



**UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DEL  
ESTADO DE MÉXICO**

---

---

**FACULTAD DE QUÍMICA**

**“ABATIMIENTO DEL POTENCIAL ELECTROQUÍMICO DE  
CORROSIÓN DE ACERO INOXIDABLE AUSTENÍTICO BAJO  
CONDICIONES DE REACTOR BWR APLICANDO DEPÓSITOS DE  
ZRO<sub>2</sub> Y DE NANOPARTÍCULAS DE PLATA”**

**T E S I S**

QUE PARA OBTENER EL GRADO DE  
**DOCTOR EN CIENCIA DE MATERIALES**

P R E S E N T A

**M en C.M. ISIDORO MARTÍNEZ MERA**

DIRIGIDA POR:

DR. ALFREDO RAFAEL VILCHIS NESTOR

DR. CARLOS ROSENDO ARGANIS JUÁREZ

DRA. CLAUDIA ELIZABETH GUTIÉRREZ WING



TOLUCA, MÉXICO, NOVIEMBRE 2018

## AGRADECIMIENTOS

- Al Instituto Nacional de Investigaciones Nucleares y a su Departamento de Tecnología de Materiales por las facilidades otorgadas para realizar el trabajo experimental en sus laboratorios de microscopía electrónica de transmisión, de difracción de rayos X, de coloides y de microscopía electrónica de barrido.
- A mis directores de tesis de grado, los doctores: Claudia Elizabeth Gutiérrez Wing, Alfredo Rafael Vilchis Nestor y Carlos Rosendo Arganis Juárez, por su acertada dirección.
- 
- A los integrantes de mi sínodo de grado por sus valiosos comentarios y recomendaciones para la realización de la presente tesis.
- A mis compañeros del departamento de Tecnología de materiales por su apoyo y conocimientos compartidos.
- A la Universidad Autónoma del Estado de México por haberme dado la oportunidad de cursar el doctorado en Ciencia de Materiales.
- Al CONACYT por el financiamiento otorgado mediante el proyecto 169682.
- A Julio Centeno por el apoyo técnico para efectuar las pruebas electroquímicas.



## DEDICATORIAS

A mi esposa **Hilda Frías Palos**.

Por el valioso regalo que ella significa.

A mis hijos: **Marisol, Juan Nelson e Isaac Martínez Rodríguez** y a mi nieta **Fátima Regina Martínez Rodríguez**.

.

Porque los quiero mucho y por el cariño que me dan.

A mis padres **Soledad Mera Neria y Nicanor Martínez García**.

Por el modelo a seguir que siempre han sido.

A todos **mis hermanos y sobrinos**.



Por sus palabras de apoyo para lograr ésta y todas mis metas.

## RESUMEN

- **Abatimiento del potencial electroquímico de corrosión de acero inoxidable austenítico bajo condiciones de reactor BWR aplicando depósitos de  $ZrO_2$  y de nanopartículas de plata**

En este trabajo se abatió el  $ECP_{SHE}$  para especímenes de acero inoxidable austenítico tipo 304 (304SS) sometidos a dos diferentes tipos de tratamientos, que consisten en: 1) oxidación superficial de 304SS y depósitos de NP's de plata (AgNPs), 2) oxidación de la superficie de 304SS y recubrimiento con NP's de óxido de zirconio. Las condiciones a las que se obtuvieron los  $ECP_{SHE}$  de los especímenes de 304SS sometidos a los dos tipos de tratamientos fueron: agua desmineralizada a 288°C, 8 MPa de presión e inyección de  $H_2$ . En cada uno de los experimentos, el  $ECP_{SHE}$  del 304SS con depósito de NP's de plata fue más negativo que el  $ECP_{SHE}$  obtenido para el espécimen testigo (304SS oxidado), efecto que se atribuye a las AgNP's con tamaño promedio de 2.72 nm. Para el espécimen de 304SS con depósito de óxido de zirconio se obtuvieron  $ECP_{SHE}$  de -600 mV, también fue más negativo que el  $ECP_{SHE}$  del espécimen testigo. Con los dos tipos de tratamientos aplicados al 304SS, el  $ECP_{SHE}$  obtenido fue menor que -230 mV. El depósito de NP's de plata abatió el  $ECP_{SHE}$  mediante la reacción de reducción catalítica del  $O_2$  disuelto con el  $H_2$  agregado. El depósito de NP's de óxido de zirconio preparado con NP's de diámetro promedio de 3.75 nm abatió el  $ECP_{SHE}$  actuando como barrera física efectiva que evitó que las especies oxidantes llegaran a la superficie del acero. Con la concentración 1.86 mM se obtuvieron  $ECP_{SHE}$  más negativos y por mayor tiempo. Los especímenes de 304SS testigo y con los dos tipos de depósito se caracterizaron por SEM, TEM y DRX de polvos. Los  $ECP_{SHE}$  obtenidos con los depósitos de plata y de óxido de zirconio permiten vislumbrar la



