



1A
2 ej.

UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

FACULTAD DE QUÍMICA

**CORROSION SECA DE ACERO INOXIDABLE AISI
316 EN ATMOSFERAS FLUORADAS.**



**EXAMENES PROFESIONALES
FAC. DE QUÍMICA**

**TESIS MANCOMUNADA
QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE
INGENIERO QUIMICO METALURGICO
P R E S E N T A N
EVARISTO AVENDAÑO LOPEZ
SILVESTRE JESUS GARRIDO YAÑEZ**



UNAM – Dirección General de Bibliotecas Tesis Digitales Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS © PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis está protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

I N D I C E

I	INTRODUCCION	1
II	FUNDAMENTOS TEORICOS	3
	2.1 GENERALIDADES DE LOS ACEROS INOXIDABLES	3
	2.2 GENERALIDADES DEL HEXAFLUORURO DE URANIO	31
	2.3 GENERALIDADES DE LA CORROSION SECA POR GASES FLUORADOS	50
III	EQUIPO Y METODOLOGIA PARA LOS ENSAYOS DE CORROSION POR UF ₆ Y TECNICAS PARA SU ESTUDIO.	79
	3.1 DESCRIPCION DEL EQUIPO Y METODOLOGIA	79
	3.2 TECNICAS DE ESTUDIO	94
IV	ESTUDIOS EXPERIMENTALES	106
	4.1 RESULTADOS EXPERIMENTALES Y SU ANALISIS	106
V	CONCLUSIONES	153
	5.1 CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES	153
VI	OBRAS CONSULTADAS	158

CAPITULO I

INTRODUCCION

Actualmente resulta indispensable mejorar u optimizar los proceso industriales con el fin de disminuir el costo de producción, dentro del cual el renglón energético es de considerable trascendencia. Así es como el hombre ha buscado constantemente nuevas formas de obtener energía que proporcionen un alto rendimiento, pero que a la vez tengan un bajo costo, para hacer rentable su utilización. Existen diferentes formas de energía desarrolladas de las cuales la que probablemente cumple mejor el requisito anterior es la energía nuclear, aunque los problemas de almacenamiento de los residuos radioactivos a largo plazo son aún serios y se ha de enfrentar a una tracción de la opinión pública en su contra.

México en cuestión de desarrollo tecnológico de energía nuclear se mantiene con un notable retraso en comparación con los países desarrollados a pesar de que una vez agotado su petróleo no se vislumbra otra fuente alterna para la producción de energía en gran escala. Sin embargo se están haciendo esfuerzos por mejorar; un caso concreto lo constituye el convenio establecido entre la Comisión Federal de Electricidad (CFE) y la Universidad Nacional Autónoma de México (UNAM) para desarrollar un proyecto en esta materia.

El proyecto consiste en diseñar y construir una línea para enriquecimiento isotópico de uranio por el método de ultracentrifugación de hexafluoruro de uranio (UF_6). Esta tarea en la UNAM está a cargo del Instituto de Física (IF) y del Centro de Instrumentos (CI). A esta última institución le correspondió efectuar pruebas básicas de operación, así como determinar la idoneidad de los materiales seleccionados para la construcción del sistema de enriquecimiento, pues se conoce que el UF_6 tiene una acción corrosiva, que bajo ciertas condiciones de presión y temperatura puede llegar a ser catastrófica.

La información con que se cuenta acerca de la resistencia de los materiales metálicos (metales y aleaciones) a una atmósfera de UF_6 , es nula en cuanto al ámbito nacional y escasa en términos internacionales. Esta escasez es debida a la divulgación restringida o al retraso en su publicación, dado que esta información se considera estratégica o clasificada.

Entre los materiales recomendados para el manejo de UF_6 (11,12,13) se encuentran el níquel, monel, cobre, el aluminio y el acero inoxidable 316. El inoxidable

para tanques de almacenamiento, válvulas y todo tipo de accesorios. Como los datos registrados en la literatura son escasos, ambiguos y poco fiables, hubo necesidad de llevar a cabo ensayos con el acero inoxidable AISI 316 en una atmósfera de UF_6 y determinar en forma clara las condiciones bajo las cuales puede emplearse satisfactoriamente en el manejo de este compuesto sin incurrir en riesgos de seguridad.

El presente trabajo de investigación originado por la anterior necesidad, es novedoso y bastante completo, pues no sólo da el comportamiento del material sino que también cuantifica el fenómeno que se lleva a cabo por medio de la variación de peso y lo estudia mediante el uso de técnicas modernas y avanzadas como microscopía electrónica, espectroscopía electrónica Auger (AES) y resonancia nuclear (RN).

En este estudio se contemplan diferentes aspectos, tales como: estudio teórico detallado de aceros inoxidables, de hexafluoruro de uranio y de corrosión seca, contenido en el capítulo II; en el capítulo III se encuentran todos los datos del equipo utilizado para la realización y el estudio de los ensayos, así como también la metodología seguida para efectuar los mismos; en el capítulo IV están registrados todos los resultados obtenidos junto con su análisis y en el último capítulo se encuentran las conclusiones, parte primordial de este estudio, que incluye algunas recomendaciones para posibles estudios posteriores.

Finalmente aparecen las obras consultadas, las cuales están clasificadas de acuerdo al orden en que se mencionan a través de la obra.

CAPITULO II

FUNDAMENTOS TEORICOS.

2.1 GENERALIDADES DE LOS ACEROS INOXIDABLES.

Entre las generalidades de los aceros inoxidables (AI), englobaremos las que presentan mayor relevancia tanto para la investigación científica como para las aplicaciones industriales, tales como diagramas de constitución, clasificación, propiedades (físicas, mecánicas, térmicas y eléctricas), resistencia a la corrosión y aplicaciones. También se dará una breve reseña histórica y evolución de estos aceros.

2.1.1 Historia (1).

Los primeros trabajos realizados para la fabricación del hierro y AI datan del siglo XIX. En aquella época ya se sabía que el hierro aleado con ciertos metales como el cobre, cromo y níquel resistía mejor a la oxidación que los hierros ordinarios.

En el año de 1865 ya se fabricaban, aunque en cantidades muy limitadas, aceros con 25 y 35% de níquel que resistían bastante bien a la acción de la humedad, del aire, etc.

En 1872 Woods y Clark fabricaron algunos aceros con 5% de cromo, presentando una mayor resistencia a la corrosión que los hierros ordinarios.

En Sheffield en 1892 Hadfield estudió las propiedades de ciertos aceros aleados con cromo, dando ya a conocer en sus escritos que el cromo mejoraba sensiblemente la resistencia a la corrosión de los aceros.

En Francia, John Guillet y Portevin desde 1904 a 1910 realizaron numerosos estudios con aceros aleados con cromo y níquel, determinando microestructuras y tratamientos térmicos en muchos de ellos.

El verdadero desarrollo de los AI y sobre todo la fabricación industrial no se hizo, sino hasta los años anteriores a la primera guerra mundial. En el período comprendido entre 1910 y 1914 se desarrollaron casi a la vez y con independencia en Inglaterra y Alemania los dos primeros tipos de aceros inoxidables.

En 1913 M. Harry Brearley, Jefe de los laboratorios de investigación de Thos. Firth-John Brown Ltda., de Sheffield que se dedicaban al estudio de materiales para la fabricación de fusiles y cañones para la marina inglesa, desarrolló los AI con 13% de cromo.

En esa misma época los doctores Strauss y Maurer, de la casa Krupp que se dedicaban en Alemania a los mismos estudios, desarrollaron y patentaron en 1912 dos grupos de AI cromo-níquel de bajo contenido en carbono.

En 1915 Elwood Haynes, en América patentó unos aceros resistentes a la corrosión con una composición de 20-35% de cromo, de 0-25% de tungsteno y pequeñas cantidades de carbono, silicio, níquel y fósforo.

La divulgación de las propiedades y composiciones de los AI se retrasó hasta los años 1920-1921 debido al secreto en que se mantuvieron los trabajos de los países bélicos en los años de la primera guerra mundial y a partir de aquella época, ha venido creciendo su demanda y popularidad extraordinariamente.

2.1.2 Diagramas de constitución.

Antes de iniciar un estudio con detalle y por separado de los aceros inoxidables (AI) de uso más corriente, es interesante señalar, que los diferentes tipos de AI se desarrollaron ensayando experimentalmente numerosas composiciones diferentes.

Estudiar cada tipo de AI por separado sería un trabajo muy pesado de realizar y para facilitar tal labor, se hace uso de los diagramas de constitución.

Sistema hierro-cromo.

El diagrama de fases(2) se presenta en la figura 2.1.1. En él las zonas de alta temperatura están bien estudiadas y aceptadas, mientras que las fronteras de las regiones sigma (σ) y de ferrita más martensita ($\alpha + \alpha'$) no han sido fijadas y posiblemente no lo serán, debido a la lentitud de las reacciones que involucran condiciones al equilibrio.

Observando el diagrama de la figura 2.1.1 se concluye lo siguiente:

La línea de transformación Ac_3 baja cuando se aumenta el contenido de cromo hasta 8% y aumenta al llevarlo hasta 12-13%.

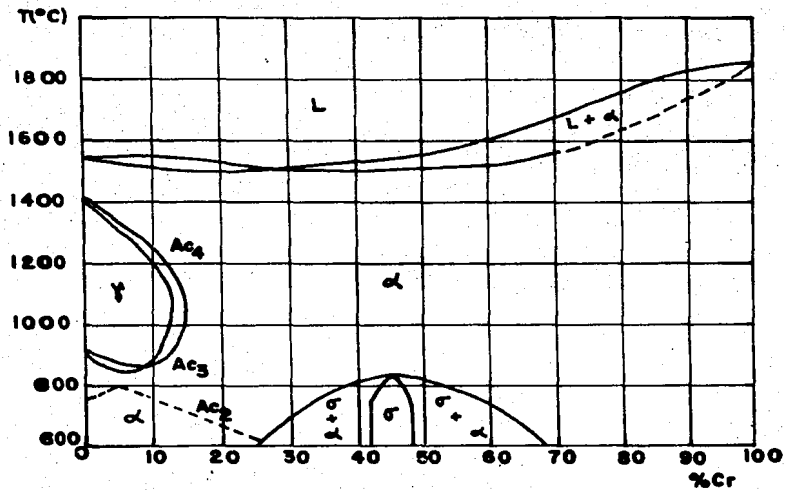
La línea de transformación Ac_4 se baja al aumentar el contenido de cromo desde 0.0 hasta 13%.

La ferrita (α) de todas las aleaciones Fe-Cr con contenido de 0-12% de cromo se transforma en austenita (δ) por calentamiento y en martensita (α') por enfriamiento rápido.

Aleaciones con contenidos superiores al 13% de cromo son ferríticas ya que no presentan transformación ferrita a austenita ($\alpha + \delta$). Aleaciones con contenido de 12-13% de cromo a temperaturas elevadas son estructuras bifásicas de ferrita más austenita ($\alpha + \delta$).

La línea de transformación Ac_2 aumenta con el contenido de cromo hasta 3% y disminuye paulatinamente para contenidos de cromo superiores. Arriba de la línea Ac_2 la estructura es amagnética y por debajo de ella magnética.

Resumiendo, el cromo es un elemento favorecedor de la fase ferrita (α), luego entonces, forma parte del grupo de los elementos llamados alifágenos.



γ. Austenite
 α. Ferrite
 L. Líquido
 σ. Sigma

Fig. 2.1.1. Diagrama hierro-cromo.(2)

La influencia del contenido de carbono en este sistema (Fe-Cr) se resume en lo siguiente:

La zona de estabilidad de la fase austenita (δ) aumenta al incrementarse el contenido de carbono. Para contenidos superiores a 0.6% de carbono, la zona de estabilidad ya no aumenta, quedando el remanente como carburo de hierro-cromo con cierta dependencia de la temperatura.

La fase ferrita pura (α) desaparece en las aleaciones Fe-Cr con contenidos de carbono de 0.1% o mayores.

Las aleaciones Fe-Cr-C con contenidos de cromo superiores a 27% son ferríticas.

La disolución total de carburos en las aleaciones Fe-Cr-C con 25% de cromo sólo es posible para contenidos de carbono bajos.

Sistema hierro-cromo-níquel.

La misma incertidumbre respecto a zonas de estabilidad que existen en el sistema Fe-Cr se presenta en el sistema Fe-Cr-Ni debido también a la lentitud para lograr condiciones al equilibrio(3).

La influencia del níquel en este sistema, consiste en ampliar la zona de estabilidad de la fase austenita (δ), debido a que pertenece al grupo de los elementos llamados gamágenos. Disminuye la temperatura a la cual ocurre la transformación de ferrita a austenita ($\alpha \rightarrow \delta$), a tal grado que la aleación Fe-Ni con 25% de níquel presenta una estructura austenítica a temperatura ambiente(2).

Aumenta la capacidad de temple de los aceros al carbono, debido a una reducción en la velocidad crítica de enfriamiento.

Cuando el contenido de carbono aumenta el contenido de níquel debe disminuir, para conseguir estructuras austeníticas.

Fase sigma (σ).

En los AI además de la ferrita (α), austenita (δ) y carburos, aparece a veces, otro nuevo constituyente que suele recibir el nombre de fase sigma (σ). (Ver diagrama de la figura 2.1.1).

Una de las razones de la formación de la fase sigma (σ) en los AI, puede ser la presencia de ferrita que se transforma en un compuesto intermetálico de Fe-Cr

cuando se someten a una temperatura de 600 a 820°C; cabe señalar que este intervalo varía de un autor a otro, siendo en ocasiones muy reducido y en otras muy amplio(2).

La fase sigma (σ) se desarrolla generalmente en los límites de grano, reduciendo las propiedades mecánicas. En algunos casos puede desarrollarse a tal magnitud que toda la aleación puede estar constituida por la fase sigma (σ).

La fase sigma se caracteriza por:

Dureza superior a 900 unidades Vickers, gran fragilidad debida a la transformación ferrita a sigma ($\alpha \rightarrow \sigma$) que se efectúa con contracción ocasionando grietas muy finas, fuertemente paramagnética, influye en la resistencia a la corrosión y en las propiedades de las soldaduras.

Los elementos silicio, molibdeno, y titanio favorecen la formación de la fase sigma (σ), ya que pertenecen al grupo de los alfégenos.

Se precipita más rápidamente en las estructuras bifásicas ($\alpha + \sigma$), además cuando el acero se ha sometido a una transformación en frío la precipitación se incrementa.

Normalmente la fase sigma (σ) es perjudicial en la mayoría de los casos donde se presenta.

Los sistemas antes citados se ven influenciados por la adición de elementos aleantes(2,4). Los principales efectos de cada elemento se presentan a continuación.

Manganeso: Este elemento, más que favorecer la formación de la austenita (δ) lo que hace es aumentar su estabilidad. Se considera un elemento gamágeno, teniendo una influencia en los aceros de la mitad del níquel. Favorece la formación de la fase sigma (σ) de los aceros ferríticos con 25 a 30% de cromo. Si el porcentaje de manganeso es superior a 10 se presentan aceros austeníticos y también inhibe la fragilidad en caliente al formar sulfuro de manganeso.

Silicio: Es un elemento alfégeno, ya que favorece la formación de la ferrita (α). Amplia los intervalos de composición y temperatura en que resulta estable la fase sigma (σ). Favorece la formación de estructuras bifásicas ($\alpha + \sigma$), aumenta la resistencia en caliente, aumenta considerablemente la temperatura de transformación Ac_1 y reduce la capacidad de temple al aire, así como también la temperatura del punto crítico Ac_3 .

Azufre, Selenio y Fósforo: Aunque estos elementos son nocivos en los aceros, se emplean en cantidades superiores al 0.1% en aceros de gran maquinabilidad. Dificultan la ejecución de la soldadura.

Molibdeno: El molibdeno es un elemento alfégeno. Aumenta la resistencia mecánica en caliente de los AI austeníticos. Favorece la pasividad y resistencia química en presencia de ácidos reductores y de iones cloro. En aleaciones cromo-níquel con contenido de 3% de molibdeno, favorece la formación de las fases sigma (σ) y chi (χ) cuya composición es $Mo_{10}Cr_{12}Fe_{36}$.

Favorece el envejecimiento de los AI endurecibles por precipitación, dando compuestos de Fe-Mo-Cr y Fe-Mo. Para mantener una estructura austenítica si el contenido de molibdeno se aumenta, el de níquel debe aumentarse también.

Tungsteno: Es un elemento alfégeno. Mejora las características mecánicas en frío y en caliente, así como la resistencia a la fluencia.

Aluminio: Favorece la formación de estructuras bifásicas. Es un elemento perteneciente al grupo de los alfégenos.

Nitrógeno: Es un elemento gamágeno de efectos análogos al carbono. El poder austenizante es 30 veces mayor que el del níquel. Debido a su baja solubilidad en los aceros no se añade en un porcentaje mayor a 0.25. Facilita la deformación en frío y en caliente de los AI ferríticos y austeníticos.

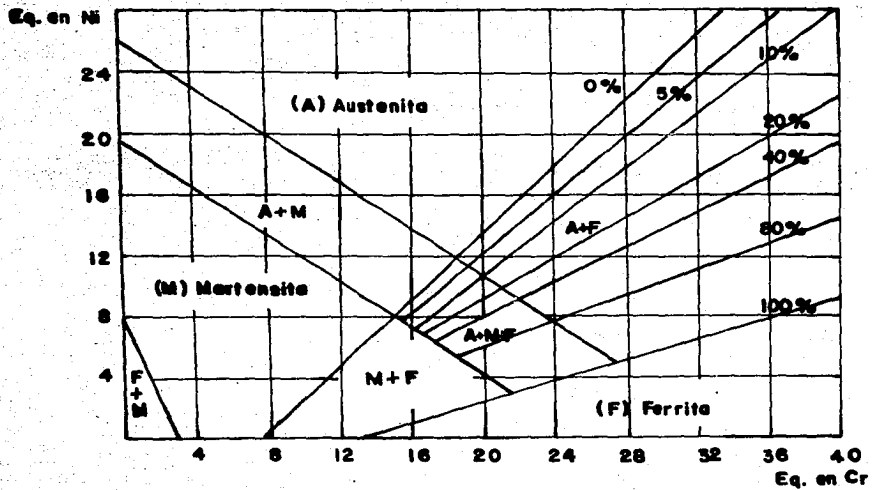
Cobre: Influye notablemente en el envejecimiento de los AI endurecibles por precipitación. Se le considera un elemento gamágeno.

Titanio y Niobio: Favorecen la formación de la ferrita (α). Estos elementos presentan gran avidez por el carbono, formando carburos que evitan la formación de carburos de cromo, los cuales cuando se presentan hacen perder inoxidableidad. Se utilizan para controlar el tamaño de grano de los AI.

Boro: Disminuye sensiblemente la resiliencia. Si forma boruros de hierro y cromo se pierde inoxidableidad. Es un elemento alfégeno.

Cobalto: Favorece el envejecimiento de algunos tipos AI endurecibles por precipitación, teniendo poca influencia sobre la estructura.

Según la cantidad de estos elementos en los aceros, adquieren cierta estructura característica y una forma de cuantificar el efecto de cada uno de ellos es asignar al cromo y al níquel los elementos alfégenos y gamágenos respectivamente. El resultado de esta cuantificación se presenta en el diagrama de Schaeffler de la figura 2.1.2 (2,5).



$$\text{Eq. en Cr} = (\% \text{Cr}) - (\% \text{Mo}) - 1.5(\% \text{Si}) - 0.5(\% \text{Nb})$$

$$\text{Eq. en Ni} = (\% \text{Ni}) - 30(\% \text{C}) - 0.5(\% \text{Mn})$$

Fig. 2.1.2. Diagram de Scheffler(2,5)

Precipitación de carburos.

Cuando los AI se encuentran a temperaturas comprendidas entre los 450 y 900°C durante cierto tiempo, o se les enfría lentamente en dicho intervalo de temperaturas, se origina en ellos una precipitación, fundamentalmente de carburos de hierro y cromo, haciéndose más intensa entre los 600 y 850°C (2,4).

La precipitación generalmente se lleva a cabo en los límites de grano, disminuyendo la cohesión de los mismos y ocasionando que las zonas adyacentes queden empobrecidas, perdiendo su carácter de inoxidable. Este efecto se conoce como sensibilización.

La precipitación se produce preferentemente en los AI austeníticos y es típico encontrarla en las zonas cercanas a los cordones de soldadura.

Los carburos son del tipo $C_6(Cr,Fe)_{23}$, aunque algunos autores no están de acuerdo con ella.

Para evitar la precipitación los aceros deben fabricarse con un contenido máximo de carbono de 0.03% o adicionar elementos como titanio o niobio.

2.1.3 Clasificación de los Aceros Inoxidables.

Existen varias clasificaciones de los aceros inoxidables (AI) de las cuales la más sencilla y la más usual, es la que atiende principalmente a la microestructura del acero(6), en las condiciones normales, que por supuesto, encuentra correlación con la composición química y es la siguiente:

Aceros martensíticos: Son aceros que quedan con estructura martensítica (M) después del temple y aún después del enfriamiento en aire.

Aceros ferríticos: En teoría, los aceros ferríticos están constituidos por una solución de ferrocromo alfa que contiene disuelto muy poco carbono, que en su mayor parte se encuentra en forma de carburos.

Aceros austeníticos: Son aceros cromo-níquel más inoxidables y resistentes a la corrosión que los anteriores grupos.

Aceros austeno-ferríticos: Conocidos también como duplex, tienen un contenido de cromo alto y en comparación con el de los aceros austeníticos el níquel es bajo.

En seguida se presenta la tabla 2.1.1 (7), la cual contiene la clasificación anterior de AI, encontrándose en ella: estructura, tipos clásicos y el efecto principal de los elementos adicionados.

TABLA 2.1.1
 CLASIFICACION DE LOS ACEROS INOXIDABLES (7).

GRUPO ESTRUCTURA ENDURECIBILIDAD	TIPO AISI	COMPOSICION ESTRUCTURAL DE LOS TIPOS BASICOS
Cr	403	Cr 12% ajustado para propiedades mecánicas especiales.
	410	Tipo básico, 12% Cr.
	414	Ni adicionado para aumentar la resistencia a la corrosión y las propiedades mecánicas.
Martensítica (α')	416	P y S adicionados para facilitar el maquinado.
	416Se	Se adicionado para mejorar la maquinabilidad.
Endurecible por tratamiento térmico	418Spec	W adicionado para mejorar las propiedades a alta temperatura.
	420	C más alto para propósitos de corte.
	420F	P y S adicionados para facilitar el maquinado.
	431	Cr más alto y Ni adicionado para mejorar resistencia y propiedades.
	440A	C más alto para aplicaciones de corte.
	440B	Análogo al anterior.
	440C	C aun más alto para tener resistencia.
	440Se	Se adicionado para facilitar maquinado.
Ferrítica (α)	405	Al adicionado a Cr 12% para prevenir endurecimiento.
	430	Tipo básico, 17% Cr.
	430F	P y S adicionados para facilitar el maquinado.
No Endurecible	430Ti	Titanio estabilizador.
	442	Cr más alto para aumentar la resistencia al escamado.
	446	Cr mucho más alto para mejorar la resistencia al escamado.

TABLA 2.1.1
(CONTINUACION)

GRUPO ESTRUCTURAL ENDURECIBILIDAD	TIPO AISI	COMPOSICION ESTRUCTURAL DE LOS TIPOS BASICOS
Cr-Ni	301	Cr y Ni más bajos para mayor endurecimiento por trabajado.
	302	Tipo básico, 18% Cr, 8% Ni.
	302B	Si más alto para mayor resistencia al escamado.
	303	P y S adicionados para facilitar el maquinado.
	303Se	Se adicionado para la maquinabilidad.
	304	C más bajo para evitar la precipitación carburos.
Austenítica (A)	304L	C más bajo para soldadura.
	305	Ni más alto para menor endurecimiento por trabajado.
Endurecible por trabajado en caliente	308	Cr y Ni más altos con C bajo para mayor resistencia a la corrosión y al escamado.
	309	Cr y Ni aun más altos para mayor resistencia a la corrosión y al escamado.
	309CT	Cb y Ta adicionados para evitar precipitación de carburos.
	309S	C más bajo para evitar precipitación de carburos.
	310	Cr y Ni muy altos para aumentar la resistencia al escamado.
	314	Si más alto para aumentar la resistencia a la corrosión.
	316	Mo adicionado para mayor resistencia a la corrosión.
	316L	C más bajo para aplicaciones de soldadura.
	317	Mo más alto para mayor resistencia a la corrosión y excelente resistencia a alta temperatura.
	318	Cb y Ta adicionados para evitar precipitación de carburos.
	321	Ti adicionado para evitar precipitación de carburos.
	347	Cb y Ta adicionados para evitar precipitación de carburos.
	347Se	Se adicionado para proporcionar maquinabilidad.
348	Similar al 347, pero más bajo tantalio (0.1).	

TABLA 2.1.1
(CONTINUACION)

GRUPO ESTRUCTURA ENDURECIBILIDAD	TIPO AISI	COMPOSICION ESTRUCTURAL DE LOS TIPOS BASICOS
Cr-Ni-Mn	201	Cr y Ni más bajos para mayor endurecimiento por trabajado.
Austenítica	202	Tipo básico, 18% Cr, 5% Ni y 8% Mn.
(δ)	204	C más bajo para evitar precipitación de carburos.
Endurecible por trabajado en caliente	204L	C más bajo para aplicaciones de soldadura.

2.1.4 Corrosión.

La resistencia a la corrosión de los AI se considera, aunque no por todos los investigadores, como resultado de la presencia de cromo, generalmente incrementándose con el aumento del contenido de este elemento. Existe cierta especulación respecto al motivo por el cual el cromo confiere inoxidabilidad al acero. El concepto generalmente aceptado, es que cuando existe suficiente cromo se forma sobre la superficie una delgada y transparente capa de óxido. Esta película estabilizada por cromo, es considerada continua, no porosa, insoluble y autorregenerable, previniendo una fuerte corrosión y quedando el acero en estado de pasividad(8).

Los AI normalmente son pasivos y pasan a ser activos cuando son expuestos a soluciones corrosivas medianamente oxidantes. La alta tendencia de disolución es evidente cuando la película pasiva es destruida localmente.

La composición de la película varía de una aleación a otra así como también con diferentes tratamientos, tanto mecánicos como térmicos.

Efecto de los elementos de aleación en la resistencia a la corrosión.

La velocidad a la que los AI desarrollan una película pasiva depende de la composición química y de la atmósfera a la cual está expuesto, es decir, si el medio que los rodea es capaz de proporcionar oxígeno.

En forma general el efecto de cada elemento (2,4,8) en la resistencia a la corrosión es el siguiente:

Cromo: Es el elemento que mayor influencia tiene debido a la película de óxido que forma, dependiendo su desarrollo del contenido de cromo. Se ha encontrado que los grados de AI con contenidos superiores al 10% de cromo desarrollan pasividad. La identidad de la película pasiva formada no ha sido establecida, pero se conoce que, tiene de 25 a 50 Å (4).

Níquel: En general, salvo excepciones muy raras, aumenta la resistencia a la corrosión al reforzar el efecto pasivante del cromo.

Carbono: La influencia de este elemento depende de la forma en que se encuentra en el AI. Si se encuentra uniformemente disuelto su influencia es menos nociva que si se encuentra en forma de carburos. Se considera que los carburos y el resto de la matriz pueden formar pares galvánicos, haciendo al AI más susceptibles de corrosión.

Manganeso: En cantidades inferiores al 1% tiene muy poca influencia en la resistencia a la corrosión. Contenidos de 8 a 10% hace que los AI tengan estructura austenítica, favoreciendo sensiblemente la resistencia a la corrosión.

Silicio: Adiciones de 0.5 a 1% mejoran la resistencia a la corrosión en ciertos ácidos, pero su mayor influencia está en la resistencia a la corrosión a elevadas temperaturas que confiere a los aceros inoxidables.

Azufre, Selenio y Fósforo: En general disminuyen la resistencia a la corrosión.

Molibdeno: Presenta influencia similar a la del cromo. Favorece la pasividad y resistencia química en presencia de ácidos reductores y soluciones cloradas, reduciendo la corrosión por picaduras.

Tungsteno: Es poco sensible su influencia.

Aluminio: En los aceros con cromo, cantidades de 3 a 4% de aluminio hace que presenten buena resistencia a la oxidación en caliente, debida a la formación de una película de alúmina en la superficie. Mejora sensiblemente la resistencia a la corrosión en ambientes salinos. La influencia que presenta es superior a la del silicio.

Nitrógeno: Reduce ligeramente la tendencia a la corrosión por picaduras.

Cobre: Mejora la resistencia a la corrosión de los AI altos en cromo y de algunos austeníticos frente a ciertas soluciones corrosivas (soluciones cloradas, de ácido sulfúrico, etc.).

Titania, Niobio y Tantalio: Tienen como finalidad, evitar la corrosión intergranular al impedir la precipitación de carburos de cromo en los límites de grano.

Efecto del tratamiento térmico en la resistencia a la corrosión.

Los cambios producidos en la microestructura por diferentes tratamientos térmicos, tienen una influencia considerable sobre la resistencia a la corrosión de los AI. Un tratamiento térmico inapropiado puede ocasionar una pronta falla bajo condiciones severamente corrosivas o una gran reducción de la vida en servicio en medios medianamente corrosivos. Los AI normalmente exhiben gran resistencia a la corrosión cuando todo el carbono está en solución, produciendo una estructura homogénea de fase simple (8).

Efecto de la soldadura en la resistencia a la corrosión.

El grado de sensibilización (precipitación de carburos), inducido por la soldadura, varía principalmente con el calor introducido por unidad de longitud de soldadura y con la velocidad de recorrido; siendo esta variación directa e inversamente proporcional respectivamente. En el caso de soldadura de arco, se produce poca sensibilización, mientras que en la soldadura de oxígeno-gas la sensibilización es considerable. La soldadura debe estar bien espaciada y bien localizada. Si se usan AI extra bajos en carbono (304L y 316L) o aceros estabilizados (321,347), el control de los efectos térmicos para evitar sensibilización no es necesario (8).

Efecto del estado superficial en la resistencia de la corrosión.

Las superficies lisas y libres de imperfecciones, como manchas, trazas de cascarrilla y otros materiales extraños reducen la probabilidad de corrosión. Mientras que superficies rugosas son más susceptibles a retener polvos, sales y mezclas que tienden a generar ataque localizado. Por consiguiente, para asegurar una vida en servicio duradera y satisfactoria, la condición superficial del AI debe ser cuidadosamente atendida (8).

Efecto del diseño y fabricación en la resistencia a la corrosión.

Fallas debidas a la corrosión se pueden eliminar por cambios en el diseño, sin cambiar el tipo de AI. Los factores a considerar incluyen diseño de juntas, continuidad de superficies y concentración de esfuerzos. También es esencial la eliminación de cortes, rayaduras, etc., así como también evitar los diseños que tiendan a tener zonas con: soluciones concentradas, puntos fríos o calientes, sobreflujos o derrames estancados entre el soporte y el contenedor (8).

Tipos de corrosión.

El mecanismo de corrosión que se desarrolla en los metales y aleaciones es diferente y muy específico en cada caso. Se han publicado variados tipos de corrosión de AI de grados específicos en medios ambientes dados. Una breve discusión de estos tipos se presenta a continuación.

Corrosión intergranular: Este tipo de corrosión se da fundamentalmente en los AI austeníticos, principalmente en los no estabilizados que contienen más de 0.03% de carbono, debido a la precipitación de carburos de Cr-Fe complejos a lo

largo de los límites de grano, cuando el Al se expone a una temperatura entre 450 y 900°C. Si en estas condiciones se le sitúa en medios corrosivos, pueden experimentar un ataque intergranular, que recibe el nombre de corrosión intergranular (3).

Las causas de precipitación de carburos pueden ser: tratamientos térmicos mal realizados, calentamientos o enfriamientos defectuosos durante la transformación del Al, calentamientos sufridos en zonas cercanas a cordones de soldadura y alguna combinación de las anteriores.

La precipitación de carburos en Al puede evitarse o eliminarse por medio de: la reducción del contenido de carbono a un nivel igual o menor de 0.03%; utilizándose Al de extra bajo carbono, adicionar al Al elementos aleantes más activos que el cromo por el carbono, tales como el titanio y el niobio (2); siendo la cantidad de titanio cinco veces más o la de niobio ocho veces más que la cantidad de carbono para poder hablar de Al estabilizados; variar la composición del acero de tal manera que la suma de elementos alógenos, exceda la posición de equilibrio y forme una estructura bifásica austenoferrítica ($\delta + \alpha$), calentar a una temperatura entre 1040 y 1150°C para disolver los carburos, evitando precipitación por medio de un enfriamiento rápido. Para un tratamiento térmico efectivo la pieza debe ser calentada y enfriada completamente y no en partes (8).

Existen varios ensayos para detectar susceptibilidad a corrosión intergranular (8), como son: prueba Huey 65% de ácido nítrico en ebullición, prueba de Cu-CuSO₄-H₂SO₄, prueba de HNO₃-HF, prueba del ataque del ácido oxálico y prueba del Fe₂(SO₄)₃-H₂SO₄.

Resulta peligroso que un acero quede sensibilizado a la corrosión intergranular, ya que en ocasiones, después de ser atacado se ve muy normal, siendo que su resistencia se ha reducido. En general se manifiesta la corrosión intergranular por pérdida de brillo y sonoridad, transformándose en quebradizo (2).

Corrosión selectiva o por picaduras: Cuando un Al pasivado pierde esta propiedad en algún punto y bajo ciertas circunstancias que impidan la restauración de la pasividad, puede darse una rápida penetración. Esto obedece a la formación de una celda electrolítica activa-pasiva, entre una gran área catódica (pasiva) y una pequeña área anódica (activa) actuando, el oxígeno de los alrededores como despolarizador, manifestándose como picaduras muy finas que se desarrollan rápidamente en profundidad y longitud (2).

Las soluciones que contienen cloruros, bromuros e hipocloritos son perjudiciales debido a que son promotoras de la formación de celdas activa-pasivas. Los

cloruros ácidos en sus estados de valencia más altos (cúprico y férrico) son particularmente severos (8).

La composición del acero y su estructura son factores que también influyen en este tipo de corrosión, por lo que adiciones de molibdeno, cobre y nitrógeno reducen la tendencia a este tipo de corrosión (2).

Corrosión galvánica o por celda de concentración: Está fundamentada en la formación de zonas catódicas y anódicas, creando pares galvánicos que son la causa de la rápida destrucción del material que forma las zonas anódicas (2).

Los factores que influyen sobre la corrosión galvánica son: conductividad del circuito, potencial entre ánodo y cátodo, polarización, áreas relativas del cátodo y ánodo, ensambles geométricos entre superficies de metales diferentes y contacto entre metales. De estos factores el que más influencia tiene es el de las áreas relativas del cátodo y ánodo. Cuando se tiene un ánodo pequeño y un cátodo grande, la densidad de corriente en el ánodo se incrementa generando un gran incremento en la velocidad de corrosión (8).

Para evitar este mecanismo de corrosión, se recomienda que materiales diferentes no estén en contacto o muy próximos en instalaciones o estructuras. En un mismo material puede suceder corrosión debido a heterogeneidades de éste o del medio ambiente.

Corrosión bajo tensión: Cuando en los Al quedan tensiones residuales o se crean éstas por esfuerzos externos (tales como: tracción, deformación en frío, soldadura, etc.) y se les sumergen a determinadas soluciones, especialmente las cloradas, pueden producirse pequeñas fisuras si las zonas expuestas están sujetas a tracción (8).

Los Al austeníticos son los que presentan mayor tendencia a la formación de este tipo de corrosión. Para eliminar las tensiones residuales, basta con someter a los Al a un tratamiento térmico de relevo de tensiones. Las grietas producidas por corrosión bajo tensión son generalmente transgranulares, pero se dan casos en que son intergranulares (2).

Corrosión en grietas (por contacto): Las grietas formadas por juntas o conexiones o puntos de contacto entre metales y no metales, frecuentemente están sujetas a ataque. Similarmente los depósitos de materia extraña pueden promover ataque local en una grieta, como el abasto de oxígeno está limitado entonces la película de óxido pasiva no puede repararse, apareciendo una celda de concentración diferencial. Si la concentración de oxígeno decrece por abajo del límite necesario para mantener pasividad en el área anódica, existe un efecto

electrolítico doble. Los aceros al cromo frecuentemente presentan este mecanismo de corrosión en su almacenamiento, al utilizar empaquetaduras grafitizadas (2).

De los AI, los austeníticos, son los que presentan mayor resistencia a este tipo de corrosión.

Corrosión uniforme: Se presenta y se extiende en toda la superficie del AI, produciendo una pérdida de espesor y por consiguiente, una disminución de la resistencia mecánica (2).

2.1.5 Aceros inoxidables austeníticos.

En esta sección trataremos las características principales de esta familia de AI, citada en la clasificación anteriormente dada, ya que esta familia de AI tiene un gran interés en el estudio presente.

Características metalúrgicas.

Los aceros inoxidables austeníticos (AIA) pueden clasificarse en dos categorías basadas en su estructura, es decir, austenita estable y austenita metaestable. Los AIA estables son aquellos que después de considerables cantidades de deformación en frío, mantienen la austenita (δ), mientras que en los AIA metaestables la austenita (δ) se transforma a una estructura de tipo acicular o martensítica.

