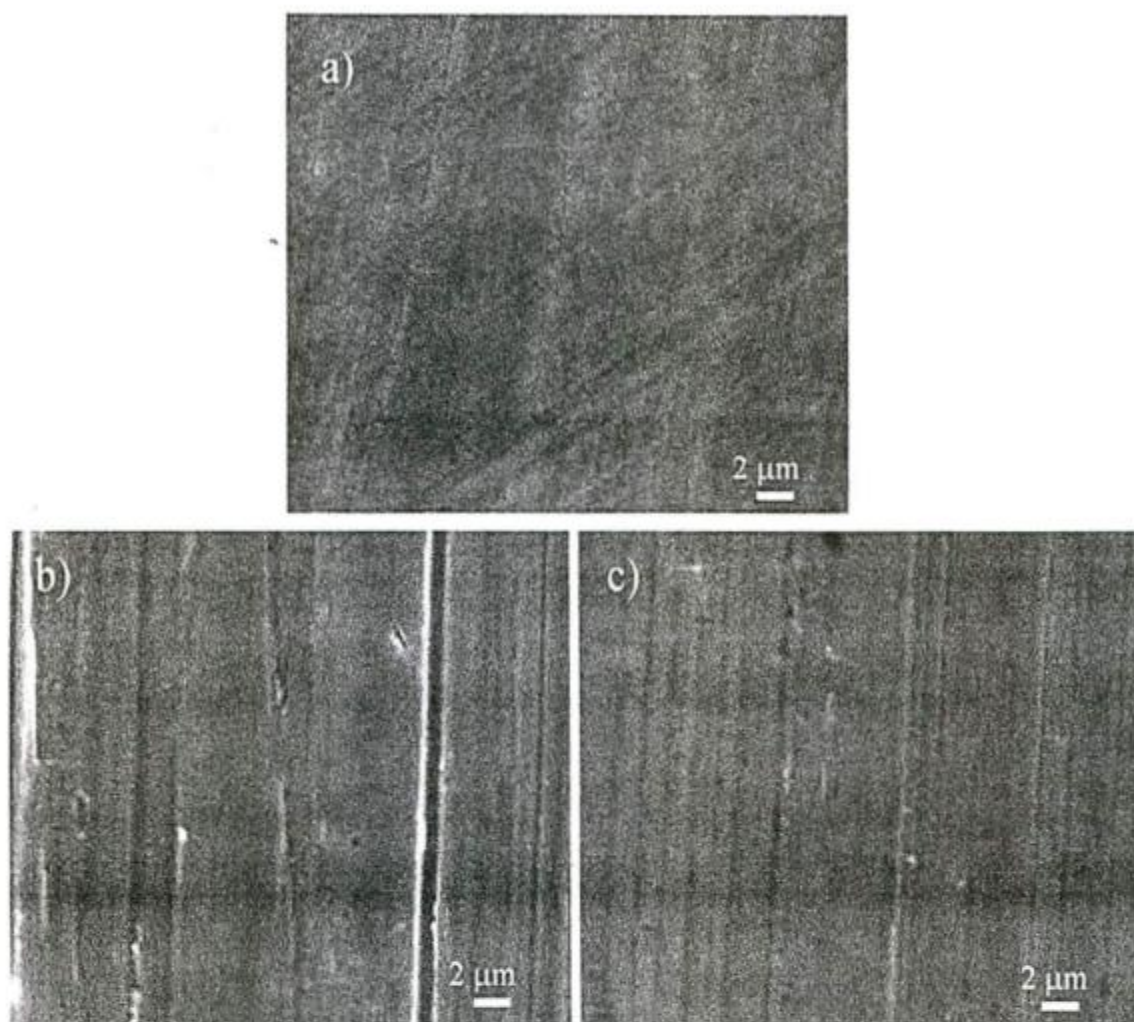


Figura 27: Superficies de los blancos tratados con las formulaciones indicadas.
La segunda etapa se realizó a 90 °C durante 1 hora.
a) APAC; b) APMAL; c) APOX.

También se realizaron ensayos de decapado en los cuales se modificaron las condiciones de la segunda etapa, como por ejemplo disminuir la temperatura y aumentar el tiempo de exposición. Esto puede ser ventajoso en una descontaminación en planta ya que es más sencillo trabajar a menor temperatura. La Figura 28 muestra las pérdidas de peso por unidad de área de los cupones decapados con las formulaciones APMAL y APOX llevando a cabo la segunda etapa a 70 °C durante 3 horas. En este caso, se obtienen valores similares con ambos tratamientos, que son ligeramente superiores a los obtenidos en los ensayos de decapado a 90 °C (Fig. 24). Una posible explicación a esta diferencia es que se produzca la disolución de una pequeña cantidad de metal base en el tratamiento más largo. Es de notar la influencia de la temperatura en el tratamiento APOX cuando se comparan las Figuras 24 y 28. Es evidente que un aumento en la temperatura produce una corrosión mayor en los cupones. La Tabla 7 muestra los espesores de óxido obtenidos.

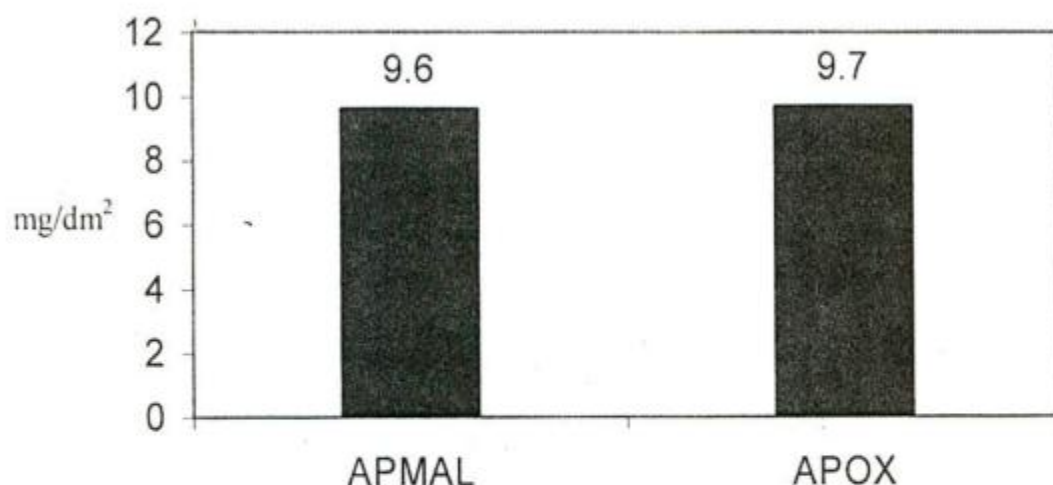


Figura 28: Pérdida de peso por unidad de área de los cupones decapados con las formulaciones indicadas. La segunda etapa se realizó a 70 °C durante 3 horas.

La Figura 29 muestra la superficie de los cupones decapados con ambos tratamientos. La superficie de ambas probetas presentan un realce de las franjas de pulido y además en la probeta tratada con APOX se encontró algunas pequeñas picaduras mientras que en la superficie del cupón decapado con APMAL no se observa este tipo de ataque. Esto muestra una ventaja del tratamiento APMAL frente al tratamiento APOX, a pesar de que la pérdida de peso es del mismo orden de magnitud.

	d_{ox} μm	d_{tot} μm
APMAL	0,18	0,18
APOX	0,19	0,17

Tabla 7: Espesores de óxido en cupones obtenidos por decapado. La segunda etapa se realizó a 70 °C durante 3 horas.

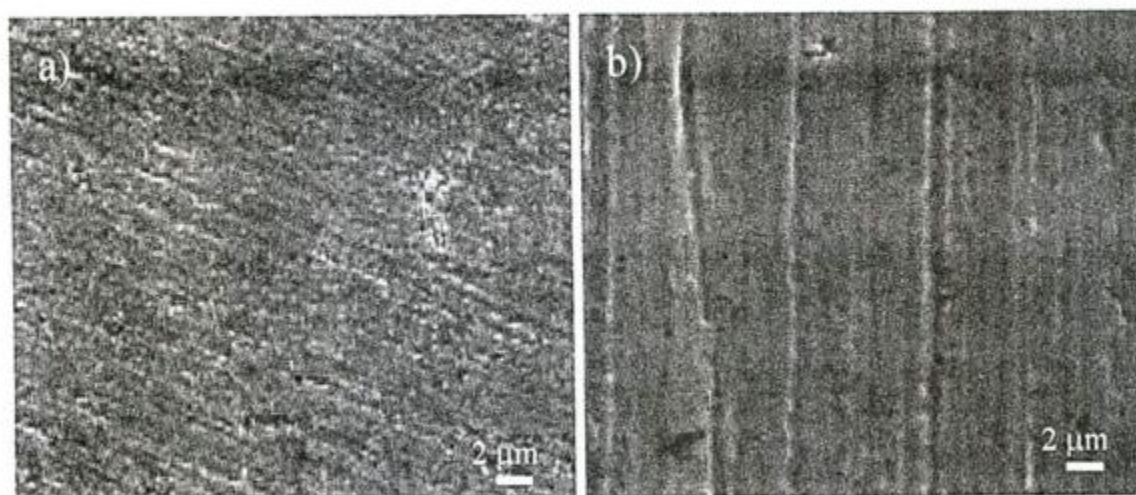


Figura 29: Superficies de los cupones decapados con las formulaciones indicadas. La segunda etapa se realizó a 70 °C durante 3 horas.
a) APMAL; b) APOX..