futura aplicación de estos recubrimientos para llevar a  $ECP_{SHE}$  de protección al 304SS a las condiciones estudiadas.

## ABSTRACT

### **Electrochemical corrosion potential abatement of 304 austenitic stainless steel under BWR reactor conditions applying $ZrO_2$ and silver nanoparticles deposits**

$ECP_{SHE}$  has been abated for 304SS specimens processed under two different treatments: 1) oxidation of 304SS specimen surface followed by Ag NP's deposit, 2) oxidation of 304SS specimen surface followed by a  $ZrO_2$  NP's coating, as a reference specimen the 304SS specimen only oxidized was used. The experiments were accomplished under environment similar to those of a BWR in operation: 288 °C, 8.3 MPa, in water of high purity, and injecting  $H_2$  gas. In each one of the experiments, the  $ECP_{SHE}$  obtained for 304SS specimens with silver nanoparticles deposit or with zirconium oxide coating always were more negative than the obtained for the reference specimen. It is proposed that with a deposit of silver nanoparticles of mean particle size of 2.72 nm over 304SS, the  $ECP_{SHE}$  abatement is attained by the catalytic reduction reaction of  $O_2$  with  $H_2$  to obtain water. On the other hand, coating of the 304SS surface with zirconium oxide nanoparticles of 3.72 nm mean size, allowed to form a physical barrier that avoided oxidant species in water to reach the 304SS surface. At a 1.86 mM  $ZrO_2$  concentration, an  $ECP_{SHE}$  of -350 mV was registered, with the larger time remaining the protective effect. The 304SS specimens with the three types of treatment were characterized by scanning electron microscopy, transmission electron microscopy and X-ray diffraction spectroscopy. The  $ECP_{SHE}$  of the 304SS specimen treated with a AgNP's deposit and those treated with zirconium oxide NP's allowed the abatement of the  $ECP_{SHE}$  lower than the critic value of -230 mV. Based on the obtained results, we can suggest the application



of these treatments to 304SS, to abate its  $ECP_{SHE}$  to values equal or lower than those required to prevent SCC.

	RELACIÓN DE FIGURAS	PÁGINA
Figura 1.1	Modelo de la grieta mostrando la diferencia de potencial entre la punta y la pared.....	13
Figura 1.2	Diagrama de perfil de energía para hierro en solución de sus iones...	20
Figura 1.3	Perfil de energía para el hierro en equilibrio con una solución de sus iones.....	21
Figura 1.4	Diagrama de Pourbaix para hierro, a 300 °C, 10 MPa, y $10^{-6}$ mol/Kg...	31
Figura 1.5	Diagramas de Pourbaix de los principales componentes del acero inoxidable austenítico a 288°C.....	33
Figura 5.1	Autoclave utilizada para oxidar especímenes de 304SS y circuito de recirculación para limpieza y control de química de agua, que incluye controles de temperatura y presión.....	36
Figura 5.2	Figura 5.2.- Autoclave para depositar NP's de Ag o recubrir con NP's de $ZrO_2$ especímenes de 304SS a 150 °C durante 72 horas.....	38
Figura 5.3	Componentes del electrodo de referencia de Ag/AgCl 0.1 M.....	41
Figura 5.4	Interior de la autoclave con posición de los especímenes de 304SS como electrodos de trabajo, punta del electrodo de referencia de Ag/AgCl y contra electrodo de platino.....	42
Figura 5.5	a) Fotografía de autoclave, circuito de recirculación e instrumentación utilizada. b) Detalle de las conexiones eléctricas de la autoclave. c) Equipo ACM Instruments Gill AC para técnicas electroquímicas.....	43