El efecto de la composición podría esperarse como dual, ya que, experimentalmente se ha comprobado que la presencia del níquel en los AIA de contenido elevado de cromo favorece la formación de la austenita estable, además de modificar su estructura microscópica influyendo en el endurecimiento de la solución sólida. De igual manera que el níquel la adición de otros elementos influye sensiblemente, siendo el mecanismo complejo (3).

El aspecto más importante que afecta la tensión de deformación en frío de los AIA es la temperatura a la cual se realiza el conformado. Metalúrgicamente este efecto puede describirse en términos de la temperatura de inicio de transformación martensítica (M_s), dado que la temperatura a la que el laminado en frío se lleva a cabo está por abajo de la temperatura M_s , la deformación plástica causará que la austenita (δ) se transforme a martensita (α'), dando lugar a un incremento en la tensión. Sin embargo, si la temperatura del conformado en frío está ligeramente arriba de M_s la transformación martensítica no ocurrirá y el consecuente endurecimiento por deformación se reducirá proporcionalmente. Para los también llamados AIA metaestables, la temperatura M_s esta por encima de la temperatura ambiente y para operaciones de conformado en frío se tiene un gran incremento en la tensión.

El crecimiento de grano no tiene influencia en las propiedades mecánicas, pero tiene el inconveniente que para aceros embutidos suele presentarse lo que se denomina "piel de naranja", que dificulta operaciones de pulido (2).

En estos aceros y en general todos los AI, el tiempo de permanencia para la temperatura de tratamiento deberá ser como mínimo el doble que en los aceros al carbono, debido a su baja conductividad térmica.

Propiedades a temperatura ambiente (3).

La ductilidad de los AIA representada por los porcentajes de elongación y reducción de área es excelente, indicando que pueden sufrir severas deformaciones sucesivas.

La resistencia al impacto proporcionada por la prueba Charpy ranurada en V es excelente.

El módulo de elasticidad es ligeramente menor que el de los aceros aleados y al carbono.

El conformado en frío puede realizarse a excepcionalmente altos esfuerzos de tensión y deformación, manteniendo ciertas cantidades de ductilidad y tenacidad, por eso son considerados como materiales de alta resistencia estructural.

La acritud producida por una deformación en frío, no solo endurece el acero, sino que, aumenta su permeabilidad magnética y su límite de fatiga.

En los AIA el límite de proporcionalidad es difícil determinarlo por lo que se suele considerar el que corresponda a un alargamiento permanente de 0.2%.

Todos los AIA son amagnéticos.

Propiedades criogénicas.

La ausencia de fragilidad a bajas temperaturas es una buena propiedad que presentan los AIA. Algunas propiedades se modifican cuando los AIA se someten a bajas temperaturas (2), en la forma siguiente:

Propiedades que aumentan: Resistencia a la tracción, límite elástico, módulo de elasticidad, resistencia a la compresión, límite de fatiga, densidad, difusividad térmica y permeabilidad magnética.

Propiedades que disminuyen: Calor específico, emisividad, resistividad eléctrica, conductividad térmica y dilatación térmica.

2.1.6 Aplicaciones de los aceros inoxidable austeníticos.

Las posibilidades de aplicación de los AIA dependen de varios factores, como son, sus propiedades mecánicas a diferentes temperaturas, resistencia a los diversos tipos de corrosión; soldabilidad, fácil conformado en frío y en caliente, tiempo de vida, deformación permitida y el más importante de todos: el costo (3).

Todos estos factores se encuentran relacionados con la composición química y estructura.

En cuanto al campo de aplicaciones (6) de estos aceros podemos decir que es muy extenso, tanto desde el punto de vista de su resistencia a la corrosión, como de su resistencia mecánica. Así, tienen aplicaciones en las industrias química y farmacéutica, fotografía, alimentación en general, aeronáutica y naval, en la fabricación de artículos domésticos, en las técnicas de vacío, nucleares y de transporte, en decoración y arquitectura, etc.

Los grados AISI 301, 302 y 304 tienen aplicaciones en la industria alimentaria, en artículos domésticos, en arquitectura, en cubas de fermentación y equipos para ácido nítrico. El tipo AISI 304L tiene aplicaciones para elementos soldados, para revestimiento interior de tolvas de carbón, tanques vaciadores de elementos fertilizantes, etc., debido a que puede recocerse sin riesgo de corrosión intercrystalina.

Los grados AISI 321 y 347, estabilizados con titanio y niobio respectivamente, tienen aplicaciones en estructuras soldadas, principalmente en construcciones que trabajan en el intervalo de temperatura en el cual se presenta la precipitación de carburos.

De hecho, se dispone de una gama muy variada de AIA pero precisamente por esto hay que tener cuidado especial a la hora de elegir el acero.

2.1.7 Acero inoxidable austenítico AISI 316.

A continuación se presenta un estudio en detalle del acero inoxidable austenítico AISI 316 (2,7), debido a que es el tipo de acero con el cual se realiza la presente investigación de corrosión.

Composición química (% en peso).

Cr: 16-18	C: 0.08 máx.
Ni: 10-14	Si: 1.00 máx.
Mo: 2-3	P: 0.045 máx.
Mn: 2.0 máx.	S: 0.03 máx.

Generalidades.

Comparado con el AIA AISI 304, debido al contenido de molibdeno su resistencia a la corrosión es superior; sobre todo al ácido sulfúrico, a cloruros y a los ácidos orgánicos. También es más resistente en presencia de agua de mar y en medio ambiente natural, pero es menos resistente al ácido nítrico en ebullición. Es menos sensible a la corrosión por picaduras ante los vapores del ácido acético y soluciones de cloruros, bromuros y yoduros. Sufre de sensibilización a la corrosión intergranular por precipitación de carburos entre 450 y 900°C lo que puede evitarse con un "temple" austenítico. El problema de sensibilización es muy común en la soldadura, quedando su empleo restringido a piezas que posteriormente puedan recibir el tratamiento térmico antes citado. Las soldaduras deben ser decapadas y pasivadas para evitar núcleos iniciales de corrosión (2).

La estructura de este acero es austenítica a cualquier temperatura, y es amagnético.

Transformaciones en caliente.

El enfriamiento desde 1150 a 950°C deberá hacerse en aire. La temperatura inicial para el tratamiento térmico de relevo de tensiones dependerá del grado de deformación, llegando hasta 1225°C cuando se tienen grandes reducciones, pero las permanencias deberán ser cortas para evitar en lo posible la formación de ferrita (α), ya que ésta dificulta la transformación en caliente.

Por su baja conductividad térmica es necesario darle mayores tiempos de permanencia que en el caso de los aceros comunes.

Tratamientos térmicos.

Temple austenítico (hipertemple): Se realiza entre 1050 y 1120°C con la finalidad de disolver los carburos precipitados, el enfriamiento se hará en agua para evitar reprecipitación. Debido a la gran velocidad de enfriamiento conseguida con el agua, se le conoce como hipertemple, aunque cabe señalar que no existe transformación de fase.

Relevo de tensiones: Ver transformaciones en caliente.

Propiedades.

Propiedades físicas:

Temperatura de fusión 1357-1385°C.

Calor específico (cal/g°C)	Densidad (g/cm ³)	Temperatura (°C)
0.079	8.02	-160
0.085	8.01	-140
0.094	7.99	-75
0.108	7.95	20
0.116	7.92	90
0.126	7.88	200
-	7.83	320
0.135	7.79	430
-	7.74	540
0.140	7.69	650
-	7.64	760
0.155	7.59	870

Conductividad térmica. Ver figura 2.1.3.

Coefficiente de dilatación térmica medio

(mm/mm °C)*10 ⁶	T (°C)
12.8	-185- 20
13.3	-130- 20
14.1	- 70- 20
14.8	- 80- 20
15.7	20-100
17.7	20-500
18.7	20-800

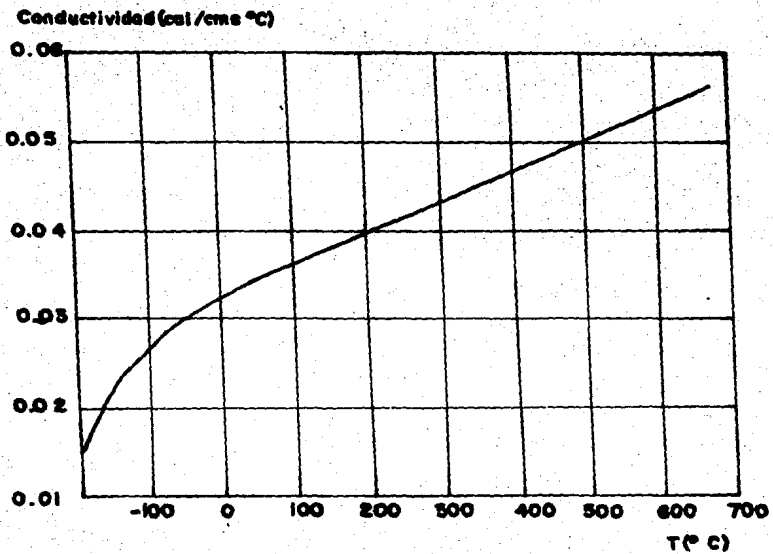


Fig. 2.1.3. Conductividad térmica en función de la temperatura.(2)

Propiedades eléctricas:

Permeabilidad magnética (200 H recocido) = 1.02

Resistividad eléctrica ($\mu\Omega\text{cm}$)	Temperatura (°C)
74	20
79	90
87	200
93	320
99	430
104	540
110	650

Resistencia térmica:

Temperatura máx. de operación (°C)

Servicio intermitente	857
Servicio continuo	912

Propiedades mecánicas (recocido):

Estructura	Austenita (δ)
Resistencia a la cedencia (psia)	30,000
Resistencia a la fractura (psia)	75,000
Elongación (% en 2 in)	40
Reducción de área (%)	50
Módulo de elasticidad (psia)* 10^{-6}	29
Dureza Brinell	200 máx.
Dureza Rockwell B	95 máx.
Resistencia al Impacto Izod (ft/lb)	70 mín.
Resistencia al creep (psia a 1,000°F)	
Flujo de 1% en 10,000 hrs.	24,000
Flujo de 1% en 100,000 hrs.	15,000

Equivalencia del AIA AISI 316 en otros países.

País	Simbología	Norma
Alemania Occidental	X5CrNiMo 18-10	DIN
Alemania Oriental	X5CrNiMo 18-11	DDR TGL
Checoslovaquia	17.345	CSN
España	X6CrNiMo 17-12-03	UNE
Francia	Z6 CND 17-11	AFNOR
Inglaterra	A12	BS
Italia	X8 CND 17-12	UNI
Japón	SUS 32B	JIS
Rumania	SO6C19N11Mo2	STAS
Suecia	S15 2343	SIS14
Unión Soviética	SW-04Ch19N11M3	UDSSR GOST
Estados Unidos	316	AISI
	30316	SAE
	S31600	UNS

2.2 GENERALIDADES DEL HEXAFLUORURO DE URANIO.

En esta sección presentaremos un estudio detallado del hexafluoruro de uranio (UF_6), en cuanto a propiedades físicas y termodinámicas, reactividad química, manejo y purificación, debido a que son de suma importancia para la puesta en corrosión de las muestras. Asimismo las medidas de seguridad necesarias en el manejo de UF_6 , dada la alta peligrosidad que representa el trabajar con este compuesto.

2.2.1 Propiedades físicas (9,10).

Dado el alto interés tecnológico del UF_6 , sus propiedades físicas y químicas han sido ampliamente estudiadas. Sin embargo, los resultados de estos estudios tienen generalmente una difusión restringida y, cuando son publicados, se hace con un notable retraso.

Estructura.

A la temperatura y presión ambientales el UF_6 es un sólido cristalino blanco, volátil y que sublima lentamente. En condiciones adecuadas de presión y temperatura, llega a fundir para dar un líquido incoloro y transparente de alta densidad.

El UF_6 cristaliza en el sistema ortorrómbico, siendo sus constantes de red: $a=9.900 \text{ \AA}$, $b=8.962 \text{ \AA}$, $c=5.207 \text{ \AA}$, $\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$.

La estructura molecular del UF_6 líquido o gaseoso es la de un octaedro con una disposición totalmente simétrica, con el átomo de uranio en el centro y los átomos de flúor en los vértices, siendo las distancias de enlace U-F de 2.04 \AA .

Diagrama de fases.

En la figura 2.2.1, se muestra el diagrama de fases del UF_6 . Su punto triple se localiza a 64.02°C y 1137.5 mm de Hg, es decir por encima de la presión atmosférica, por lo que el UF_6 no llega a fundir a esta presión, sin que por lo tanto pueda hablarse de un punto de fusión propiamente dicho. Conviene sin embargo definir un punto de sublimación, o aquel en que la presión de vapor del sólido alcanza los 760 mm de Hg y que se encuentra a los 56.4°C .

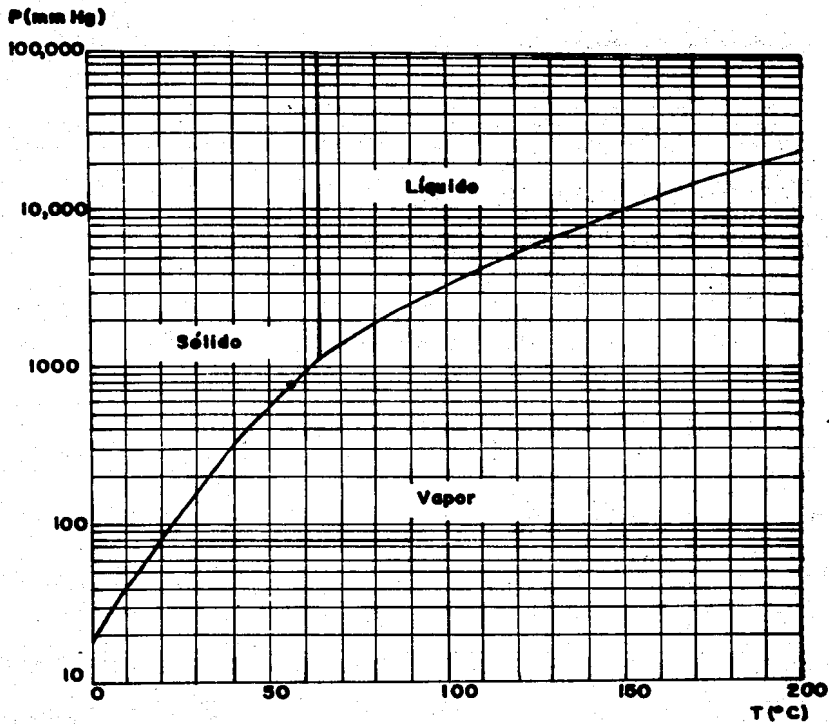


Fig. 2. 2. 1. Diagrama de fases del UF_6 (13)

Constantes críticas.

Debido a discrepancias en los valores obtenidos en los primeros trabajos realizados para determinar el punto crítico en el diagrama de fases del UF_6 , las constantes críticas han sido objeto de diversos estudios, hasta conseguir una buena concordancia entre los resultados obtenidos experimentalmente y los calculados teóricamente.

Actualmente se toman como valores más confiables los siguientes: Temperatura crítica = 503.3 °K, presión crítica = 45.5 atm., densidad crítica = 1.375 g/cm³ y volumen molar crítico = 0.256.

Conductividad térmica.

El valor de la conductividad térmica de UF_6 gaseoso puede expresarse, por la siguiente ecuación, obtenida promediando valores calculados y experimentales, asignándoles igual peso estadístico. Es aplicable entre 0 y 100 °C.

$$K = (1.459 + 0.00614t) * 10^{-5} \quad (\text{cal/cm s } ^\circ\text{C}) \quad \dots \dots \dots 1$$

Para el UF_6 líquido la conductividad térmica varía linealmente con la temperatura. A 72 °C su valor es de $3.83 * 10^{-4}$ (+ 3%) cal/cm s °C.

La conductividad térmica del UF_6 sólido, no se encuentra reportada.

Presión de vapor.

Como se observa claramente en el diagrama de fases, la presión de vapor del UF_6 crece muy rápidamente con la temperatura, extremo éste que habrá que considerar muy cuidadosamente a la hora de fijar las condiciones de operación y diseñar los equipos de manejo de este compuesto.

La presión de vapor del sólido entre 0 y 64 °C se puede calcular con un 95% de nivel de confianza y con un error del 0.05%, por la expresión:

$$\log P = 6.38353 + 0.0075377t - 942.76/(t + 183.416) \quad \dots \dots \dots 2$$

Para el intervalo entre -200 y 0 °C, por

$$\log P = -2751/T - 75.0 \exp(-2560/T) - 1.01 \log T + 13.797 \quad \dots \dots \dots 3$$

donde t y T son la temperatura en $^{\circ}\text{C}$ y $^{\circ}\text{K}$ respectivamente y la presión se obtiene en torr.

La presión de vapor del UF_6 líquido desde 64 hasta 116°C y desde 116°C hasta el punto crítico, se puede determinar respectivamente por:

$$\log P = 6.99464 - 1126.288/(t + 221.963) \dots\dots\dots 4$$

$$\log P = 7.69069 - 1683.165/(t + 302.148) \dots\dots\dots 5$$

donde t es la temperatura expresada en $^{\circ}\text{C}$ y la presión se obtiene en torr. Ambas expresiones con el 95% de nivel de confianza y el 0.03 y 0.3% de error respectivamente.

Densidad.

Las determinaciones experimentales de la densidad del UF_6 sólido parecen indicar que varía linealmente con la temperatura entre 20 y 62.5°C . Se representa por la ecuación siguiente:

$$\rho (\text{g/cm}^3) = 5.16 - 0.0053t(^{\circ}\text{C}) \dots\dots\dots 6$$

La densidad del UF_6 líquido ha sido estudiada también por diferentes investigadores, obteniendo resultados bastante concordantes. La ecuación siguiente proporciona valores absolutos entre 65 y 162°C .

$$\rho (\text{g/cm}^3) = 3.63 - 5.805 \cdot 10^{-3}(t - t_f) + 1.36 \cdot 10^{-5} (t - t_f)^2 \dots\dots\dots 7$$

donde t y t_f son las temperaturas en $^{\circ}\text{C}$ y del punto triple (64.052°C) respectivamente.

Para el vapor de UF_6 a temperatura de hasta 50°C y presiones por debajo de una atmósfera, se comporta básicamente como un gas ideal, calculándose su densidad por medio de:

$$\rho (\text{g/cm}^3) = MP/RT = 4.291 P/T \dots\dots\dots 8$$

donde P y T se expresan en atmósferas y grados Kelvin respectivamente. Para temperaturas y presiones superiores se han propuesto diversas expresiones para el cálculo de la densidad del vapor, en las que se introducen parámetros de no idealidad. La siguiente ecuación se aplica entre 50 y 140°C .

$$\rho \text{ (g/cm}^3\text{)} = 4.291 \text{ (P / T)} * (1 + (1.2328 * 10^6 \text{P/T}^3)) \dots\dots\dots 9$$

Ecuaciones de estado.

Las primeras investigaciones que se realizaron para estudiar la variación de la densidad del vapor de UF₆ con la presión y la temperatura, indicaban que su comportamiento no se desviaba apreciablemente, dentro del error experimental, de las leyes de los gases perfectos. Se acepta que el UF₆ en condiciones ambientales, está formado por moléculas sencillas sin disociar y que se comporta como un gas ideal.

Sin embargo, a 60°C y 760 mm de Hg se encuentran ya desviaciones del 3% entre los datos experimentales y el comportamiento ideal. Como ecuación de estado para estos intervalos de temperatura y presión en los que el vapor de UF₆ deja de comportarse idealmente puede emplearse:

$$P (1 + AP) V = N R T \dots\dots\dots 10$$

siendo A un parámetro que es función únicamente de la temperatura, y viene dado por:

$$A \text{ (atm}^{-1}\text{)} = 1.2328 * 10^6 T^{-3} \dots\dots\dots 11$$

siendo T la temperatura en °K. De las ecuaciones (10) y (11) se deduce la siguiente ecuación:

$$PV/RT = 1 / (1 + 1.2328 * 10^6 T^{-3} * P) \dots\dots\dots 12$$

utilizable entre 53 y 132.5°C.

2.2.2 Propiedades termodinámicas (9,10).

Desde el punto de vista de su manejo resulta interesante conocer los valores de las principales magnitudes termodinámicas del UF_6 , y su variación a lo largo del intervalo de temperaturas de operación. Por ello se dan a continuación una serie de ecuaciones representativas.

Capacidad calorífica.

La capacidad calorífica del UF_6 puede expresarse por las ecuaciones siguientes:

$$\text{Sólido: } C_p = - 20.082 + 161.62 \cdot 10^{-3}T + 104.792 \cdot 10^4 T^{-2} \dots\dots\dots 13$$

$$\text{Líquido: } C_p = 17.954 + 65.028 \cdot 10^{-3}T + 66.699 \cdot 10^4 T^{-2} \dots\dots\dots 14$$

$$\text{Vapor: } C_p = 32.43 + 7.936 \cdot 10^{-3}T - 32.068 \cdot 10^4 T^{-2} \dots\dots\dots 15$$

donde T se expresa en grados Kelvin y el C_p se obtiene en cal/mol °K.

Entalpía.

Los valores de la entalpía del UF_6 sólido y líquido se calcularon a partir de los datos experimentales de la capacidad calorífica integrados a lo largo de la curva de saturación y se expresan por:

$$\text{Sólido: } H-H^* = 9865 - 20.082T + 80.790 \cdot 10^{-3}T^2 - * \\ *104.7920 \cdot 10^4 T^{-1} \dots\dots\dots 16$$

$$\text{Líquido: } H-H^* = 5986.6 + 17.954T + 32.514 \cdot 10^{-3}T^2 - * \\ *66.6990 \cdot 10^4 T^{-1} \dots\dots\dots .17$$

$$\text{Vapor: } H = 8460 + 32.43T + 3.968 \cdot 10^{-3}T^2 + * \\ *32.0680 \cdot 10^4 T^{-1} \dots\dots\dots .18$$

los valores obtenidos por estas ecuaciones vienen dados en cal/mol.

Entropía.

La entropía del UF_6 sólido y líquido se determinó partiendo de los valores experimentales de la capacidad calorífica e integrando la ecuación:

$$ds = (C_p / T) dT \quad \dots \dots \dots .19$$

obteniéndose los resultados siguientes:

Sólido:

$$S-S^* = -20.082 \ln T + 0.16162 T - 523,960 T^{-2} - 126.59 \quad \dots \dots \dots 20$$

Líquido:

$$S-S^* = 17.954 \ln T + 0.65028 T - 333,490 T^{-2} - 50.33 \quad \dots \dots \dots .21$$

Basándose en los datos termodinámicos y en las ecuaciones de presión de vapor del condensado, se obtuvo la siguiente expresión para la entropía del vapor.

Vapor:

$$S (1 \text{ atm}) = 32.437 \ln T + 7.935 * 10^{-3} T + 16.034 * 10^4 T^{-2} - 98.05 \quad \dots \dots \dots 22$$

en las expresiones anteriores la entropía se obtiene en cal/mol °K.

Calores de vaporización y sublimación.

Existen diversas ecuaciones representativas de los calores de vaporización y sublimación. En seguida se dan las ecuaciones calculadas a partir de los datos de la presión de vapor y con las que se obtienen resultados concordantes con los valores experimentales.

$$H_v = 2473.4 + 14.476 T - 0.028546 T^2 + 987,670 T^{-1} \quad \dots \dots \dots .23$$

$$H_s = -1405 + 52.512 T - 0.076822 T^2 + 1,368,000 T^{-1} \quad \dots \dots \dots .24$$

estos calores se obtienen en cal/mol.

Calor de fusión.

El calor de fusión puede calcularse de una manera directa a partir de los calores de vaporización y sublimación en el punto triple, según:

$$\Delta H_f = \Delta H_s - \Delta H_v = 4.56 \text{ Kcal/mol} \quad \dots \dots \dots 25$$

valor que concuerda con el experimental.

2.2.3 Reactividad química (11, 12, 13).

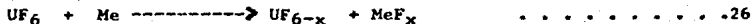
El UF_6 es una sustancia altamente reactiva. Reacciona con la mayor parte de los compuestos orgánicos y de los metales, comportándose como agente de fluoración. Reacciona con el agua, alcohol y éter para dar productos de reacción solubles. No reacciona con el oxígeno, nitrógeno ni aire seco, así como con los gases nobles.

Con compuestos orgánicos.

Su reacción con los compuestos orgánicos es casi general, como son parafinas, olefinas, alcoholes, éteres, ácidos, aceites, grasas, ceras, plásticos, etc. En algunos casos, como son los aceites hidrocarbonados la reacción puede llegar a ser explosiva a altas temperaturas. Únicamente es inerte frente a los compuestos altamente fluorados, de los que existen en el mercado una variedad creciente en forma de aceites, grasas, ceras y plásticos.

Con los metales.

El UF_6 reacciona con los metales para dar fluoruros metálicos y subfluoruros de uranio. La velocidad de reacción varía notablemente según el metal atacado y las condiciones de ataque, especialmente la temperatura. La reacción general puede representarse por:



En la tabla 2.2.1 se da a modo indicativo una idea de la resistencia al UF_6 de algunos metales y aleaciones.

Como UF_{6-x} se conoce a una familia de subfluoruros de uranio (UF_3 , UF_4 , U_2F_9 , U_4F_{17} , UF_5 y otros no estequiométricos), que tienen todos la característica de ser sólidos de alto punto de fusión. La reducción del UF_6 implica por tanto un cambio de fase gaseosa a fase sólida. A su vez estos subfluoruros reaccionan con el UF_6 para dar productos de equilibrio más fluorados. Como ejemplo se reproduce en la figura 2.2.2 (13,14) el diagrama de Agrón para los equilibrios UF_4 - UF_6 .

TABLA 2.2.1

RESISTENCIA DE METALES Y ALEACIONES EN UF₆.

Ag +	Hg *	Sn *
Al ++	Mg ++	Ta *
Au +	Mo *	Ti +
Cr + (30°C)	Ni +++	W *
Cd *	Pb *	Zn + (50°C)
Cu +	Pt + (270°C)	Zr + (190°C)
Fe +		
	Acero dulce + (200°C)	
	Acero inox. + (200°C)	
	Monel +++ (600°C)	

- +++ Muy bueno
- ++ Bueno
- + Mediocre
- * No utilizable

La temperatura entre paréntesis indica el límite máximo hasta donde esta clasificación se considera válida.

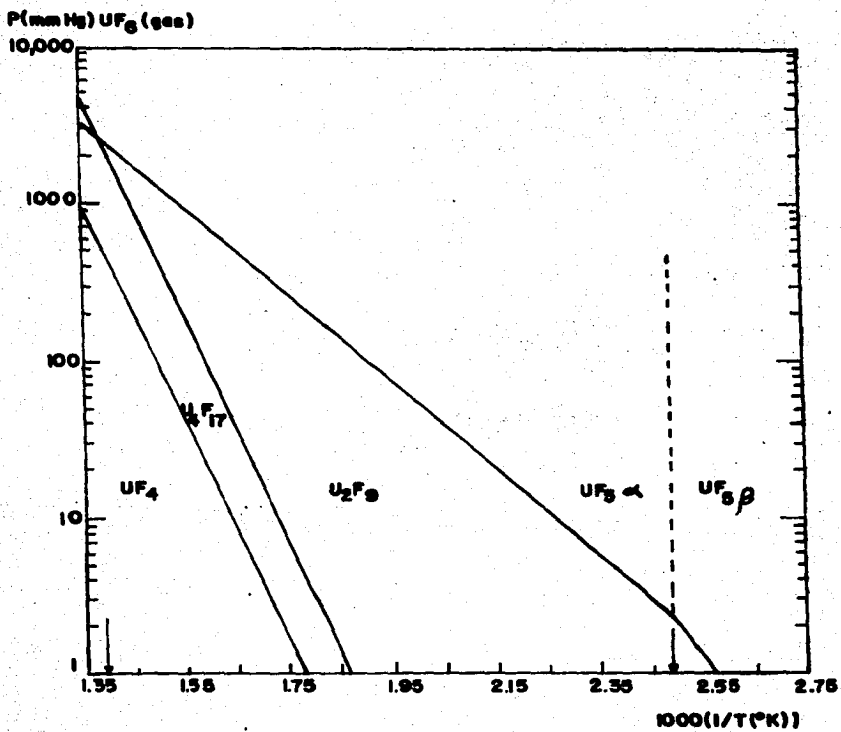


Fig. 2.2.2. Diagrama de Agron. (13, 14)

Reacción de Hidrólisis.

Una reacción muy importante por los motivos que se verán a continuación, es la de hidrólisis del UF_6 . El hexafluoruro reacciona espontáneamente con el agua según:



con una entalpía estandar de reacción de -26.8 Kcal/mol.

El fluoruro de uranilo, producto de reacción, es un compuesto sólido soluble en agua. Su solubilidad varía con la temperatura y especialmente con la concentración de ácido fluorhídrico en la solución.

La reacción de hidrólisis del UF_6 es la base de su transformación a óxido de uranio, siendo a su vez esta conversión etapa obligada después del enriquecimiento del UF_6 para la obtención del combustible nuclear.

La reacción de hidrólisis ha de tenerse además muy en cuenta a lo largo de todas las operaciones de manejo del hexafluoruro de uranio. En efecto, debido a la espontaneidad de la reacción todas las líneas de manejo de este compuesto habrán de estar exentas de humedad, pues en caso contrario la hidrólisis inmediata acarrearía un doble problema: La pérdida del propio UF_6 de alto valor económico y la posibilidad de taponamiento de la línea por el UO_2F_2 sólido que se formaría, con el consiguiente riesgo de ruptura. A ello debe añadirse la formación de ácido fluorhídrico gaseoso que impurificaría al hexafluoruro no hidrolizado y que causaría problemas adicionales de corrosión, atrapamiento, etc.

Finalmente esta reacción de hidrólisis condiciona las medidas de seguridad a tomar durante el manejo del UF_6 . Cuando se produce una fuga, la humedad ambiental es suficiente para descomponer el gas fugado en una mezcla de UO_2F_2 y HF. Únicamente si la fuga fuera lo suficientemente grande como para que se alcanzasen concentraciones téóricas superiores a los 20 mg. de UF_6 por metro cúbico de aire se comenzaría a detectar la presencia de hexafluoruro sin descomponer.

2.2.4 Manejo (13,15,16).

La operación que habrá de realizarse más frecuentemente en el manejo de UF₆ es su transvase o más específicamente el llenado y vaciado de tanques, cilindros, ampollas, etc.

Se puede distinguir por sus características una operación de transvase especial, como es el llenado de cilindros generalmente de pequeño tamaño, cuyo contenido se utilizará en el análisis químico o isotópico del compuesto. Es lo que se conoce como muestreo y en donde habrá que cuidar, especialmente de conseguir una muestra representativa del total.

Operaciones de transvase.

En toda operación de transvase pueden distinguirse tres etapas fundamentales: acondicionamiento de la línea de transvase que une al tanque de alimentación y al depósito colector de UF₆, calentamiento del tanque de alimentación, y colección del UF₆ transvasado. La primera etapa es común para todos los casos, en la segunda y tercera se dan ligeras variantes según que el transvase se efectúe en fase líquida o gaseosa.

Acondicionamiento de la línea: Antes de comenzar el transvase, debe ser purgada y evacuada para retirar todos los vestigios de humedad o de cualquier otro contaminante que pudiera impurificar al UF₆ o reaccionar con él. Con objeto de evitar fugas durante el llenado de los cilindros, la línea deberá ser sometida a pruebas de estanqueidad tanto a presión como a vacío (13). Se puede considerar que la estanqueidad es suficiente si no se detectan fugas a 10^{-5} torr, ni a una presión doble de la presión de vapor del UF₆ en las condiciones de trabajo, es decir, unos 6 Kg/cm² aproximadamente.

Calentamiento del tanque de UF₆: Para transvase en fase gaseosa, la calefacción del cilindro, en posición vertical u horizontal, se puede efectuar con vapor saturado, en baño de agua caliente o con aire caliente. La temperatura de calefacción suele variar entre 80 y 100°C, no siendo recomendable superar este límite.

Para determinar cuando se ha completado el calentamiento de un cilindro, bastará con registrar su presión a lo largo de la operación y esperar hasta que aquella alcance un valor estable. En ausencia de cantidades de contaminantes importantes, este valor deberá coincidir, aproximadamente al menos, con el de la presión de vapor del UF₆ a esa temperatura.

Colección del UF₆: El UF₆ que llega a los cilindros se condensa sumergiéndolo estos parcialmente en una solución refrigerante tal como tricloroetileno-hielo seco o nitrógeno líquido. Para aprovechar al máximo su capacidad, el cilindro se debe ir sumergiendo progresivamente, con el fin de evitar la condensación del hexafluoruro en la parte superior antes de que se haya llenado la inferior. Junto con el UF₆ pueden quedar además atrapados contaminantes no condensables que estuvieran acompañando al vapor de UF₆ y que deberán ser eliminados al finalizar el transvase. Para ello una vez condensado el hexafluoruro y antes de retirar la solución criogénica, se conectarán directamente al sistema de vacío por un corto tiempo los cilindros colectores.

El control de la cantidad de hexafluoruro colectado se consigue generalmente registrando el incremento de peso del tanque colector a lo largo de la operación. Mediante este control por pesada se evitará el riesgo de un llenado excesivo de los tanques. El UF₆ experimenta un cambio notable de densidad al pasar de la fase sólida a la líquida y al calentar un cilindro llenado en exceso puede venir una ruptura del mismo.

Transvase múltiple de cantidades parciales.

En algunos casos, como las operaciones de muestreo, se desea transvasar cantidades parciales del tanque primario de hexafluoruro hasta varios cilindros, buscándose además frecuentemente que las cantidades transvasadas sean iguales en todos los cilindros. La operación se realiza ahora en dos etapas.

Cuando el transvase de cantidades parciales se efectúa en fase gaseosa, se utiliza un depósito intermedio, pero el llenado de los cilindros es ahora simultáneo. En la primera etapa del proceso se conecta el tanque de UF₆ con el depósito intermedio, transfiriéndose la cantidad total de hexafluoruro necesaria para el llenado posterior de los cilindros. El control de la cantidad de UF₆ transvasado puede efectuarse por pesada continua del depósito intermedio o midiendo su presión.

2.2.5 Atrapamiento de hexafluoruro de uranio en flujos gaseosos (17-19).

El atrapamiento del UF_6 contenido en mezclas gaseosas es una operación importante en el manejo de este compuesto y que se realiza con dos finalidades principalmente: Recuperación y/o purificación, y descontaminación de los gases lanzados a la atmósfera por una planta de manejo.

Los métodos de atrapamiento del UF_6 son variados, pudiéndose clasificar en dos grupos según se utilicen trampas frías o trampas químicas. Las trampas frías operan condensando el UF_6 presente en la fase gaseosa. Las trampas químicas, haciéndolo reaccionar con absorbentes sólidos o líquidos.

Trampas frías.

Las trampas frías son ampliamente utilizadas para la recuperación del UF_6 presente en una gran diversidad de mezclas gaseosas. Debido a la relativa sencillez del equipo utilizado y a la alta eficiencia que se puede alcanzar, se emplean tanto en operaciones de pequeña escala como de gran escala. Se han diseñado trampas con capacidades variables entre unos gramos y cientos de kilogramos.

En la práctica, se utilizan con frecuencia varias trampas frías generalmente dispuestas en serie y con temperaturas decrecientes, que varían aproximadamente entre los cero grados centígrados y la temperatura del nitrógeno líquido. A las temperaturas más bajas, algunos contaminantes como el ácido fluorhídrico, llegan a condensarse y deben evacuarse durante el proceso de drenaje del UF_6 , para evitar sobrepresiones. Para su descarga las trampas deben de contar con un sistema de calefacción suficiente para licuar o gasificar el UF_6 atrapado y poderlo transferir así hasta un tanque de almacenamiento. En caso de no contar con el sistema de calefacción, el UF_6 se puede hidrolizar y ser extraído en fase líquida.

Trampas químicas.

Absorbentes sólidos: El NaF es el absorbente sólido más empleado para la recuperación del UF_6 de una mezcla gaseosa. El UF_6 gaseoso reacciona con el NaF, formando un complejo sólido, $3NaF.UF_6$, aunque parece probable que se formen también $2NaF.UF_6$ y $NaF.UF_6$. El proceso de formación de estos complejos es una quimisorción que libera para el primero 23 Kcal/mol. La reacción es reversible, y su sentido está gobernado fundamentalmente por la temperatura, de tal manera que pueden escribirse dos semirreacciones:



De hecho, esta reversibilidad se aprovecha para realizar cíclicamente las operaciones de sorción y desorción del UF_6 .

A 100°C , la presión de UF_6 en la fase gaseosa en equilibrio con el complejo formado es de $1.5 \cdot 10^{-2}$ torr, por lo que puede hablarse de una absorción cuantitativa para fines prácticos. La presión de disociación del complejo $2 \text{NaF}\cdot\text{UF}_6$ puede calcularse mediante la expresión siguiente:

$$\log P = 9.25 + 0.02T - 4.18 \cdot 10^3/T \quad \dots \quad 30$$

donde T está en $^\circ\text{K}$ y P resulta en mm de Hg.