La Figura 30 muestra las pérdidas de peso de los blancos tratados con estas formulaciones. Si bien ambos tratamientos producen pérdidas de peso del orden de 1 mg/dm², cabe destacar que el valor correspondiente al tratamiento APOX es mayor al doble del correspondiente al tratamiento APMAL. De todas maneras, ambos tratamientos en estas condiciones son competitivos con respecto a los analizados anteriormente.

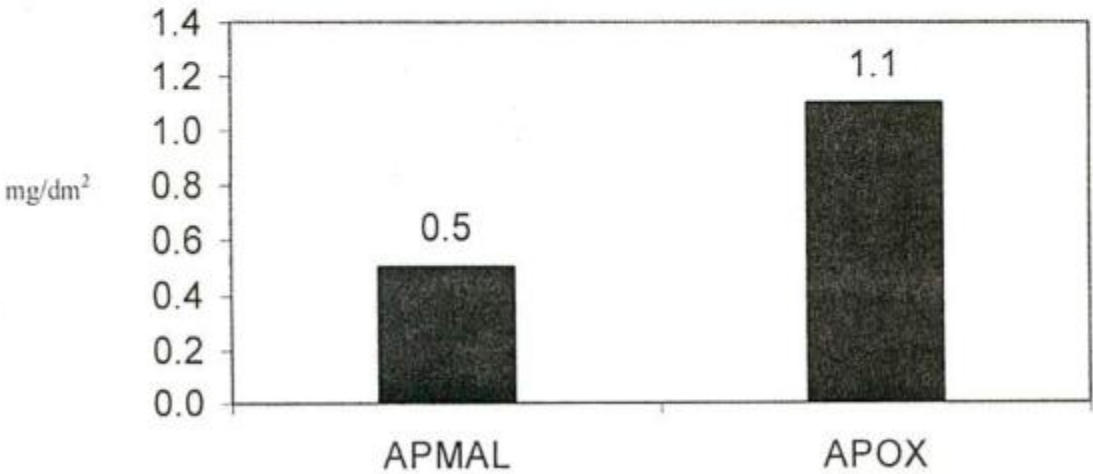


Figura 30: Pérdida de peso por unidad de área de los blancos tratados con las distintas formulaciones. La segunda etapa se realizó a 70 °C durante 3 horas.

La Figura 31 muestra los valores obtenidos para el tratamiento APMAL modificando las condiciones de la segunda etapa. El tratamiento a 70 °C produce una pérdida de peso mayor, pero requiere mayor duración para completar el decapado, pues se observó que en los ensayos en los cuales la segunda etapa se realizó a 70 °C sólo por 1 hora había restos de óxido sobre la superficie de los cupones.

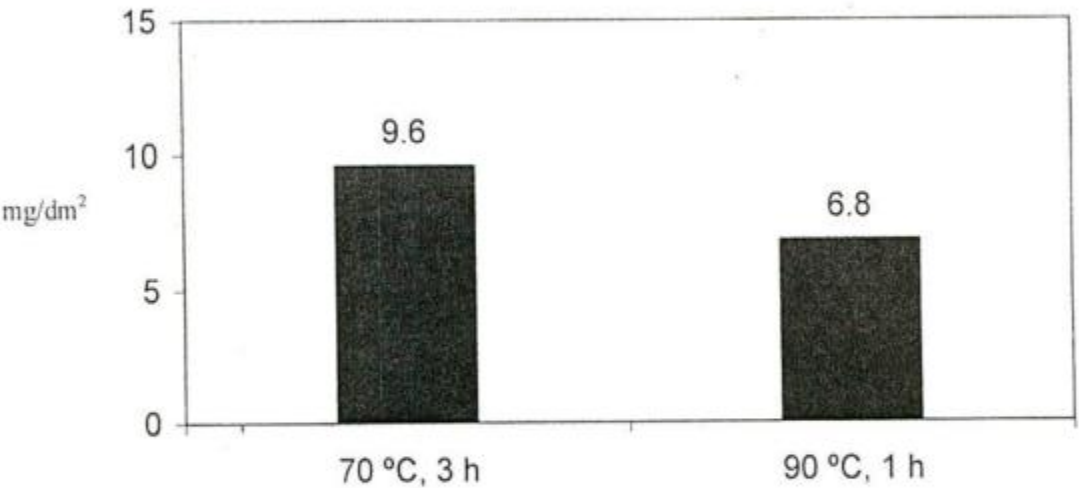


Figura 31: Pérdida de peso por unidad de área de los cupones decapados con APMAL. La segunda etapa se realizó en las condiciones indicadas.

Sin embargo, la superficie del cupón decapado a 90 °C presenta una mejor apariencia que la decapada a 70 °C (Figura 32). Una posible explicación a esto es que se haya disuelto una cantidad adicional de metal base en el decapado realizado a 70 °C por realizarse durante mayor tiempo de exposición.

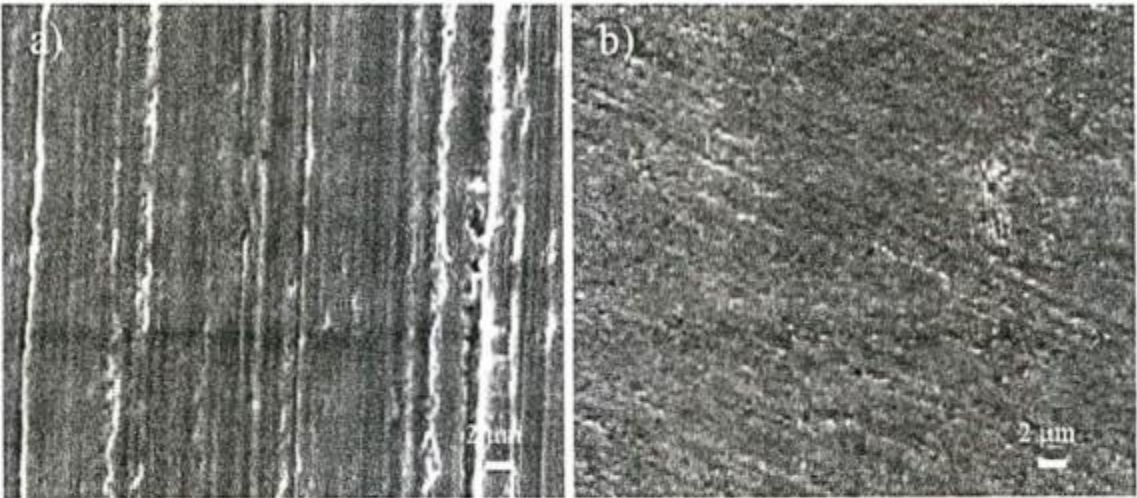


Figura 32: Superficies de los cupones decapados con APMAL.
La segunda etapa se realizó en las condiciones indicadas.
a) 90 °C, 1 hora; b) 70 °C, 3 horas.

En la Figura 33 se observan las pérdidas de peso de los blancos tratados con estas formulaciones, en donde se aprecia que a 70 °C la pérdida de peso es menor, aunque en ambos casos es inferior a 1 mg/dm² y la diferencia entre ambos valores se encuentra dentro del rango de error de la determinación de estos valores.

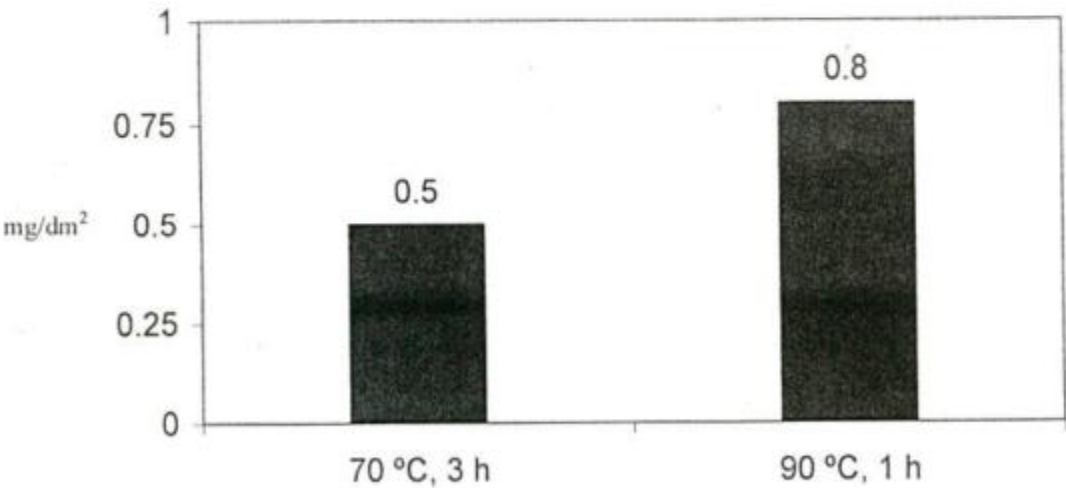


Figura 33: Pérdida de peso por unidad de área de los blancos tratados con APMAL.
La segunda etapa se realizó en las condiciones indicadas.