Figura 5.6	Diagrama de circuito de recirculación y limpieza de agua, con los equipos para medir pH, conductividad. Oxígeno disuelto e hidrógeno disuelto, temperatura, presión, voltaje y corriente.....	43
Figura 5.7	Diagrama de los procesos aplicados a los especímenes e instrumentación utilizada: I) Oxidación de especímenes de 304SS; II) Depósito hidrotermal de NP's de Ag o de $ZrO_2$ sobre 304SS; III) Autoclave a condiciones de operación de BWR conteniendo especímenes de 304SS con y sin depósito de NP's de Ag o de $ZrO_2$ .....	45
Figura 6.1	Especímenes de 304SS a) pulida, b) pulida y oxidada, c) pulida, oxidada, aplicado depósito de NP's de plata y sometida a tratamiento térmico a 288°C y 8.3 MPa.....	46
Figura 6.2	Micrografía por SEM del espécimen de 304SSox con partículas de óxidos de hierro de tamaño menor que 3 micrones.....	47
Figura 6.3	Patrón de DRX del espécimen de 304SSox ( ) indica la presencia de la fase cristalina maghemita, (▼) corresponde a la austenita del espécimen 304SSox.....	48
Figura 6.4	NP's de plata obtenidas por síntesis: a) micrografía obtenida por TEM, b) Distribución de tamaño, c) micrografía de HRTEM.	49
Figura 6.5	Micrografía por SEM de superficie de espécimen 304SSoxAg. a) Los agregados de NP's de plata están formados por partículas más pequeñas que las partículas de óxido de hierro y tienen mayor brillo, b) Espectro EDS obtenido, c) Resultados obtenidos del análisis de las partículas en % en peso.....	50
Figura 6.6	Patrón de DRX del espécimen 304SSoxAg después del proceso hidrotermal. (▲) Ag; (▼) 304SS; (●) magnetita.....	51



Figura 6.7	Patrones de DRX de 304 SS oxidado, a) antes de tratamiento hidrotermal, b) Después de tratamiento hidrotermal, ambos sin depósito de NP's de Ag. Nótese presencia de magnetita (●) antes de tratamiento hidrotermal y maghemita (*) después de tratamiento hidrotermal, 304SS (▼).....	52
Figura 6.8	Espécimen de 304SS oxidado y expuesto a un medio similar a un reactor BWR a 288°C en autoclave a presión de 8.3 MPa, a) con depósito de NP's de Ag. La inserción muestra micrografía por TEM de NP's de Ag retiradas de la superficie de 304SS oxidado y con depósito de Ag después de someterlo a agua desmineralizada a 288°C y 8.3 MPa, b) espectro y análisis elemental por EDS.....	53
Figura 6.9	Difractogramas de XRD de especímenes de 304SS, a) después del tratamiento de oxidación, b) después de someterse a agua desmineralizada a 288°C y 8 MPa sin depósito de NP's de plata, c) después del tratamiento hidrotermal para depositar NP's de plata y d) después de someterse a agua desmineralizada a 288°C y 8.3 MPa aplicando un depósito de NP's de plata. Magnetita (●), maghemita (*), plata (▲), 304SS (▼) ferrita $\delta$ (■).	55
Figura 6.10	Espectro FTIR de 304SS a) con depósito hidrotermal de NP's de plata, b) sin depósito hidrotermal de NP's de plata. Nótese la presencia de la vibración característica de la maghemita indicada por la banda en $620\text{ cm}^{-1}$ .....	56
Figura 6.11	Difractograma de NP's de plata sintetizadas.....	58
Figura 6.12	Micrografía por SEM de especímenes oxidados de 304SS: a) antes de depósito de NP's de plata, b) después de depositar NP's de plata.	59