Las trampas de este tipo más sencillas son cilindros metálicos, generalmente de monel o níquel, conteniendo pequeñas pastillas de NaF con una superficie específica del orden de $1 \text{ m}^2/\text{g}$. La capacidad de absorción de las pastillas de NaF dependerá fundamentalmente de su superficie específica y porosidad, del número de veces que hayan sido sometidas a ciclos sorción-desorción y de la misma geometría de la trampa. Para pastillas con una superficie específica de $1 \text{ m}^2/\text{g}$ y con una porosidad del orden de 0.5, en una trampa cilíndrica sencilla, puede esperarse un coeficiente de retención del orden de 0.5 g $\text{UF}_6/\text{g NaF}$.

La presencia de HF en la corriente gaseosa a tratar, puede llegar a limitar seriamente la capacidad de absorción del NaF, debido a la formación de HNaF_2 que a su vez origina un aumento de la concentración de equilibrio del UF_6 en la fase gaseosa. Este efecto de envenenamiento del reactivo por el HF es bien conocido al menos cualitativamente, hasta tal punto que es posible liberar todo el UF_6 ya absorbido haciendo pasar HF a través de la trampa.

El atrapamiento de UF_6 con NaF resulta más caro que por otros métodos, sin embargo es muy adecuado para la eliminación de trazas en los gases de escape de instalaciones de manejo del UF_6 .

Además del NaF, se han utilizado aunque en menor proporción, varias sustancias como absorbentes, entre las que cabe citar el UF_4 , carbono activado, CaSO_4 , CaF_2 y alúmina.

Sea cual sea el absorbente utilizado, habrá de tenerse en cuenta la presencia de flúor y ácido fluorhídrico en la corriente gaseosa. El flúor reacciona con el

carbón activado e igual ocurre con el CaSO_4 . El HF es absorbido por casi todos los materiales aunque más marcadamente por la alúmina, CaSO_4 y CaF_2 . Por tanto, la presencia de cantidades de flúor o HF en la mezcla gaseosa a tratar puede reducir notablemente la eficiencia de estas trampas.

2.2.6 Medidas de seguridad para el manejo del hexafluoruro de uranio (20).

Como ya se indicó al hablar de su reactividad química, el UF_6 liberado al aire húmedo ambiental se hidroliza inmediatamente dando origen a unos humos densos y blancos formados por partículas de UO_2F_2 con una ligera tendencia a la nucleación y vapores de HF. El tamaño de partícula en esta nube es del orden de $0.5 \mu m$ y su penetrabilidad óptica a altas concentraciones es baja (de un metro aproximadamente con 1 g. de UF_6 por metro cúbico). La hidrólisis es prácticamente total, encontrándose pequeñas cantidades sin descomponer tan solo a concentraciones superiores a los 20 mg/m^3 . La toxicidad del UF_6 será por tanto debida a la de sus productos de hidrólisis combinados.

El peligro principal de los vapores de HF es su acción corrosiva aguda y rápida sobre los tejidos vivos especialmente piel, ojos y pulmones. Su presencia es detectable por el olfato a concentraciones del orden de $1-3 \text{ mg/m}^3$, la concentración de vapores llega a ser irritante a 15 mg/m^3 e inaguantable a 50 mg/m^3 . La concentración máxima permisible es de 2 mg/m^3 , es decir, alrededor del nivel detectable por el olor.

El UO_2F_2 es también un compuesto tóxico, bastante soluble en el plasma de los tejidos vivos. Por las experiencias realizadas con animales puede deducirse que el UO_2F_2 inhalado no se deposita sino temporalmente en los pulmones, de donde es retirado rápidamente por la sangre concentrándose finalmente en los riñones que son los órganos más afectados por su toxicidad, pudiéndose originar un envenenamiento por uranio si se llegara a dar una acumulación excesiva.

Los riesgos del manejo del hexafluoruro de uranio pueden desglosarse en tres aspectos:

- a) Peligro en una fuga importante, de ataque agudo sobre ojos, piel y pulmones.
- b) Acumulación excesiva de flúor en el organismo si se está respirando persistentemente en atmósferas con concentraciones de UF_6 superiores a las permitidas.
- c) Posibilidad, a causa de la solubilidad del UO_2F_2 , de envenenamiento por uranio, agudo o crónico según se esté sometido a fugas importantes o a inhalaciones continuas en atmósferas con una concentración de UF_6 superior a la permitida.

En la tabla 2.2.2 se encuentran algunas concentraciones de hexafluoruro de uranio relacionadas con sus efectos característicos.

TABLA 2.2.2

DATOS DE PERMISIBILIDAD DE UF₆.

Concentración máxima permisible.		Concentración detectable por el olor.		Concentración extremadamente irritante.	
mg/m ³	ppm*	mg/m ³	ppm*	mg/m ³	ppm*
0.075	0.005	4-12	0.3-0.8	220	15

* ppm expresadas en volumen.

La situación potencialmente más peligrosa es la aparición accidental de una fuga lo suficientemente importante como para que la concentración de hexafluoruro en un espacio cerrado alcance rápidamente niveles peligrosos (concentraciones del orden de 1 g/m³). Para evitar este riesgo se debe actuar sobre dos aspectos complementarios. El primero es la revisión meticulosa de la línea antes de entrar en operación, comprobando especialmente su estanqueidad tanto a vacío como a presión y siempre a valores superiores a los de operación. El segundo aspecto se relaciona con el diseño de los equipos, de tal manera, que si llegará a ocurrir una de estas fugas, se hayan tomado las precauciones necesarias para que no ocurra en ambientes cerrados, ni tenga como resultado la sobreexposición de los operarios adyacentes. En la práctica esto significa que la línea de manejo debe estar situada en áreas con una ventilación adecuada para disipar tan pronto como sea posible los humos originados por fugas que pudieran alcanzar las zonas de trabajo, para lo que se recomienda el uso de sistemas de ventilación continuos, con capacidad auxiliar para casos de emergencia y con salida conectada a torres de lavado de gases. Esta capacidad auxiliar de ventilación debe poder ser activada manualmente y también de manera automática por el sistema de alarma con que debe contar el área de trabajo para los casos en que se considere necesaria su evacuación.

Otras medidas recomendadas son el interponer siempre que sea posible una barrera de protección entre el equipo y los operadores, así como disponer de un sistema eficaz de enfriamiento del tanque de alimentación del hexafluoruro con lo que en

un tiempo corto puede reducirse muy notablemente la emisión. Otra manera eficaz de reducir al mínimo los riesgos es el trabajar a presiones de UF_6 menores que la atmosférica, con lo que en caso de fuga, sería el aire exterior el que entraría a la línea y el problema quedaría reducido a la contaminación del equipo y del hexafluoruro. La limitación del método es que no siempre se puede operar en esas condiciones.

El equipo de protección básico para los operarios debe constar de vestimenta resistente a los vapores ácidos, guantes de neopreno y gafas de protección, así como mascarillas especiales para HF equipadas además con filtros capaces de retener eficazmente partículas de $0.5 \mu m$. Para casos de emergencia debe contarse también con equipos respiradores autónomos y de suministro de oxígeno con el fin de poder acceder a áreas contaminadas no respirables (con contenido en oxígeno menor del 19% o una concentración de contaminantes mayor del 2%) y de atender a un posible accidentado. El área de trabajo debe contar además con duchas y unidades para el lavado de ojos y cara situadas estratégicamente.

El segundo riesgo a tener en cuenta al manejar el UF_6 , es el de un posible escape insidioso en el área de trabajo que aumentara la concentración hasta niveles superiores al máximo permisible, demasiado bajos como para ocasionar intoxicaciones agudas, pero sí suficientes para producir daños a largo plazo. Este riesgo se minimizará con un programa de revisiones periódicas de la estanqueidad de la línea, con sistemas de ventilación adecuados y sobre todo con un control sistemático del nivel de HF y de UO_2F_2 en las áreas de trabajo.

2.3 GENERALIDADES DE LA CORROSION SECA POR GASES FLUORADOS.

A continuación presentaremos un panorama de la corrosión seca, conteniendo aspectos de oxidación así como también el ataque en atmósferas fluoradas.

En este estudio se hará un mayor énfasis en la oxidación, dado que es un mecanismo que ha sido ampliamente estudiado, tomándose como base para realizar estudios de corrosión seca en otros ambientes, como es el caso presente de corrosión seca en atmósferas fluoradas.

2.3.1 Oxidación seca de los metales.

La combinación de un metal con el oxígeno puede aparecer a primera instancia como un ejemplo de reacción química sencilla. Sin embargo la oxidación de los metales posee características que no se dan en la mayoría de las reacciones químicas. La capa de óxido al crecer va separando más y más al metal del oxígeno, de tal manera que la velocidad de crecimiento de esta capa, o velocidad de reacción, no va determinada por la afinidad química metal-oxígeno o energía libre de formación del óxido, sino por el paso del metal hacia el exterior de la capa o del oxígeno hacia el interior de la misma. Este paso, difusión, a través de la capa depende fundamentalmente de los defectos de la red.

La formación de la capa de óxido no debe verse como la unión química de átomos metálicos y de oxígeno, sino más bien como un intercambio de electrones y la formación de una red cristalina iónica (cationes y aniones distribuidos espacialmente de tal manera que se consiga una estabilidad y neutralidad eléctrica). El intercambio de electrones entre metal y oxígeno conduce en casi todos los casos a un sistema más estable energéticamente, lo que explica la espontaneidad de la oxidación al menos en sus primeros momentos.

Generalmente hablando, a temperatura ambiente la capa de óxido aísla pronto al metal del oxígeno y la velocidad de oxidación resulta prácticamente nula incluso a veces antes de que sea visible la capa. Conforme se aumenta la temperatura va aumentando la movilidad de las partículas a través de la película de óxido y su capacidad de protección va disminuyendo. En principio podría pensarse que para poder usar un metal a altas temperaturas, bastaría con esperar hasta que se formase una capa de óxido lo suficientemente gruesa como para que resultara protectora a esa temperatura. Desgraciadamente una película gruesa es más inestable mecánicamente que una delgada y cuando los coeficientes de expansión del metal y del óxido son distintos se dará un desprendimiento de la capa al enfriar el metal, si aquella alcanzó un espesor crítico. Por tanto es aconsejable elegir materiales para los cuales sea suficiente el efecto protector de una capa delgada en las condiciones de trabajo esperadas.

Los efectos de color producidos por la oxidación, se conocen como colores de interferencia y se deben a la interferencia entre la luz reflejada por las capas interiores y exteriores de óxidos. La secuencia de colores es aproximadamente la misma para todos los metales, lo que indica que el color depende del espesor de la película.

Cinéticas de la oxidación (21,22).

A presiones del orden de una atmósfera la oxidación de diferentes metales obedece leyes distintas a distintas temperaturas. A temperaturas cercanas a la ambiental el espesor de la capa de óxido en una superficie recién expuesta crece rápidamente pero pronto la velocidad de crecimiento llega a ser tan baja que para los propósitos prácticos puede considerarse nula. Las ecuaciones que describen este comportamiento son del tipo logarítmico o exponencial y se conocen como leyes logarítmicas.

Las leyes logarítmicas se dan a temperaturas tales que no permiten el movimiento térmico normal de los iones.

Ley logarítmica inversa: Debe presentarse cuando los iones son impelidos a través de la película por el fuerte campo eléctrico presente en las películas delgadas.

$$1/P = C_1 - C_2 \log t \quad \dots \dots \dots 31$$

Ley asintótica: Debe presentarse cuando se dé un proceso de difusión a través de poros susceptibles de ser tapados por depósito de material en su interior.

$$P = C_3 (1 - \exp(-C_4 t)) \quad \dots \dots \dots 32$$

Ley logarítmica directa: Debe presentarse cuando hay un proceso de difusión a través de poros que se van taponando por fuerzas de expansión de la capa de óxido.

$$P = C_5 + C_6 \log(C_7 t + t_0) \quad \dots \dots \dots 33$$

Normalmente es muy difícil distinguir entre estos tres mecanismos experimentalmente, más aún si se considera que en la práctica todo puede ocurrir simultáneamente, dando lugar a leyes intermedias. Por esto es conveniente agruparlas a todas bajo la denominación de leyes logarítmicas.

Cuando se alcanza una temperatura suficiente para permitir un movimiento térmico normal de los iones a través de la capa, en ausencia de un gradiente de potencial, su crecimiento obedece a una ley parabólica.

Ley parabólica simple: Se da cuando el crecimiento está controlado por la velocidad de paso del material a través de la capa.

$$p^2 = C_8 + C_9t \quad 34$$

Ley parabólica mixta: Se da cuando el crecimiento está parcialmente controlado por la velocidad de paso a través de la capa y por una reacción en la interfase.

$$C_{10}P^2 + C_{11}P = C_{12} + C_{13}t \quad 35$$

La función del gradiente de potencial en estos casos, ya sea químico o eléctrico, es directiva más que causal. En la parábola mixta en casos extremos cuando el término cuadrático es despreciable, se pasará a una cinética lineal.

A temperaturas aún más altas la velocidad de crecimiento del espesor de la capa de óxido puede llegar a ser constante y por tanto lineal con respecto al tiempo.

Ley lineal: La aparición de una ley lineal puede tener varias causas; a) Una velocidad de aporte de oxígeno menor que la velocidad de consumo del mismo por el proceso de oxidación, por lo que ésta queda regulado por la capacidad de suministro de oxígeno, b) La capa de óxido que se va formando está sometida a tensiones que la hacen saltar periódicamente, dando lugar a una velocidad de ataque constante y c) Volatilización de la capa, esto es poco probable al hablar de óxidos metálicos pero si es factible con fluoruros.

$$P = C_{14} + C_{15}t \quad 36$$

En las ecuaciones de la (31) a la (36) las C_i son constantes diferentes en cada caso, t es el tiempo y P es el incremento de peso en el tiempo t . Algunas de estas ecuaciones se muestran gráficamente en la fig. 2.3.1 (21).

Difusión.

Un gradiente de concentración dentro de una fase homogénea da origen a la difusión de átomos a través de intersticios o vacancias de la red cristalina. Presentándose también cuando están en contacto dos fases distintas a una temperatura adecuada.

El fenómeno de difusión se puede estudiar a partir de dos aproximaciones generales (23).

Aproximación fenomenológica: En ella se describe la velocidad y por lo tanto la cantidad de transporte de masa en términos de parámetros medibles. Esta aproximación es útil para procesos tales como carburización, nitruración y otros.

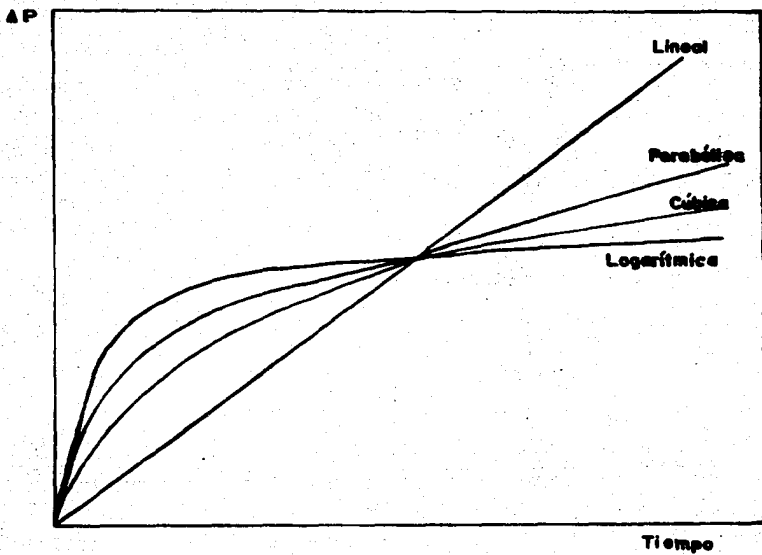


Fig.2.3.1. Leyes comunes de oxidación.(21)

Aproximación atómica: Se utiliza para describir el mecanismo por el cual los átomos se mueven y como influye éste en procesos difusivos.

El tratamiento matemático de la difusión se basa fundamentalmente en las leyes y ecuaciones de Fick (21).

Primera ley. La cantidad de soluto (m) que difunde a través de una cierta sección (A) por segundo es proporcional al gradiente de concentración (dc/dx) en ese plano.

$$m = -AD \left(\frac{dc}{dx} \right) \dots \dots \dots 37$$

donde D es el coeficiente de difusión, generalmente conocido.

Segunda ley. Expresa el cambio de concentración (C) en un punto (x) con respecto al tiempo (t).

$$\frac{\partial C}{\partial t} = \left(\frac{\partial}{\partial x} \left(D \frac{\partial C}{\partial x} \right) \right) \dots \dots \dots 38$$

Si D se considera independiente de la concentración, se tiene:

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \left(\frac{\partial^2 C}{\partial x^2} \right) \dots \dots \dots 39$$

Soluciones a las ecuaciones anteriores se encuentran ya reportadas en la literatura, así como valores aproximados del coeficiente de difusión en función de la concentración. Mediante estos últimos se puede calcular el coeficiente de interdifusión química.

$$D^* = N_a D_a + N_b D_b + \dots + N_i D_i \dots \dots \dots 40$$

donde Ni es la fracción mol del componente i.

Se conoce como efecto Kirkendall al hecho de que en el punto de unión de dos materiales sólidos, estos fluirán a diferentes velocidades, dados los diferentes coeficientes de difusión. Este efecto se cuantifica por la siguiente ecuación:

$$X_m / 2 t = (D_a - D_b) \left(\frac{dC_a}{dx} \right) \dots \dots \dots 41$$

Xm es la coordenada de la posición, dCa/ dx es la tangente a la curva de concentración de a en la posición.

El coeficiente de difusión presenta una dependencia de la temperatura de tipo exponencial, análoga a la ecuación de Arrhenius para la dependencia de la velocidad de reacción con la temperatura.

$$D = D^* \exp(-Q/RT) \quad \dots \dots \dots 42$$

donde Q es la energía de activación, D* es una constante independiente de la temperatura, R es la constante de los gases y T la temperatura.

Esta ecuación es una forma particular de la relación de Boltzmann entre la temperatura y el Z de moléculas de un gas con energías que exceden un valor límite.

Sin embargo la velocidad de difusión puede depender de la concentración, por lo que la relación sólo debe considerarse para concentración constante. Para consideraciones cuantitativas de velocidad de oxidación es necesario recurrir a las relaciones de difusión en aleaciones, así como también en los productos de la oxidación.

Movimiento de iones a través de la red.

Considerando una capa de óxido metálico aisladamente a elevada temperatura las vacancias se moverían al azar. Pero si las suponemos por un lado adheridas a una superficie del mismo metal y por otro en contacto con el oxígeno, las vacancias se moverán ahora hacia el metal o lo que es lo mismo los cationes se moverán en su conjunto hacia el oxígeno. Existen dos razones para fundamentar lo antes dicho: a) Los átomos neutros de oxígeno se absorben sobre la capa y toman electrones para formar O^{-2} , estos electrones procederán de los átomos del metal en contacto con la capa que quedarán ahora como cationes, originándose así un campo eléctrico que hará que los cationes se desplacen al exterior. b) El gradiente de concentración que se crea al ser la película más rica en oxígeno en la superficie externa y más rica en metal en la interna.

Por estas dos razones los iones metálicos irán viajando hacia el exterior de la capa y poco a poco los lugares libres en la capa absorbida de oxígeno se irán ocupando por el metal dando lugar a una nueva capa de óxido. Sobre esta nueva capa se adsorberán nuevos átomos de oxígeno recomenzando así el proceso. La capa de óxido crecerá entonces por su parte exterior.

Cuando el crecimiento se da por el movimiento de metal hacia el exterior si se supone que la fuerza directiva permanece constante, debe esperarse una ley parabólica.

A temperaturas menores, las partículas son menos móviles y el movimiento de vacancias es menos probable por lo que no se dará un crecimiento parabólico. En estas condiciones sólo habrá crecimiento de la capa mientras ésta sea delgada y el campo eléctrico creado sea suficiente para provocar el movimiento de vacancias.

En ciertas condiciones la oxidación puede comenzar rápidamente e irse haciendo más lenta con el tiempo. Esto se observa en investigaciones llevadas a cabo a baja presión, donde después de una primera fase rápida, posiblemente la de formación de una capa bidimensional, para que prosiga la oxidación debe de formarse un núcleo tridimensional lo que cuando el oxígeno escasea no es fácil que ocurra.

En otros casos las películas formadas en metales a temperaturas relativamente bajas son amorfas y por encima de cierta temperatura son cristalinas (ejemplo de esto es la oxidación del estaño en aire por debajo y por encima de 130°C). Posiblemente las películas amorfas sean más protectoras que las cristalinas debido a la mayor facilidad de movimiento de los átomos en las estructuras cristalinas que en las amorfas.

En conclusión se tiene que:

A temperaturas muy bajas: No es posible el movimiento a través de la capa, sólo se forma una monocapa adsorbida.

A temperaturas bajas (ambiente): El movimiento sólo es posible con la ayuda de un campo eléctrico fuerte. El engrosamiento de la capa cesa al llegar a un espesor determinado. Ley logarítmica.

A temperaturas altas: El movimiento a través de la capa es posible en ausencia de gradiente de potencial eléctrico o químico, éste únicamente hace que el movimiento se efectúe en una dirección dada. Ley parabólica.

A temperaturas muy altas: La oxidación puede en algunos casos obedecer una ley lineal. No obstante puede que la velocidad de crecimiento sea menor que a otra temperatura más baja, por un efecto de sinterizado de la capa de óxido.

Dependencia con la presión.

Los metales tienen gran afinidad para combinarse con el oxígeno. Un incremento en la temperatura también aumenta la presión de disociación de los óxidos (21). La energía libre de formación del óxido se altera considerablemente cuando disminuye la presión parcial del oxígeno. Cuando además del oxígeno gaseoso se encuentran presentes otros gases tales como CO, CO₂, H₂O y SO₂, para determinar si los óxidos metálicos son estables en presencia de dichos gases se puede hacer uso de los diagramas de energía libre contra temperatura, conocidos como diagramas de Ellingham (21).

La presión de disociación de los óxidos cambia con la presión y la temperatura, pero además por la adición de elementos aleantes. Sobre todo cuando los elementos aleantes son más electropositivos que el metal base, conociéndose a esta regla como oxidación preferencial.

El valor real de estimar los efectos de la presión del gas sobre la velocidad de oxidación es para determinar el mecanismo de reacción imperante. Generalmente, puede esperarse que cuando se incrementa la presión del gas la velocidad de corrosión aumenta, aunque también puede inhibirla si el incremento de la presión favorece la compactación de la capa superficial.

Otro efecto de la presión de oxígeno detectable por medio de la conductividad eléctrica del óxido, es que permite distinguir entre óxidos con deficiencia o exceso de metal. Si al aumentar la presión aumenta la conductividad eléctrica, indica una deficiencia metálica; por el contrario una disminución de la conductividad en las mismas condiciones indica un exceso metálico.

Dependencia con la temperatura.

La dependencia con la temperatura (21) de las velocidades de las reacciones superficiales, puede expresarse por la ecuación de Arrhenius:

$$K = A \exp (- Q/RT) \quad 43$$

la cual se aplica a muchos de los procesos de oxidación estudiados, donde Q es la energía de activación, A es una constante, T la temperatura y R la constante de los gases.

Los valores de la energía de activación deben usarse para ciertas consideraciones del mecanismo de oxidación.

Cuando en las representaciones gráficas de $\ln K$ contra $1/T$ presenten una desviación del comportamiento lineal, deben tenerse en cuenta dos miembros en la ecuación de Arrhenius.

$$K = A_1 \exp(-Q_1/RT) + A_2 \exp(-Q_2/RT) \dots\dots\dots 44$$

siendo un término para alta y otro para baja temperatura.

El valor de A de la ecuación (43) no es realmente constante, ya que depende de la temperatura; utilizando la teoría de las velocidades absolutas de Eyring aplicable a procesos difusivos y utilizándola para la ley de velocidad parabólica de oxidación se tiene la ecuación siguiente:

$$Kp^* = (2KTd^2/h)\exp(S^*/R) \exp(-H^*/RT) \dots\dots\dots 45$$

donde:

- K = constante de Boltzman ($1.38 \cdot 10^{-16}$ erg/°C)
- h = constante de Planck ($6.624 \cdot 10^{-27}$ erg*s)
- d = distancia catiónica (cm)
- R = constante de los gases
- T = temperatura (°K)
- H* = entalpía del complejo activado y
- S* = entropía del complejo activado

Una comparación de las ecuaciones (43) y (45) muestra que, con la nueva teoría, A no difiere mucho de ser una constante, aunque depende ligeramente de la temperatura.

A muy bajas temperaturas sólo se forma una capa de oxígeno adsorbido (quimisorción) sobre la superficie metálica, que puede imaginarse como una capa de óxido bidimensional. Para que se forme una capa tridimensional la temperatura ha de ser suficiente para que la movilidad de las partículas posibilite que bien el metal viaje hasta el exterior para encontrar al oxígeno, o bien lo haga el oxígeno hacia el interior para encontrar al metal. A altas temperaturas estos movimientos se hacen frecuentes debido a los defectos de la red.

A altas temperaturas puede darse desplazamiento de vacancias por lo que los defectos de red permitirán el paso de material a través de la capa. Si hay vacancias catiónicas el metal podrá ir hacia el exterior de la capa de óxido; si hay vacancias aniónicas el oxígeno irá al interior.

Los defectos de la red permiten también el paso de electrones. La conductividad eléctrica crece tanto cuanto más difiera la composición real de la expresada en la fórmula.

Formación de capas de óxido.

En 1923, Pilling y Bedworth dividieron los metales que desarrollan capas de óxido en dos clases:

Metales ultraligeros: El óxido originado ocupa un volumen menor que el que ocupaba el metal que lo formó (Na, K, Ca y Mg).

Otros metales: El óxido originado ocupa un volumen mayor que el que ocupaba el metal que lo formó (Al, Be, Ti, Fe, Cu, Pb y Zn).

Ellos dedujeron que el primer tipo de óxido debe ser poroso y no protector y que el segundo debe ser compacto y protector. Para ello suponen que el crecimiento de la capa de óxido se da por difusión del oxígeno hasta el interior para alcanzar el metal.

Más tarde en 1929, Pfeil demostró que a veces el metal se mueve hacia el exterior hasta encontrar el oxígeno, lo que obligó a revisar el principio propuesto por Pilling y Bedworth. No obstante la relación entre volumen de óxido y volumen de metal se considera aún de gran importancia.

En cualquier caso parece lógico pensar que la aparición de un óxido poroso facilitará la penetración del oxígeno a su través por lo que este mecanismo de crecimiento será el más probable en estos casos.

La formación de estas capas de óxido puede efectuarse por: a) movimiento del oxígeno hacia el interior del metal, b) movimiento de iones metálicos hacia el exterior o c) una combinación de ambos movimientos.

a) Movimiento del oxígeno hacia el interior del metal.

Una película de óxido formada sobre un metal en el que el volumen del óxido es mayor que el volumen del metal, es muy probable que esté sometida a tensiones. En la dirección paralela a la superficie metálica los átomos estarán más próximos que en una capa de óxido sin tensión. En la dirección normal a la superficie los átomos de la capa de óxido estarán más alejados que en una capa no tensionada. Por otro lado si el metal está sometido a una tensión interna previa a su oxidación, esta tensión será transmitida al óxido, lo que puede aumentar o disminuir la tensión inherente a la formación del óxido.

Los metales sometidos a algún tratamiento superficial, tendrán una tensión de compresión en su superficie externa compensada por otra de sentido contrario en su capa subyacente o viceversa. En ambos casos la película de óxido tendrá una

distribución de tensiones que hará que se enrolle si se desprende de la base metálica. Si sobre el óxido no hay tensiones transmitidas sino sólo las originadas por la desigualdad de volúmenes, la capa no tenderá a enrollarse sino a arrugarse cuando se desprenda de la base metálica.

El hecho de que los óxidos formados sobre los metales más pesados están comprimidos en la dirección paralela a la superficie los deberá hacer más protectores que si no existiera esta tensión; cualquier fisura que pudiera existir sobre la capa de óxido debería cerrarse por efecto de la compresión. Por otro lado, para películas delgadas, esta tensión no originaría rupturas, debido a que el decremento de energía producido por el retorno de los átomos a posiciones de equilibrio, no compensaría el trabajo necesario para el desprendimiento de la capa de la base metálica. Por ello estas películas tienen un carácter fuertemente protector, en tanto se mantengan por debajo de un espesor dado. En efecto, cuando se supere un espesor crítico el balance de energías anterior será ahora favorable al desprendimiento de la capa, y deberá esperarse su ruptura espontánea.

Esto ha sido comprobado para el titanio. En este caso parte del oxígeno que penetra a través de la capa de óxido se emplea para aumentar dicha capa, y la otra parte pasa al metal en solución sólida.

b) Movimiento de iones metálicos hacia el exterior.

Cuando el engrosamiento de la capa de óxido ocurre por un movimiento hacia el exterior de los iones metálicos que pasan a ocupar posiciones entre los átomos de oxígeno de la capa exterior, formando así una nueva capa de óxido, parece no haber razones para el desarrollo de tensiones en la capa, puesto que los iones metálicos pueden ocupar las posiciones de mínima energía. Sin embargo, por razones de epitaxia, sí pueden originarse ciertas tensiones, pero de menor intensidad que las vistas anteriormente. Pero este movimiento de los iones metálicos hacia el exterior puede originar vacancias en la interfase metal-óxido, las que a su vez originarán la formación de cavidades, de tal manera que la capa puede quedar desprendida del metal en diferentes puntos. Además, a pesar de que la tensión del metal no se transmite a la capa de óxido, la desaparición de metal de su capa más externa puede romper el equilibrio entre los esfuerzos internos de compresión y tensión, generando así un esfuerzo resultante que puede romper la capa donde no esté soportada.

La magnitud del esfuerzo producido en una capa de estas características en la que se manifieste epitaxia con la base metálica, es un tema que admite diferentes interpretaciones. Si existiera algún espaciamiento interatómico en la red del óxido que fuera similar a otro de la red metálica, podría esperarse, y así

ocurre, que se diera una tendencia a desarrollarse en la dirección adecuada para que se continuara este espaciado en el óxido. En el caso donde la coincidencia es insuficiente, aparecerán ligeros esfuerzos, en la capa del óxido para minimizar esta discrepancia. Para metales policristalinos, el esfuerzo variará de un grano a otro. La distancia interiónica en la dirección paralela a la superficie será distinta entre los óxidos que cubran granos vecinos y la energía necesaria para que un ión se deslice de un lugar a otro también variará. Esto hará que la velocidad de crecimiento del óxido varíe también de un grano a otro según su orientación cristalina, lo que se pone de manifiesto por el desarrollo de distintos colores de interferencia en cada grano, cuando se calienta una sección transversal de un metal policristalino.

La formación de cavidades es en estos casos más importante que los esfuerzos que puedan producirse. Cuando por el mecanismo ya visto se producen vacancias en la interfase óxido-metal, hay una tendencia a que éstas se agrupen, reduciendo así la energía del sistema y dando lugar a la formación de cavidades suficientemente grandes como para ser vistas en el microscopio óptico. Cuando se forman estas cavidades la capa de óxido deja de estar adherida a la superficie metálica y se hará más quebradiza en estas áreas, pudiendo romperse y dejar al descubierto la superficie metálica con lo que se reiniciaría el proceso de oxidación lo que implica un aumento temporal de la velocidad de crecimiento. Si este proceso fuera cíclico habría incrementos regulares en la velocidad de oxidación. El que se dé o no tal mecanismo dependerá mucho de las propiedades mecánicas del óxido, especialmente de su plasticidad, es decir de su facilidad para adaptarse a la cavidad conforme ésta va formándose.

Las propiedades mecánicas del óxido dependen a su vez en gran medida de los constituyentes menores del metal. En el caso de que las vacancias no se agrupan para formar cavidades, su aparición haría disminuir el área de la interfase a través de la cual los iones metálicos pasan a la capa de óxido, y por tanto el área efectiva para el proceso de oxidación se reduciría. Esto podría ocasionar la disminución de la velocidad de oxidación, pudiéndose pasar así de isotermas parabólicas a logarítmicas.

c) Combinación de ambos movimientos.

Acabamos de ver como el movimiento de los aniones hacia el interior tiende a producir tensiones de compresión (excepto para metales muy ligeros), mientras que el movimiento de los cationes hacia el exterior tiende a producir cavidades. Sin embargo en casos donde debería esperarse alguno de estos dos fenómenos no se da ninguno, sino que aparece una capa con propiedades plásticas. Para explicar esto se sugirió la existencia de movimientos simultáneos en ambas direcciones, lo que parece perfectamente posible si el movimiento de cationes hasta

el exterior es suficiente para evitar que aparezcan tensiones, y el de aniones hasta el interior impide la formación de cavidades y entonces la capa desarrollada deberá ser altamente protectora. Hay evidencia de formación de capas de este tipo en la oxidación del níquel.

Efecto de otros elementos sobre la oxidación y el crecimiento de la película de óxido.

La influencia de un segundo elemento en la fase metálica puede manifestarse de dos formas:

- a) Distribuyéndose en el volumen total de la capa de óxido principal, formando así un óxido en el que algunos cationes del metal principal han sido reemplazados por el constituyente minoritario. En estos casos la velocidad de oxidación se acelerará o retardará pero la cinética continuará siendo del mismo tipo.
- b) El segundo constituyente origina una nueva fase en la base de la capa de óxido. Los cambios ahora son más drásticos y puede haber variación del tipo de cinética.

Caso a) :

Si los dos constituyentes tienen la misma valencia el reemplazo de un cation por el otro no debe afectar de manera sustancial a la película, pero si las valencias son distintas el número de vacancias en la red del óxido se alterará considerablemente.

Según la regla de valencia de Hauffe si un óxido contiene vacancias catiónicas; la introducción de un segundo constituyente de menor valencia disminuirá el número de vacancias y por tanto la velocidad de oxidación; la introducción de otro elemento con mayor valencia tendrá el efecto contrario. Para un óxido con vacancias aniónicas (exceso metálico) la adición de un componente minoritario de menor valencia aumentará la velocidad de oxidación, mientras que otro de mayor valencia retardará la velocidad de oxidación.

La regla de Hauffe se ha mostrado útil para explicar el efecto de adición de un constituyente minoritario, pero no da siempre predicciones correctas, y es que otros factores pueden influir en la situación enmascarando los efectos de valencia. Huddle considera que el valor de la constante parabólica está influido grandemente por la energía necesaria para que un ión se deslice desde su posición inicial hasta otra adyacente; el cambio de cationes del metal principal por otros de diferente tamaño deben alterar la energía de deslizamiento y por tanto

el valor de la constante. Este razonamiento se ha mostrado válido en la planeación de adiciones para aumentar la resistencia a la oxidación del magnesio.

Caso b) :

Se da cuando aparece una nueva fase en la capa de óxido. Consideremos el caso de un metal A (Fe, Cu) cuya capa de óxido crece por el paso al exterior de los cationes. Añadamos un componente minoritario, B, con mayor afinidad por el oxígeno que A y tal que sus respectivos óxidos AO_x y BO_x sean casi inmiscibles. Las partículas de BO_x tenderán a acumularse en o cerca de la base del óxido mayoritario, además las partículas AO_x próximas a la superficie metálica tenderán a ser reducidas por los átomos de B próximos también a la frontera metálica dada la mayor afinidad de B por el oxígeno.

Los resultados de estos mecanismos serán :

Se va formando una capa del metal minoritario en forma de óxido que va separando a la fase metálica y a la capa de óxido principal.

La fase metálica en la zona próxima a la interfase se va empobreciendo en el constituyente B.

La mayor parte del metal B de esa región se encuentra precipitado como BO_x en la interfase.

Si los dos óxidos son inmiscibles y todo el BO_x se precipita en la interfase existen argumentos matemáticos que propician la transición de una ley parabólica a una logarítmica. El caso más favorable es cuando B forma un óxido de valencia fija y con pocos defectos en su red cristalina de tal manera que los cationes de A difícilmente pueden atravesarla; así ocurre con la adición de boro al cobre y la de aluminio, silicio y cromo al hierro.

Consideremos ahora el caso de que B tenga una menor afinidad por el oxígeno, es decir que sea más noble que A. En estos casos es usual encontrar el elemento minoritario depositado en la base de la capa de óxido, como metal y no como óxido. (Aleación Fe-Ni; en principio se formarán FeO y NiO pero inmediatamente el NiO oxidará al hierro metálico de la interfase quedando óxido ferroso y níquel metálico). La deposición de una película metálica entre la capa de óxido y la fase metálica puede tener efectos diversos sobre la velocidad de oxidación (Cu en acero; el cobre se difunde en la fase metálica a través de las fronteras de grano, volviendo al acero quebradizo. Ni en acero; no hay efectos negativos en cuanto a la oxidación y en algunos casos puede retardarla).

El problema no tiene una interpretación teórica clara y la experimentación es la vía más segura de estudio. En general no puede decirse que la adición minoritaria de un metal más noble que el principal haga que la aleación resista mejor la oxidación.

Efecto del carbono sobre la oxidación: Dado que el carbono es un componente muy común en muchos materiales es importante determinar si una capa que de otra manera sería protectora, no se romperá por el posible desarrollo y desprendimiento de CO_2 bajo ella.

Esto es más probable que ocurra cuando el metal en cuestión tenga menor afinidad por el oxígeno que el carbono, en caso contrario el carbono quedará retenido en la aleación. Se ha comprobado que el níquel al carbono y el carburo de tungsteno reaccionan con el oxígeno más rápidamente que los correspondientes metales libres de carbono.