En resumen, el realizar la segunda etapa del tratamiento APMAL a 70 °C durante 3 horas produce un decapado mayor que si se realiza a 90 °C durante 1 hora. Más aun, el valor obtenido es superior al obtenido mediante el tratamiento APAC convencional. En todos los casos, la corrosión generalizada producida en el metal base es inferior a 1 mg/dm². La desventaja que presenta el tratamiento APMAL a 70 °C es una mayor duración del proceso frente al mismo tratamiento a 90 °C y al tratamiento APAC, ambos de 1 hora de duración en la segunda etapa.

3.3.2.1.3 Ensayos en cupones con espesores de óxido mayores

En la Figura 34 se muestran las caras internas de los cupones tratados con las formulaciones APAC y APMAL, en donde la segunda etapa del tratamiento se realizó a 90 °C durante 1 hora. En el caso del tratamiento APAC se pueden apreciar claramente los cristales octaédricos de la capa externa, lo que indica que la disolución fue muy pequeña o despreciable.



Figura 34: Superficie interna de los cupones de Aleación 800 decapados con las formulaciones indicadas. a) APMAL, b) APAC.

La segunda etapa del tratamiento se realizó a 90 °C durante 1 hora.

La formulación APMAL produjo la disolución de la mayor parte del óxido, dejando solamente una delgada película de óxido sobre la superficie que le confiere una coloración grisácea.

La Figura 35 indica las pérdidas de peso correspondientes. La diferencia entre los valores determinados se encuentra en concordancia con lo señalado en el párrafo anterior.

Para el tratamiento APMAL, el espesor de óxido determinado por decapado está en concordancia con el espesor de óxido medido con MEB en el corte transversal realizado en esta probeta, es decir, de aproximadamente 2 μm (Ver Figura 14c – Sección 3.3).

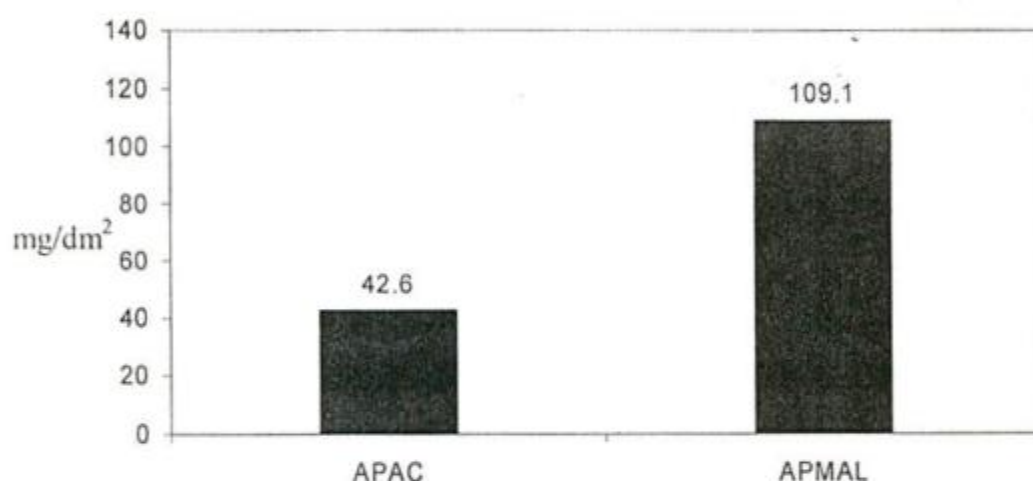


Figura 35: Pérdida de peso por unidad de área de los cupones de Aleación 800 decapados con las formulaciones indicadas.

La segunda etapa del tratamiento se realizó a 90 °C durante 1 hora.

3.3.2.2 Aleación 600

En el caso de la Aleación 600, se realizaron ensayos con dos tipos de probetas: la mayor parte planas y algunas curvas. El espesor de óxido crecido en cada caso está relacionado con la terminación superficial de las mismas. Se realizaron ensayos en condiciones similares a las del tratamiento APAC, y también se probaron distintas condiciones para la segunda etapa del tratamiento.

La Figura 36 muestra las pérdidas de peso por unidad de área de las probetas planas al ser tratadas con las diferentes formulaciones en similares condiciones de temperatura y tiempo para la segunda etapa (90 °C y 1 hora).

El proceso APMAL presentó el mayor decapado, seguido del APOX y por último del APAC. De todos modos, las diferencias entre los tres valores son muy pequeñas. La

Tabla 8 muestra los espesores de óxido determinados por los dos procedimientos mencionados en el inicio de este capítulo.

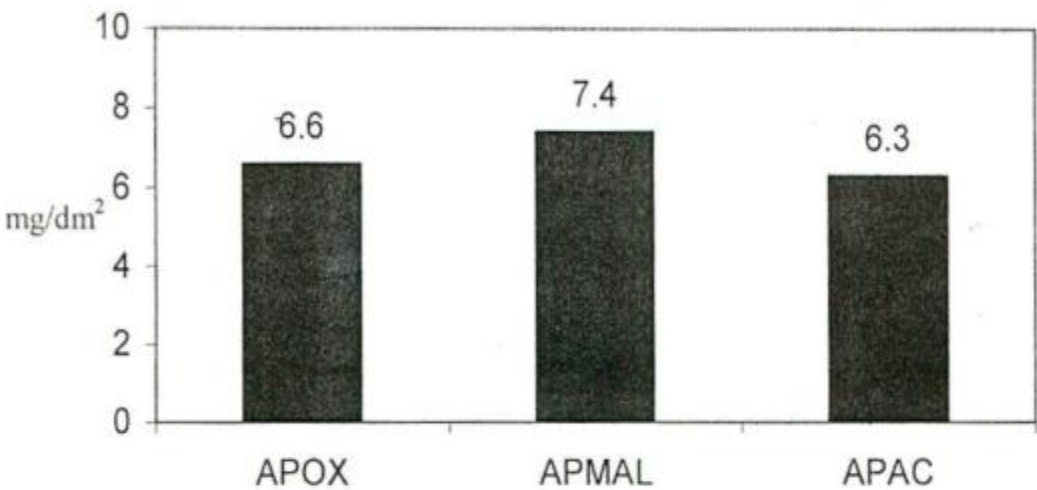


Figura 36: Pérdida de peso por unidad de área de las probetas planas decapadas con las formulaciones indicadas. La segunda etapa se realizó a 90 °C durante 1 hora.

	d_{ox} μm	d_{tot} μm
APAC	0,12	0,13
APMAL	0,14	0,16
APOX	0,13	0,14

Tabla 8: Espesores de óxido en probetas planas obtenidos por decapado. La segunda etapa se realizó a 90 °C durante 1 hora.

En todos los casos el espesor de óxido total que se obtendría por oxidación del material base es mayor al espesor de óxido fijo, lo que indica que se liberó al medio una fracción de óxido generado durante la oxidación.

La Figura 37 muestra las superficies decapadas con las tres formulaciones, en donde se puede apreciar que tanto la formulación APMAL como la APAC no producen corrosión localizada ni dejan restos importantes de óxido.

En tanto, la superficie decapada con APOX presentó algunos restos de óxido, sobre todo en las zonas cercanas a las inclusiones de carbonitruros de Ti. Nótese la presencia de una inclusión en la parte superior izquierda de la micrografía 37a con restos de cristales sobre la misma. En la probeta tratada con APOX (micrografía 37c) se observan algunas picaduras que estan asociados a las inclusiones.

La Figura 38 muestra las pérdidas de peso por unidad de área de los blancos al ser tratados con las formulaciones mencionadas anteriormente. El valor para el tratamiento APAC está en concordancia con lo informado en la literatura. El tratamiento APOX

produce una pérdida de peso por unidad de área de un orden de magnitud mayor que la del tratamiento APAC y tres veces superior a la obtenida con el tratamiento APMAL.