Figura 6.13	Difractograma de DRX para especímenes de 304SS a distintas etapas del proceso: a) Oxidado, b) oxidado y con depósito de NP's de plata, c) oxidado y tratado térmicamente después de depositarle NP's de plata (*) magnetita, ( $\alpha$ ) acero austenítico, ( $\sigma$ ) maghemita.....	61
Figura 6.14	Análisis semicuantitativo puntual por EDS en SEM de espécimen de 304SSoxAg sometida a prueba de polarización mostrando aun presencia de plata.....	62
Figura 6.15	Curvas de polarización de especímenes de 304SSoxAg, obtenidas a las condiciones de oxígeno e hidrógeno disuelto indicadas en la tabla 6.1.....	63
Figura 6.16	$ECP_{SHEOXAg}$ a diferentes relaciones molares $H_2/O_2$ .....	66
Figura 6.17	$ECP_{SHE}$ de 304SS <sub>ox</sub> y de 304SS <sub>oxAg</sub> .....	67
Figura 6.18	NP's de plata depositadas en sustrato de óxido de hierro.....	68
Figura 6.19	Rutas del mecanismo de reducción de oxígeno sobre platino, plata y algunos óxidos de metales de transición.....	69
Figura 6.20	Curvas de polarización de 304SS, una con depósito de Ag, otra con óxido de hierro, ambas en medio acuoso a temperatura de 288°C, presión 8 MPa, conductividad 0.67 $\mu$ S/cm, concentración de oxígeno 40 ppb y 134.9 ppb de hidrógeno.....	72
Figura 6.21	Gráfica de $i/i_{lim}-1$ contra potencial, que corresponde al ajuste de la figura 6.20.....	73
Figura 6.22	Vista aumentada de una zona de la figura 6.21.....	73
Figura 6.23	Conductividad eléctrica de agua a distintas relaciones molares de hidrógeno y oxígeno.....	76
Figura 6.24	Comportamiento del $ECP_{SHE}$ respecto a la conductividad eléctrica en probeta de acero 304 con depósito de plata.....	77
Figura 6.25	Efecto del pH sobre el $ECP_{SHE}$ del 304SS con recubrimiento de óxido y plata y con recubrimiento solamente de óxido de hierro.	78



Figura 6.26	Relación entre la concentración del $H_2$ disuelto en agua con la conductividad eléctrica en agua.....	78
Figura 6.27	Evolución del ECP respecto de los días que los especímenes de $304SS_{ox}$ y $304SS_{oxAg}$ estuvieron sometidos a condiciones indicadas en la tabla 7.4. Los números indican la relación $H_2/O_2$ .....	79
Figura 6.28	Morfología de la superficie de 304SS: a) pulida a espejo, b) sometida a oxidación, c) pulida, oxidada y con un recubrimiento de $ZrO_2$ .....	85
Figura 6.29	Análisis por DRX del recubrimiento de NP's de $ZrO_2$ aplicado sobre espécimen de 304SS, antes y después de someterlo a prueba de polarización en agua de alta pureza a 288 °C.....	87
Figura 6.30	Micrografía de recubrimiento formado con NP's de $ZrO_2$ y depositado sobre 304SS antes y después de prueba de polarización en agua de alta pureza a 288 °C.....	88
Figura 6.31	$ECP_{SHE}$ del espécimen de 304SS oxidado y del espécimen de 304SS oxidado y con recubrimiento de $ZrO_2$ (1.86 mM). La composición del espécimen, la concentración de Zr y de la suspensión de $ZrO_2$ se presentan en la tabla 6.5. Las condiciones son: presión 8.3 MPa, $O_2$ disuelto 110 ppb, conductividad eléctrica 0.81 $\mu S/cm$ , similares a las de un BWR, con excepción de la radiación.....	90
Figura 6.32	$ECP_{SHE}$ de 304SS con recubrimiento de $ZrO_2$ aplicado a 4 distintas concentraciones de suspensión de NP's de $ZrO_2$ : 1.86 mM, 3.72 mM, 0.62 mM y 1.23 mM. En agua a 288°C, con química del agua mostrada en la tabla 6.6.....	92
Figura 6.33	Efecto del tiempo sobre el $ECP_{SHE}$ del espécimen de 304SS preparado con suspensión de $ZrO_2$ 1.23 mM, ver tabla 6.7.....	93