Formación de subcapas de óxido en el interior de la matriz metálica: Este caso ocurre cuando el metal minoritario tiene una afinidad por el oxígeno mucho mayor que la del mayoritario. En el cobre no aleado que está en proceso de oxidación habrá una pequeña cantidad de oxígeno presente en la solución sólida en la fase metálica y presumiblemente en la interfase metal-óxido habrá un "cuasi-equilibrio" entre el oxígeno disuelto en el metal y el oxígeno combinado en la capa.

El oxígeno del metal nunca podrá llegar a estar sobresaturado con respecto al óxido y no existe razón por tanto para suponer la aparición de partículas de óxido metálico en el interior.

Sin embargo, si el cobre estuviera aleado con silicio o manganeso (ambos con mayor afinidad por el oxígeno) si parecería razonable suponer que se separen partículas de silicatos o de óxido de manganeso. En este caso y otros análogos se ha encontrado que se forman subcapas de óxido dispersas en la matriz metálica.

El límite inferior de estas subcapas avanza gradualmente con el tiempo hacia el interior del metal a temperaturas suficientes para que sea posible la difusión del oxígeno disuelto a través del metal. A temperaturas más bajas las subcapas de óxido se depositan preferencialmente a lo largo de las fronteras de grano puesto que el desarreglo atómico en estos sitios favorece la difusión.

La precipitación de pequeñas partículas de óxido en la matriz metálica es capaz de modificar las propiedades mecánicas favorable o desfavorablemente según los casos.

Penetración intergranular en la fase metálica: La formación de subcapas de óxido es otra prueba de la penetración del oxígeno al interior del metal y trabajos experimentales demuestran que a menudo esa penetración se da más frecuentemente a lo largo de las fronteras de grano.

La penetración a través de las fronteras de grano ocurre incluso en metales no aleados y en casos donde la formación de la capa externa de óxido se debe a un movimiento hacia el exterior de los cationes. Se ha visto que esta difusión del oxígeno a través de las fronteras de grano, produce un óxido que cerca de la superficie llega a formar una malla continua y que a niveles más profundos puede aparecer como puntos aislados.

Esta distribución del óxido no puede explicarse a menos que se admita una difusión del oxígeno en el interior de la fase metálica, simultánea con el movimiento de los cationes metálicos hacia el exterior, con el efecto ya visto de evitar cavidades (movimiento catiónico puro) y tensiones en la capa de óxido (movimiento aniónico puro).

La penetración intergranular no podrá proceder si la temperatura es tal que la velocidad de oxidación está controlada por la difusión a través de la película de óxido (ley parabólica), la resistencia al paso conforme se profundiza en la fase metálica se va haciendo más y más alta, de tal manera aunque se desarrolle un ataque preferencial a lo largo de las fronteras de grano, éste pronto se irá haciendo más lento y así la superficie de separación entre el óxido y el metal se mantendrá medianamente plana.

En un metal no aleado la penetración intergranular es improbable excepto si la oxidación se rige por una ley lineal. Para que la penetración ocurra con cinéticas parabólicas es necesario que el metal esté aleado con otros elementos de mayor afinidad para el oxígeno. En ausencia de elementos aleantes y temperaturas no muy altas, la penetración intergranular podría esperarse sólo si existiera en la capa de óxido un conjunto suficiente de defectos estructurales, para que el movimiento a su través dejara de ser el factor limitante para el crecimiento de la capa externa (caso de las capas de sulfuros).

Principio de anclaje: Una penetración controlada y limitada a lo largo de las fronteras de grano, puede anclar la capa de óxido y reducir el peligro de su desprendimiento especialmente en condiciones de cambio de temperatura o deformaciones periódicas. Por otro lado, una penetración excesiva puede debilitar el material a tal grado que los granos metálicos, rodeados totalmente por una película de óxido, pueden desprenderse bajo el efecto de pequeñas tensiones, ocasionando un daño mucho mayor del que se pudiera derivar de la oxidación del metal.

Por tanto, la adición de componentes aleantes con este fin debe regularse para proporcionar suficiente pero no excesivo anclaje, debería además añadirse un segundo elemento que aumentará la resistencia de la fase metálica y quizás un tercer elemento que produzca una capa "impenetrable" de un óxido extraño en la base del óxido principal. Hay que manejar cuidadosamente este principio para obtener buenos resultados, los que se conseguirán generalmente por estudios empíricos en los que no habrán de olvidarse los fundamentos teóricos generales que lo rigen.

Textura y orientación de las películas superficiales.

Generalmente se considera que la capa formada durante la oxidación de un metal, es una fase isotrópica y uniforme, aunque no siempre se pueden hacer estas suposiciones (21).

El efecto de la textura superficial del metal es más notable en películas delgadas que en películas de gran espesor. Por lo cual el estudio de capas delgadas es de mayor interés. Las capas pueden ser amorfas o cristalinas dependiendo tanto de la naturaleza del metal como de la temperatura.

Los estudios realizados en algunos metales han mostrado que la formación de la capa a presiones bajas sigue la siguiente secuencia :

- a) Formación de una capa invisible.
- b) Nucleación y
- c) Formación de una capa continua en toda la superficie. (ver figura 2.3.2)

Se tienen ejemplos en los siguientes sistemas: Fe-O, Ni-O, Cu-S y otros. Efectos análogos se hallaron en acero inoxidable con 18% de cromo, oxidado a 1200°C y una relación de $P(H_2O)/P(H_2) = 4 \cdot 10^{-3}$, en este caso la capa inicial y los núcleos lo constituye el Cr_2O_3 .

En los casos citados también se observó que el número de núcleos es independiente del tiempo, sin embargo se incrementa al aumentar la presión parcial del reactivo no metálico. La morfología y número de núcleos se ve afectada fuertemente por la orientación cristalográfica del sustrato metálico.

A bajos espesores (aproximadamente de 500 a 1000 Å) la capa tiende a arrugarse; por abajo de 500 Å la capa se fragmenta. A veces se encuentran espesores de capas muy delgadas sin romperse, pero esto se debe probablemente a las tensiones en las capas haciéndolas muy adhesivas.

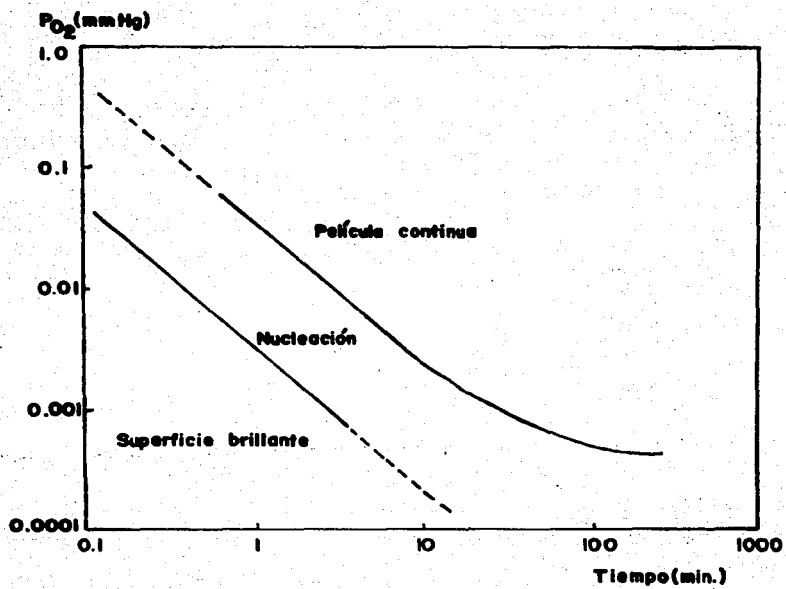


Fig. 2.5.2. Secuencia de formación de capas delgadas.(21)

Las tensiones desarrolladas en compuestos superficiales con relación volumétrica más pequeña que la unidad proporciona una cobertura incompleta de la superficie metálica o se rompe la capa que dará lugar a cráteres o poros.

Estos procesos están acompañados de oxidación lineal.

El efecto de compresiones laterales es mucho más complicado debiéndose considerar los siguientes tres factores: La magnitud de las tensiones laterales debida a la compresión en la capa de óxido, la cohesión de las partículas de óxido y la de adhesión de la capa a la superficie metálica.

2.3.2 Corrosión seca por gases fluorados (24).

En general la corrosión de materiales metálicos por los gases fluorados y en particular por el hexafluoruro de uranio, fue objeto de amplias investigaciones en los años cuarenta y cincuenta, cayendo todas ellas en el área de información clasificada.

En los años sesenta comenzó a liberarse algo de esta información apareciendo diversos artículos, bien como informes de difusión controlada editados por los propios centros de investigación o en artículos de amplia difusión en las revistas especializadas.

No obstante, en todos ellos la información facilitada no es sino parcial. Se suele describir suficientemente las técnicas de trabajo, pero sólo se hace una exposición general de los resultados obtenidos, más bien de naturaleza cualitativa, con un mínimo de datos cuantitativos y sin presentar alguna sistematización.

Las publicaciones procedían principalmente de Francia (11,12,25-30), E.U.A. (31,32) y Holanda (33). Los trabajos estadounidenses parecen tener una orientación netamente tecnológica y están dirigidos por tanto a la determinación de la idoneidad de un material para unas condiciones de trabajo determinadas. Las publicaciones francesas sin abandonar este interés, profundizan más en el estudio de los mecanismos y cinéticas de los procesos de corrosión y son éstas por tanto, las que se han tomado como base para el intento de descripción del estado actual del conocimiento, que se expondrá seguidamente y las que han servido de referencia para la planificación de los trabajos experimentales a realizar.

La fluoración de los metales puede considerarse como un caso especial de la oxidación en seco (11), por lo que a lo largo de la exposición que sigue se señalan sus analogías y diferencias más notables, esperándose con ello definir mejor la problemática de este tipo de corrosión.

Reacciones gas-metal.

El esquema de reacción más sencillo se da en el caso de flúor y se representa generalmente por



siendo G el gas reactivo, flúor en este caso, M el metal que es atacado y S_1 el fluoruro metálico formado. Se obtiene un único producto de reacción y todo el gas consumido se emplea exclusivamente en su formación.

Los fluoruros de algunos metales (W, Mo, U, Pu y Np) se volatilizan a temperaturas moderadas, entre ambiente y 70°C, por lo que el esquema de reacción anterior deberá escribirse ahora como:



siendo G_2 el fluoruro metálico volátil formado.

La reacción de un metal en atmósfera de hexafluoruro de uranio se complica más, debido a la aparición de dos productos de reacción. El esquema de reacción viene dado por



donde G es el UF_6 , M el metal atacado, M_1 el fluoruro metálico formado y M_2 un subfluoruro de uranio, que en un principio vamos a suponer UF_4 .

Desde luego este esquema variará si, como ya se vió para el flúor, el fluoruro metálico fuera volátil en las condiciones de trabajo. Tendremos entonces:



siendo G_1 el fluoruro metálico volátil y M_2 el subfluoruro de uranio.

Hasta aquí podemos interpretar la reacción como si el hexafluoruro de uranio en presencia del metal cediera parte de su contenido en flúor para formar el fluoruro metálico, quedando él como sólido, y en su estado de oxidación más bajo. Pero este esquema de reacción es básicamente incompleto. En efecto, el subfluoruro de uranio formado es susceptible de reaccionar a su vez con el UF_6 presente aún en fase gaseosa y dar lugar, dependiendo de las condiciones de presión y temperatura, a una familia de fluoruros intermedios de uranio todos ellos sólidos y de alto punto de fusión. El diagrama de Agron (14) de la figura 2.2.2, describe los productos de equilibrio del UF_4 y UF_6 para distintas condiciones de presión y temperatura. Como ya se mencionó en la sección 2.2.3, entre los fluoruros intermedios más comunes tenemos el UF_4 , UF_5 , U_2F_9 y U_4F_{17} , habiéndose reportado algunos no estequiométricos.

Hasta ahora en la descripción de las reacciones se ha omitido un aspecto de importancia primordial en cuanto a su transcurso en el tiempo. Análogamente a la oxidación seca de los metales los fluoruros metálicos que se van formando, además de los fluoruros de uranio intermedios en el caso del UF_6 , van quedando sobre la superficie metálica, formando una capa más o menos porosa y de adherencia variable, pero que en todos los casos va dificultando la puesta en contacto

de las fases metálica y gaseosa. Por todo ello su influencia en la cinética del proceso será muy notable, llegando a tener en la mayoría de los casos un papel rector del mismo.

Los efectos de la capa pueden ir desde detener prácticamente la reacción al cabo de un cierto tiempo, hasta permitir su transcurso de una manera lineal.

La variación de la energía libre de formación del fluoruro metálico dada por:

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad 50$$

nos da una medida de la afinidad química del metal y del flúor, pero como se dijo en la sección 2.3.1 no determina la velocidad de reacción más que en el inicio.

Veamos a manera de ejemplo, como transcurriría el ataque de un metal por flúor. A muy bajas temperaturas se formará una monocapa de flúor adsorbido sobre la superficie metálica, que podrá verse como una capa bidimensional de fluoruro. Para que se forme una capa tridimensional habría que aumentar la temperatura hasta que las partículas fueran suficientemente móviles como para que, bien el flúor se desplace hacia el interior hasta encontrar el metal, o el metal vaya al exterior hasta encontrar al flúor. Estos tránsitos a una temperatura dada se harán más frecuentes debido a los defectos de red de la capa de fluoruro, especialmente a sus vacancias. Cuando existan vacancias catiónicas se favorecerá el paso del metal hacia el exterior y con vacancias aniónicas se favorecerá el paso del flúor hacia el interior.

Generalizando, se puede pensar que a bajas temperaturas la capa aislaría pronto el metal del flúor y la velocidad de reacción iría decayendo progresivamente hasta llegar a anularse para fines prácticos. Al aumentar la temperatura se facilita el desplazamiento de las vacancias de la red y por tanto el tránsito del flúor o del metal a su través, por lo que disminuirá el papel protector de la capa, a la vez que ésta continuará engrosándose. Conforme fuera engrosando se iría dificultando más el contacto flúor-metal y por tanto la velocidad de reacción iría nuevamente decayendo.

Podría pensarse entonces que toda reacción llegaría a detenerse si se permitiera a la interfase gas-metal alcanzar un grosor adecuado. Sin embargo, la estabilidad mecánica de las capas disminuye conforme se van engrosando, por lo que al superar un espesor crítico comenzaría a romperse ocasionando un aumento brusco de la velocidad de reacción. El ataque no llegaría por tanto a detenerse, sino que su velocidad iría variando cíclicamente. Por otro lado, si la temperatura es suficiente para la volatilización de los fluoruros, la capa protectora no llegará a formarse o irá desapareciendo si existía previamente.

Para gases reactivos como el UF_6 , que dan lugar a la formación de capas con más de una especie química, el proceso de crecimiento de las capas, como se verá más adelante, es más complejo aunque de una manera global puede considerarse también válido lo que se acaba de describir.

Cinéticas de la corrosión.

Como acabamos de esbozar la cinética de la reacción está íntimamente ligada a las características de la capa de fluoruros. Análogamente con la oxidación seca hay tendencia a obtener leyes logarítmicas a bajas temperaturas y parabólicas a temperaturas más altas, sin embargo las temperaturas umbrales para cada caso son más bajas en la fluoración que en la oxidación.

Se pueden distinguir tres tipos de cinéticas que se describen a continuación :

A bajas temperaturas el espesor de la capa de fluoruros en una superficie recién expuesta crece rápidamente pero pronto empieza a decaer hasta llegar prácticamente a anularse. Las ecuaciones que describen este comportamiento son de tipo logarítmico o exponencial y se conocen como leyes logarítmicas. El movimiento de los iones a través de la capa se debe al fuerte campo eléctrico presente en las películas delgadas, ya que la temperatura no es suficiente para que se produzcan los tránsitos por vibraciones térmicas.

Por encima de cierta temperatura, cuando ésta es suficiente para permitir un movimiento térmico normal de los iones a través de la capa, y en ausencia de un gradiente de potencial, el crecimiento obedece a una ley parabólica. La función en estos casos de un gradiente de potencial, ya sea químico o eléctrico, es más bien directiva que causal.

En la corrosión del hierro por el UF_6 (28) se dan isoterms parabólicas entre 80 y 100°C, de la forma:

$$\Delta P = A t^n \dots \dots \dots 31$$

donde A y n son parámetros que dependen del tipo de hierro en estudio, ΔP es la ganancia de peso y t la duración del ensayo.

A temperaturas de 140°C las cinéticas de corrosión del hierro por el UF_6 son lineales, debido a la volatilización del fluoruro férrico y por tanto a la pérdida de las propiedades protectoras de la capa. Aunque ésta es la causa más común, la aparición de isoterms lineales pueden darse también cuando la velocidad de aporte del gas reactivo es menor que su velocidad de consumo en el pro-

ceso de fluoración, por lo que éste queda regulado por la capacidad de suministro del gas fluorante. También puede ser origen la cinética lineal de una aparición de tensiones en la capa de fluoruros capaces de provocar su ruptura periódicamente, lo que daría lugar a un ataque con velocidad media constante.

La influencia de la temperatura sobre la velocidad de corrosión indica que el proceso se rige por leyes de Arrhenius (12,21) de una o varias constantes. Los valores de las energías de activación encontradas son de difícil interpretación, pero se constata claramente que son más bajas que las correspondientes para la oxidación seca.

Mecanismos de ataque del metal.

En el transcurso del ataque del metal y en la formación de los productos de corrosión, podemos distinguir varios casos según la naturaleza del metal atacado y del gas reactivo.

Cuando se ataca un metal puro van apareciendo por toda la superficie núcleos en epitaxia con la red metálica aparentemente distribuidos al azar (29). En el ataque de un metal comercial la reacción se inicia siempre a nivel de las impurezas que no forman parte de la solución sólida, de manera que al observar el proceso desde sus primeras fases se ve que las inclusiones presentan unos colores de interferencia más intensos que los de la matriz metálica, a la vez que se van revelando las microinclusiones en las juntas de grano y posteriormente en los mismos granos. Cuando el ataque sobre la inclusión da lugar a la formación de productos sólidos, sus cristales aparecen centrados sobre las inclusiones y van creciendo lateralmente hasta cubrir la superficie. Si por el contrario diera lugar a la formación de productos gaseosos, la inclusión se iría consumiendo originando una cavidad que, posteriormente, acabará cubriéndose a expensas de los cristales formados en otra inclusión de distinta naturaleza o en la propia matriz metálica.

Según acabamos de exponer, las impurezas fuera de la solución sólida forman los centros iniciales de corrosión. En un principio el número de estos centros va aumentando, pero pasado cierto tiempo permanece sensiblemente constante, mientras que su diámetro crece según una ley logarítmica.

La estabilización del número de centros de corrosión indica que en ese momento la totalidad de las inclusiones han sido atacadas. Si se establece una correlación entre la ganancia de peso de las probetas y el número y volumen de estos centros (28) se puede demostrar que prácticamente toda la ganancia de peso es

atribuible a los productos formados en ellos, lo que apoya la idea de que la corrosión se desarrolla a partir de centros preexistentes y prosigue por extensión lateral hasta el recubrimiento de la superficie.

Para tener una idea comparativa de las intensidades relativas de ataque entre las inclusiones y la matriz metálica puede tomarse el caso del hierro dulce (29) que en presencia del UF_6 a bajas temperaturas, llega a desarrollar formaciones cristalinas con diámetros del orden de 20 μm sobre las inclusiones, mientras que en la matriz metálica se alcanza a observar una película que presenta colores de interferencia, de estructura no resoluble en el microscopio óptico con un espesor estimado de 0.5 μm . Este hecho puede interpretarse pensando que los compuestos que forman las inclusiones se atacan de una manera apreciable a temperaturas sensiblemente menores que las correspondientes para el metal mismo.

Cuando la capa sobre la matriz se espesa, desaparecen los colores de interferencia y va adquiriendo aspecto granuloso que evoluciona después hasta otro netamente microcristalino. Una vez que los productos de corrosión se separaron, se observa que el ataque de la matriz metálica toma siempre la forma de micropicaduras, que no se sabe con certeza si son atribuibles a la presencia de impurezas finamente dispersas en la matriz, a los defectos físicos de la red o si se forman al azar. Cuando el ataque es muy importante la superficie presenta un aspecto grabado. El metal sufre también un ataque en las juntas de grano no muy importante, mientras éstas contengan pocas inclusiones.

La naturaleza química de los productos varía con el gas atacante. En el caso del flúor se forman según el mecanismo que se acaba de describir, los fluoruros, generalmente en su estado de oxidación más alto, de los elementos presentes en la aleación ya sea formando parte de la matriz metálica o de sus inclusiones.

Con el hexafluoruro de uranio la situación se complica, pues hay que considerar la formación de los subfluoruros de uranio, que suponen en cuanto a peso la fracción más importante de los productos de corrosión. Por otro lado la distribución de estos productos varía según la temperatura de ataque (12). A temperaturas bajas, entre ambiente y 120°C aproximadamente, aparecen mezclados los fluoruros metálicos a subfluoruros de uranio, pudiendo incluso llegar a formar complejos de baja estabilidad. Al aumentar la temperatura hasta la zona de los 150-200°C los distintos productos comienzan a formar capas individualizadas que en el caso ya citado del hierro son una capa exterior negra de U_2F_9 con un espesor de 25 μm , otra verde subyacente de FeF_3 de 20 μm y una subcapa más delgada de adherencia variable a la matriz metálica, cuya naturaleza no se ha determinado pero se sabe que contiene F, Fe y algo de U. A temperaturas de 350-450°C los subfluoruros comienzan ya a tener una presión de vapor notable y la superficie aparece cubierta únicamente por un fluoruro metálico pulverulento que ha perdido su carácter protector.

Influencia de factores metalúrgicos.

Una vez descritos los mecanismos de corrosión, resulta necesario conocer como estos pueden afectarse por factores intrínsecos al material en estudio.

Al igual que en la oxidación seca, la mayor o menor pureza del metal puede ser la causa de la aparición de distintos tipos de cinética para ensayos realizados en condiciones similares.

Según se vió los diferentes compuestos que no forman parte de la solución sólida son los que experimentan un ataque preferencial. De ellos los más intensamente atacados son las inclusiones, pero también lo son aunque con menor intensidad, los propios elementos metálicos o compuestos intermetálicos que están igualmente fuera de la solución sólida. Indudablemente la naturaleza química de todos ellos influye de manera notable. Se sabe por ejemplo que en los aceros los sulfuros se atacan fuertemente a temperatura ambiente, mientras que los óxidos y silicatos sólo lo hacen a temperaturas superiores (12).

En los aceros inoxidable ocurre igual con los carburos, sulfuros, silicatos de manganeso por un lado y los carbonitruros de titanio y óxidos por otro lado. En cuanto a componentes de las aleaciones fuera de la solución sólida se cita como ejemplo el aumento notorio en la variación del peso para bronce que presentan esferoides de plomo, en comparación con los que no los presentan.

No se conoce exactamente el papel de las impurezas que si entran a formar parte de la solución sólida, aunque se sabe que es menos notorio en cuanto a corrosión preferencial.

En lo referente al efecto del contenido de carbono en los aceros, se sabe que es nefasto. Las fundiciones se atacan fuertemente y los aceros en grado variable según su contenido.

Los defectos cristalinos tales como líneas de deslizamiento, aparición de dislocaciones y defectos a escala atómica, juegan también un papel de iniciadores de corrosión, al menos en las primeras etapas de la corrosión.

La estructura es también un factor metalúrgico que influye notablemente en las tasas de corrosión. Se ve muy claramente en los aceros que presentan una resistencia creciente frente al UF_6 según tenga una estructura ferrítica, austenoferrítica o austenítica.

Cabe citar igualmente la importancia del estado de superficie, en analogía con la oxidación seca. El crecimiento de una capa de fluoruros puede venir

multiplicado por un factor de diez al pasar de una superficie pulida electroquímicamente a otra trabajada con esmeril fino. Además del aumento de la superficie geométrica, la perturbación de los cristales tiene una evidente importancia. Dentro del estado de superficie puede considerarse la limpieza de la misma, cualquier traza de suciedad, grasa, marcas digitales, residuos de decapado, etc., dan lugar a una combustión viva con aumento local de la temperatura, que favorece la corrosión.

Finalmente, hay que tener en cuenta aunque no se conozca muy bien su efecto, el papel de los óxidos formados en la superficie previa a la fluoración. Se les puede suponer un efecto protector en la medida en que reaccionan más difícilmente con los gases fluorados que el propio metal. Aunque también cabe la posibilidad de que la capa de óxido formada previamente, impida el desarrollo de una capa homogénea de fluoruros con la consiguiente pérdida de su capacidad protectora y quizás originar la formación de oxifluoruros complejos.

Influencia de factores no metalúrgicos.

Consideramos dos parámetros dentro de este apartado, la presión y la pureza de la fase gaseosa. Obviamente podría considerarse la temperatura también, pero este punto ha sido tratado anteriormente.

La relativa volatilidad de los fluoruros hace prever que la presión del gas debe de ser un factor importante en los procesos de fluoración. En efecto, se conoce el diagrama P-T para la reacción del Cu con el ClF_3 , obtenido mediante una exploración sistemática de estas variables y que se supone generalizable a otros casos. El diagrama P-T para el sistema Cu- ClF_3 (11) se muestra en la figura 2.3.3.

En el diagrama de la figura 2.3.3 se observa que existe un primer dominio en el que no hay reacción visible. En seguida se pasa a otro en las zonas de presiones elevadas a temperaturas medias, en el que se forma una película continua y microcristalina. Manteniéndose en el intervalo de temperaturas medias y haciendo decrecer la presión, la reacción se va haciendo más lenta y se observa un fenómeno de nucleación análogo al de la oxidación seca.

Si se aumenta la temperatura y se pasa nuevamente al dominio de presiones próximas a la atmosférica se produce un fenómeno de decapado del metal, debido a que la presión de vapor de los fluoruros es superior a la del gas en el recinto y los productos de reacción comienzan a volatilizarse, el ataque continúa entonces sin el efecto protector de la interfase sólida entre el metal y el gas.

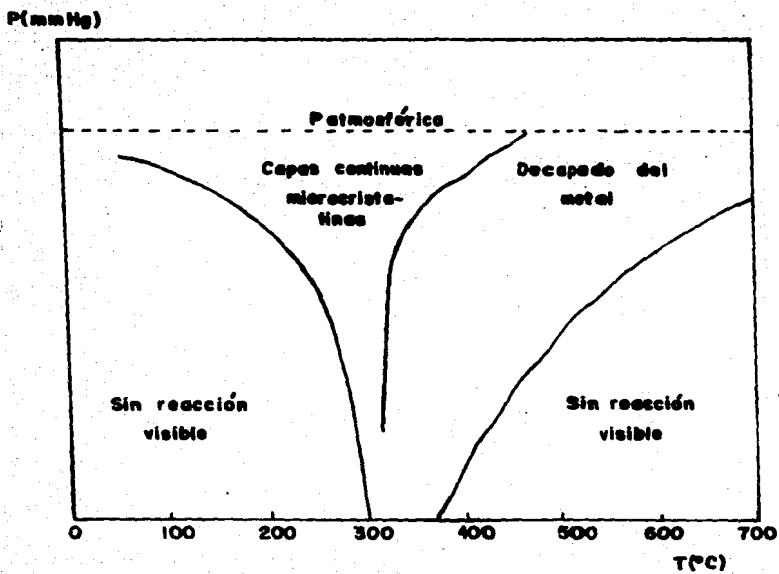


Fig.2.3.3. Diagrama de la reacción $\text{Cu}-\text{ClF}_3$. (11)

Finalmente si se aumenta aún más la temperatura y se pasa a una zona de presión suficientemente baja, el metal no sufre ningún ataque manteniéndose desnuda su superficie. Esto se debe a que la presión de disociación de los fluoruros es ahora superior a la presión de flúor reinante en el ambiente, lo que hace que sean inestables, siendo por tanto imposible la reacción.

La pureza de la fase gaseosa es un factor comparable en importancia al de la pureza de la fase metálica. La impureza más común tanto en el flúor como en el UF_6 es el HF, cuya presencia puede producir un efecto sinérgico en cuanto a la disminución de la resistencia a la corrosión de los materiales en estudio. Aunque el flúor comercial y más aún el producido en celdas de laboratorio, tiene una cantidad notable de HF, ésta puede reducirse satisfactoriamente haciendo pasar el gas a través de una trampa de NaF, donde el HF queda atrapado formando $HNaF_2$.

Otras impurezas, como el oxígeno, presentan un menor efecto sobre la velocidad de corrosión pero en contrapartida su eliminación y determinación cuantitativa es más problemática.

En resumen, aún teniendo en cuenta la imposibilidad de tener una fase gaseosa ultra pura, es necesario reducir al mínimo su nivel de impurezas y altamente deseable tener un control analítico adecuado de las mismas.

CAPITULO III

EQUIPO Y METODOLOGIA PARA LOS ENSAYOS DE CORROSION POR UF₆ Y TECNICAS PARA SU ESTUDIO.

3.1 DESCRIPCION DEL EQUIPO Y METODOLOGIA.

A continuación describiremos el equipo utilizado en la realización de los ensayos de corrosión, incluyendo datos de diseño del equipo, así como también la metodología empleada.

3.1.1 Descripción del equipo.

La secuencia de la descripción del equipo está en relación a la forma en que fue utilizándose.

Cortadora: Marca LECO, modelo cutoff machine CM-10, 3450 rpm y utiliza agua con inhibidor de corrosión como refrigerante. (Departamento de Metalurgia, Fac. de Química)*

Desbastadora: Base para juego de lijas marca Buehler Ltd., modelo grinder handimet. (Depto. de Metalurgia, Fac. de Química)*

Pulidora: Marca LECO, modelo vari/pol VP-50, utilizándose paño de 8 pulgadas de diámetro y velocidad máxima de 500 rpm. (Centro de Instrumentos)*

Limpiador ultrasónico: Marca Branson, modelo B-52, con frecuencia de 50/60 hertz. (Centro de Instrumentos)*

Balanza Analítica Semimicro: Marca Sartorius, modelo GMBH, tipo 1712, con capacidad de 30g/160g y una sensibilidad de 0.01mg/0.1mg. (Laboratorio de Geocronometría, Instituto de Geología)*

Soportes: Los soportes utilizados para el montaje de las muestras metálicas son de aluminio comercial. El diseño de los soportes está esquematizado en la figura 3.1.1.

Cilindros: Los cilindros utilizados en los ensayos de corrosión están contruidos de acero inoxidable AISI 316 y están constituidos por las siguientes

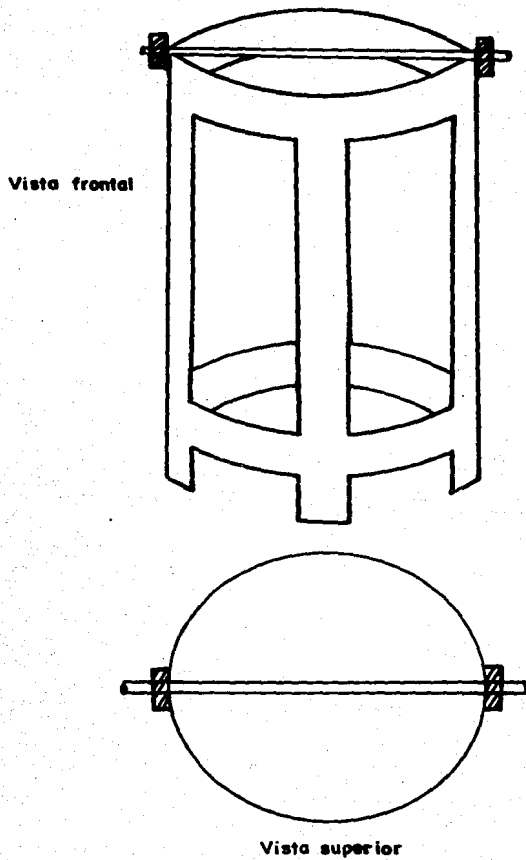


Fig. 3.1.1. Diseño de un soporte.

partes: Dedo frío, cuerpo del cilindro, tapa y válvula. La figura 3.1.2 muestra el diseño de estos.

Cámara de transvase en fase gaseosa: El sistema de transvase de UF_6 , se muestra en la figura 3.1.3 (34). (Laboratorio de Química de Materiales, Centro de Instrumentos)*.

- a) Tanque contenedor: Construido de acero inoxidable AISI 316 y con una capacidad de 5 Kg de UF_6 sólido.
- b) Conexión flexible: Se utiliza para adaptar el tanque de UF_6 al resto de la línea. Construida de acero inoxidable AISI 316 y uniones selladas con juntas de teflón y vitón o de aluminio.
- c) Válvulas: Son válvulas de fuelle, con cuerpo de monel con sellos metal-metal, marca Hooke.
- d) Tubería de distribución: Construida de acero inoxidable AISI 316, de tubo de 3/8 de pulgada de diámetro.
- e) Bureta de gases: Construida de AI AISI 316, con capacidad de 9.33 lt.
- f) Sistema de medición de presión: Esta unidad de medida consta de un sensor de vacío marca Balzers modelo APR 016 y un sistema digital de medición de vacío marca Balzers modelo APG 100.
- g) Sistema de vacío: Consta de una bomba mecánica marca Leybold-Heraeus, modelo Trivac-D4A, especialmente construida para manejo de UF_6 , que alcanza un vacío de $1 \cdot 10^{-2}$ mbar. Se completa el sistema de vacío con una trampa fría y una trampa química; la primera construida con acero inoxidable AISI 316, con capacidad de 2.2 lt. y la segunda construida del mismo material, con una capacidad de 240 g. para pastillas de NaF (de acuerdo a lo referido en la sección 2.2.5).
- h) Gas de purga: Necesario para el barrido de aire húmedo o de residuos de UF_6 en la línea, y para presurizar el sistema en vista a la localización de fugas. Se utiliza nitrógeno seco.
- i) Sistema de calefacción: Para aumentar la presión de vapor del UF_6 sólido, hasta un valor adecuado para su transvase. Se emplea para la calefacción aire calentado eléctricamente.

Estufas bitérmicas: Estas estufas presentan en su diseño dos cámaras; una superior y una inferior. en la primera se aloja el cuerpo del cilindro y la

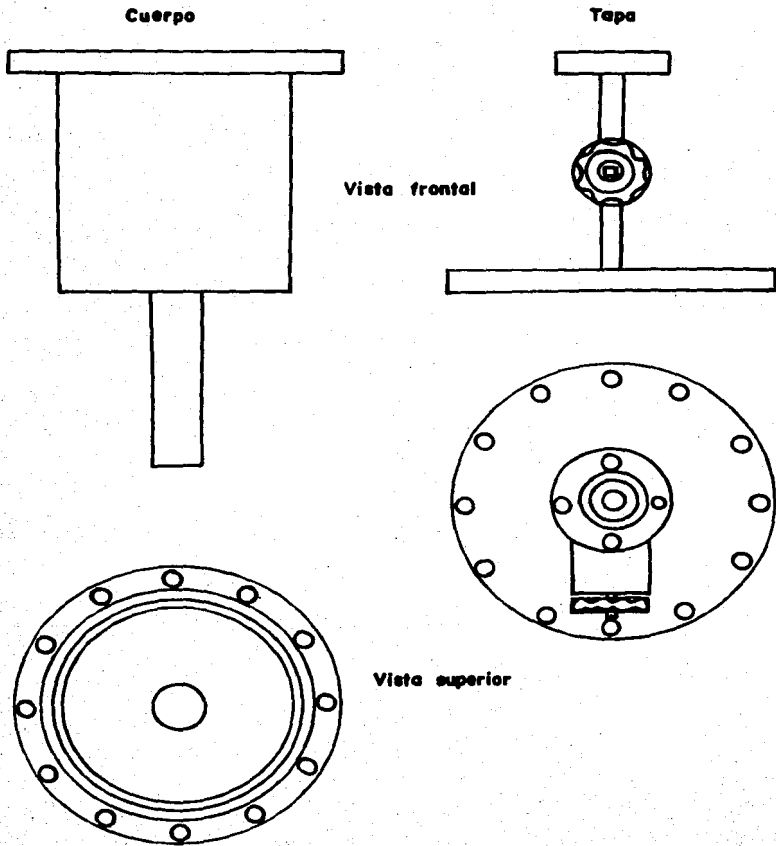
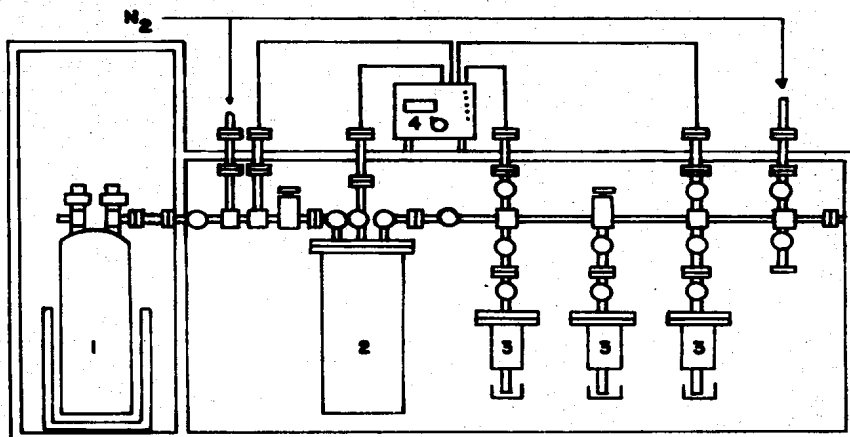


Fig. 3.1.2. Diseño de un cilindro.