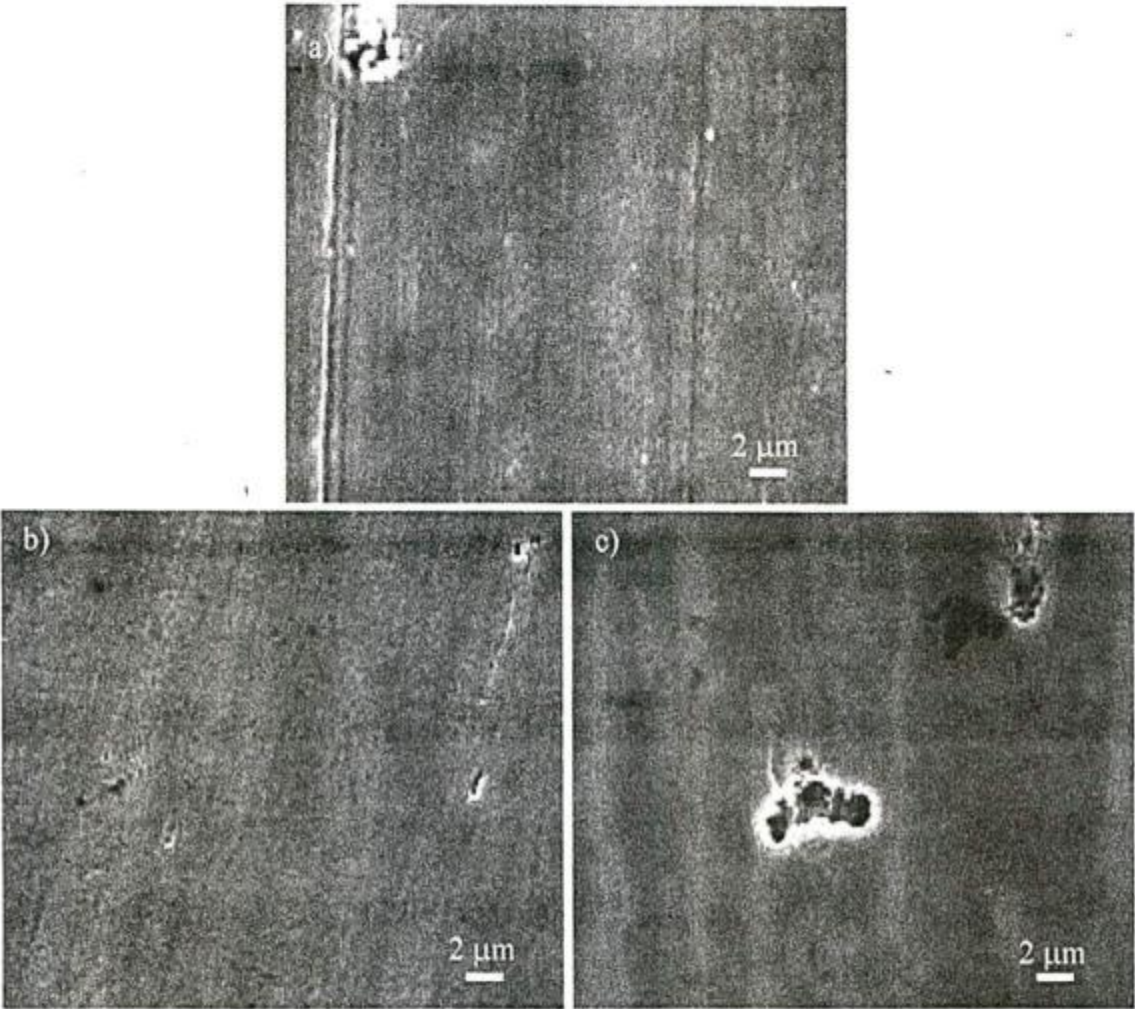


Figura 37: Superficies de las probetas planas decapadas con las formulaciones indicadas. La segunda etapa se realizó a 90 °C durante 1 hora.
a) APAC, b) APMAL, c) APOX.

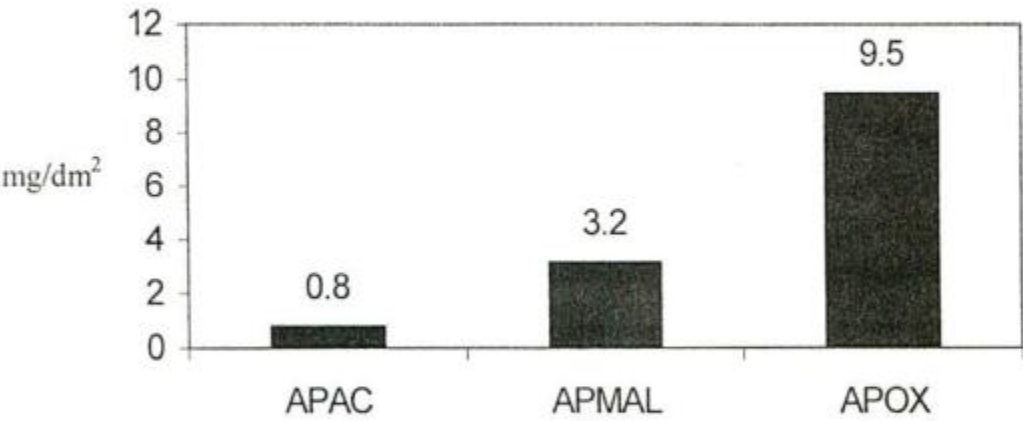


Figura 38: Pérdida de peso por unidad de área de los blancos planos tratados con las formulaciones indicadas. La segunda etapa se realizó a 90 °C durante 1 hora.

La Figura 39 muestra las superficies de los blancos. Las superficies de las probetas tratadas con APAC y APMAL no presentaron ataque localizado. En ambos casos se observan las rayas producidas durante el pulido de la probeta y en la superficie tratada con APOX, además de una mayor realce en las rayas de pulido, se observan algunas pequeñas picaduras. Estas observaciones junto con los valores de pérdida de peso por unidad de área obtenidos en los ensayos de decapado muestran las ventajas del procedimiento APMAL respecto del APOX.

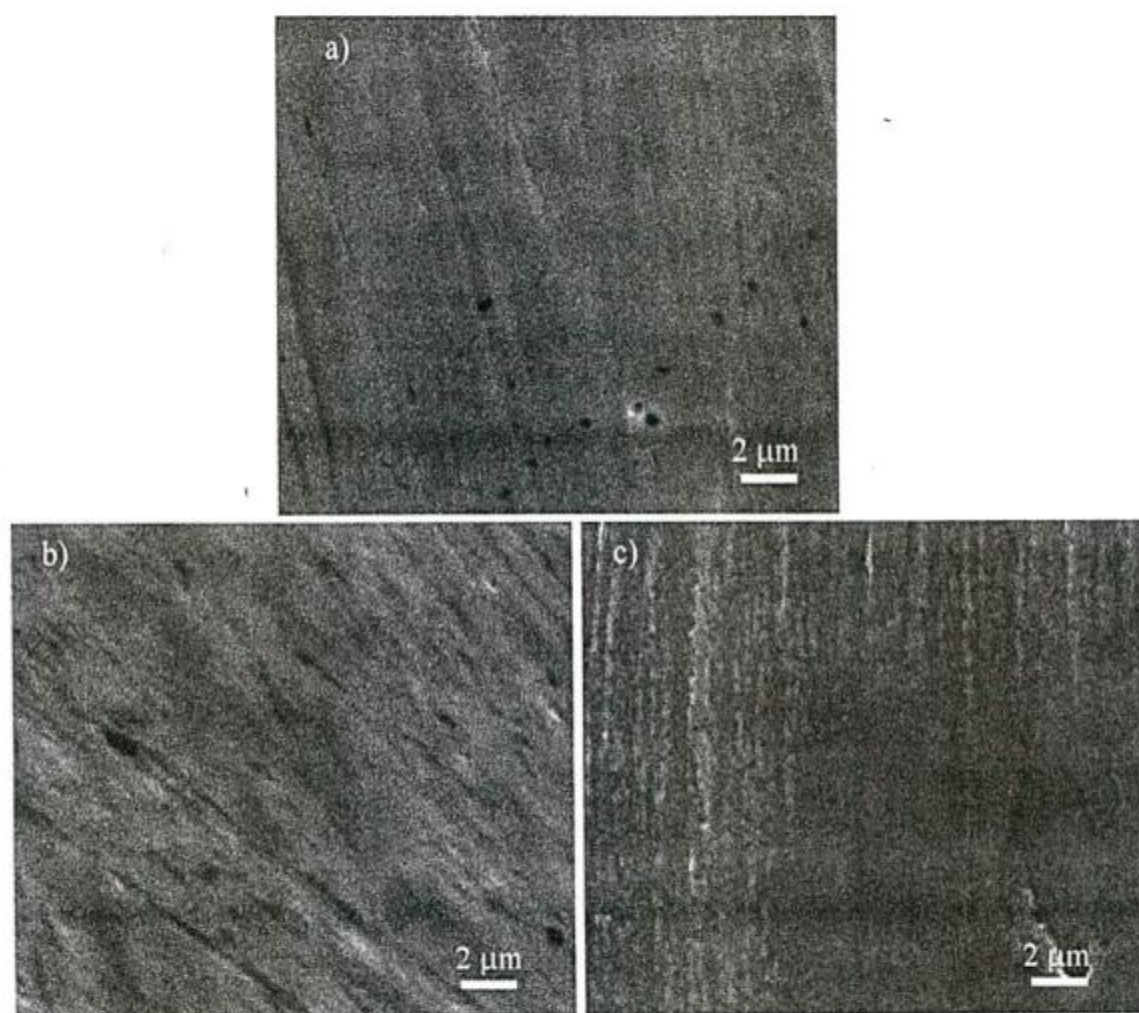


Figura 39: Superficies de los blancos planos tratados con las formulaciones indicadas.
La segunda etapa se realizó a 90 °C durante 1 hora.
a) APAC; b) APMAL; c) APOX.

También se realizaron ensayos modificando las condiciones de la segunda etapa en forma similar a lo realizado para la Aleación 800. En la Figura 40 se presentan los valores de decapados en donde la segunda etapa se realizó a 70 °C durante 6 horas. La probeta decapada con APOX presentó una pérdida de peso muy grande debido a la disolución del metal base. En el caso del APMAL, la pérdida de peso es superior a la obtenida en el ensayo mencionado anteriormente (Figura 36). La diferencia se puede

deber a la disolución del metal base, algo que es mucho más evidente en el caso del decapado con APOX. La Tabla 9 muestra los espesores de óxido d_{ox} y d_{tot} calculados donde la diferencia entre ambos puede ser atribuible a la disolución del metal base.