Figura 6.34	Efecto del oxígeno disuelto en el ECP del 304SS con recubrimiento de NP's de $ZrO_2$ obtenido con suspensión 1.23 mM de $ZrO_2$ .....	94
Figura 6.35	ECP <sub>SHE</sub> de 304SS recubierto con una suspensión de NP's de $ZrO_2$ de concentración 0.63 molar obtenidas a tres tiempos.....	95
Figura 6.36	ECP <sub>SHE</sub> de espécimen de 304SS <sub>oxZrO2</sub> de concentración 0.63 mMolar obtenidos a distintos tiempos.....	96
Figura 6.37	Micrografía de espécimen de 304SS <sub>oxZrO2</sub> de concentración 0.63 mMolar.....	97
Figura 6.38	ECP <sub>SHE</sub> del 304SS recubierto con suspensión 1.86 mM de $ZrO_2$ obtenido a diferentes tiempos.....	98



<b>RELACIÓN DE TABLAS</b>		<b>Páginas</b>
Tabla 5.1	Composición química del 304SS utilizado.....	35
Tabla 5.2	Especímenes de 304SS recubiertos con cuatro diferentes concentraciones de $ZrO_2$ .....	38
Tabla 6.1	$ECP_{SHE}$ de espécimen de 304SS oxidado ( $ECP_{SHEOX}$ ) y de espécimen de 304SS oxidado y tratado con depósito de NP's de plata ( $ECP_{SHEoxAg}$ ), obtenido bajo las condiciones indicadas.....	64
Tabla 6.2	Valores de $i_0$ para espécimen de 304SS oxidado y para espécimen de 304SS oxidado y con depósito de NP's de plata a baja densidad de corriente de intercambio ( $I_{0lcd}$ ) y a alta densidad de corriente de intercambio ( $I_{0hcd}$ ).....	72
Tabla 6.3	Coefficientes de transferencia catódica para las densidades de corriente baja y alta en agua a 288°C y 8.33 MPa.....	75
Tabla 6.4	Efecto del tiempo sobre el ECP del 304SS <sub>ox</sub> y 304SS <sub>oxAg</sub> en las condiciones descritas.....	79
Tabla 6.5	Composición química (porcentaje en peso) del espécimen de 304SS con tres tratamientos: pulido, oxidado, oxidado y con recubrimiento de $ZrO_2$ utilizando cuatro concentraciones de suspensión de $ZrO_2$ ...	85
Tabla 6.6	$ECP_{SHE}$ obtenidos por pruebas de Tafel para especímenes de 304SS oxidados y recubiertos con $ZrO_2$ de cuatro concentraciones diferentes, bajo condiciones de conductividad, de oxígeno disuelto indicadas a 288°C y 8 MPa.....	91
Tabla 6.7	Condiciones para las pruebas de polarización del espécimen de 304SS oxidado y recubierto con suspensión 1.23 mM de $ZrO_2$ , en ambiente acuoso desmineralizado y a 288 °C y 8 MPa.....	93