1. Tanque contenedor de UF_6 .
2. Bureta de gases.
3. Cilindro con muestras para corrosión.
4. Medidor de presión.

Fig. 3.1.3. Cámara de transvase de UF_6 en fase gaseosa.(34)

temperatura es controlada por un sistema de resistencias eléctricas. En la segunda se aloja el dedo frío del cilindro, encontrándose sumergido en una tina con agua que es enfriada a través de un serpentín con agua recirculante. El nivel de agua de la tina se mantiene constante mediante un alimentador de agua conectado a ellas. El esquema de una de las estufas se muestra en la figura 3.1.4 (34).

Cámara seca: Esta construida por una bolsa de polietileno con capacidad para alojar un cilindro y una caja de almacenamiento, tiene colocado un par de guantes de polietileno para manipular el cilindro y las muestras. Se utiliza nitrógeno seco para desplazar el aire contenido en la cámara y mantener una atmósfera seca. El diseño se muestra en la figura 3.1.5.

Cajas de almacenamiento: Las cajas de almacenamiento son de dos tipos; unas cilíndricas y otras rectangulares. Las cilíndricas generalmente se usan para periodos cortos de almacenamiento, su capacidad es de a lo más tres muestras metálicas, están construidas de aluminio y acrílico con una sección donde se deposita sílica como desecante. Las rectangulares usadas para periodos largos de almacenamiento, con capacidad de hasta cien muestras metálicas, colocadas en placas de teflón. Están construidas de acrílico y en el fondo se deposita una capa de sílica también como desecante.

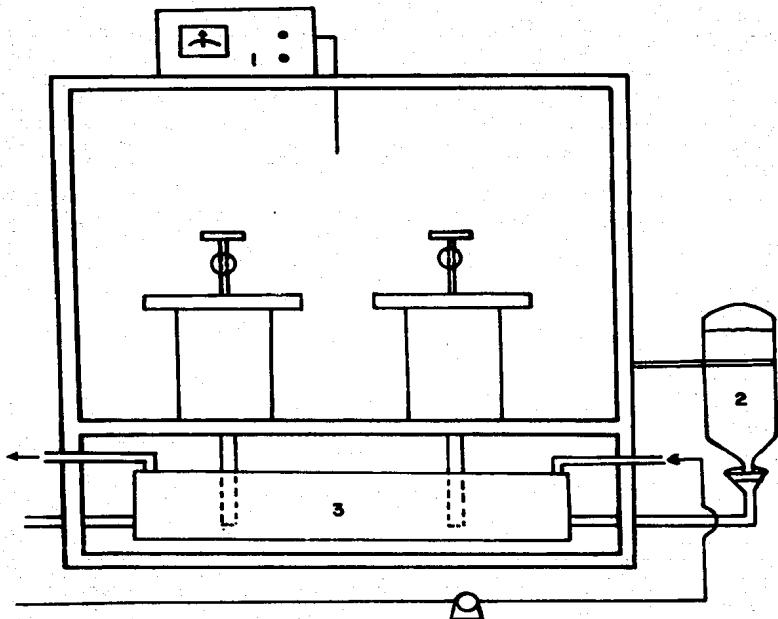
Microscopio óptico: Marca Union, modelo Versamet-2. Con sistema automático de fotografía modelo AE1, de la misma marca y con cámara fotográfica marca Nikon modelo FX35. Cuenta con campo claro, campo oscuro, luz paralizada y contraste de interferencia. (Laboratorio de Química de Materiales, Centro de Instrumentos)*

Microscopio electrónico de barrido: Marca Jeol, modelo JSM-35C. Con analizador de energía dispersiva marca Kevex, modelo 7000. (Laboratorio de Microscopía, Instituto de Geología)*

Microscopio electrónico de barrido: Marca Jeol, modelo JSM-35CF. Con analizador de longitud de onda con cristales: LIF, MYR, PET y TAP marca Ortec y con analizador de energía dispersiva marca Ortec, modelo 5000. (Departamento de Metalurgia, Facultad de Química)*

Acelerador Van de Graaff: Modelo AN-700. Con detector fotomultiplicador de cristal de NaI con diámetro de 1.5 pulgadas. (Laboratorio de colisiones, Instituto de Física)*

Espectrómetro electrónico Auger: Espectrómetro Auger de barrido modelo PHI-595, con haz de electrones de un diámetro mínimo de 50 nm y además con un cañón de



1. Controlador de temperatura.
2. Alimentador de agua.
3. Tino con serpenín.

Fig. 3.1.4. Estufa bitérmica.

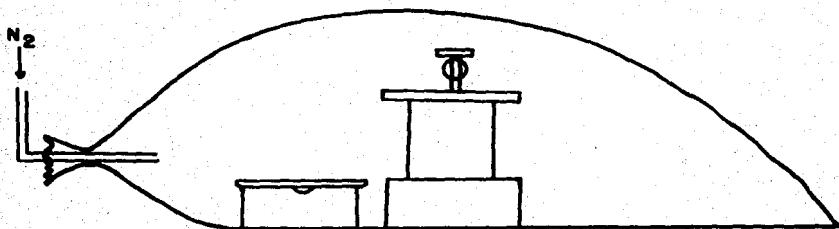
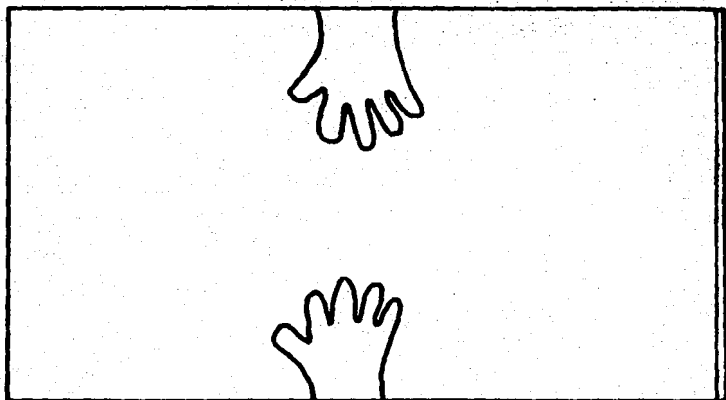


Fig. 3.1.5. Cámara de atmósfera seca.

iones argón para erosionar la muestra. (Instituto de Física, UNAM, Ensenada, B.C.)*

Analizador de imágenes: Marca Buehler y con Óptica Boush & Lomb, modelo Omnimet. (Depto. de Metalurgia, Fac. de Química)*

* Dependencia donde se localiza.

3.1.2 Metodología.

Una puesta en corrosión por UF_6 involucra una serie de etapas, las cuales se pueden agrupar en dos secciones; una de ellas referida a la preparación de las muestras metálicas y la otra referida a la preparación del UF_6 . Ambas secciones en un principio se realizan de manera independiente, pero posteriormente se efectúan en forma conjunta. En la figura 3.1.6 se muestra el diagrama de flujo de la metodología.

A continuación describiremos cada etapa de la metodología incluyéndose datos de operación.

Muestras metálicas: La obtención de las muestras metálicas se hace a partir de una barra de acero inoxidable AISI 316 de una pulgada de diámetro previamente rectificadas. El corte de las muestras se realizó en la cortadora CM-10, utilizándose un disco de alúmina de 8 pulgadas de diámetro. Las muestras metálicas obtenidas son de aproximadamente 2.0 mm de espesor.

Preparación metalográfica: Esta etapa se lleva a cabo con la finalidad de obtener muestras metálicas bajo la misma condición de acabado superficial. En esta etapa se involucran varias operaciones tales como:

- a) Lijado. Se realiza en la desbastadora, con una serie de lijas de números 240, 320, 400 y 600 sucesivamente y se emplea agua como fluido. La muestra metálica se gira 90° al cambiar de número de lija.
- b) Pulido. Se efectúa en la pulidora Vari/pol VP 50 a una velocidad de 200 rpm, como abrasivo se emplea alúmina de $0.05 \mu m$ de tamaño de partícula en solución acuosa. La operación se concluye cuando la muestra metálica presenta una superficie con un brillo a espejo.
- c) Agujereado. Se hace con la finalidad de tener un punto de soporte de la muestra metálica, generalmente se hace con un taladro con broca de 1/8 de pulgada, localizándose en el centro de la muestra.
- d) Marcado. Para tener perfectamente identificada cada muestra, se marcan con número y letras de golpe.
- e) Lavado. Se lleva a cabo en el limpiador ultrasónico. Primeramente las muestras se lavan con un jabón neutro (Extrán al 15%) por espacio de 30 minutos y finalmente con agua destilada por espacio de 30 minutos también.

Concluido el lavado las muestras se secan y se almacenan en las cajas, quedando listas para la siguiente etapa.

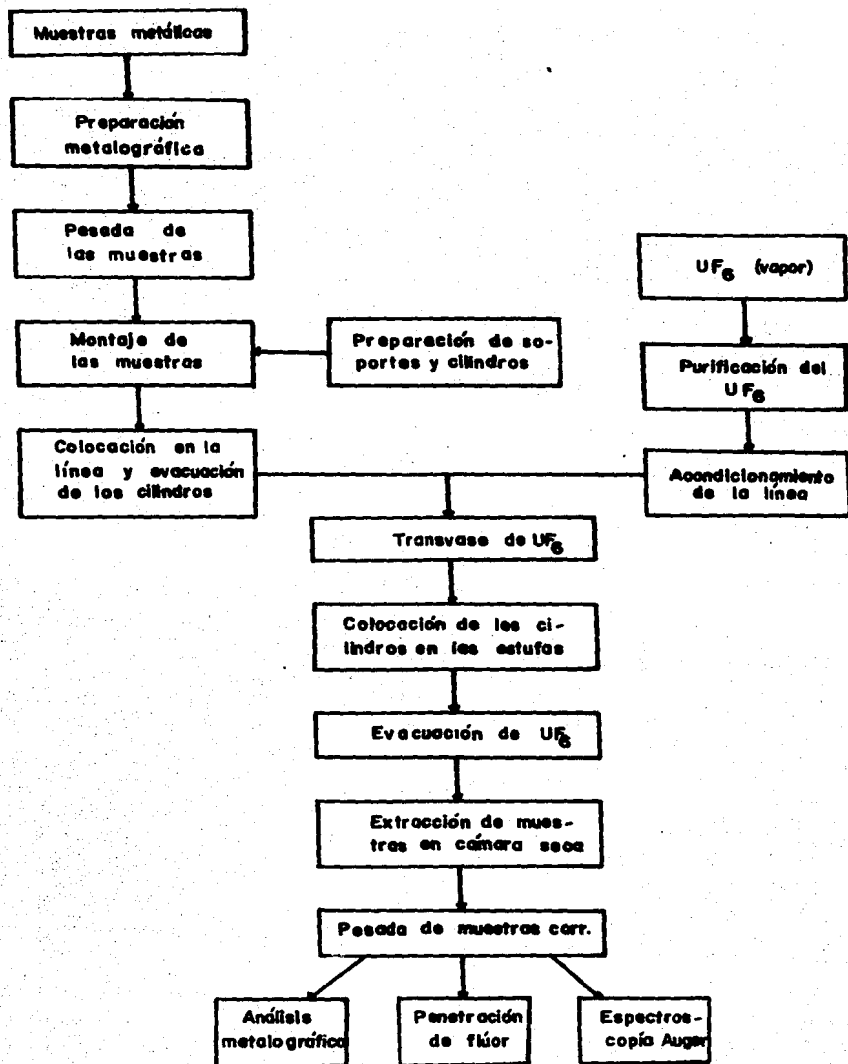


Fig. 3.1.6. Diagrama de flujo de la metodología.

Pesada de las muestras: Realizada en la balanza analítica semimicro Sartorius, haciéndose con cuidados extremos a fin de evitar contaminación y deterioro de las muestras.

Preparación de soportes y cilindros: consiste en lavar perfectamente este material para su utilización en el ensayo. Los soportes son lavados con dos soluciones; primero en una solución básica con la siguiente composición: 11.3 g de Na_2CO_3 y 10 g de citrato de sodio aforado a un litro y luego con una solución ácida de la siguiente composición: 50 ml de ácido nítrico y 25 ml de ácido fluorhídrico aforado a un litro. Por último se enjuagan en agua destilada. Los cilindros son lavados con una solución de citrato de sodio y agua oxigenada (0.1 M y 0.05M respectivamente) en caliente y un enjuague final en agua destilada.

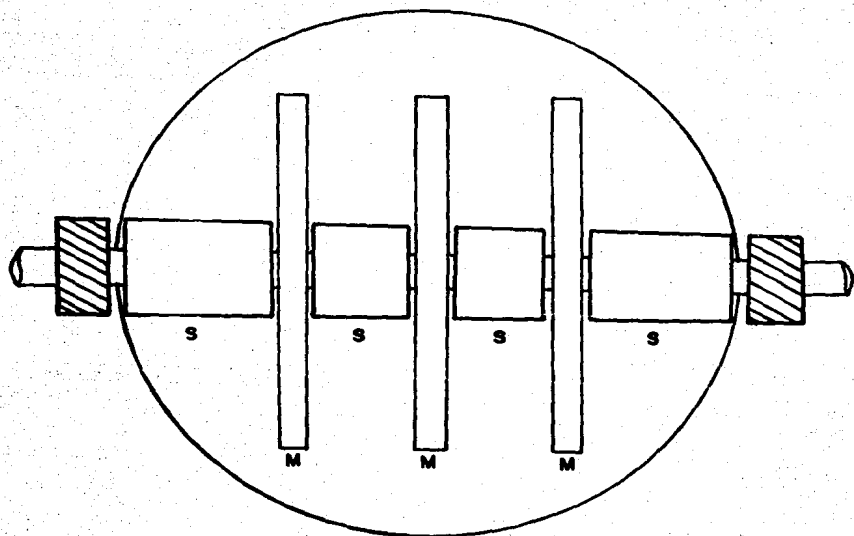
Montaje de las muestras: Las muestras se montan en la barra del soporte (ver figura 3.1.1) quedando dispuestas en la forma que muestra la figura 3.1.7. La separación entre muestra y muestra a fin de evitar un posible contacto entre ellas se hace por medio de una fracción de tubo de teflón. El montaje de las muestras se realiza usando un par de guantes de polietileno, para evitar el contacto directo con las manos.

Los soportes con las muestras se introducen en los cilindros y después se coloca la tapa, la cual sella herméticamente contra el cuerpo del cilindro por medio de un sello de aluminio recocido.

UF_6 (sólido): El UF_6 sólido contenido en el tanque, presenta una fase vapor en equilibrio con éste. La presión de vapor es función de la temperatura, como puede observarse en el diagrama de fases de UF_6 de la figura 2.1.1. Esta presión para condiciones de trabajo a temperatura ambiente oscila entre 80 y 120 mbar. Si la presión de vapor del UF_6 es superior a 120 mbar, implica que la fase gaseosa está contaminada y por lo tanto se requiere de una purificación. Si la presión está en el intervalo marcado, la purificación es innecesaria.

Purificación del UF_6 : La purificación del UF_6 , requiere de varias operaciones que a continuación se detallan:

- a) Calentamiento del tanque de UF_6 , con agua corriente entre 70 y 80°C durante 2 horas aproximadamente; con el objeto de expulsar impurezas gaseosas del UF_6 sólido.
- b) Enfriamiento lento hasta temperatura ambiente (aproximadamente 24 horas).
- c) Llenado de la trampa fría con nitrógeno o aire líquido (Temperatura aproximada de -192°C).



S. Separador
M. Muestra

Fig. 3.1.7. Disposición de muestras en el soporte.

d) Enfriamiento del tanque de UF₆ con una mezcla hielo seco y alcohol por espacio de 3 horas, a fin de condensar el UF₆ en forma pura.

e) Evacuación de las impurezas contenidas en el tanque de UF₆, hasta que la presión de vapor permanezca constante, durante aproximadamente 30 minutos. Las impurezas quedan atrapadas en las trampas antes mencionadas.

f) Calentamiento lento del tanque hasta temperatura ambiente (aproximadamente 24 horas).

g) Introducción de nitrógeno gaseoso seco, como gas de purga, en toda la línea cuidando que no entre al tanque de UF₆.

Acondicionamiento de la línea: El acondicionar la línea para la realización de un transvase de UF₆ en fase gaseosa, se inicia con la adición de nitrógeno o aire líquido a la trampa fría. Transcurridos aproximadamente 20 minutos, el sistema de vacío puede comenzar a funcionar. Luego se procede a evacuar el gas de purga (nitrógeno gaseoso) que se dejó en la línea después de la purificación o del último ensayo de corrosión. Se realizan pruebas de hermeticidad tanto a vacío como a presión, según sección 2.2.4.

Colocación en la línea y evacuación de los cilindros: Los cilindros conteniendo las muestras se colocan en la cámara de transvase en fase gaseosa como se muestra en la figura 3.1.3. Para asegurar la hermeticidad en la unión de las bridas se usan también sellos de aluminio recocido. Posteriormente se realiza la evacuación del contenido gaseoso de los cilindros hasta alcanzar un vacío satisfactorio. Antes de proceder a transvasar el UF₆ gaseoso también se realizan pruebas de hermeticidad tanto a vacío como a presión en los cilindros.

Transvase de UF₆: Una vez verificada la hermeticidad de la cámara de transvase y estando en completo vacío, se puede iniciar la etapa de transvase de UF₆ a los cilindros de la siguiente manera:

a) Llenado de la bureta de gases con UF₆ hasta una presión aproximada de 40 mbar. Al mismo tiempo se sumerge el dedo frío del cilindro correspondiente en un baño de nitrógeno o aire líquido.

b) Transvase de UF₆ gaseoso al cilindro. Se realiza disminuyendo la presión de la bureta de gases desde 40 hasta 15 mbar, por diferencia de presión entre la bureta y el cilindro y condensación del UF₆ gaseoso en el dedo frío. La operación se realiza en aproximadamente 5 minutos.

c) Habiendo llenado todos los cilindros colocados en la línea, se procede a evacuar el remanente de UF₆ y finalmente se retiran los cilindros de la línea.

Colocación de los cilindros en las estufas bitérmicas: Una vez que las cámaras superiores de las estufas alcanzan las temperaturas seleccionadas para el ensayo se introducen los cilindros que contienen las muestras metálicas y UF₆. La presión de vapor estará controlada por la temperatura de la cámara inferior de estas estufas, siendo aproximadamente igual para todas y oscila entre 100 y 150 mbar de esta forma la presión se mantiene constante y los parámetros a variar son la temperatura y el tiempo de cada ensayo.

Evacuación de UF₆: Una vez concluido el tiempo de permanencia en las estufas bitérmicas, se continúa con esta etapa que consta de las siguientes operaciones:

- a) Adición de nitrógeno o aire líquido a la trampa fría.
- b) Colocación de los cilindros en la cámara de transvase.
- c) Verificación de la hermeticidad en la línea.
- d) Introducción del dedo frío del cilindro en alcohol, para evitar sobrecalentamiento.
- e) Medición de la presión remanente en cada cilindro, la cual debe de estar entre 100 y 150 mbar, para considerar que el ensayo se realizó correctamente. si la presión remanente está por abajo de 100 mbar, se considera que el UF₆ se agotó y si está por arriba de 150 mbar se considera que hubo una contaminación por entrada de aire.
- f) Evacuación de la fase gaseosa de cada cilindro.
- g) Llenado de los cilindros con nitrógeno gaseoso seco.
- h) Retiro de los cilindros de la cámara de transvase.

Extracción de muestras en cámara seca: En esta etapa se introduce cada cilindro por separado en la cámara de atmósfera seca (nitrógeno gaseoso seco) junto con una caja de almacenamiento para guardar las muestras extraídas. Esta se realiza en una atmósfera seca para evitar contaminación de las muestras y una posible hidrólisis de los productos de corrosión.

Pesada de las muestras corroidas: Se realiza en la balanza analítica semimicro Sartorius lo más pronto posible después de la extracción de las muestras. Esta etapa debe realizarse rápidamente y con sumo cuidado para evitar alteraciones en el incremento de peso, que ocasionaría la obtención de datos poco confiables.

3.2 TECNICAS DE ESTUDIO.

La microscopía óptica y electrónica, la espectroscopía electrónica Auger (AES) y la resonancia nuclear (RN) son las técnicas que se utilizaron para el estudio de los ensayos de corrosión. En seguida presentaremos una breve descripción de cada técnica, que incluye su fundamento, alcances, ventajas y desventajas y la sistematización del estudio.

3.2.1 Microscopía óptica y electrónica.

La observación por microscopía de las muestras corroídas, es un análisis complementario de gran utilidad, en la corroboración de las distintas cinéticas de corrosión mediante la comparación metalográfica de los productos de corrosión formados.

El microscopio electrónico se desarrolló en analogía al microscopio óptico. Aunque existe una diferencia muy notable en cuanto a acabado final y operación, los dos instrumentos conforman el mismo principio microscópico.

Microscopía óptica (35, 36).

El análisis obtenido por esta técnica es útil, sin embargo, sólo se limita a una observación cualitativa de las muestras corroídas. Esta técnica presenta como ventajas: rápida observación, fácil manejo, amplia disponibilidad del equipo, bajo costo inicial de inversión y mantenimiento y rápida estimación de la estructura. Su principal desventaja es el bajo poder de resolución comparado con el de la microscopía electrónica.

En el microscopio óptico, descrito con anterioridad en la sección 3.1.1 se efectuaron las siguientes operaciones:

- a) Observación general de la muestra a 50, 100 y 200 aumentos antes y después de la corrosión y una vez eliminados los productos de corrosión.
- b) Medición de detalles (tamaño de grano, inclusiones, productos de corrosión y precipitados) con un ocular graduado y previamente calibrado.
- c) Selección de las zonas observadas para impresión fotográfica y toma de la misma.

Microscopía electrónica.

Sin duda la contribución más grande realizada al campo general de la microscopía fue la concepción, desarrollo y refinamiento del microscopio electrónico, y el perfeccionamiento técnico de un útil, compacto y versátil instrumento comercial. El microscopio electrónico, representa el logro más grande en la implacable búsqueda de sistemas capaces de un mayor poder de resolución que el obtenido por el microscopio óptico (36).

Como se mencionó anteriormente en esta sección, el microscopio electrónico produce imágenes esencialmente por el mismo proceso que el óptico, excepto que se obtienen a más grandes aumentos. La iluminación de la muestra se consigue por medio de un haz de electrones y el enfoque se hace por un campo magnético o eléctrico. El paso del haz por este campo experimenta un cambio de dirección continuo. La imagen final se observa sobre una pantalla cubierta con material capaz de emitir luz bajo el impacto de los electrones. Debido al tamaño más pequeño de la longitud de onda de los electrones pueden obtenerse detalles mucho más finos en el microscopio electrónico (35).

Actualmente se han construido para fines específicos tipos especiales de microscopios electrónicos como: microscopio de emisión, para examinar superficies en función de la emisión selectiva de electrones; microscopio de campo oscuro, el cual proyecta siluetas desde un punto de la fuente de electrones y; el microscopio de barrido, en el cual un haz fino de electrones cruza punto a punto la muestra, mientras que las variaciones en la corriente reflejada son registradas en un analizador (ya sea por análisis de energía dispersiva o por análisis de longitud de onda).

En el microscopio electrónico las principales ventajas son: alto poder de resolución, fácil cambio de amplificación y cuando se cuenta con analizador la obtención de análisis semicuantitativos es posible. Las principales limitaciones inherentes al microscopio electrónico son: escasa penetración del haz de electrones en la muestra, necesidad de mantener un alto vacío en la trayectoria del haz durante su operación, poca disponibilidad del equipo y alto costo de inversión inicial y mantenimiento.

En los microscopios electrónicos mencionados en la sección 3.1.1 se realizaron las siguientes operaciones.

a) Observación general de la muestra hasta una amplificación de 1500 aumentos, antes y después del ensayo de corrosión y una vez eliminados los productos de corrosión.

b) Selección de las zonas observadas, para impresión fotográfica y toma de la misma.

c) Análisis por difracción de rayos X de puntos y zonas de interés.

3.2.2 Espectroscopia electrónica Auger (AES).

Por los años de 1923-1925 P. Auger estudió la trayectoria de los electrones emitidos por rayos X de argón; observó que la emisión de un electrón era siempre acompañada de la emisión de un segundo electrón, este último considerablemente más lento que el primero y ambos electrones seguían direcciones independientes (37).

En 1953 Lander estudió la distribución de energía de electrones secundarios emitidos desde una muestra sólida bombardeada con electrones lentos. El observó pequeños picos característicos que atribuyó a electrones Auger. Señaló también que estos electrones podrían usarse como una herramienta para análisis superficial (38).

Las partes esenciales de un espectrómetro electrónico Auger son: una fuente de excitación primaria, la muestra y los sistemas analizador y detector.

Mecanismo del proceso Auger (38).

Un átomo que ha sido ionizado en uno de sus orbitales internos puede retornar a su estado electrónico basal mediante uno de los siguientes procesos:

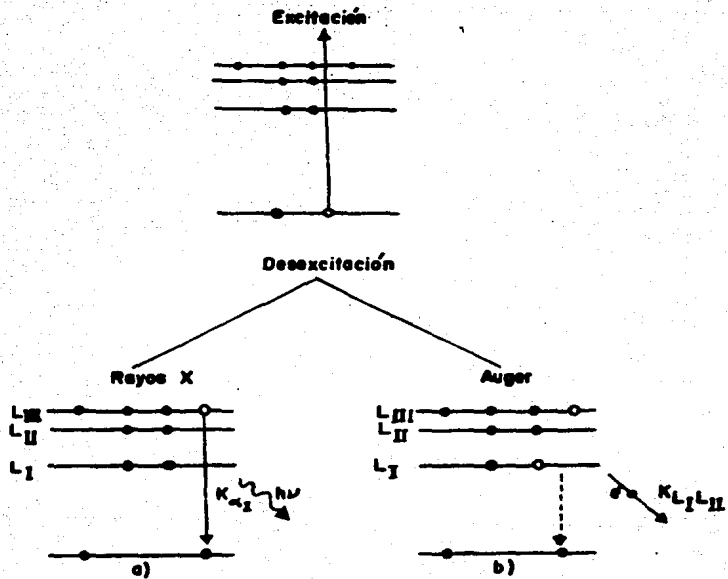
a) Un electrón de un nivel energéticamente más alto brinca hacia un hueco en un nivel cerca del núcleo y la energía liberada es emitida como un cuanto de radiación X característica.

b) El hueco del núcleo es ocupado por un electrón externo, pero la energía disponible es transmitida en un proceso de decaimiento radiativo a un segundo electrón que el átomo puede liberar con una energía cinética característica.

Este segundo proceso es llamado el efecto Auger. Una explicación simple puede darse en términos de un efecto fotoeléctrico interno, es decir, en el proceso primario se forma un fotón de rayos X, el cual excita a un fotoelectrón dentro del núcleo y entonces es destruido.

Los electrones Auger están clasificados con respecto a sus niveles energéticos, involucrados en su producción. El punto inicial es un hueco creado por ionización del átomo.

El proceso de emisión de electrones Auger se ilustra esquemáticamente en la figura 3.2.1 (38). Después de la ionización del orbital L el hueco es ocupado por un electrón de la banda de valencia y otro electrón es emitido desde la misma banda al vacío.



a) Emisión de rayos X.
b) Emisión de un electrón Auger.

Fig. 3.2.1. Proceso de desexcitación de huecos en un núcleo atómico. (30)

Intensidad de la emisión de electrones Auger (38).

Para átomos libres la intensidad de un pico Auger dado, está determinada por la probabilidad Q_i para la creación de un hueco en el núcleo en el nivel de energía E_i y por la probabilidad P_a para la emisión de un electrón Auger debido a la ocupación de esta vacancia.

$I \propto Q_i P_a$

. 52

Análisis cualitativo (38).

Una superficie puede analizarse cualitativamente por simple comparación de las energías de picos Auger observados. En muchos casos los elementos pueden determinarse individualmente, a pesar de que existan presentes varios de ellos en la superficie. El hidrógeno y el helio son los únicos que no pueden detectarse. Los espectros Auger han sido obtenidos para casi todos los elementos, incluyendo, metales, semiconductores, aislantes y aún macromoléculas orgánicas.

Existen numerosos ejemplos de la aplicación de AES como una herramienta de análisis cualitativo superficial en conexión con problemas en absorción, epitaxia, tecnología de semiconductores, metalurgia, etc.

Análisis cuantitativo (38).

La determinación cuantitativa de la composición superficial presenta más problemas que el análisis cualitativo y no existe una técnica universalmente aplicable a la obtención de datos absolutos de un espectro Auger.

Determinación de las cantidades relativas superficiales: La cantidad relativa de una especie sobre la superficie se determina fácilmente debido a que la corriente de emisión de electrones Auger es proporcional al número de electrones excitados n_i . Si el pico Auger en la curva $N(E)$ es gaussiano, entonces, la altura h_i pico a pico de la curva Auger diferencial ($dN(E)/dE$) es proporcional a n_i y esta cantidad frecuentemente es usada como una medida de las concentraciones superficiales relativas. (Ver figura 3.2.2 (39)). Como la corriente Auger depende de otros parámetros (ángulo de incidencia de electrones primarios, energía del haz primario, regulación del voltaje, etc.) lo anterior es válido sólo si estos parámetros se mantienen constantes.

El uso de la altura del pico Auger como una medida relativa de la concentración superficial ha sido de gran valor en muchas investigaciones.

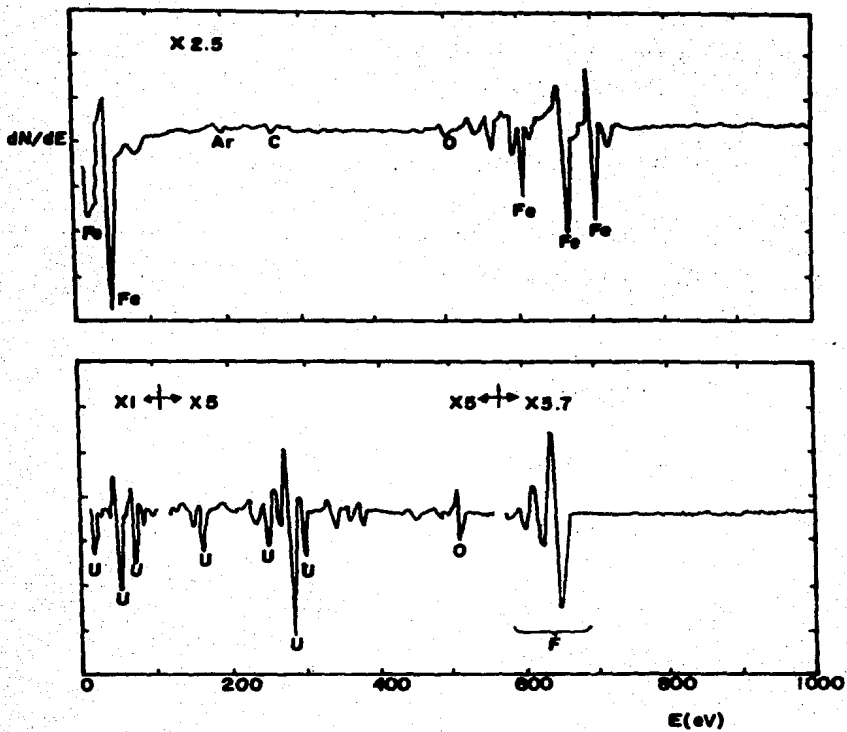


Fig. 3.2.2. Curvas Auger para $F_2Fe_3O_4U$. (39)

Cantidades superficiales absolutas: La determinación de cantidades absolutas, es decir número de partículas por cm^2 , desde las alturas de los picos Auger debe ser posible en un principio basándose en el conocimiento de todos los parámetros que contribuyen a la corriente emitida, pero éste es un problema que no ha sido totalmente resuelto, por lo que consecuentemente es necesario el uso de datos de referencia de calibraciones independientes para determinar concentraciones superficiales absolutas. Los puntos de calibración independientes pueden obtenerse de las siguientes técnicas: Difracción electrónica de baja energía (LEED), trazas radiactivas, películas evaporadas y elipsometría.

Aleaciones: La composición superficial de aleaciones es un parámetro muy importante para varios procesos tecnológicos, particularmente si ésta se desvía considerablemente del resto del material. La composición superficial puede determinarse a partir del espectro Auger de muchas maneras.

Esto es posible si se asume que las intensidades Auger para el componente puro, puede extrapolarse linealmente para dar las concentraciones en la aleación. Esto puede resultar mejor por separación de las energías electrónicas Auger que ocurren solamente para un elemento y son bien diferenciadas de otras transiciones.

La concentración X de un elemento n en la región superficial puede determinarse por comparación de la altura del pico más alto (es decir el característico para este elemento), h^n en la curva individual o patrón con la altura x_h^n del mismo elemento (leída a la misma energía) en el patrón de la aleación, mediante la siguiente ecuación:

$$x_h^n = X \cdot h^n \quad \dots \dots \dots 53$$

El método de determinación absoluta de concentraciones superficiales por comparación de un espectro Auger experimental con un espectro estándar bien conocido, se basa en la consideración de que el ambiente químico no influye en la corriente Auger emitida desde las especies individuales.

Perfil de un cráter: Una aplicación muy interesante, consiste en bombardear una superficie continuamente por iones de gas noble (ion de ataque) y simultáneamente obtener el espectro Auger capa por capa. Se obtienen perfiles profundos por bombardeo de la muestra con un haz de iones de Ar de unos cuantos mm^2 de sección transversal, el área bombardeada es aproximadamente de 0.01 mm^2 .

Aplicación de AES (37).

Una de las indudables ventajas de la disponibilidad de AES, ha sido en relación a su aplicabilidad en la definición de capas atómicas de una superficie sólida, dado el bajo poder de penetración de los electrones Auger (aproximadamente 10Å).

La espectroscopía electrónica Auger es capaz de distinguir entre diferentes situaciones de enlace químico que no han sido totalmente aclaradas. A este respecto existen dos puntos:

- a) Cambios en la energía de un electrón Auger que aumentan por la existencia de transferencia de carga.
- b) Si los electrones involucrados en el proceso Auger incluye electrones de valencia, existe la posibilidad de que ocurra un cambio en la transición. Esto permitirá un cambio en la forma de un espectro Auger complejo.

En el espectrómetro electrónico Auger mencionado en la sección 3.1.1, se realizaron las siguientes operaciones en muestras corroidas y no corroidas.

- a) Obtención de un espectro de análisis puntual (PAES), analiza un diámetro de 0.5 μm .
- b) Obtención de un espectro de análisis zonal (SAES). La superficie analizada es de aproximadamente 100 x 100 μm^2 .
- c) Erosión superficial con iones argón a una presión parcial de $1 * 10^{-8}$ mbar.
- d) Obtención de líneas de composición a lo largo del cráter producido por erosión iónica.

3.2.3 Resonancia nuclear (RN).

Mediante el uso de la resonancia nuclear se puede hacer una estimación de la penetración de flúor a través de la muestra.

Fundamento físico del método (40, 41).

Cuando un ion positivo penetra dentro de la materia, sufre una serie de fenómenos que lo hacen perder lentamente su energía. A energías aproximadamente de 200 Kev, la principal interacción que sufre un ion es la colisión inelástica con los electrones del material, que va acompañada de una pequeña disminución de la energía del ion. A lo largo de su trayectoria casi recta, varios miles de estos choques degradan la energía del ion. Por tanto, se define para cada tipo de ion en diferentes materiales el poder de frenado, que es la pérdida de energía por unidad de longitud recorrida ($-dE/dx$) que es una función de la energía.

La literatura contiene un gran número de estudios del frenado de partículas, así como abundantes recopilaciones de datos experimentales. La mayoría de los libros de texto de física nuclear describen la teoría de Bohr, que es aplicable precisamente en el intervalo de energías antes mencionado.

El alcance total, R, del ion dentro de la materia se obtiene de la integración del poder de frenado desde su energía inicial E_0 , hasta cero.

$$R = (-dE/dx)^{-1} dE \quad \dots \dots \dots 54$$

Tanto el poder de frenado como el alcance dependen de la energía, la masa, el número atómico del ion, y del número atómico y la densidad del material entre otros parámetros.

Una cantidad importante es el poder de frenado atómico E, definido como el poder de frenado dividido entre la densidad atómica N:

$$E = (1/N) dE/dx \quad \dots \dots \dots 55$$

Esta definición permite obtener el poder de frenado de compuestos en términos de la abundancia de cada elemento. La ley de Bragg indica que los poderes de frenado atómicos se suman. Por lo tanto para un compuesto A_mB_n el poder de frenado se puede calcular a partir de la siguiente ecuación:

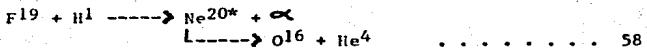
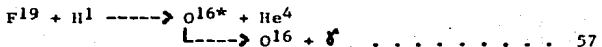
$$E_{AmBn} = mE_A + nE_B \quad \dots \dots \dots 56$$

Aunque la ley de Bragg sigue siendo motivo de estudio e incluso se han encontrado algunas discrepancias, es una buena aproximación para poderes de frenado de compuestos que no han sido reportados en la literatura.