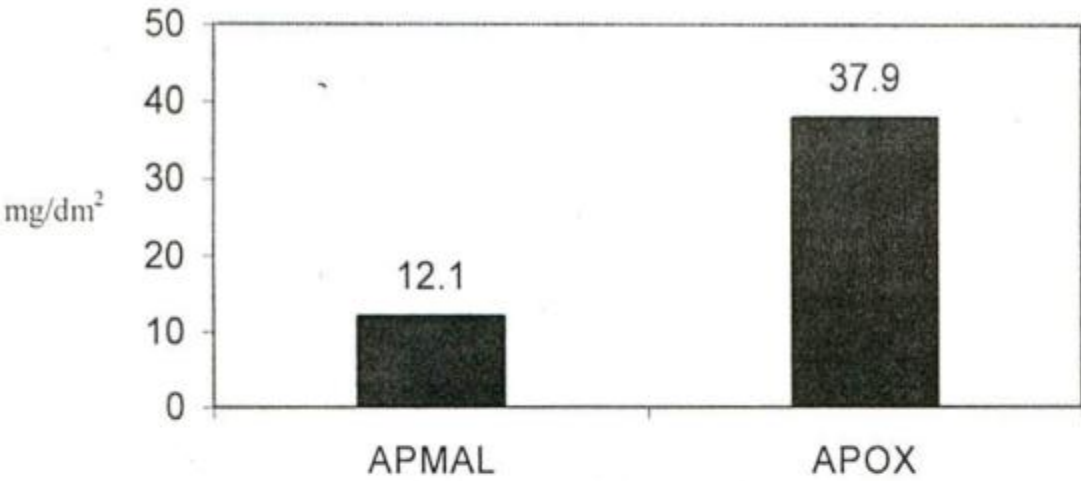


Figura 40: Pérdida de peso por unidad de área de las probetas planas decapadas con las formulaciones indicadas. La segunda etapa se realizó a 70 °C durante 6 horas.

Tratamiento	d_{ox} μm	d_{tot} μm
APMAL	0,23	0,30
APOX	0,73	0,97

Tabla 9: Espesores de óxido en probetas planas obtenidos por decapado. La segunda etapa se realizó a 70 °C durante 6 horas.

La Figura 41 muestra las superficies decapadas para ambas formulaciones, en donde se aprecia la corrosión producida por la formulación APOX. También se pueden apreciar pequeños restos de óxido. En el caso de APMAL, sólo se observaron algunos cristales de óxido sobre las inclusiones de carbonitruros de Ti.

La Figura 42 presenta las pérdidas de peso por unidad de área determinadas en los ensayos de blancos. En estas condiciones, ambas formulaciones superan el valor considerado como referencia en este trabajo, obtenido con la formulación APAC, aunque cabe destacar que la formulación basada en OX produce una pérdida de peso casi 3 veces superior a la producida por el tratamiento APMAL.

La Figura 43 muestra las superficies de los blancos tratados en estas condiciones. Ambas superficies presentan una corrosión acentuada en franjas probablemente asociadas a las rayas de pulido siendo este efecto más marcado en la probeta tratada con APOX. En este caso, además, se pueden observar algunas pequeñas picaduras. Esto

indicaría que la formulación APMAL produce una corrosión menor que la formulación APOX.

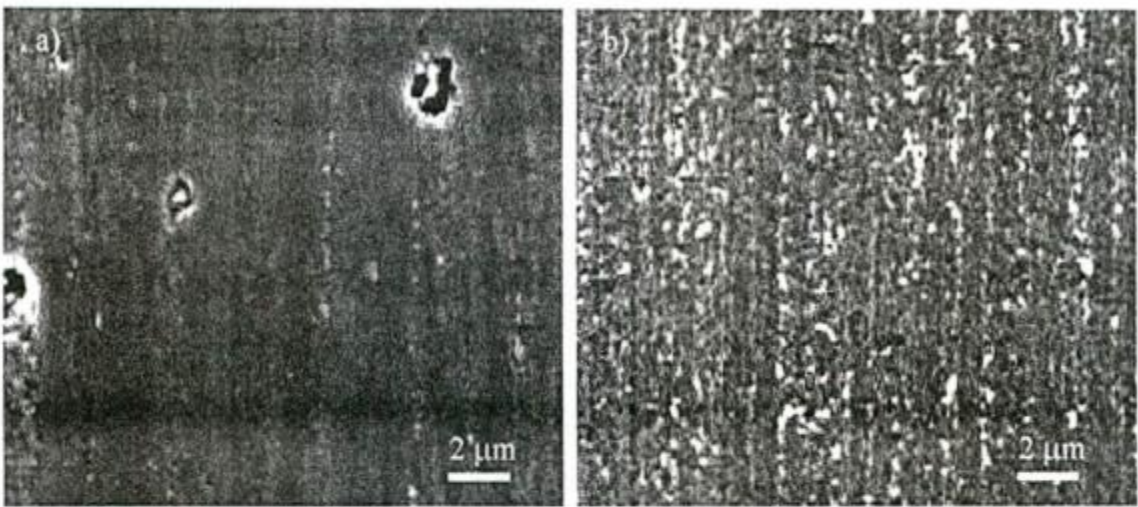


Figura 41: Superficie de las probetas planas decapadas con las formulaciones indicadas. La segunda etapa se realizó a 70 °C durante 6 horas.
a) APMAL; b) APOX.

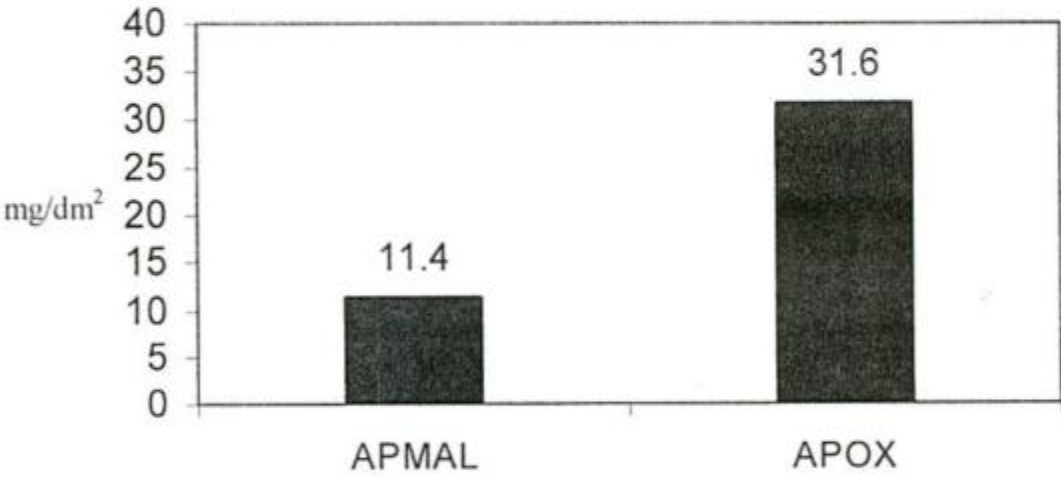


Figura 42: Pérdida de peso por unidad de área de los blancos planos tratados con las formulaciones indicadas. La segunda etapa se realizó a 70 °C durante 6 horas.

La Figura 44 muestra los resultados obtenidos al decapar probetas curvas a 90 °C durante 1 hora con las formulaciones AC y MAL. En ambos casos se realizó el preacondicionamiento de los óxidos con la formulación AP. Estos cupones, obtenidos a partir de tubos, presentan un espesor de óxido mayor al de las probetas planas. La diferencia en espesor puede deberse no sólo a la terminación superficial de las probetas sino también a que provienen de diferentes lotes de material. Como se mencionó anteriormente, la terminación superficial influye sobre el crecimiento de los óxidos.

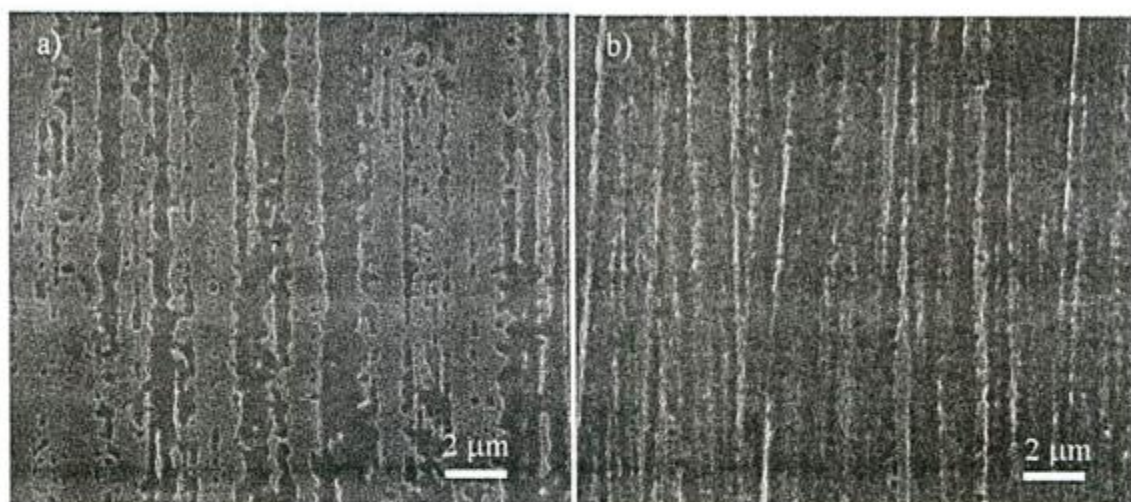


Figura 43: Superficie de los blancos planos tratados con las formulaciones indicadas.
La segunda etapa se realizó a 70 °C durante 6 horas.
a) APMAL; b) APOX.

En este caso, el tratamiento APAC produjo un decapado levemente mayor al APMAL, aunque la diferencia entre los dos valores no es significativa. La Tabla 10 muestra los espesores de óxido obtenidos. Nuevamente, el espesor por corrosión es mayor al espesor de óxido fijo, indicando la liberación de material durante la oxidación.

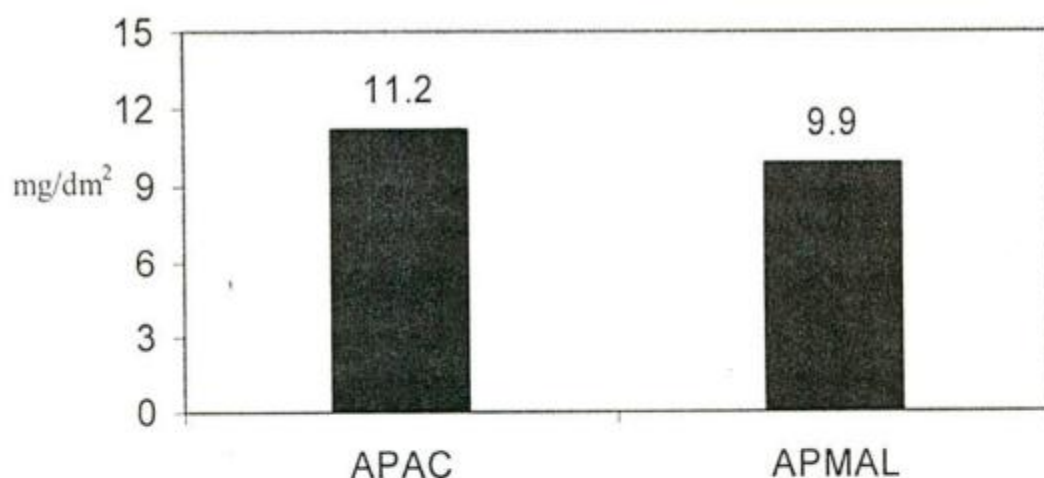


Figura 44: Pérdida de peso por unidad de área de las probetas curvas decapadas con las formulaciones indicadas.
La segunda etapa se realizó a 90 °C durante 1 hora.

Tratamiento	d_{ox} μm	d_{tot} μm
APAC	0,22	0,27
APMAL	0,19	0,23

Tabla 10: Espesores de óxido en probetas curvas obtenidos por decapado.
La segunda etapa del decapado se realizó a 90 °C durante 1 hora.

La Figura 45 muestra las superficies decapadas con las formulaciones mencionadas anteriormente, las que aparecen sin corrosión localizada ni con restos de óxido.

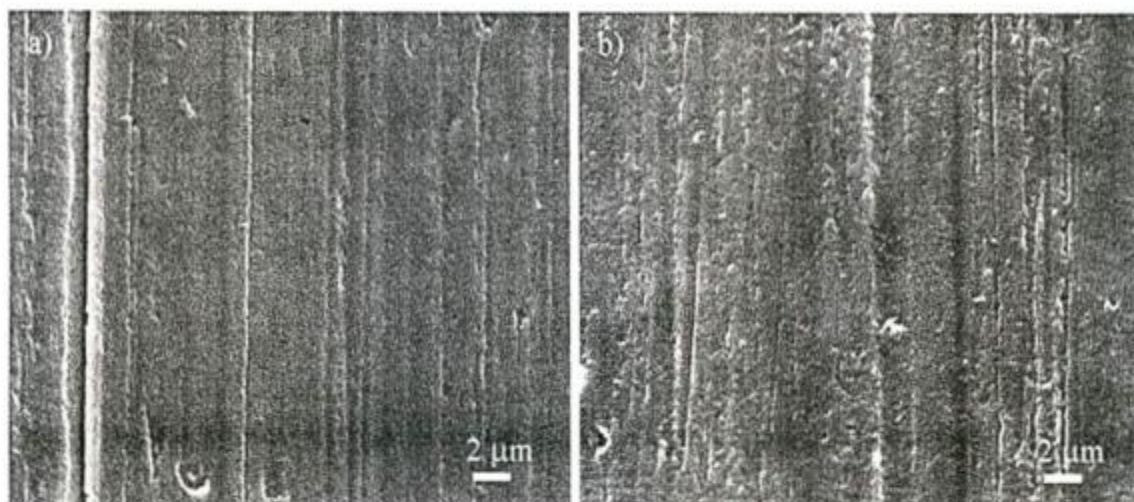


Figura 45: Superficies de las probetas curvas decapadas.
La segunda etapa se realizó a 90 °C durante 1 hora.
a) APAC; b) APMAL.

La Figura 46 muestra las pérdidas de peso por unidad de área de los blancos curvos en similares condiciones. Ambos valores son del mismo orden de magnitud y están en concordancia a lo informado en la literatura.

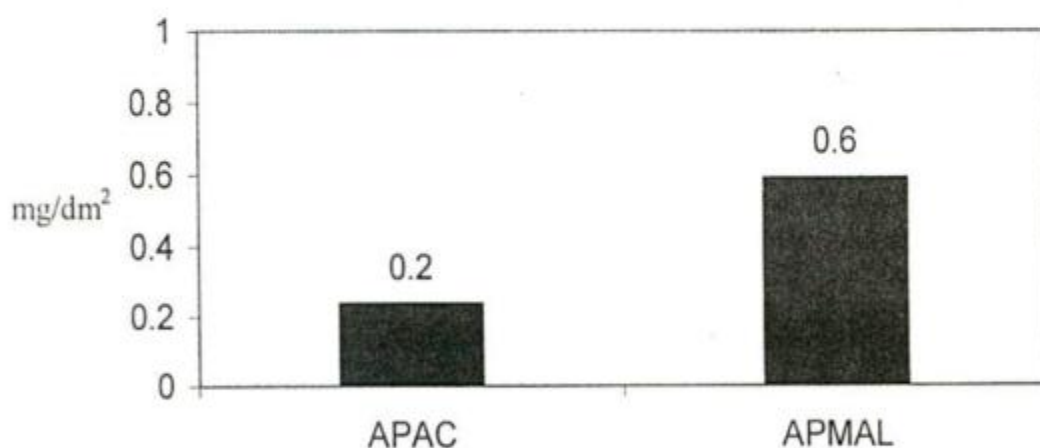


Figura 46: Pérdida de peso por unidad de área de los blancos tratados con las formulaciones indicadas.
La segunda etapa se realizó a 90 °C durante 1 hora.

En definitiva, el tratamiento APMAL presenta una efectividad de decapado similar a la del tratamiento APAC, y una corrosión del material base del mismo orden de magnitud. En la Figura 38 se mostró como la formulación APOX produce una penetración en el blanco de un orden de magnitud mayor a la del tratamiento APAC. La Figura 47 muestra como evoluciona la pérdida de peso por unidad de área del blanco con el tratamiento APOX. En este caso, la segunda etapa se realizó a 70 °C durante el periodo

de tiempo indicado en la parte inferior de la Figura. En todos los casos se supera en un orden de magnitud el valor de referencia de 1 mg/dm².

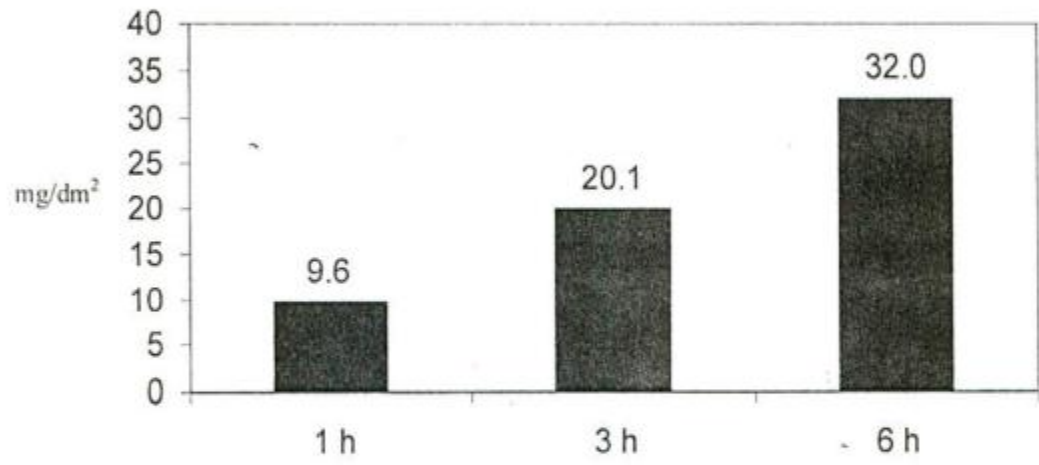


Figura 47: Pérdida de peso por unidad de área de los blancos planos tratados con APOX. La segunda etapa se realizó a 70 °C durante la cantidad de horas indicada.

La Figura 48 muestra la evolución en el tiempo de la pérdida de peso por unidad de área del blanco producida por el tratamiento APMAL. La segunda etapa se llevo a cabo a 70 °C durante la cantidad de horas indicada. Si bien con esta formulación la penetración también aumenta con el tiempo, en todos los casos se obtiene un valor menor que el correspondiente a la formulación APOX.