Conocer el poder de frenado permite transformar una escala de energías a una escala de distancias. Un corrimiento energético se relaciona con una profundidad. Dado que en un laboratorio típico de física nuclear es posible medir corrimientos del orden o mayores que un KeV, se abre la posibilidad de medir espesores o profundidades del orden de miles de A.

Existen eventos nucleares, reacciones resonantes, que ocurren siempre a energías fijas y muy bien definidas. Pueden emplearse como marcas que definen la posición de los átomos. A bajas energías se observan resonancias en reacciones de tipo (p, α) , (p, β) y (p, β') en elementos ligeros. La observación y localización de estas resonancias permite ubicar estos elementos ligeros dentro de cualquier otro material, sea ligero o pesado. Por ejemplo, si la resonancia se observa a su energía correcta y el pico es muy angosto, el elemento estudiado está formando una película muy delgada en la superficie del sustrato; si el elemento forma una película gruesa (alrededor de 1000 A) se observa un ensanchamiento del pico de resonancia.

Existen dos modos posibles de decaimiento para la reacción de $F^{19}(p, \gamma)O^{16}$ y son:



Utilizando datos de los niveles de energía de O^{16} y Ne^{20} , puede deducirse que los rayos gama de 6.14 Mev que se observan en $F^{19}(p, \alpha \gamma)O^{16}$ a 340 KeV son los correspondientes a la transición entre el segundo estado excitado y el estado base de O^{16} . Concluyéndose que la reacción (57) es la secuencia correcta para el decaimiento.

Análisis (40).

Se puede extraer el espesor de la capa (ΔE_{capa}) a partir de la anchura a la mitad de la altura de la resonancia ΔE observada (ΔE_{obs}). El efecto de la anchura natural de la resonancia (ΔE_{res}) y de la resolución del haz (ΔE_{haz}) se elimina usando la siguiente expresión:

$$(\Delta E_{\text{capa}})^2 = (\Delta E_{\text{obs}})^2 - (\Delta E_{\text{res}})^2 - (\Delta E_{\text{haz}})^2 \dots\dots\dots 59$$

En caso de requerirse un análisis más cuidadoso, y especialmente si la concentración de oxígeno varía con la profundidad, se puede usar la siguiente expresión:

$$N(E_0) = \iint_0^{\infty} C(x) \sigma(n) W(E_0; n, x) dx dn \dots\dots\dots 60$$

en donde $N(E_0)$ es un número proporcional al número de cuentas observadas a la energía de bombardeo E_0 , $C(x)$ es la concentración del elemento como función de la profundidad x , $\sigma(n)$ es la sección transversal de la reacción observada como función de la energía n , y $W(E_0; n, x)$ es la probabilidad de que una partícula de energía de bombardeo E_0 tenga energía n en la profundidad x .

Este tipo de análisis se puede aplicar a la determinación relativa de la profundidad de penetración de flúor en reacciones de fluoración, como es el caso de la fluoración del Al AISI 316 en UF_6 .

Aplicaciones.

Algunas aplicaciones de este método son las siguientes:

- a) Determinación de perfiles de aluminio y sodio implantados en materiales.
- b) Determinación del perfil difundido en esmalte dental.
- c) Difusión de oxígeno en silicio y cuarzo.
- d) Crecimiento de óxidos anódicos en aluminio.
- e) Análisis de fluoruro en aleaciones de zirconio.

En el acelerador Van de Graaff, descrito en la sección 3.1.1, se efectuó la operación siguiente:

Obtención del perfil de resonancia para flúor en las muestras metálicas corroídas.

CAPITULO IV

ESTUDIOS EXPERIMENTALES

4.1 RESULTADOS EXPERIMENTALES Y SU ANALISIS.

En el presente capítulo se mostrarán los resultados experimentales obtenidos y en base a los fundamentos teóricos expuestos en el capítulo II se procederá a analizarlos. Se hará un análisis detallado de cada una de las secciones, enfocándose siempre a proporcionar bases que faciliten el entendimiento de los mecanismos y cinéticas de corrosión.

4.1.1 Caracterización de la aleación.

Dado que en cualquier estudio experimental es necesario conocer lo mejor posible el material de estudio, una caracterización del mismo es importante. En metales y aleaciones un análisis químico y un estudio metalográfico son suficientes para caracterizarlos.

Análisis químico.

El análisis químico cuantitativo del acero inoxidable AISI 316, se realizó con la colaboración de los laboratorios de análisis químico de Acero Solar, S.A.

Las determinaciones de silicio, cromo, manganeso, níquel, molibdeno y cobre se realizaron por medio de la técnica de fluorescencia de rayos X. El carbono y el azufre se cuantificaron por infrarrojo, usando un analizador LECO para C y S, modelo CS144. El fósforo se determinó por colorimetría.

El análisis químico obtenido se presenta en la tabla 4.1.1.

CAPITULO IV

ESTUDIOS EXPERIMENTALES

4.1 RESULTADOS EXPERIMENTALES Y SU ANALISIS.

En el presente capítulo se mostrarán los resultados experimentales obtenidos y en base a los fundamentos teóricos expuestos en el capítulo II se procederá a analizarlos. Se hará un análisis detallado de cada una de las secciones, enfocándose siempre a proporcionar bases que faciliten el entendimiento de los mecanismos y cinéticas de corrosión.

4.1.1 Caracterización de la aleación.

Dado que en cualquier estudio experimental es necesario conocer lo mejor posible el material de estudio, una caracterización del mismo es importante. En metales y aleaciones un análisis químico y un estudio metalográfico son suficientes para caracterizarlos.

Análisis químico.

El análisis químico cuantitativo del acero inoxidable AISI 316, se realizó con la colaboración de los laboratorios de análisis químico de Acero Solar, S.A.

Las determinaciones de silicio, cromo, manganeso, níquel, molibdeno y cobre se realizaron por medio de la técnica de fluorescencia de rayos X. El carbono y el azufre se cuantificaron por infrarrojo, usando un analizador LECO para C y S, modelo CS144. El fósforo se determinó por colorimetría.

El análisis químico obtenido se presenta en la tabla 4.1.1.

TABLA 4.1.1

ANALISIS QUIMICO DE AI AISI 316.

ELEMENTO	PORCENTAJE (peso)
Cromo	17.11
Niquel	11.51
Molibdeno	2.25
Manganeso	1.12
Carbono	0.046
Silicio	0.048
Fosforo	0.025
Cobre	0.11
Azufre	0.012

Comparando el análisis químico teórico mostrado en la sección 2.1.7 con el análisis químico experimental reportado en la tabla 4.1.1, se tiene que el acero inoxidable utilizado en los ensayos de corrosión por UF₆, corresponde al acero inoxidable típico AISI 316, no obstante la pequeña proporción de cobre.

Estudio metalográfico.

En el estudio metalográfico realizado se cubrieron los siguientes aspectos: determinación de fases, estudio de inclusiones y determinación de la dureza.

a) Determinación de fases.

La determinación de las fases se efectuó utilizando una muestra preparada metalográficamente y atacada con el reactivo conocido como glicerregia (42) y con la ayuda de los microscopios óptico y electrónico se comprobó que la microestructura es completamente austenítica, lo cual puede apreciarse en la figura 4.1.1. En ella se observan granos típicos de estructura austenítica con un tamaño promedio de 100 μm , en algunos de ellos existen líneas de deformación que se caracterizan por su disposición en paralelo.

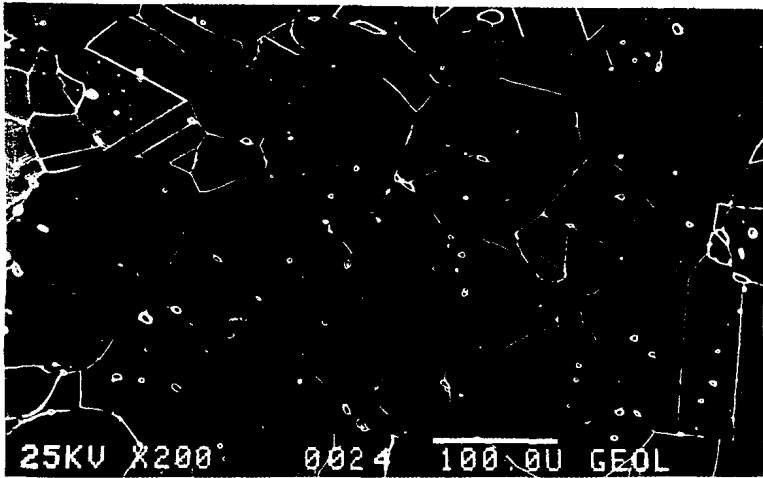


Fig. 4.1.1 Metalografía del Al AISI 316, atacado con glicerregia.

No se detectó la presencia de carburos precipitados en los límites de grano o en la matriz metálica, su ausencia es debida, probablemente, a que el acero utilizado presenta un bajo contenido de carbono y además de que no fue sometido a ciclos térmicos que involucren el intervalo de precipitación de carburos (ver sección 2.1.1) antes y durante los ensayos de corrosión.

Como una primera aproximación utilizando la composición química experimental antes citada y haciendo uso del diagrama de Schaeffler (figura 2.1.2) se determinaron las posibles fases existentes en la microestructura del acero. Los equivalentes de cromo y níquel calculados son 20.08 y 13.45 respectivamente, con éstos en el diagrama mencionado, se predice que la microestructura debe estar compuesta por austenita (δ) de un 95-100% y de ferrita (α) de un 0-5%.

Como la composición química experimental se encuentra dentro de los límites establecidos para este tipo de acero, la fase que presenta es totalmente austenítica en concordancia por lo previsto en el diagrama de Schaeffler y la tabla 2.1.1.

b) Estudio de inclusiones.

El estudio de inclusiones consistió en obtener su distribución en cuanto a tamaño individual y área total, así como también la determinación semicuantitativa de su composición química. Para tal efecto se utilizaron muestras preparadas metalográficamente, pero sin ataque.

El estudio de la distribución de inclusiones se efectuó en el analizador de imágenes y la determinación semicuantitativa se realizó en los microscopios electrónicos por análisis de energía dispersiva de rayos X (EDAX). Los resultados de la distribución se encuentran en la tabla 4.1.2. Cabe señalar que las áreas mencionadas en esta tabla corresponden a las que ocupan las inclusiones en una zona al azar y el tamaño de la inclusión es la dimensión máxima de la misma en la dirección elegida para su determinación. En la tabla 4.1.3 se encuentran cuatro análisis representativos de la composición relativa de las inclusiones.

En la literatura un aspecto que quizá se le resta importancia, es el estudio de inclusiones presentes en los aceros, ya que generalmente se le da una importancia primordial al estudio de carburos, notándose esto en el mínimo de publicaciones hechas sobre este tema.

En los resultados de la determinación semicuantitativa se encontró que son compuestos formados principalmente de azufre, manganeso y cobre, independientemente de la forma de éstas. Se halló que las inclusiones presentan dos tonalidades;

una gris oscura y otra negra. La mayoría presenta una sola tonalidad, aunque algunas muestran ambas. Las inclusiones con tonalidad gris oscura presentan cobre en forma apreciable y también un mayor contenido de azufre, mientras que el manganeso se mantiene uniforme. Las inclusiones negras presentan poco cobre. Lo anterior puede observarse claramente en la tabla 4.1.3.

En la figura 4.1.1 puede apreciarse la forma y distribución de las inclusiones en la matriz del acero. La forma de éstas va de redonda a ovalada y se encuentran distribuidas al azar, sin preferencia de precipitación ya sea en límites o interior de los granos.

TABLA 4.1.2

DISTRIBUCION DEL TAMAÑO Y AREA DE LAS INCLUSIONES.

NUMERO DE INCLUSIONES	TAMAÑO (μm)	
4	0.45	
3	0.75	
10	0.90	
14	1.05	
6	1.20	
3	1.35	
5	1.50	
14	1.65	
10	1.80	
11	1.95	
1	2.10	
13	2.25	
6	2.41	
2	2.56	
6	2.71	
2	2.86	
6	3.01	
3	3.16	
2	3.31	
3	3.46	
2	3.76	
1	3.91	
1	4.36	
1	4.96	
1	5.71	
2	6.31	
2	6.77	
1	7.07	
	Promedio	Desv. estándar
Tamaño	2.12 μm	1.38
Area	2076.31 μm^2	1572.35
% Area	0.145	0.102

TABLA 4.1.3

ANALISIS SEMICUANTITATIVO DE INCLUSIONES.

No. DE INCLUSION	1	2	3	4
ELEMENTO	% at.	% at.	% at.	% at.
Si	0.18	2.20	0.0	0.0
P	0.40	2.27	0.00	0.00
S	30.24	39.63	5.28	12.24
Cr	10.52	8.29	16.27	15.98
Mn	25.92	39.19	57.53	35.32
Fe	19.32	3.46	19.50	32.06
Ni	2.46	0.68	1.35	3.56
Cu	10.96	4.28	0.07	0.85
Mo	0.0	0.0	0.0	0.0

1. Inclusión redonda de 2 μm gris oscura.
2. Inclusión ovalada de 2.5 x 8 μm gris oscura.
3. Inclusión redonda de 2 μm negra.
4. Inclusión redonda de 1 μm negra.

c) Determinación de la dureza.

La determinación de la dureza se efectuó en la dirección transversal de la barra y se encontró el perfil que se cita en la tabla 4.1.4.

TABLA 4.1.4

PERFIL DE DUREZA RB DEL AI AISI 316.

DUREZA (RB)	DISTANCIA (r/R)
82.0	0.00
81.5	0.25
83.5	0.50
86.0	0.75
88.3	1.00

En la sección 2.1.7 se reporta la dureza máxima teórica para un acero inoxidable AISI 316 y se tiene que el perfil de dureza experimental, reportado en la tabla anterior, está dentro del rango permitido.

4.1.2 Variación de peso de las muestras corroídas.

La variación de peso de las muestras corroídas constituye el parámetro principal mediante el cual se obtienen las gráficas conocidas como isocronas e isotermas y a partir de éstas se derivan las energías de activación y las cinéticas de corrosión respectivamente.

Isocronas

Las isocronas son una representación gráfica que muestra la variación de peso en función de la temperatura para un tiempo fijo.

En el trabajo experimental se realizaron ensayos de corrosión de 24, 100, 300 y 1000 horas. Los resultados se reportan en las tablas 4.1.5 a 4.1.8 respectivamente.

TABLA 4.1.5

ENSAYO DE CORROSION DE AL AISI 316 EN UF₆ DURANTE 24 HORAS.

PLACA	ΔP ($\mu\text{g}/\text{cm}^2$)	TEMPERATURA ($^{\circ}\text{C}$)
2M	13.74	25
2N	12.93	25
2O	11.42	25
2P	12.21	80
2Q	9.49	80
2R	31.32	80
2G	33.43	140
2H	38.07	140
2I	44.80	140
2J	1275.43	200
2K	1307.35	200
2L	1312.53	200

TABLA 4.1.6

ENSAYO DE CORROSION DE AL AISI 316 EN UF₆ DURANTE 100 HORAS.

PLACA	ΔP ($\mu\text{g}/\text{cm}^2$)	TEMPERATURA ($^{\circ}\text{C}$)
1J	11.04	25
1K	10.51	25
1L	11.21	25
1A	26.93	80
1B	30.15	80
1C	38.94	80
1D	44.69	140
1E	43.96	140
1F	51.70	140
1M	1843.26	200
1N	1751.13	200
1O	1824.55	200

TABLA 4.1.7

ENSAYO DE CORROSION DE AI AISI 316 EN UF₆ DURANTE 300 HORAS.

PLACA	ΔP ($\mu\text{g}/\text{cm}^2$)	TEMPERATURA ($^{\circ}\text{C}$)
3A	25.46	25
3B	21.82	25
3C	24.79	25
3JJ	40.55	50
3KK	44.62	50
3LL	26.68	50
3D	68.96	80
3E	78.15	80
3F	71.68	80
3MM	43.00	110
3NN	33.59	110
300	53.20	110
3G	114.44	140
3H	134.77	140
3I	148.11	140
3PP	1041.42	170
3QQ	886.12	170
3RR	1114.92	170

TABLA 4.1.8

ENSAYO DE CORROSION DE AI AISI 316 EN UF₆ DURANTE 1000 HORAS.

PLACA	ΔP ($\mu\text{g}/\text{cm}^2$)	TEMPERATURA ($^{\circ}\text{C}$)
4A	29.11	25
4B	30.50	25
4C	34.34	25
4D	96.13	80
4E	89.37	80
4I	87.52	80
4G	397.28	140
4H	407.95	140
4F	418.33	140

Los resultados de las tablas anteriores (4.1.5 a 4.1.8) en general muestran buena concordancia entre sí, es decir, conforme aumenta la temperatura el incremento de peso aumenta también, pero como se ve existen dos casos que son la excepción: uno en el ensayo de 24 horas a la temperatura de 25 y 80°C, a pesar de haber sido repetido, existe bastante similitud en sus incrementos de peso, debida fundamentalmente a errores del método, tales como extracción de la muestra, pesada, etc. y otro en el ensayo de 300 horas, en el cual el incremento de peso de las muestras de la temperatura de 110°C se desvía de la tendencia general que siguen los otros datos, no habiéndose encontrado una justificación razonable, ya que los parámetros de control permanecieron inalterados.

Como se mencionó en la sección 2.3.1, en el apartado referente a la dependencia de la temperatura, las reacciones superficiales se modelan por la ecuación de Arrhenius (ecuación 43). Ajustando los datos de las tablas 4.1.5 a 4.1.8 con la ecuación anterior se obtienen las correlaciones, tabla 4.1.9, y las gráficas de la figura 4.1.2. A partir de las correlaciones se determinan las energías de activación que aparecen también en la tabla 4.1.9.

TABLA 4.1.9

CORRELACIONES DE LAS ISOCRONAS Y ENERGIAS DE ACTIVACION DE CADA ENSAYO.

TIEMPO (hrs)	CORRELACION	ΔG ACTIVACION (cal/mol*)
24	$\Delta P = 489.96 \exp(-1141.33/T)$	-2268.05
100	$\Delta P = 2230.05 \exp(-1577.26/T)$	-3134.33
300	$\Delta P = 12989.0 \exp(-1875.72/T)$	-3727.43
1000	$\Delta P = 257445.9 \exp(-2720.54/T)$	-5406.25

Los coeficientes de correlación para cada ensayo son 0.793, 0.969, 0.973 y 0.985 respectivamente. (*mol de producto de corrosión considerados conjuntamente).

Nota: Se supone una ecuación de velocidad de reacción de primer orden.

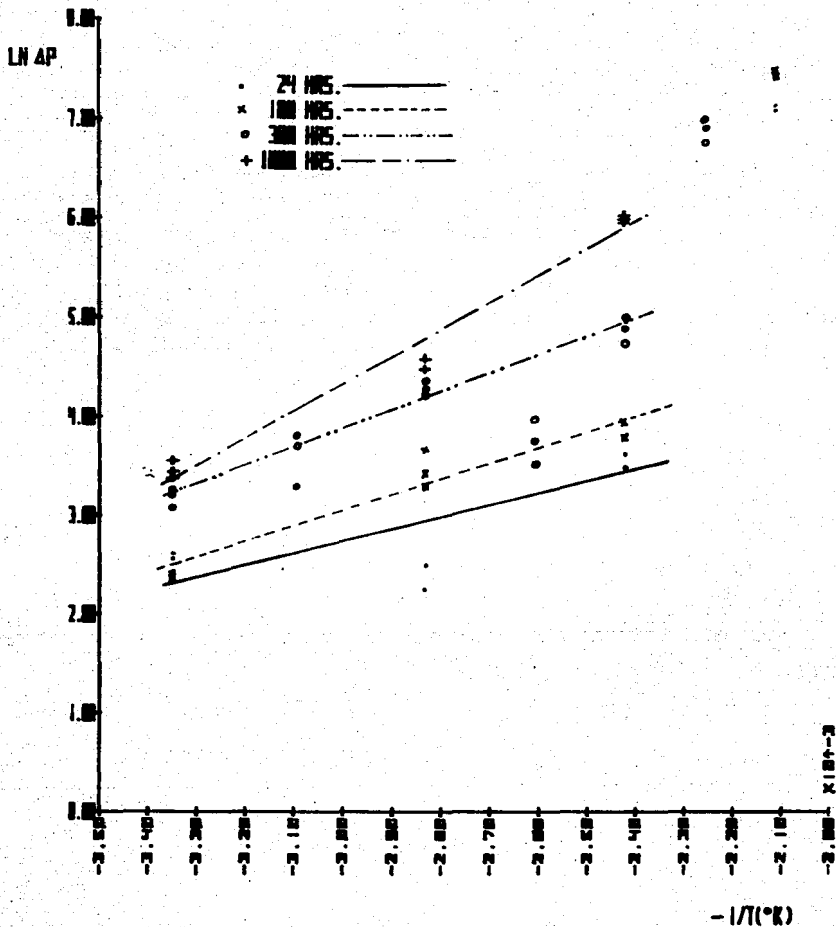


FIG. 4.1.2. ISOCHRONES DE CORROSION DE A1 AISI 316 POUR UFG.

Observando la figura 4.1.2 se deduce lo siguiente:

En cada ensayo (24, 100, 300 y 1000 horas) la variación de peso aumenta conforme la temperatura del ensayo se incrementa.

La dependencia de la variación de peso con la temperatura sigue de manera aceptable el modelo de Arrhenius, observándose esto con los coeficientes de correlación obtenidos (ver tabla 4.1.9). Estos coeficientes se mejoran conforme el tiempo de duración del ensayo aumenta.

Los puntos de 200°C para 24 y 100 horas y el de 170°C para 300 horas de exposición, no se consideraron al modelar los datos con la ecuación de Arrhenius, pues están claramente fuera de la zona lineal por lo que se debe pensar que éstos corresponden a otro mecanismo de corrosión, lo cual se corroborará con la morfología de los productos de corrosión.

Los datos de variación de peso de los ensayos de 24 y 100 horas son muy similares, teniéndose diferencias muy ligeras. Algo parecido también sucede con los datos de los ensayos de 300 y 1000 horas, ya que en éstos la diferencia es mínima a bajas temperaturas y aumenta considerablemente con la temperatura, llegando a ser prácticamente el doble la diferencia en el incremento de peso (ver tabla 4.1.7 y 4.1.8).

Los ensayos de 24, 100 y 300 horas muestran la existencia de dos mecanismos de corrosión; la presencia de uno u otro es función de la temperatura. El primero prevalece desde temperatura ambiente hasta aproximadamente 150-170°C y el otro a partir de 170°C habiéndose comprobado también a 200°C. El segundo mecanismo da lugar a velocidades de corrosión más altas. En el caso de contar por lo menos con dos puntos más a temperaturas superiores a 140°C para cada tiempo ensayado, se emplearía la ecuación (44), que es una ecuación de Arrhenius modificada, con dos términos, uno para alta y otra para baja temperatura.

El límite entre los mecanismos no se determinó con exactitud debido a la dificultad que implica la realización de los ensayos a temperaturas cercanas.

En la tabla 4.1.9 se encuentran registradas las energías de activación, los valores absolutos de éstas se incrementan a medida que aumenta la duración del ensayo. Obteniéndose aproximadamente el doble de energía para el ensayo de 1000 horas que para el de 24 horas.

Isotermas

Las isotermas son una representación gráfica que muestra la variación de peso en función del tiempo para una temperatura fija.

A partir de los datos de las tablas 4.1.5 a 4.1.8 se construyeron las gráficas, figura 4.1.3, y considerando las diferentes cinéticas mencionadas en la sección 2.3.1 (ecuaciones 31 a 36), se obtienen las correlaciones, tabla 4.1.10, que mejor se ajustan a estos datos.

TABLA 4.1.10

CORRELACIONES DE LAS ISOTERMAS DE CADA TEMPERATURA.

TEMPERATURA (°C)	CORRELACION	COEF. CORRELACION
25	$\Delta p^2 = 0.8724 t + 151.08$	0.931
80	$\Delta p^2 = 7.7731 t + 1023.52$	0.957
140	$\Delta p = 0.388 t + 18.295$	0.997

De la tabla 4.1.10 y de la fig. 4.1.3 se deduce la siguiente información:

La función que relaciona la variación de peso con el tiempo depende de la temperatura de ataque, así tenemos que para temperatura ambiente y 80°C la relación es parabólica, mientras que para 140°C se presenta una tendencia lineal.

De manera similar a las isocronas, cuando se incrementa el tiempo de exposición de las muestras, a una temperatura dada la variación de peso aumenta.

A bajas temperaturas (25 y 80°C) la variación de peso de un tiempo a otro no se altera en forma considerable, lo cual puede ser indicativo de la formación de una capa de productos de corrosión muy delgada y que es medianamente protectora. En este caso el crecimiento de la capa está controlado por la velocidad de paso del material a través de ésta, según lo establecido en las secciones 2.3.1 y 2.3.2.

Isotermas

Las isotermas son una representación gráfica que muestra la variación de peso en función del tiempo para una temperatura fija.

A partir de los datos de las tablas 4.1.5 a 4.1.8 se construyeron las gráficas, figura 4.1.3, y considerando las diferentes cinéticas mencionadas en la sección 2.3.1 (ecuaciones 31 a 36), se obtienen las correlaciones, tabla 4.1.10, que mejor se ajustan a estos datos.

TABLA 4.1.10
CORRELACIONES DE LAS ISOTERMAS DE CADA TEMPERATURA.

TEMPERATURA (°C)	CORRELACION	COEF. CORRELACION
25	$\Delta p^2 = 0.8724 t + 151.08$	0.931
80	$\Delta p^2 = 7.7731 t + 1023.52$	0.957
140	$\Delta p = 0.388 t + 18.295$	0.997

De la tabla 4.1.10 y de la fig. 4.1.3 se deduce la siguiente información:

La función que relaciona la variación de peso con el tiempo depende de la temperatura de ataque, así tenemos que para temperatura ambiente y 80°C la relación es parabólica, mientras que para 140°C se presenta una tendencia lineal.

De manera similar a las isocronas, cuando se incrementa el tiempo de exposición de las muestras, a una temperatura dada la variación de peso aumenta.

A bajas temperaturas (25 y 80°C) la variación de peso de un tiempo a otro no se altera en forma considerable, lo cual puede ser indicativo de la formación de una capa de productos de corrosión muy delgada y que es medianamente protectora. En este caso el crecimiento de la capa está controlado por la velocidad de paso del material a través de ésta, según lo establecido en las secciones 2.3.1 y 2.3.2.

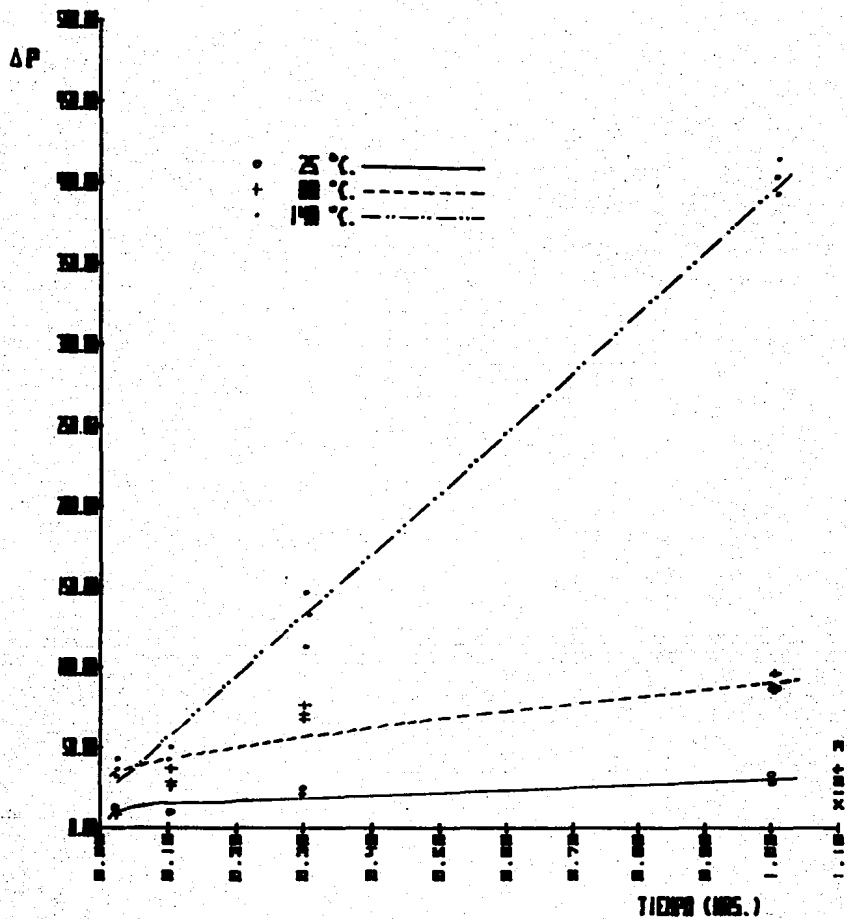


FIG. 4.1.3. ISOTERMAS DE CORROSION DE AI AISI 316 POR UFG.

A 140°C se presenta una relación lineal. La aparición de esta ley, como se mencionó en las secciones 2.3.1 y 2.3.2 (cinéticas de la oxidación, ley lineal), tiene tres causas posibles, de las cuales la volatilización de productos de corrosión es la más factible, lo cual ocasiona que la capa sea poco protectora. Esta idea se confirmará posteriormente en el análisis del estudio e identificación de los productos de corrosión, así como tratar de especificar hasta donde sea posible el compuesto que se volatiliza.

De la tabla 4.1.10 cabe señalar que los valores del coeficiente de correlación de los ajustes realizados, son en términos generales muy buenos y mejoran conforme se aumenta la temperatura.

4.1.3 Estudio e identificación de los productos de corrosión.

Mediante las sistematizaciones para microscopía óptica y electrónica y AES mencionadas en la sección 3.2 se obtuvieron resultados que hacen posible el estudio e identificación de los productos de corrosión formados durante los diferentes ensayos. Estos resultados consisten fundamentalmente de fotomicrografías, espectros Auger y análisis cualitativos.

Serie de fotomicrografías

Se cuenta con las series completas de fotomicrografías de cada ensayo realizado. Dado que es difícil presentarlas en su totalidad, se mostrará únicamente la más representativa y parcialmente las que presentan detalles importantes para la fundamentación de los mecanismos de corrosión.

Para tal fin y también para apreciar las diferencias en la morfología de los productos de corrosión desde temperatura ambiente hasta 200°C, se eligió la serie de fotomicrografías del ensayo de 300 horas, debido a que éste se efectuó a un mayor número de temperaturas respecto a los otros ensayos, además se incluyen dos fotomicrografías, una del ensayo de 100 horas y otra del de 24 horas. Las fotomicrografías se muestran en las figuras 4.1.4 a 4.1.11.

Existen detalles en las muestras corroídas que se observan a simple vista y que desafortunadamente en las fotomicrografías antes mencionadas no es posible apreciarlos, por tanto, a continuación se hará mención de ellos, ya que pueden ser útiles al momento de analizar los resultados.

A las temperaturas de 25, 50, 80, 110 y 140°C, se forma una película uniforme y semitransparente, pero que no es suficiente para eliminar el brillo metálico, esta película conforme aumenta el tiempo de exposición va adquiriendo una tonalidad blanquecina. En esta película uniforme se observa la presencia de círculos concéntricos (al centro de la muestra), conocidos como colores de interferencia (ver sección 2.3.1). En el microscopio óptico, generalmente en las muestras de 25, 50 y 80°C no se alcanza a distinguir con claridad la presencia de productos de corrosión.

A las temperaturas de 170 y 200°C la cuantiosa presencia de productos de corrosión hace que la superficie de la muestra pierda totalmente su brillo metálico original y que los colores de interferencia ya no se observen. La capa formada por los productos de corrosión presenta en este caso una tonalidad verdosa.

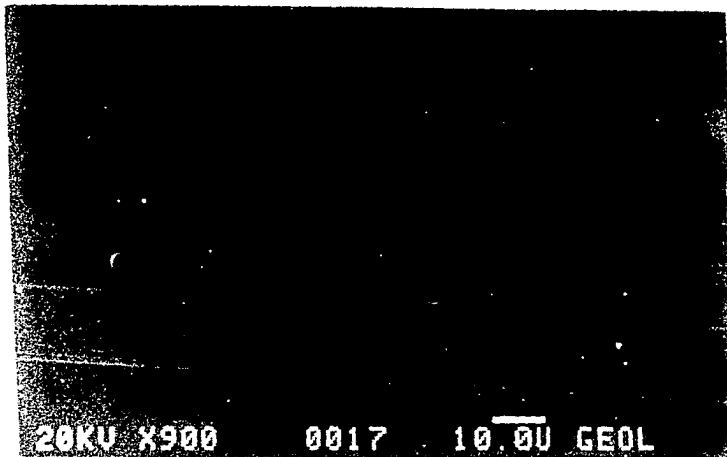


Fig. 4.1.4 Aspecto general de la corrosión del Al AISI 316 en UF₆ a 25° C durante 300 hrs.

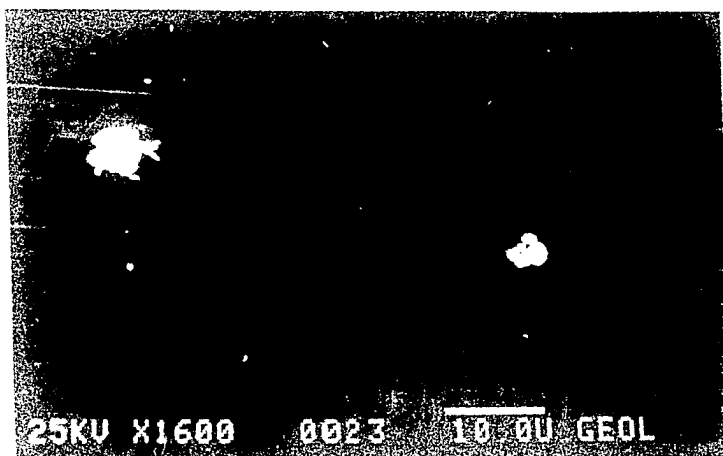


Fig. 4.1.5 Aspecto general de la corrosión del Al AISI 316 en UF₆ a 50° C durante 300 hrs.

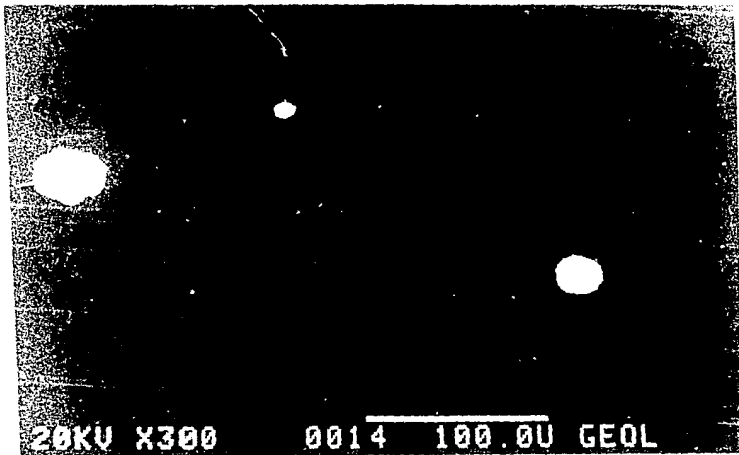


Fig. 4.1.6 Aspecto general de la corrosión del Al AISI 316 en UF₆ a 80°C durante 300 hrs.

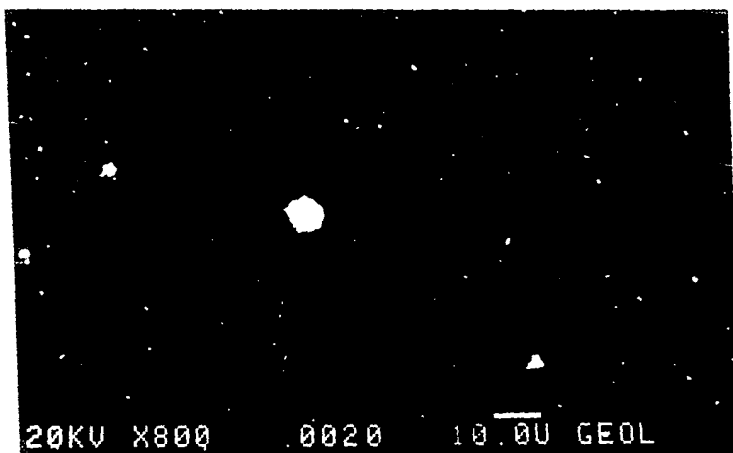


Fig. 4.1.7 Aspecto general de la corrosión del Al AISI 316 en UF₆ a 110°C durante 300 hrs.

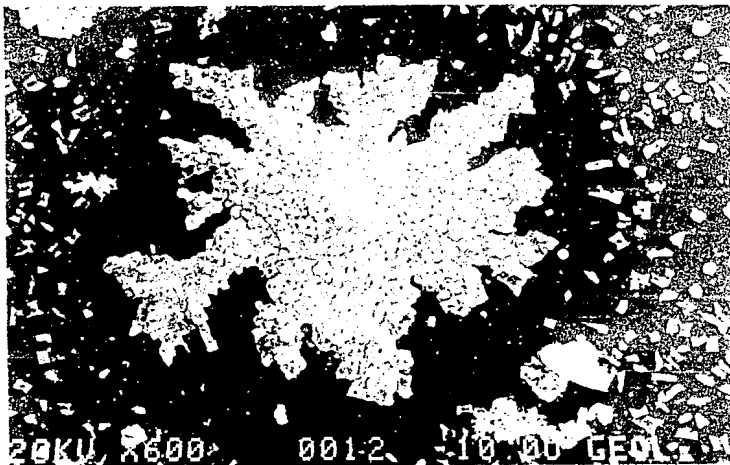


Fig. 4.1.8 Aspecto general de la corrosión del Al AISI 316 en UF_6 a $140^\circ C$ durante 300 hrs.