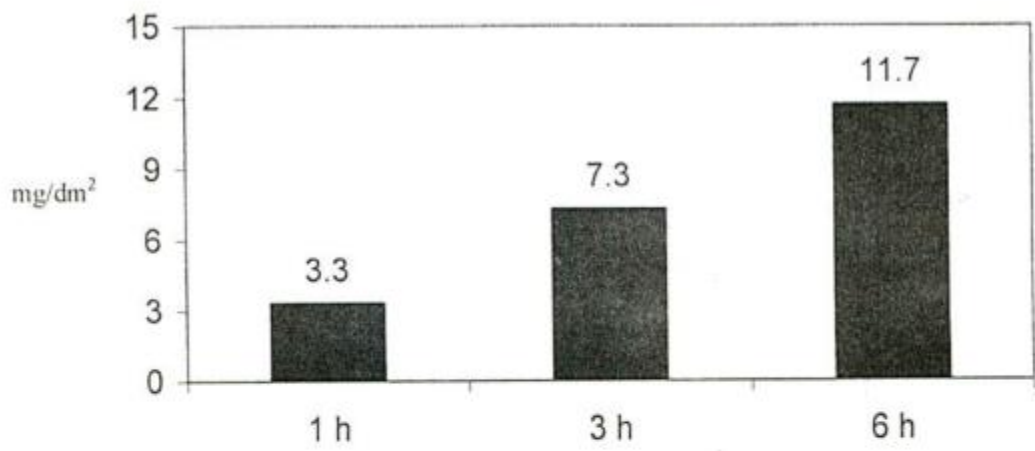


Figura 48: Pérdida de peso por unidad de área de los blancos planos tratados con APMAL. La segunda etapa se realizó a 70 °C durante la cantidad de horas indicada.

En resumen, el tratamiento APMAL resultó una alternativa válida para la limpieza química de probetas oxidadas en medio hidrotérmico a alta temperatura; Produce un decapado similar al del tratamiento APAC y una corrosión en el metal base del mismo orden de magnitud. Además, En ningún caso se observó la formación de precipitados.

El tratamiento basado en oxálico produjo una corrosión en el metal base de un orden de magnitud mayor al de los tratamientos APAC y APMAL y, en algunos casos, formó un precipitado con los iones ferroso generados en la disolución del óxido.

Capítulo IV

Conclusiones y Trabajo a futuro

- Las ferritas de Ni muestran respecto a la disolución con ácido malónico, un comportamiento cinético similar al reportado para el oxálico, si bien con constantes de velocidad notoriamente más pequeñas.
- La variación de la velocidad específica de disolución con el pH de la solución muestra la existencia de un máximo. El mismo ha sido explicado a partir de la compensación de dos factores: la protonización superficial y la concentración del anión monoprotonado del correspondiente ácido. De tal forma el valor del máximo depende de los valores de los respectivos valores de pK y resulta en un corrimiento de 3,5 para el oxálico a un valor de 4,5 para el malónico.
- Este valor de pH para la máxima reactividad del ácido malónico significa una ventaja potencial del mismo, ya que el ataque químico al metal base aumenta con la acidez del medio.
- El agregado de ion ferroso externo produce un efecto catalítico sobre la velocidad de disolución. Este efecto se puede entender si se considera un mecanismo de disolución que implique una transferencia electrónica desde el complejo $[\text{Fe(II)Ox}]$, adsorbido en la superficie, a los iones Fe(III) de la red del óxido. El cambio en el número de oxidación de los átomos de hierro superficiales conduce a la disolución.
- Esta aceleración muestra efecto de saturación, y la relación entre las constantes experimentales y la concentración de ión ferroso se puede modelar siguiendo la ecuación de una isoterma tipo Langmuir. Los parámetros de estas isotermas confirman la mayor reactividad del ácido oxálico a iguales contenidos de ferroso externo. Sin embargo optimizando la cantidad de Fe(II) a incorporar es posible obtener resultados similares entre ambos ácidos sin que aumente considerablemente la agresividad del malónico, cosa que si ocurre en el oxálico, originalmente más agresivo.
- El tratamiento de cupones en una sola etapa con los respectivos ácidos carboxílicos demostró ser ineficiente ya que sólo disuelve los cristales cuboctaédricos de la capa externa quedando adherida la capa interna.
- Un tratamiento en dos etapas, la primera oxidante en medio alcalino y la segunda con los ácidos en estudio mostró resultados muy satisfactorios en cuanto a la disolución de óxidos.

- En el decapado de cupones de Aleación 800 oxidados en medio hidrotérmico a 350 °C durante 20 días el tratamiento en dos etapas que utiliza ácido malónico en la segunda (APMAL) produce resultados similares a los obtenidos con el tratamiento APAC: buena efectividad de decapado y disolución despreciable del metal base. En cambio, el tratamiento que usa oxálico (APOX) produce picaduras y hasta revelado de borde de grano sobre la superficie decapada.
- Los óxidos gruesos crecidos sobre la Aleación 800 por oxidación en solución de LiOH a 350 °C durante 4 días respondieron de una manera diferente para el tratamiento APMAL y APAC. El decapado con APMAL disolvió el óxido de ambas caras de las probetas, mientras que el tratamiento APAC sólo disolvió el de la cara externa quedando óxido en la cara interna. La diferencia de comportamiento en la disolución de los óxidos crecidos en ambas caras se debe a la distinta terminación superficial de las mismas. Las superficies externas de los cupones fueron pulidas mientras que las superficies internas se dejaron tal cual (“as-received”). Esta diferencia conduce a un óxido con otras características y de mayor espesor en la cara interna que resulta más difícil de eliminar. Esto muestra una mayor efectividad del tratamiento que usa malónico respecto del tratamiento APAC.
- En el decapado de cupones de Aleación 600 oxidados en medio hidrotérmico a 350 °C durante 20 días el tratamiento que usa malónico tiene una efectividad de decapado similar a la del tratamiento APAC y produce una pérdida de material base del mismo orden de magnitud. El tratamiento que usa oxálico tiene una efectividad de decapado aceptable pero produce una pérdida de metal base de un orden de magnitud superior con respecto a los otros tratamientos.
- En resumen se ha encontrado que, a la escala estudiada, un tratamiento de dos etapas utilizando permanganato en medio alcalino en la primera y malónico en la segunda de ellas puede considerarse como alternativo a los procedimientos usuales (tales como el APAC y el APOX) para la descontaminación de superficies de Aleación 600 y 800.

4.2 Trabajo a futuro

Hasta aquí hemos presentado una serie de resultados que permiten concluir que el ácido malónico tiene potencial capacidad para ser usado en soluciones decontaminantes o de limpieza química. Como suele ocurrir, el trabajo abre nuevas posibilidades de

investigación, tanto en los aspectos básicos como aplicados. A continuación enumeramos algunos de los posibles caminos a recorrer en la continuidad del proyecto.

- Obtención de cupones oxidados con mayor tiempo de tratamiento.

En el presente trabajo, los cupones se oxidaron en autoclaves estáticas de acero inoxidable durante un periodo de tiempo relativamente corto simulando condiciones de refrigerante primario, lo cual conduce en las aleaciones estudiadas a la formación de óxidos de espesores más delgados que los que crecen sobre estos materiales durante el servicio. Otra forma de lograr un espesor un poco mayor, en condiciones de refrigerante primario, es prolongar el tiempo de oxidación. No obstante, como se mencionó en el capítulo III, debido al crecimiento asintótico de estos óxidos los espesores que se obtendrían también serían pequeños comparados con los reales.

- Realizar nuevos ensayos con óxidos crecidos usando altas concentraciones de Li.

En este trabajo se mostró que otra manera de obtener espesores más gruesos para la Aleación 800, en tiempos compatibles con una duración razonable de los ensayos de laboratorio, es realizar oxidaciones aceleradas en agua con una alta concentración de Li. Sería conveniente extender estos ensayos a los cupones de Aleación 600 y realizar experimentos de decapado con las formulaciones estudiadas.

- Estudiar la influencia de la terminación superficial en las características de los óxidos gruesos crecidos sobre Aleación 800

En función del diferente comportamiento de los óxidos gruesos crecidos en Aleación 800 con distinta terminación superficial frente a los decapados, sería conveniente estudiar en más detalle la influencia de esta variable. Esta tarea implicaría la obtención y caracterización de óxidos gruesos sobre superficies de la misma aleación sometidas a diferentes clases de acabado. Se debería analizar la respuesta a la disolución de cada uno de los óxidos obtenidos.

- Estudiar la evolución de Ni y Fe en solución en los ensayos de decapado de cupones de Aleación 600 y Aleación 800.

A partir de estos ensayos se podría realizar un balance de materia, estimar el espesor de óxido y compararlo con el obtenido a partir de la pérdida de peso. Además conocer la

variación temporal de la concentración de iones permitiría estudiar modelos del proceso de disolución.

- Realizar estudios de tratamiento de los residuos.

Los líquidos residuales contienen los cationes disueltos en forma de complejos aniónicos que pueden ser retenidos por resinas de intercambio. Se debería trabajar en la optimización de este proceso. También sería interesante evaluar procesos alternativos como foto-oxidación de la materia orgánica y deposición electroquímica de los iones.

- Realizar estudios en circuitos de prueba.

Obviamente esta es una etapa posterior. Implica un intento de obtener un procedimiento para trabajar en sistema continuo y requiere la aplicación de conceptos ingenieriles, pero no debe dejar de mencionarse cuando se enumera el trabajo a futuro ya que sería la culminación (sí se exceptúa la aplicación en planta) de la optimización de una solución descontaminante.

Referencias

1. Blesa, M. A., Fernández Prini, R. y Maroto, A. J. G. "Química de Reactores. Módulos I, II y III". Publicación del Curso de Formación en Áreas Básicas para el Desarrollo de Proyectos Nucleoeléctricos, CNEA AC 9, 1979.
2. Decontamination of water cooled reactors. Thechnical Reports Series No. 365, IAEA, 1994.
3. Pick, M. E., Segal, M. G. Chemical decontamination of water reactors. CEGB developments and the international scene. Nucl. Energy, 22, No 6, Dec., 433-444, 1983.
4. Blesa, M. A.; Morando, P. J.; y Regazzoni, E.; "Chemical Dissolution of metal oxides". Ed, CRC Press, Inc.; Boca Raton, Florida; 1993.
5. Iglesias, A., Raffo Calderom M. del C. "Thermal Resistance contributions of oxide growth on Incoloy 800 steam generator tubes". Nuclear Engineering and Design, 219, 1-10, 2003.
6. Pourbaix, M. "Atlas of Electrochemical Equilibria in Aqueous Solutions". Pergamon Press, Oxford, England, 1966.
7. Figueroa, C. A., Sileo, E. E., Morando, P. J. y Blesa, M. A. "Dissolution of nickel ferrite in aqueous solutions containing oxalic acid and ferrous salts". J. Colloid Interface Sci., 225, 403-410, 2000.
8. Segal, M. G. And Sellers, R. M.; "Kinetics of metal oxide dissolution, Reductive dissolution of nickel ferrite by Tris(picolinato)vanadium(II)". J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1, 78, 1149-1164, 1982.
9. Shailajaand, M., Narashimhan, V. J. Nucl Sci and Tech. 28, 748-756 (1991).
10. Osterhout, M. M., "Decontamination and Decommissionig of Nuclear Facilities". Ed. Plenum Press, New York, 1980.
11. Stellwag, B. "The mechanism of oxide film formation on austenitic stainless steels in high temperature water". Corrosion Science, Vol 40, No 2/3, pp 337-370, 1998.
12. Olmedo, A. M., Bordoni, R. "Inspección de las probetas colocadas en las autoclaves on-line del SPTC de la Central Nuclear Embalse – Inspección Mayo 2002". Informe del CP CNEA-NASA CP-E-03/02, UAQ-CAC, Mayo 2003.

13. McIntyre, N. S., Zetaruk, D. G., Owen, D. "X-Ray Photoelectron Studies of the Aqueous Oxidation of Inconel-600 Alloy". J. Electrochemical Society. Vol. 126, No 5, 1979.
14. Allem, R., L'Espérance, G. L., Gonzalez, F., Brennenstuhl, A., Caron, M. "Characterization of oxide films formed on Inconel 600 and Incoloy 800 during exposure to high temperature water". Proc. 50th Annual Meeting of the Electron Microscopy Society of America and the 19th Annual Meeting of the Microscopical Society of Canada, p. 316, 1992.
15. Cook, W. G., Lister, D. H., Ishigure, K., Ono, S. "Titanium incorporation into the oxides of nuclear reactor materials". JCSE, Vol. 6, Paper 13, 2003.
16. M. E. Pick, Proc. ANS/CNA Conf. on Decontamination of Nuclear Facilities, ANS/CNA, Niagara Falls, Canada, 1982, Session 3, 5-19.
17. Ayres, J. A. "Decontamination and Decommissioning of Nuclear Facilities". Ed. Plenum Press, New York, 1980.
18. Hatcher, S. R., Hollies, R. E., Charlesworth, D. H. and Pettit, P. J.; "Reactor Decontamination Process". Canadian Patent 1062590, September 1979.
19. Whitaker, R., "Decontaminating Reactor Coolant Systems". EPRI Journal, June 1984, 17.
20. Shoesmith, D. W., Mancey, D. S., Doern, D. C., Bailey, M. G. "Characterization and dissolution of deposited magnetite films on AISI 304 stainless steel surfaces in EDTA and EDTA/Oxalate solutions". Corrosion, Vol. 45, No. 2, 149, 1989.
21. Borghi, E. B., Ali, S. P., Morando, P. J., Blesa, M. A. "Cleaning of stainless steel surfaces and oxide dissolution by malonic and oxalic acids". J. Nuc. Mat., 229, 115-123, 1996.
22. Tamura, H., Matijevic, E. "Precipitation of Cobalt Ferrites". J. Coll. Int. Science, 90, 1, 1982.
23. Borghi, E. B., Morando, P. J., Blesa, M. A. "The Dissolution of Magnetite by Mercaptocarboxylic Acids". Langmuir, 7, 1652, 1991.
24. Blesa, M. A., Maroto, A. J. G., Morando, P. J. "Dissolution of Cobalt Ferrites by Thioglycolic Acid". J. Chem. Soc. Faraday Trans. I, 82, 2345, 1986.
25. Vogel, A. I. "Quantitative Inorganic Analysis". Logmans (Ed.), London, 3rd Ed. (1961), pag. 787.
26. Leussing, D. L., and Newman, L., J. Am. Chem. Soc. 78, 552 (1956).

27. García Rodenas, L. A., Morando, P. J., Blesa, M. A. "Photodissolution of n- and p- Type Semiconductor Ferrite powders". 11th International Conference on Surface and Colloid science. Fox do Iguaçu, Brazil, Setiembre 2003.
28. Sileo, E. E., Garcia Rodenas, L. A., Paiva Santos, C. O., Stephens, P., Morando, P. J., Blesa, M. A. "Correlation between Reactivity and Metal Occupancy Factors in a series of Cobalt Ferrites" (enviado).
29. Baumgartner, E., Blesa, M. A., Maroto, A. J. G. J. Chem. Soc. Dalton Trans. (1982) 1649.
30. Smith, R. M., Martell, A. E. "Critical Stability Constants". Vol. 5, Plenum Press, New York, 1982.
31. Olmedo, A. M. "Estudio de Películas de óxidos de hierro crecidas y depositadas en diversos ambientes". Tesis doctoral, FCEyN, UBA, 1990.
32. Hoching, W. H., Stanchell, F. W., McAlpine, E., Lister, D. H. Corros. Sci. 25, 531, 1985.
33. Ziemmiak, S.E., Hanson, M. Corrosion Science. 44, 2209-2230, 2002.
34. Alvarez, M. G., Olmedo, A. M., Villegas, M. "Corrosion behaviour of Alloy 800 in high temperature aqueous solutions: long term autoclave studies". J. of Nuclear Materials, 229, 93-101, 1996.
35. Olmedo, A. M., Villegas, M., Geldstein, M. C., Bordoni, R., Blesa, M. A. "Oxidación hidrotermica de la Aleación Incoloy 800". Resúmenes de la VIII Reunion Latinoamericana de Electroquímica y corrosión. Cordoba, Argentina. 538-540, 1988.
36. Lister, D. H. Nuclear Science and Engineering. 58, 239-251, 1975; 59, 406-426, 1976.
37. Lister, D. H., Davidson, R.D., Mc Alpine, E. Corrosion Science 27, 113-140, 1987.
38. Stellwag, B. Habilitationsschrift, Universitat Elangen-Nurnber, Germany, 1991.
39. Villegas, M., Bordoni, R., Olmedo, A. M. "Seguimiento del Comportamiento de los materiales estructurales del SPTC de la Central Nuclear Embalse en las Autoclaves on-line". Informe Final del CP CNEA-NASA, CP-E-04/98, UAQ-CAC, julio,2000.
40. Olmedo, A. M., Bordoni, R. "Inspección de las probetas colocadas en las autoclaves on-line del SPTC de la Central Nuclear Embalse - Inspección mayo 2002". Informe del CP CNEA-NASA CP-E-03/02, UAQ-CAC, Mayo 2003.

41. Villegas, M., Olmedo, A. M., Bordoni, R., Maroto, A. J. G. "Descontaminación química energética, calificación para aleaciones de distinta estructura y composición". XV Reunion Cientifica de la AATN, S. Carlos de Bariloche, Nov. 1987.
42. Sendoya Puente, F. Informe Beca OIEA- CUP 798009P- "Descontaminación y Limpieza de Aceros Inoxidables". CNEA, Febrero-Abril 1999.
43. Lister, D. H., McAlpine, E., Hocking, W. H. "Corrosion product release in light water reactors". EPRI-Rp NP-3460, 1984.
44. Gautsch, O., Lanza, F., Weisgerber, P. "Contamination Mechanisma and Decontamination Techniques in Light Water Reactors". Commission of the European Communities. Joint Research Centre, 1979.
45. Lister, D. H. "Activity transport and corrosion processes in PWRs". Nucl. Energy. Vol. 32, No. 2, Apr., 103-104, 1993.
46. Ensling, J. J., Fleisch, R., Gum, J., Gutlich, P. Corrosion Science, Vol. 18, 797, 1978.