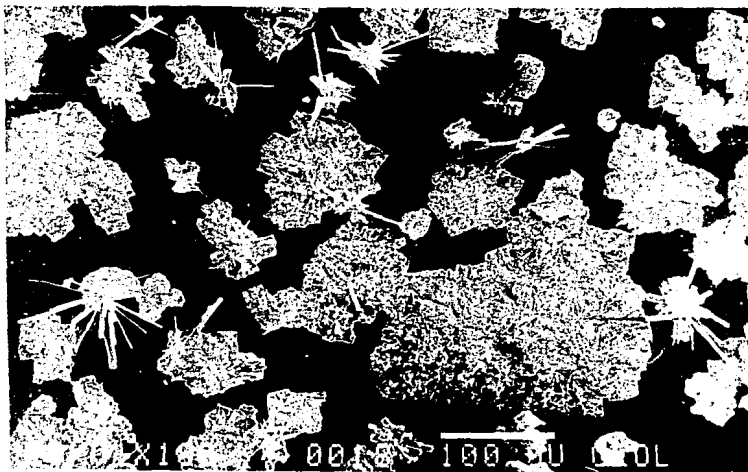


Fig. 4.1.9 Aspecto general de la corrosión del Al AISI 316 en UF_6 a $170^\circ C$ durante 300 hrs.

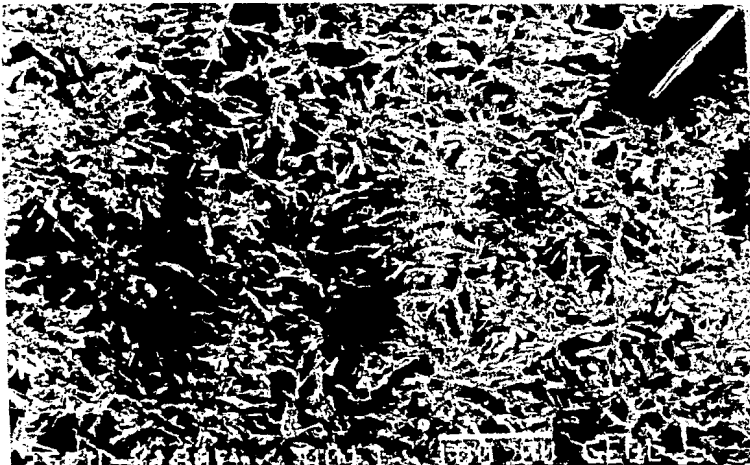


Fig. 4.1.10 Aspecto general de la corrosión del Al AISI 316 en UF_6 a $200^\circ C$ durante 100 hrs.

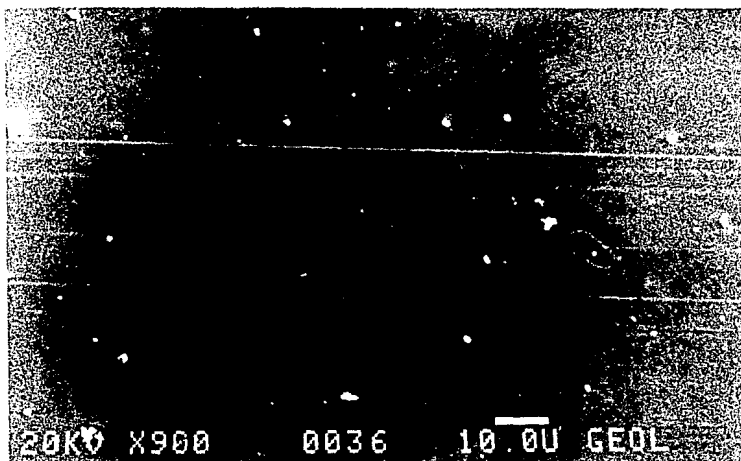


Fig. 4.1.11 Aspecto general de la corrosión del Al AISI 316 en UF_6 a $25^\circ C$ durante 1000 hrs.

De las figuras 4.1.4 a 4.1.11 se observa lo siguiente:

Conforme aumenta la temperatura del ensayo el ataque es más intenso, presentándose productos de corrosión con poca cristalización a temperaturas inferiores a 110°C y con cierto arreglo cristalino arriba de 140°C; esto puede generalizarse para los otros ensayos (24, 100 y 1000 horas). Dada la similitud de los productos de corrosión formados, las figuras 4.1.4 y 4.1.11 ilustran esta aseveración.

En el análisis de las isocronas se mencionó la existencia de dos mecanismos de corrosión. Esto se reafirma ahora mediante la comparación morfológica de los productos de corrosión. Para el mecanismo de baja temperatura los principales productos tienen forma de agregados redondos que crecen lateralmente conforme aumenta la temperatura, también existen miniprodutos en toda la superficie que presentan una forma angulada y microproductos sin forma definida. En el mecanismo de alta temperatura los productos tienen forma de agujas columnares radiales con un origen común localizado al azar, los productos se presentan en cantidad abundante cubriendo toda la superficie.

A bajas temperaturas el ataque se efectúa preferentemente en las inclusiones, mientras que la matriz se ataca uniformemente pero con una intensidad considerablemente menor que las inclusiones. El ataque preferencial de las inclusiones puede explicarse de dos formas; por un lado debido a que no forman parte de la solución sólida de la aleación y por otro, con la ayuda del diagrama de Ellingham para fluoruros, representado en la figura 4.1.12 (43) y recordando que las inclusiones están formadas principalmente por manganeso, cobre y azufre. Del diagrama puede observarse que existe una gran afinidad química entre el flúor y el manganeso para su combinación, siendo mayor que la existente para el cromo, fierro, níquel y cobre. Sin embargo, esta información únicamente es útil en el inicio de la reacción ya que su transcurso posterior se determina por las características de la capa de productos de corrosión formada, según se dijo en la sección 2.3.1.

La fotomicrografía de la fig. 4.1.9 presenta productos de corrosión pertenecientes a ambos mecanismos, probablemente a esta temperatura el cambio de mecanismo no ha ocurrido totalmente. Cabe mencionar que los productos característicos del mecanismo de baja temperatura tienen una forma cristalina mejor definida en comparación con los productos de las figuras 4.1.4 a 4.1.8 y que los productos de alta temperatura tienen su origen sobre productos preexistentes o en zonas sin aparente ataque.

Consideraciones termodinámicas.

En el apartado de isoterma se mencionó la volatilización de un producto, en la cinética lineal, y en el siguiente párrafo se tratará de determinar éste.

En la tabla 4.1.11 (43) se reportan la temperatura de fusión y la temperatura T_v para los fluoruros de los elementos de que está compuesto el acero inoxidable AISI 316. T_v es la temperatura a la cual el fluoruro alcanza una presión de vapor de $1 \cdot 10^{-4}$ atm. De esta tabla se observa que se volatilizan en forma importante los fluoruros: CF_4 , SiF_4 , Si_2F_6 , MoF_6 , CrF_5 , MoF_5 y CrF_4 ordenados en forma decreciente. El fluoruro que se volatiliza en la cinética de $140^\circ C$ puede ser alguno de los antes citados de acuerdo a T_v , aunque cabe señalar que para los compuestos CF_4 , CrF_4 y CrF_5 , su T_v no aparece, pero observando la tendencia que guardan la T_f y la T_v , se puede predecir que están en ese orden. Para esclarecer que fluoruro es, se emplea el diagrama de la figura 4.1.12, de éste se ve que los fluoruros con reacción más espontánea son los de Si, Mn y Cr. De estos tres el fluoruro con mayor probabilidad de formación y de volatilización es el de cromo, considerando que el acero inoxidable presenta una capa superficial de óxido de cromo que tiene contacto directo con el gas fluorante (UF_6) y que a la vez impide la reacción con la matriz y por tanto con los otros elementos que constituyen a la aleación. Por otra parte el cromo constituye el elemento aleante mayoritario.

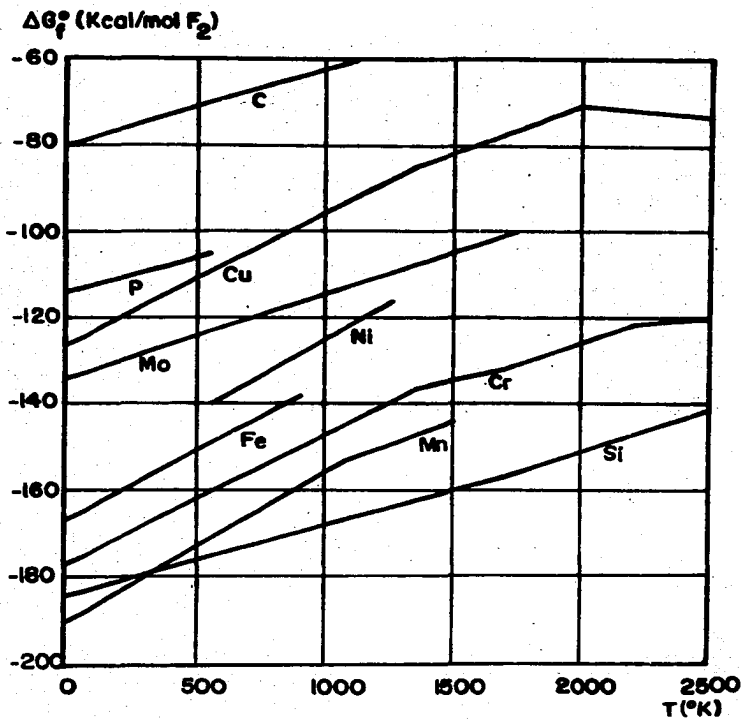


Fig. 4.1.12. Diagrama ΔG_f° vs T para fluoruros. (43)

TABLA 4.1.11

TEMPERATURA DE FUSION Y T_v DE FLUORUROS METALICOS (45).

FLUORURO	T _f (°C)	T _v (°C)
CuF	908	---
CrF ₂	894	(928)*
MnF ₂	920	(992)
FeF ₂	1020	906
NiF ₂	1450	939
CuF ₂	950	760
CrF ₃	1404	855
MnF ₃	---	947
FeF ₃	1027	673
CrF ₄	100	---
CrF ₅	30	---
MoF ₅	64	(42)
MoF ₆	17	-82
Si ₂ F ₆	-19	-97
CF ₄	-184	---
SiF ₄	-90	-160

* El valor entre paréntesis es de baja credibilidad.

Análisis cualitativo de los productos de corrosión.

Los análisis cualitativos realizados en el microscopio electrónico de barrido sobre las muestras corroidas proporcionan la siguiente información.

Presencia de uranio en cantidades considerables en todos los productos de corrosión, también aparecen señales de cromo y hierro con intensidades variables, pero siempre inferiores a las de uranio.

A las temperaturas de 25, 50, 80, 110 y 140°C los principales productos de corrosión presentan, además de los elementos anteriores, manganeso y azufre, mientras que la matriz da señales intensas de hierro, cromo, níquel y únicamente trazas de uranio.

A las temperaturas de 170 y 200°C la señal es principalmente de uranio en cualquier zona de la muestra, matriz o producto de corrosión.

De estos análisis se tiene que los principales productos de corrosión de bajas temperaturas se forman sobre inclusiones, dadas las señales de azufre y manganeso que presentan, reafirmando lo antes dicho. La gran intensidad de las señales de hierro y cromo en el análisis de los productos es debida al poder de penetración del haz de electrones utilizado, perteneciendo éstas a la matriz metálica.

Serie de espectros Auger.

Debido a la disponibilidad restringida del espectrómetro Auger, no fue posible obtener la serie completa de espectros Auger para cada ensayo, limitándose a dos temperaturas del ensayo de 300 horas. En las figuras 4.1.13 a 4.1.16 se presentan algunos de los espectros Auger de 25°C y en las figuras 4.1.17 a 4.1.20 también algunos de los espectros de 140°C.

De acuerdo con lo señalado en la sección 3.2.2, referente a análisis cuantitativos y considerando las sensibilidades relativas (a la plata que se toma como referencia y a la que se le asigna un valor de 1) de cada elemento reportadas en la tabla 4.1.12, se realizaron estimaciones de la composición relativa en los espectros de las figuras 4.1.13 a 4.1.20.

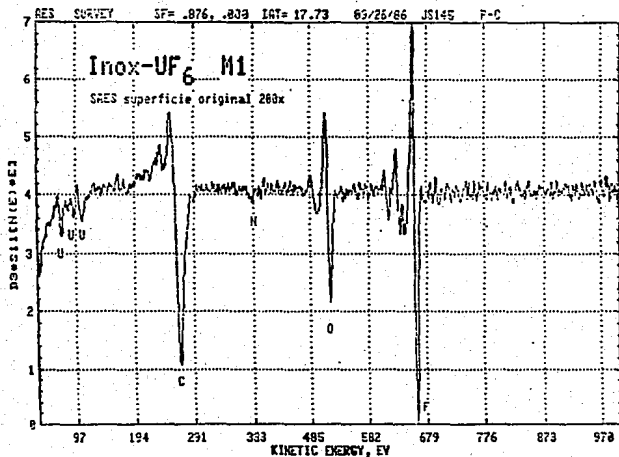


Fig. 4.1.13 SAES en la superficie original del Al AISI 316 en UF₆ a 25° C durante 300 hrs.

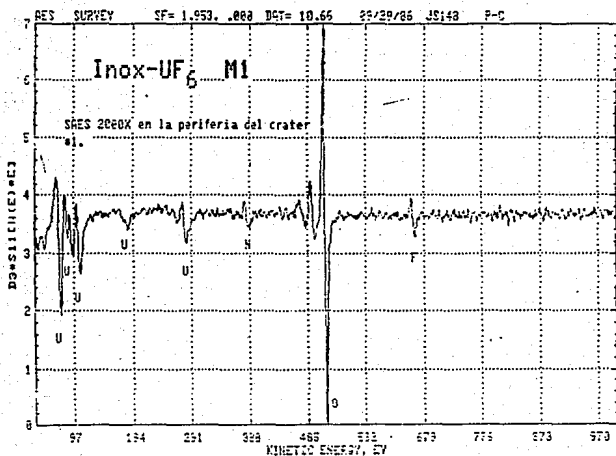


Fig. 4.1.14 SAES en la periferia del cráter #1 del Al AISI 316 en UF₆ a 25° C durante 300 hrs.

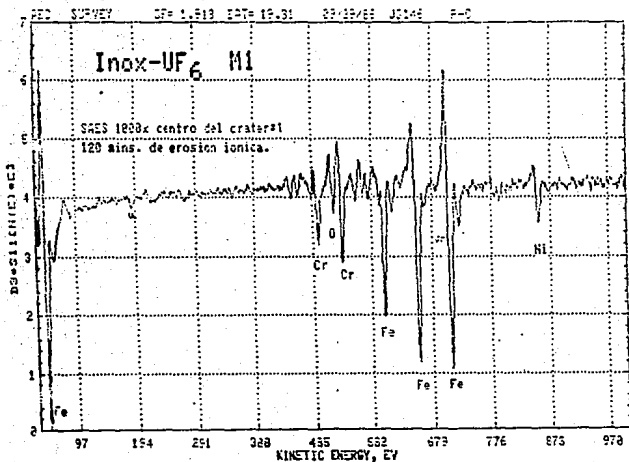


Fig. 4.1.15 SAES en el centro del cráter #1 del AI AISI 316 en UF₆ a 25^a C durante 300 hrs.

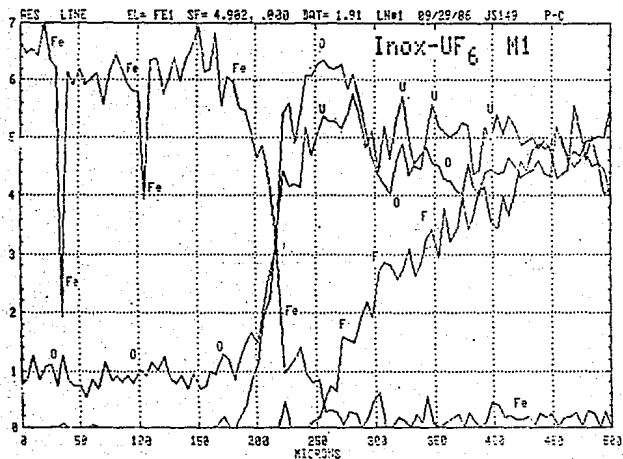


Fig. 4.1.16 Línea de composición a lo largo del cráter #1 del AI AISI 316 en UF₆ a 25^a C durante 300 hrs.

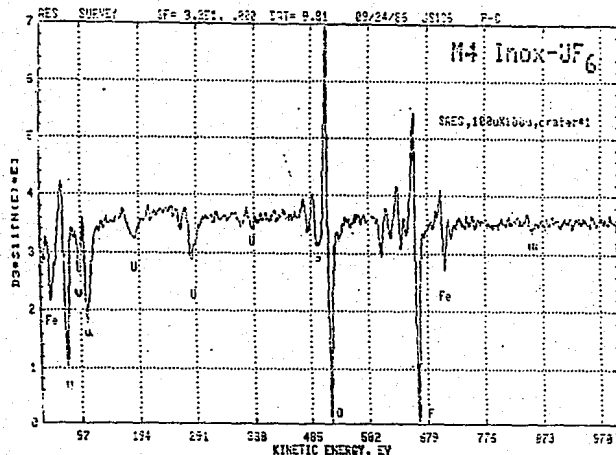


Fig. 4.1.17 SAES en la periferia del cráter #1 del Al AISI 316 en UF₆ a 140° C durante 300 hrs.

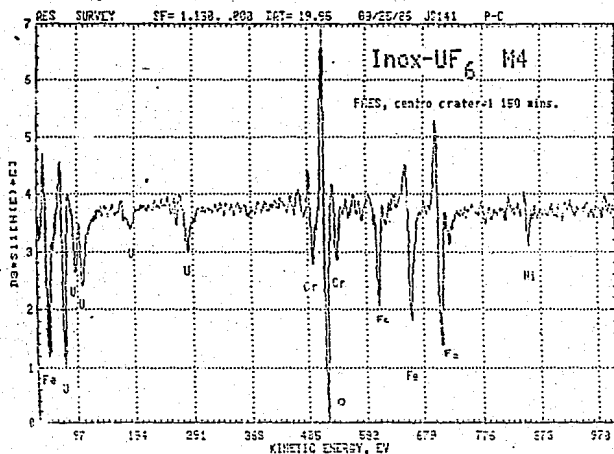


Fig. 4.1.18 PAES en el centro del cráter #1 del Al AISI 316 en UF₆ a 140° C durante 300 hrs.

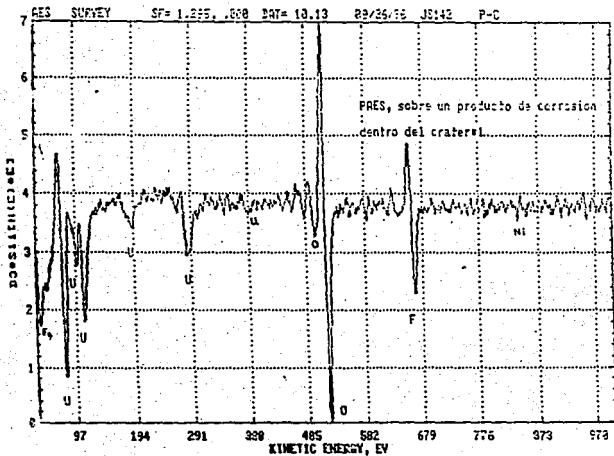


Fig. 4.1.19 PAES sobre un producto de corrosión dentro del cráter #1 del AI AISI 316 UF₆ a 140° C durante 300 hrs.

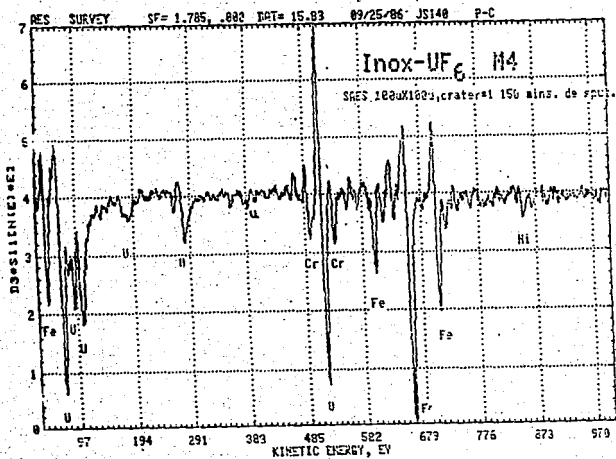


Fig. 4.1.20 SAES del cráter #1 del AI AISI 316 en UF₆ a 140° C durante 300 hrs.

TABLA 4.1.12

SENSIBILIDADES AUGER RELATIVAS DE
ALGUNOS ELEMENTOS A 5 KEV (39).

ELEMENTO	SENSIBILIDAD RELATIVA
C	0.12
F	0.50
O	0.42
U	0.30 (estimado)
Fe	0.20
Cr	0.30
Ni	0.23
S	0.80
Mo	0.30
Mn	0.21
P	0.50
Cu	0.21

De la figura 4.1.13: Corresponde a un SAES en la superficie original a 200K de una muestra atacada a 25°C durante 300 horas. En la superficie se presentan señales importantes de C, O, F, Fe y U. La presencia de carbono, un tanto extraña, es debida probablemente a una capa contaminante de CO₂ absorbida de origen ambiental. Esta señal aparece sistemáticamente en muestras corroídas y no corroídas. Se observa asimismo una importante disminución de las intensidades de los picos de baja energía de Fe y U. Si se comparan éstas con las intensidades de sus respectivos espectros de referencia (fig. 3.2.2); lo que se atribuye (44) a un efecto de frenado de sus señales producido por dicha capa de carbono. La señal de Fe que aparece, probablemente corresponde a la matriz del acero inoxidable. Las señales de O, U y F presentan las siguientes relaciones.

Elemento	Altura	Altura real	Relación al menor
O	3.3	$3.3/0.42 = 7.8$	$7.8/2.5 = 3.14$
U	0.75	$0.7/0.30 = 2.5$	$2.5/2.5 = 1.0$
F	7.0	$7.0/0.50 = 14.0$	$14.0/2.5 = 5.6$

Fórmula empírica: UO₃.1F_{5.6}

Fórmula aproximada: UO₃F₆

En la fórmula aproximada antes planteada, el uranio presentaría un estado de oxidación poco común de 12 +, lo que hace pensar que no todo el flúor está asociado a éste. Experiencias realizadas por espectrometría de masas en el propio sistema de espectroscopia Auger, indicaron que el flúor se asocia al carbono y al mismo tiempo dieron indicios de que el flúor está poco adherido a la capa de productos.

En los siguientes espectros se harán cálculos análogos a los anteriores, presentándose únicamente las alturas y las posibles fórmulas.

De la figura 4.1.14: Corresponde a un SAES a 2000X de una muestra corroida a 25°C durante 300 horas, realizado en la periferia del cráter #1, que se obtuvo por erosión iónica (ver sección 3.2.2) durante 120 minutos. Las señales importantes son de O y U, mientras que la de flúor es muy débil. Aunque se trata de la periferia del cráter, ésta no corresponde a la superficie de la muestra, dada la débil señal de flúor comparada con la del espectro de la figura anterior. La débil señal de flúor probablemente se deba a que penetra muy poco en la matriz a esta temperatura o también a una posible pérdida en el proceso de erosión.

$$O = 7.0, U = 2.45; UO_2.04, UO_2$$

De la figura 4.1.15: Corresponde a un SAES a 1000X en el centro del cráter #1, mencionado en la figura 4.1.14. Las señales importantes son de Fe, Cr, Ni y O. Así como débilmente se detecta la presencia de U. Este análisis corresponde a la matriz, con quizás una película muy delgada de productos de corrosión, por lo tanto carecen de interés las estimaciones para proponer fórmulas.

De la figura 4.1.16: Corresponde a una línea de composición a lo largo del cráter #1, en este las señales de Fe, F, O y U definen tres zonas. a) Centro del cráter, entre 0 y 175 um, aparecen señales de Fe y O, la señal del primero es la más importante; b) pared del cráter, entre 200 y 300 um, señales importantes de O y U, la señal de F aparece en la ladera del cráter y crece a medida que se aleja del centro del cráter, y; c) cima del cráter, entre 300 y 500 um, señales importantes de U, O y F.

La disminución y aumento súbito de picos en el centro del cráter puede deberse a discontinuidades de la matriz o a restos de precipitados. La débil señal de oxígeno en el centro del cráter puede deberse a la presencia de restos de un óxido. En la interfase de la primera y segunda zona la señal de Fe cae mientras que las de O y U suben, lo que indica la frontera entre la matriz metálica y la capa de productos de corrosión.

A lo largo de la pared y de la cima del cráter puede apreciarse un detalle muy importante, que es la presencia prácticamente paralela de las señales de O y U. Este hecho puede conducir a pensar que el uranio y el oxígeno se combinan entre sí fuertemente, formando quizás enlaces covalentes o iónicos, por otra parte como se señaló antes, la señal de flúor disminuye conforme se pasa de la cima al centro del cráter y a este respecto podría pensarse que el flúor se encuentra presente intersticialmente en la capa de productos de corrosión o tal vez combinado con ella, pero muy débilmente.

Pared del cráter: $U = 5.4$, $O = 6.45$; $U_{1.17}O$, UO

Cima del cráter: $U = 4.85$, $O = 4.50$, $F = 4.25$; $U_{1.9}O_{1.26}F$, U_2OF

$U = 5.4$, $O = 3.4$, $F = 4.4$; $U_{2.22}OF_{1.08}$, U_2OF

De la figura 4.1.17: Corresponde a un SAES a $100 \times 100 \text{ um}^2$, realizado en la periferia del cráter #1 (obtenido con 150 minutos de erosión iónica), en una muestra corroida a 140°C durante 300 horas. En este espectro las señales importantes son de O, F y U, la señal de Fe aparece débilmente.

$O = 7.0$, $F = 4.1$, $U = 3.05$; $U_{1.24}O_{2.03}F$, UO_2F

La altura de flúor dada presenta el descuento de la contribución del pico de Fe a energía 651 eV, deducido del espectro del Fe en la figura 3.2.2.

De la figura 4.1.18: Corresponde a un PAES en el centro del cráter #1, de la muestra corroida a 140°C durante 300 horas. En este espectro las señales importantes son de O, U, Fe, Cr y Ni. Considerando el tiempo de erosión (150 minutos), las tres últimas señales son posiblemente de la matriz.

En el análisis puntual (PAES), existe una interacción entre el haz de electrones y el flúor, que hace que éste abandone la superficie y por lo tanto su señal se vea disminuida (45). Este efecto se ve claramente comparando esta figura con la figura 4.1.20, la cual corresponde a un análisis superficial (SAES) bajo las mismas condiciones.

De la figura 4.1.19: Corresponde a un PAES sobre un producto de corrosión dentro del cráter #1 (140°C , 300 horas), en el cual las señales importantes son de O, U y F. Nótese que muy probablemente la señal de flúor está disminuida por el efecto antes mencionado.

$O = 7.0$, $F = 2.6$, $U = 3.95$; $U_{2.53}O_{3.2}F$, U_2O_3F

De la figura 4.1.20: Corresponde a una SAES a $100 \times 100 \mu\text{m}^2$ del cráter #1 (140°C , 300 horas). El análisis superficial proporcionó señales importantes de O, U, F, Fe y Cr y trazas de Ni.

El tiempo de erosión es considerable y aún se detecta la presencia de uranio, esto implica la formación de una capa de productos de corrosión muy gruesa a estas condiciones (140°C , 300 horas).

Del conjunto de espectros presentados se resume lo siguiente.

Las líneas de composición tomadas a lo largo de los cráteres definen la existencia de dos capas uniformes de productos de corrosión. La capa externa compuesta por uranio, oxígeno y flúor, cuya composición aproximada oscila de UO_2F a U_2OF y la capa interna formada por uranio y oxígeno y probablemente algo de flúor en forma intersticial, cuya composición aproximada va de UO_2 a U_2O . Nótese que las anteriores composiciones no son estequiométricas.

De los espectros de baja y alta temperatura resulta notoria la diferencia de espesores de la capa de productos de corrosión, lo cual se ilustra en las figuras 4.1.15 y 4.1.18.

Estudio de la figura de corrosión.

Con la finalidad de encontrar una figura de corrosión en las muestras corroídas, se eliminaron los productos de corrosión mediante dos mecanismos; uno por pulido mecánico manual y otro por ultrasonido, obteniéndose los siguientes resultados.

La película superficial uniforme que se forma a bajas temperaturas al ponerse en contacto con agua desaparece junto con los colores de interferencia presentes.

La capa verdosa que aparece a altas temperaturas también se solubiliza, aunque en menor grado que la de baja temperatura, quedando algunos productos anclados a la superficie y su desprendimiento es factible únicamente puliendo en forma ligera.

Cuando ya se han eliminado los productos de corrosión en el limpiador ultrasónico o en la pulidora, la superficie de la muestra recupera su brillo metálico original y no presenta evidencias de haber sido sometida a corrosión, aunque su peso inicial no se recupera, quedando muy ligeramente arriba de éste.

La observación microscópica no muestra la presencia de alguna figura de corrosión, como picaduras, ataque en el límite de grano, etc., como se dijo en la sección 2.1.4.

4.1.4 Estudio de la resonancia nuclear de flúor.

Los estudios realizados con la técnica mencionada en la sección 3.2.3, se enfocaron a determinar el perfil de resonancia de flúor en la capa de productos de corrosión en función de la temperatura y el tiempo.

La determinación del espesor absoluto de la capa a partir de los perfiles de resonancia, resulta complicada pues debe conocerse el poder de frenado de esta capa, el cual depende de su composición química y como se vió en la serie de espectros Auger esta composición no se conoce con exactitud y mucho menos se conoce su poder de frenado.

En las figuras 4.1.21 a 4.1.29 se muestran los perfiles obtenidos en el estudio efectuado por esta técnica. En base a la forma que presentan dichos perfiles, se predice el tipo de interacción que se efectúa en la superficie metálica por efecto del flúor, es decir, si ocurre un fenómeno totalmente superficial, uno totalmente difusional o una combinación de ambos (46).

Las figuras: 4.1.21 (25°C, 24 hrs), 4.1.22 (25°C, 100 hrs), 4.1.23 (25°C, 300 hrs), 4.1.24 (25°C, 1000 hrs), 4.1.25 (140°C, 24 hrs) y 4.1.26 (140°C, 100 hrs), muestran perfiles con una forma muy similar entre sí. El análisis de este conjunto de figuras (4.1.21 a 4.1.26) conduce a decir que a estas condiciones, la acción del flúor sobre el acero inoxidable es meramente superficial, lo cual se deduce de la forma tan angosta de sus picos. Intentar efectuar alguna determinación resulta poco práctica ya que picos de este estilo involucran errores por las propias limitaciones del método.

Las figuras 4.1.27 (140°C, 300 hrs) y 4.1.28 (140°C, 1000 hrs) presentan una forma análoga entre sí, mostrando un pico bastante ancho con una caída lenta y que tiende a hacerse asintótica. Esta última característica proporciona información de la interacción del flúor con el acero inoxidable, resultando ser de tipo difusional.

La figura 4.1.29 (80°C, 300 hrs) presenta un pico con una combinación de ambas interacciones.

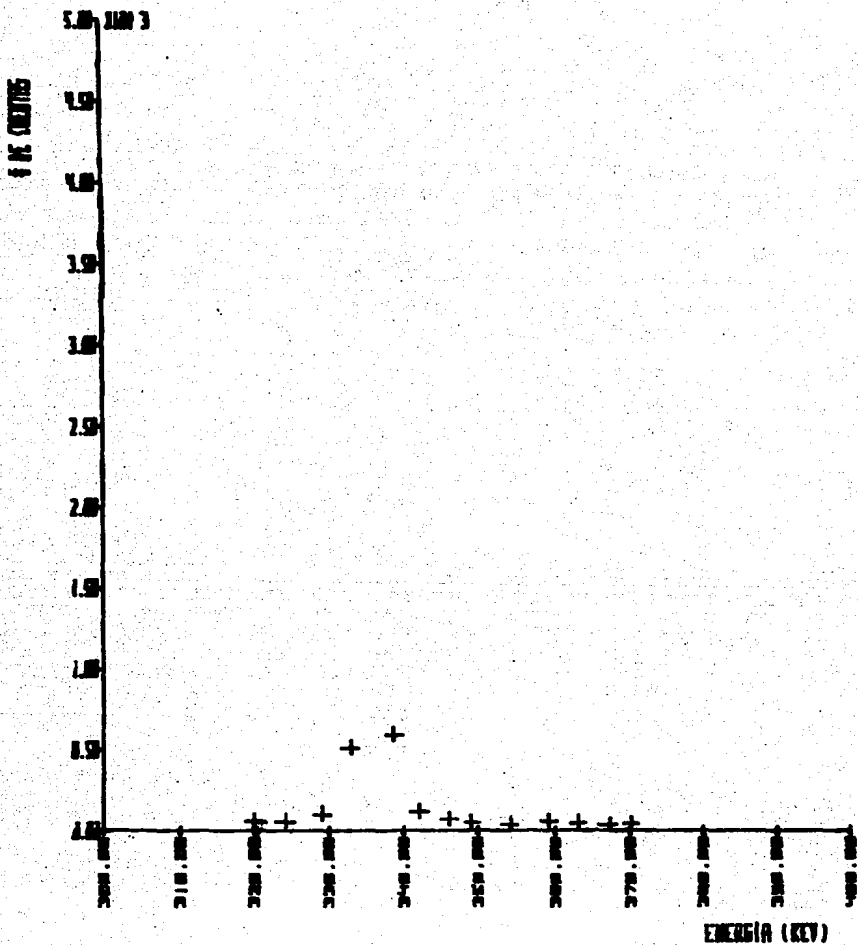


FIG. 4. 1.21 PERFIL DE AN DE FLUIDO EN BI 9151 316 (EN 1/6: 25°C, 24 HRS.)

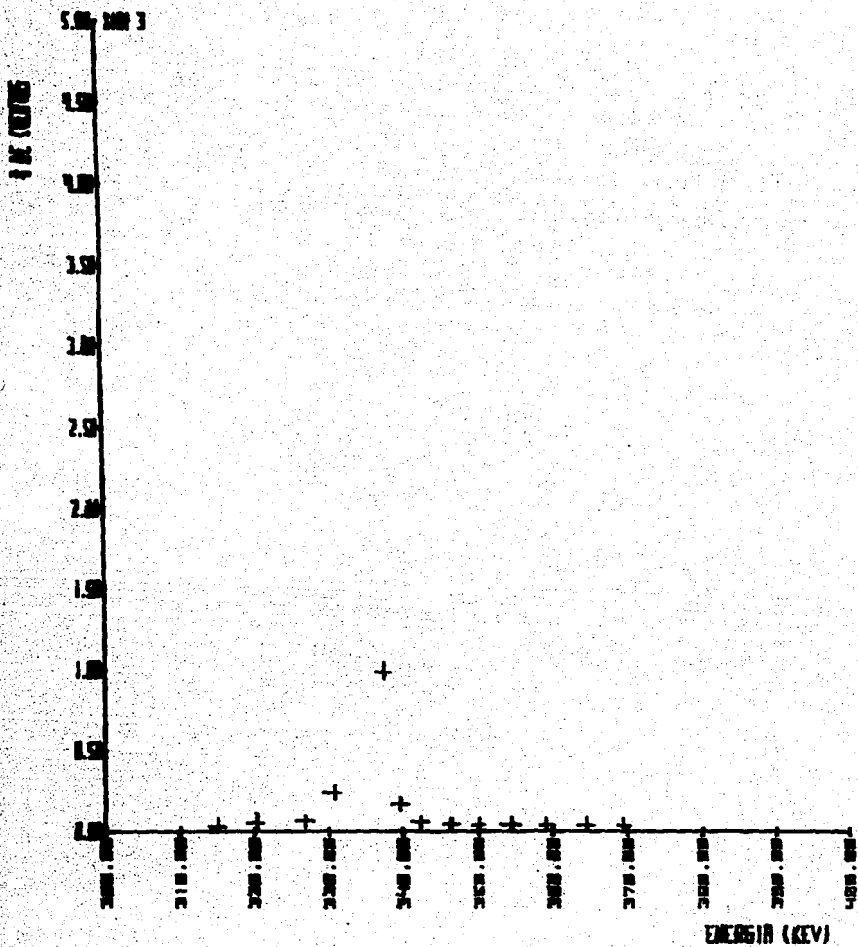


FIG. 4.1.22- PERFIL DE MN DE FILMÃO EM AL (151 316) (EM 25°C, 100-1995.)

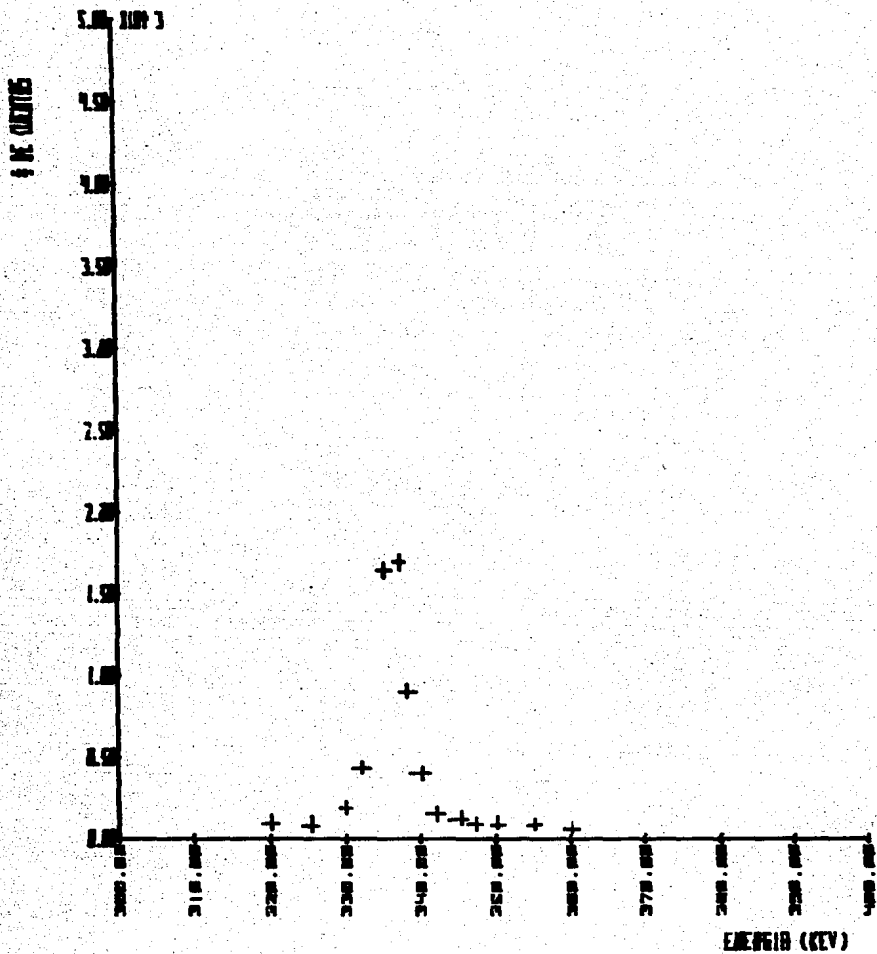


FIG. 4.1.23 PERFIL DE OM DE FLUOR EN AL R151 316 (EN UFG 25°C, 300 OPS.)

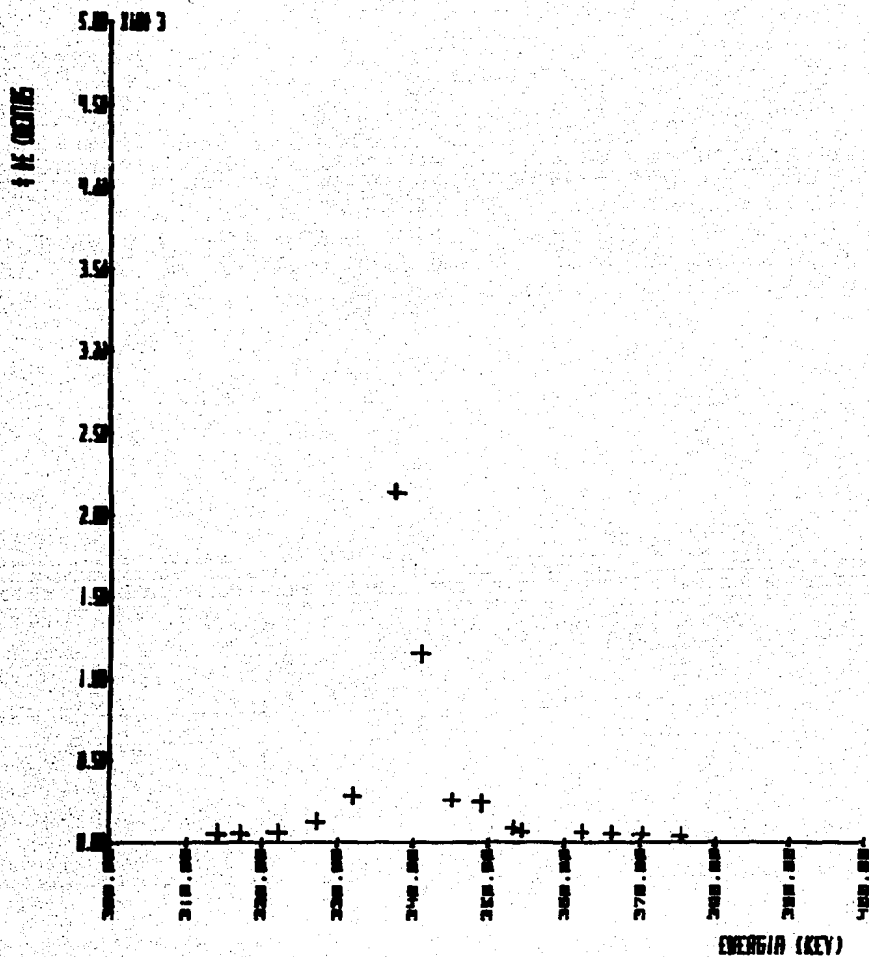


FIG. 4.1.24 PERFIL DE QM DE FLUOR EN AI R151 316 (EN UFG: 25°C, 1000 HRS.)

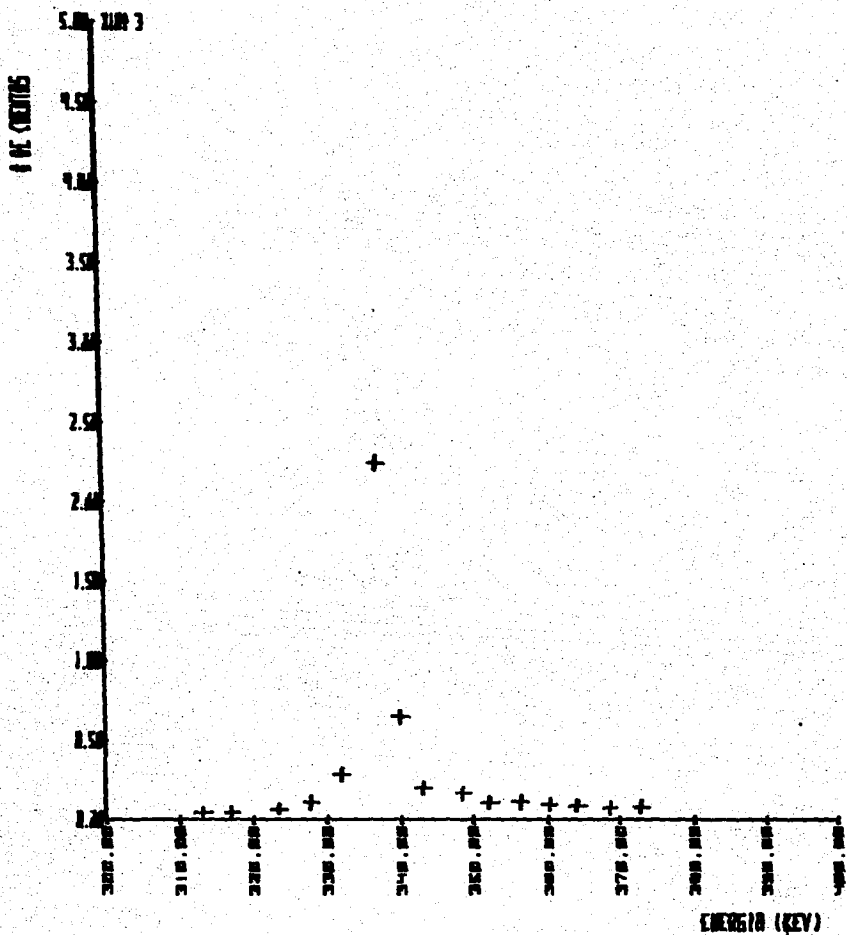


FIG. 4.1.25 PERFIL DE AN DE FLUOR EN RI B151 316 (EN UFG: 140°C, 24 HRS.)

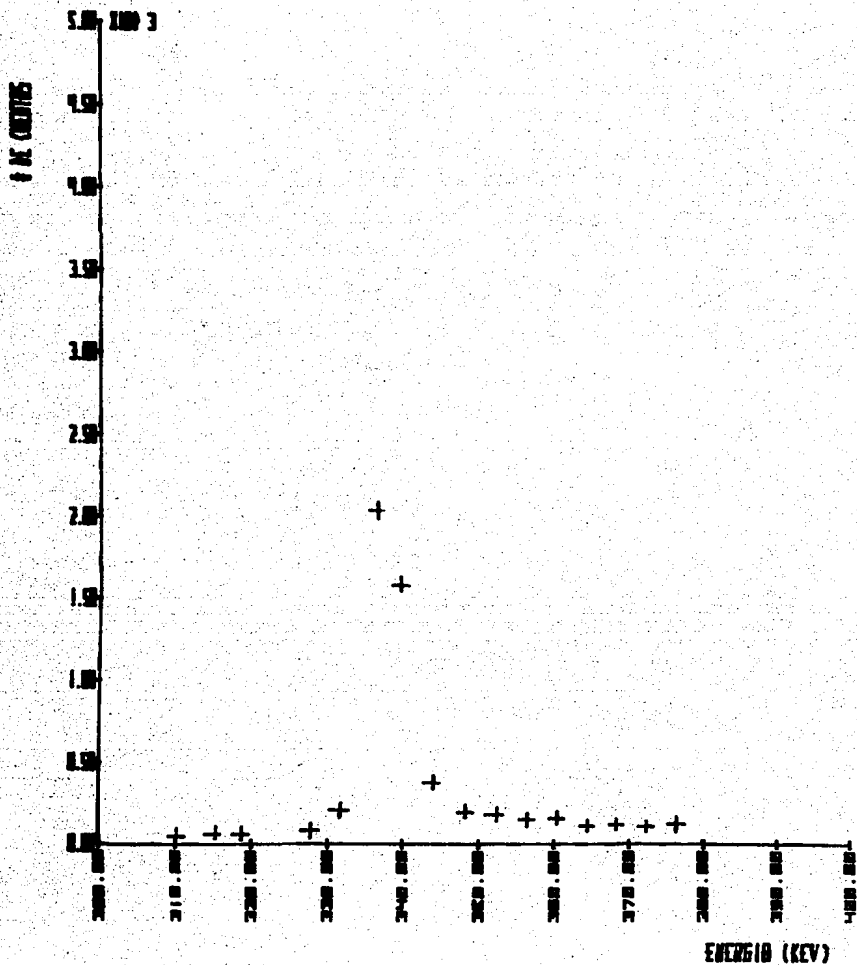


FIG. 4.1.26 PERFIL DE AN DE FLUOR EN AL 1151 316 (EN 1976: 140°C; 100 HRS.)

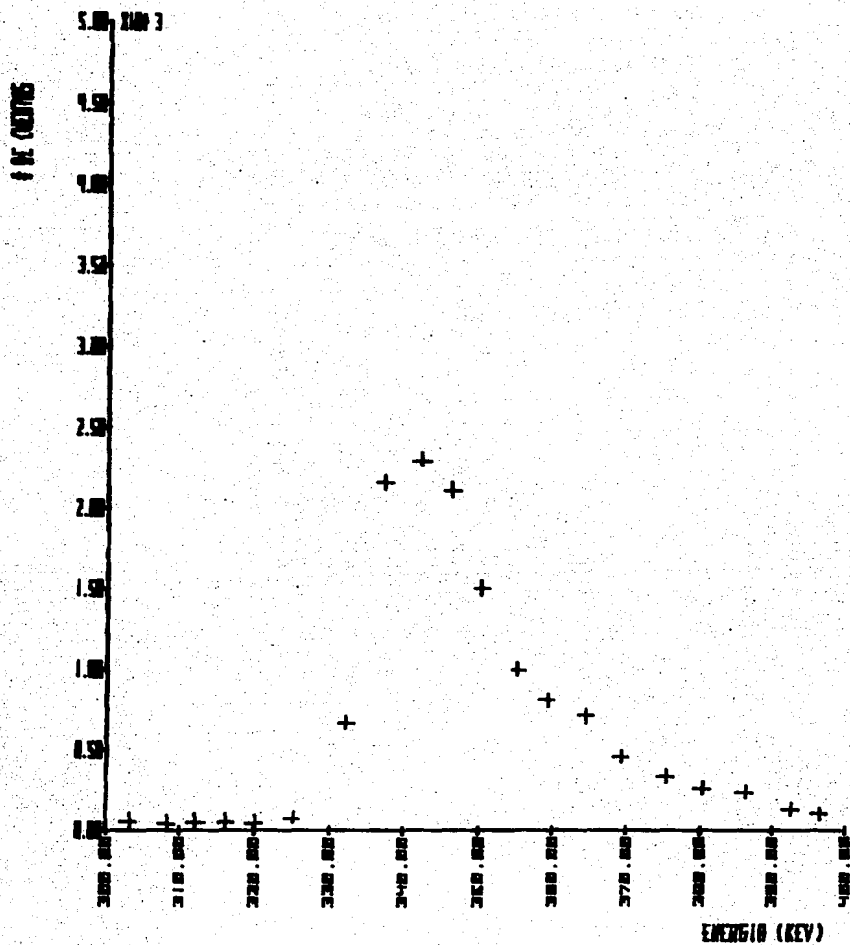


FIG. 4.1.27 PERFIL DE MN DE FLUOR EN AL 8151 316 (EM UFG: 140°C, 300 MS.)

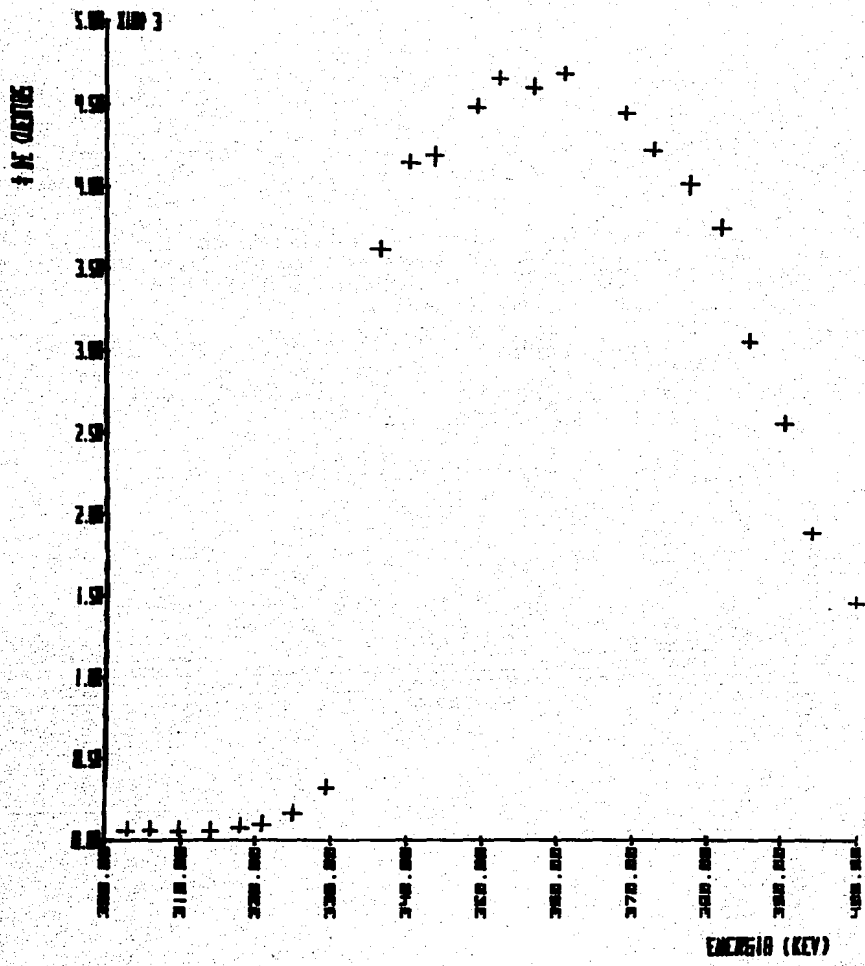


FIG. 4.1.20 PERFIL DE N DE NEUTROS EN EL BISI 316 (EN UFG: 140°C, 1000 HRS.)

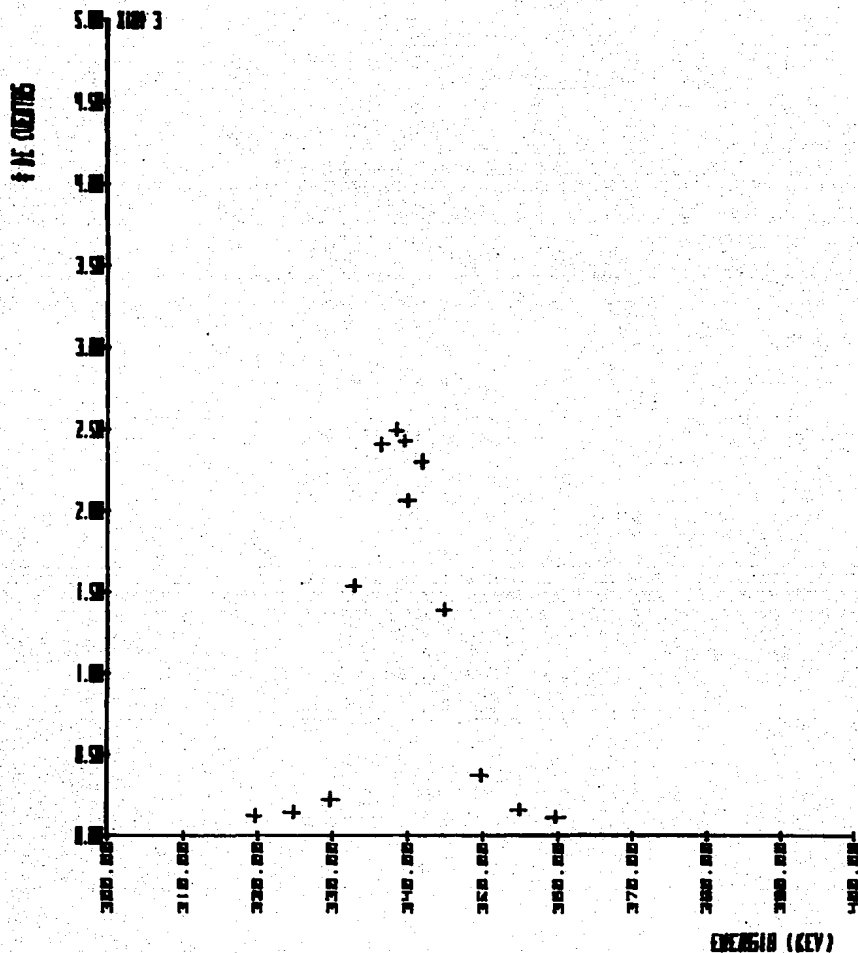


FIG. 4.1.29 PERFIL DE BN DE FLUIDO EM RI A151 316 (EM 176; 80°C; 300 HRS.)

Del conjunto de perfiles de resonancia nuclear obtenidos se resume lo siguiente.

Una interacción de tipo superficial implica la formación de una capa muy delgada de productos de corrosión, lo cual concuerda perfectamente con los anteriores resultados.

Una interacción de tipo difusional por la obvia difusión de flúor, implica la presencia de una capa gruesa de productos de corrosión.

Finalmente esto parece tener una íntima relación con las cinéticas presentes en esta corrosión. Correspondiendo a la cinética lineal (140°C) la interacción difusional y a las cinéticas parabólicas (25 y 80°C) la interacción superficial.

CAPITULO V

CONCLUSIONES

5.1 CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES

Después de haber analizado detalladamente los resultados obtenidos, se tiene un panorama amplio de la corrosión seca del acero inoxidable AISI 316 en atmósfera de UF_6 , por tanto, se está en condición de hacer conclusiones acerca de los mecanismos cinéticas y detalles que presenta esta corrosión.

En las conclusiones se presentan aspectos tanto de índole general como particular, así como algunas recomendaciones.

La variación de peso de las muestras, en este estudio resultó ser directamente proporcional a la temperatura y al tiempo de exposición.

El modelo planteado por Arrhenius describe con bastante exactitud la dependencia con la temperatura de las reacciones superficiales de corrosión del acero inoxidable AISI 316 en hexafluoruro de uranio hasta la temperatura ensayada de $140^{\circ}C$.

Existen dos mecanismos de corrosión; uno de baja y otro de alta temperatura. Cada mecanismo está caracterizado por la morfología de los productos de corrosión formados. A baja temperatura los productos tienen forma de agregados redondos con crecimiento lateral y poco arreglo cristalino, existen también miniproductos de forma angulada y microproductos sin forma definida. A alta temperatura los productos tienen forma de agujas columnares radiales con un origen común localizado al azar, presentándose una mejor cristalización por efecto de la temperatura, ver figura 5.1.1.

Una excelente cristalización de los productos de corrosión se da cuando la presión del gas reactivo se abate por agotamiento del UF_6 , la baja presión permite una lenta y libre cristalización. Esto se ilustra en la fotomicrografía de la figura 5.1.2, la cual corresponde a un ensayo de 100 horas y $200^{\circ}C$, en el que la presión final del UF_6 debido al consumo del mismo por placas y cilindro de corrosión, fue de 9.3 mbar. Claramente inferior a la de los ensayos sistemáticos realizados.



Fig. 5.1.1 Detalle de la corrosión del AI AISI 316 en UF_6 a $200^{\circ}C$. Durante 100 horas.

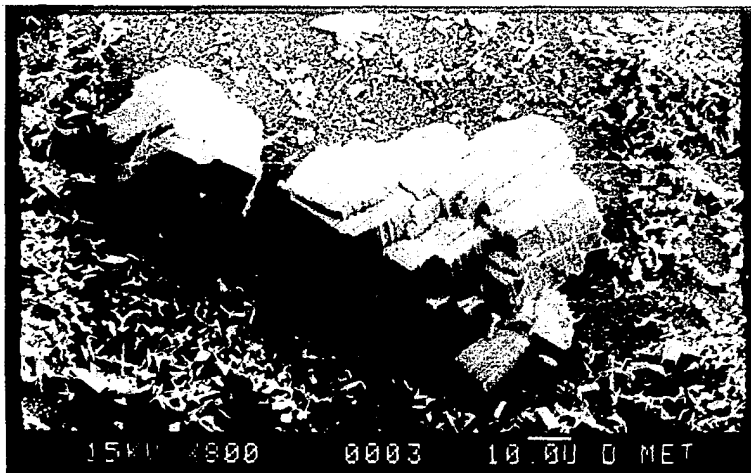


Fig. 5.1.2 Detalle de la corrosión del AI AISI 316 en UF_6 a $200^{\circ}C$ durante 100 hrs. Cuando el UF_6 se agotó.

El límite entre los dos mecanismos aún no está bien definido, aunque puede asegurarse que se encuentra en el intervalo de temperatura comprendido entre 150-170°C.

El ataque de UF_6 sobre el acero inoxidable se efectúa preferencialmente sobre las inclusiones, siendo estas los sitios de nucleación de los productos de corrosión, dándose una corrosión localizada. Esto se observa con mayor claridad en los ensayos de baja temperatura. La fotomicrografía de la figura 5.1.3 muestra un detalle de esta nucleación.

De acuerdo al criterio de espontaneidad y equilibrio que postula la termodinámica y en base a los valores de energía de activación obtenidos en las curvas isocronas, resulta que la reacción de corrosión es espontánea para las condiciones ensayadas.

A las condiciones de corrosión ensayadas se encontró que existen dos cinéticas diferentes, una parabólica y otra lineal; la primera comprende 25 y 80°C y la segunda se presenta a 140°C. Esto comprueba lo que se dijo en la sec. 2.3.2, en el sentido de que la temperatura a la que se da una determinada cinética en la fluoración es más baja comparada con la oxidación.

La cinética lineal (140°C) se debe a la volatilización de un compuesto fluorado de cromo, cuya composición podría ser CrF_4 y CrF_5 ó una mezcla de ambos. Esta volatilización también explica la presencia del mecanismo de alta temperatura.

Independientemente de la temperatura y el tiempo en este fenómeno se forman dos capas de productos de corrosión sobre la superficie metálica, como corrosión uniforme; la capa interna está formada por oxígeno y uranio (UO_2 a U_2O) con probablemente flúor en forma intersticial y la capa externa por oxígeno, uranio y flúor (UO_2F a U_2OF). La combinación de oxígeno y uranio es de carácter muy fuerte mientras que la unión con flúor es de un carácter débil. La ausencia de flúor en la capa interna, que no es lógica esperarla, podría deberse a la volatilización del fluoruro de cromo. Cabe aclarar que la volatilización a alta temperatura es significativamente mayor que a baja temperatura, teniendo fuerte influencia en la corrosión.

El espesor de las capas de productos de corrosión se incrementa con el tiempo y la temperatura de exposición, existiendo diferencias muy notorias de un ensayo a otro, sobre todo a altas temperaturas.

Para la cinética parabólica el efecto del flúor es netamente superficial, originando una capa continua semitransparente muy delgada de productos de corrosión.

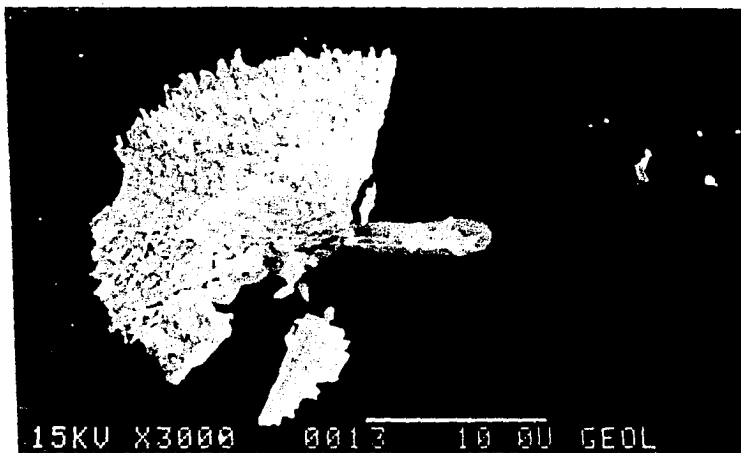
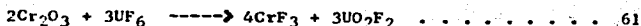


Fig. 5.1.3 Detalle de la nucleación de productos de corrosión del AI AISI 316 en UF₆ a 80°C durante 300 hrs.

Para la cinética lineal el flúor interacciona fuertemente difundiendo de manera considerable, dando lugar a una capa gruesa de productos de corrosión.

Finalmente, como se ha hecho ver antes, a pesar de la complejidad de la(s) reacción(es) química(s) que ocurre(n) en la interfase gas-metal, UF₆ gaseoso con acero inoxidable AISI 316, se plantea un modelo de reacción (ec. 61) que podría ser la que se efectuará en esta interfase, y que sería válida para el inicio del fenómeno en forma clara y coherente. La reacción que ocurra posteriormente es más difícil de establecer ya que como se ha mencionado en reiteradas ocasiones, la capa de productos de corrosión formada determina la forma como ha de continuar la reacción y por otra parte tampoco se conoce con exactitud la composición química de esta capa.



La presencia del oxifluoruro de uranio, como producto de reacción está en perfecta concordancia con los resultados encontrados por espectroscopía electrónica Auger (AES).

Cabe destacar que la reacción o reacciones que tienen lugar en el proceso corrosivo del acero inoxidable AISI 316 en hexafluoruro de uranio (UF₆) probablemente no son estequiométricas.

Se recomienda realizar ensayos a temperaturas medias y altas (mayores de 80°C) y a tiempos largos (mayores de 100 horas), con la finalidad de obtener variaciones de peso en las muestras corroidas con escasa influencia de errores aleatorios, ya que por ejemplo los datos de 25 y 80°C para 24 y 100 horas son similares y ocasionan confusión al momento de analizarlos.

Para el manejo del UF₆ el uso de acero inoxidable AISI 316 es factible de manera aceptable hasta 110°C, pudiéndose utilizar abajo de esta temperatura en tanques de almacenamiento y/o componentes de la línea de manejo manteniendo las condiciones de seguridad establecidas. Para temperaturas superiores a 110°C la corrosión que sufre el acero inoxidable es considerable para fines prácticos, por lo que no se recomienda su uso. Esta temperatura umbral de seguridad en el manejo de UF₆ decrece cuando el acabado superficial del acero inoxidable no es el de un pulido a espejo. Cuando el acabado que presenta la superficie es el de un maquinado fino la temperatura umbral recomendada es ahora de 80°C.

Aunque este estudio ha sido profundo quedan puntos sobre los cuales existe cierta incertidumbre y que pueden ser motivo de posteriores investigaciones, que originen la afinación de los mecanismos propuestos o el planteamiento de nuevos mecanismos.

CAPITULO VI

OBRAS CONSULTADAS

1. APRAIZ BARREIRO, José. Aceros especiales y otras aleaciones. 5a. ed. Madrid: Dossat, 1982. cap. XVIII, XIX.
2. INCHAURZA ZAVALA, Adrian. Aceros inoxidables y aceros resistentes al calor. 1a. ed. México: Limusa, 1981.
3. UNITED STATES STEEL. The making, shaping and treating of steel. 9th ed. Pittsburgh, Pennsylvania: Harold E. MacGannon, 1971. cap. 46, 47.
4. COWAN II, R.L., C.S. Tedmon, Jr. "Intergranular corrosion of iron-nickel-chromium alloys." En: Advances in corrosion science and technology. vol. 3, cap. 3. New York: Plenum Press, 1973.
5. AMERICAN SOCIETY FOR METALS. Source Book on stainless steels. Metals Park, Ohio: American Society for Metals, 1976.
6. MOMPEAN RODRIGUEZ, L. "Aplicaciones industriales de los aceros inoxidables". En: Soldadura. vol. 14 (1). Sevilla: 1984.
7. ALLEGHENY LUDLUM STEEL CORPORATION. Stainless steel fabrication. Pennsylvania: Allegheny ludlum steel corporation, 1959.
8. AMERICAN SOCIETY FOR METALS. "Stainless steel, tool materials and purpose metals". En: Metals handbook. 9th ed. Ohio: American Society for Metals, 1980. cap. 3.
9. U.S.A.E.C. Uranium hexafluoride: A survey of the physico-chemical properties. GAT 280, 1960.
10. KATZ, J. J., E. Rabinowitch. Chemistry of uranium. U.S. Atomic energy commission, report TID590. Book 1, 2, 1958.
11. VINCENT, L.M. "La corrosion par les gaz fluorants cas particulier de l'oxidation sèche". En: Chimie et industrie, Génie chimique. vol. 25 (4). Saclay: Avril 1966. pp. 411 a 422.

12. VINCENT, Louis, J. Dixmier, R. Hesson. "La corrosion par l'hexafluorure d'uranium". En: Industries atomiques. vol. 1/2. Saclay: 1963. pp. 67 a 80.
13. SANIGER BLESA, José Manuel. "Manejo de hexafluoruro de uranio, propiedades y operaciones básicas". En: Informe técnico CI. Centro de Instrumentos, UNAM, México: Octubre 1980.
14. ACRON, P. "Thermodynamics of intermediate uranium fluorides". En: The chemistry of uranium. New York: McGraw Hill Book Co, 1951.
15. Uranium hexafluoride: Handling procedures and container criteria. En: ORO 651, 1977, Revisión 4.
16. ARENDT, J.W., E.K. Powell, H.W. Saylor. "A brief guide to uranium hexafluoride handling". En: Oak ridge gaseous diffusion plant. Oak ridge, Tennessee K-1323.
17. SNILLY, S.H., et al. "Quantitative recovery of uranium hexafluoride from a process gas stream". En: Ind. Eng. Chem. vol. 1,2: 1959.
18. KUERT, W., et al. "Separation of UF₆ from fluorine containing carrier gas by absorption on NaF in the context of dry reprocessing of nuclear fuels containing thorium". En: Kerntechnik 12. Jahrgang No. 8: 1970.
19. STEPHENSON, Michel J. A design model for the dynamics absorption of uranium hexafluoride on fixed beds of sodium fluoride. Tennessee: El autor, (19__). Thesis.
20. EDSON, E.F. U.K. Atm. Energy Authority, Ind. Group. The industrial toxicology of fluorine and certain fluorides. 5006/21, 1959.
21. KUBASCHESKY, O., B.E. Hopkins. Oxidation of metals and alloys. 2a. ed. London: Butterworth and Co., 1962.
22. EVANS, R., Ulick. The corrosion and oxidation of metals: Scientific principles and practical applications. 1a ed. London: Edward Arnold Ltd, 1960.
23. VEMMEVEN, John D. Fundamentals of physical metallurgy. 1a ed. New York: John Wiley and sons, 1974.
24. SANIGER BLESA, José Manuel. "Corrosión de metales por gases fluorados". En: Informe técnico CI. Centro de Instrumentos, UNAM. México: Febrero 1982.

25. DIXMIER, J., R. Hasson, S. Naraval, L.M. Vincent. "Corrosion par l'hexafluorure d'uranium, I". En: Journal of nuclear materials. Vol. 3 (1). Amsterdam: 1961. pp. 41 a 59.
26. DIXMIER, J., R. Hasson, S. Naraval, L.M. Vincent. "Corrosion par l'hexafluorure d'uranium, II." En: Journal of nuclear materials. Vol. 5 (2). Amsterdam: 1962. pp. 200 a 207.
27. LANGLOIS, G. "Corrosion des matériaux métallique par l'hexafluorure d'uranium à haute température". En: Commissariat à l'Energie Atomique, rapport CEA 2385. France: 1963.
28. DIXMIER, J., L.M. Vincent, R. Hasson. "Sur la corrosion du fer par l'hexafluorure d'uranium". En: Corrosion et anticorrosion. vol. II (3). Paris: Mars 1963.
29. HASSON, R., L.M. Vincent. "Influence des inclusions sur la corrosion de métaux par les gaz fluorants." En: Mémoires Scientifiques Rev. Métallurg. vol. LXIV-3. Paris: 1967. pp 213 a 221.
30. VINCENT, L.M. J. Gillardean, R. Hasson, S. Naraval. "Corrosion en milieu fluorant". En: Energie nucléaire. vol. II(7), Saclay: 1969. pp 411 a 422.
31. HALE, C.F., E.J. Barber, H.A. Bernhardt, Karl E. Rapp. "High temperature corrosion of some metals and ceramics in fluorinating atmospheres". En Union Carbide company Report No. K-1459. Oak Ridge, Tennessee. 1960.
32. GUNTHER, W.H., N.J. Steindler. "The corrosion of nickel and nickel alloys by fluorine, uranium hexafluoride and selected volatile fission product fluorides at 500°C". En: Argon national laboratory. ANL 7241. Illinois: december 1966.
33. HEYBAND, D., F. E. T. Kelling. "Corrosion of some metals and alloys in uranium hexafluoride". En: Corrosion Technology. Amsterdam: may 1958. pp. 148 a 151 y 158.
34. SANICER BLESIA, José Manuel, H. Cruz Manjarrez, R. Nava, A. Castruita. "Equipo para la puesta en corrosión de materiales por hexafluoruro de uranio". En: Instrumentación y desarrollo. vol. 1 (5). México: 1981.
35. GOSSLETT, V. E. Practical Electron Microscopy. London: Butherworths scientific publications, 1951.

36. KEHL, George L. The principles of metallographic laboratory practice. 3th ed. New York: McGraw Hill Book Co. 1949.
37. ROBERTS, N W., C. S. Mc Kee. Chemistry of the metal-gas interface. Oxford: Oxford University press, 1978.
38. ERTL, G., J. Koppers. "Monographs in modern chemistry, low energy electrons and surface chemistry". En: Verb. Chemie Gwbl. vol. 4. Weinheim: 1974.
39. PHYSICAL ELECTRONICS INDUSTRIES. Handbook of Auger electron spectroscopy. U.S.A.: Physical electronics industries.
40. RICKARDS, Jorge. "Uso de resonancias nucleares para estudiar superficies de sólidos". En: IFUNAM 75-16. Instituto de Física, UNAM. México: 1975.
41. TREADO, P., J. Lambert. "Alpha-gamma coincidenses in the $F^{19}(P,)^{16}$ reaction, experiment 16". En: Fundamentals experiments with a Van de Graff accelerator. U.S.A.: High Voltage Engineering Co. 1967.
42. AMERICAN SOCIETY FOR METALS. "Metallography structures and phase diagrams". En: Metals Handbook. 8th ed. Ohio: American society for metals. 1961.
43. PHILLIP R., Daniel, Robert A. Rapp. "Halogens corrosion of metals". En: Advances in corrosion science and technology. vol. 5, cap. 3 New York: Plenum Press. 1973.
44. COTA A., Leonel. "Comunicación personal". En: IFUNAM. Instituto de Física, UNAM. Ensenada, BCN: octubre 1986.
45. SANIGER BLESA, José Manuel, Leonel Cota A. "Análisis por espectroscopia Auger de barrido de muestras de Al-7075 corroidas en atmósferas fluoradas". En: I Simposio Nacional de Estado Sólido. Cuernavaca, Mor.: IPN, UAM, UNAM. 1986.
46. RICKARDS, Jorge. "Comunicación personal". En: IFUNAM. Instituto de Física, UNAM. México: Febrero 1987.