## ACRÓNIMOS

304SS	Acero inoxidable austenítico tipo 304
304SS <sub>ox</sub>	Acero inoxidable austenítico tipo 304 oxidado
304SS <sub>oxAg</sub>	Acero inoxidable austenítico tipo 304 oxidado y con depósito de NP's de plata.
304SS <sub>oxZrO2</sub>	Acero inoxidable austenítico tipo 304 oxidado y con recubrimiento de NP's de óxido de zirconio.
BWR	Reactor nuclear tipo agua en ebullición.
Ppb	Número de microgramos en un billón de microlitros.
IGSCC	Agrietamiento intergranular por corrosión bajo esfuerzo
SCC	Agrietamiento por corrosión bajo esfuerzo
TEM	Microscopía Electrónica de Transmisión
DRX	Difracción de Rayos X
SEM	Microscopía Electrónica de barrido
EDS	Espectroscopía de electrones dispersos
NP's	Nanopartículas
ECP	Potencial Electroquímico de Corrosión
ECP <sub>SHE</sub>	Potencial Electroquímico de Corrosión respecto al potencial estándar de hidrógeno.
MPa	Mega Pascales
$\eta$	Polarización electroquímica
E <sub>corr.</sub>	Potencial a circuito abierto
i <sub>o</sub>	Densidad de corriente de intercambio
i <sub>lim</sub>	Densidad de corriente limitada por difusión
NMCA	Aplicación Química de Metales nobles
$\Delta G$	Cambio de energía libre
$\Delta G^0$	Cambio de energía libre en condiciones estándar



---

$\Delta G^\ddagger$	Energía de activación.
$\Delta G_a^\ddagger$	Energía de activación anódica.
$i_a$	Densidad de corriente anódica
$i_c$	Densidad de corriente catódica
$zF\Delta E$	Energía de activación
ORR	Reacción de deducción de oxígeno
u.a.	Unidades arbitrarias



## GLOSARIO DE TÉRMINOS

- Coulomb.- Unidad para expresar la cantidad de electricidad, equivale a  $6.2418 \times 10^{18}$  electrones, cantidad de electrones que deben pasar por una solución de  $AgNO_3$  para depositar 0.001118 gramos de plata sobre el cátodo.
- Ampere.- Es la unidad en que se expresa la rapidez de flujo de electricidad. Es la corriente cuando los electrones pasan por un punto a una rapidez de un Coulomb por segundo.
- Volt.- Unidad para expresar la fuerza eléctrica que permite que la electricidad pase por un conductor. Es la fuerza que se debe aplicar para que una corriente de un ampere fluya atravesando una resistencia de un Ohm
- Celda electroquímica.- Es un campo eléctrico que se produce en una sal fundida o en una solución acuosa salina, ácida o básica. El campo eléctrico se produce introduciendo en la solución dos placas con cargas opuestas (electrodos). Se observará un flujo de cargas eléctricas, los átomos con carga positiva (cationes) se moverán hacia el electrodo negativo (cátodo), los átomos con carga negativa (aniones) se moverán hacia el electrodo positivo (ánodo).
- Densidad de corriente de intercambio ( $i_0$ ).- Indica la rapidez con que la especie oxidante y la especie reductora intercambian electrones con el electrodo a potencial reversible (estado de equilibrio)  $|i_a| = |i_c| = i_0$ .
- Ecuación de Tafel.- Ecuación que indica la cinética electroquímica al relacionar la rapidez de una reacción electroquímica (densidad de corriente



de intercambio) con la polarización o sobrepotencial. La ecuación de Tafel se aplica a regiones en que los valores de polarización son altos. En valores de polarización bajos, la relación entre la corriente y la polarización por lo general es lineal. A la región lineal se le llama resistencia a la polarización debido a su similitud con la ley de Ohm. En el caso de un solo electrodo, la ecuación de Tafel tiene la forma siguiente

- $\eta = A \times \ln\left(\frac{i}{i_0}\right)$
- Donde
- $\eta$  es el sobrepotencial V
- $\beta$  es lo que se llama pendiente de Tafel
- $i$  es la densidad de corriente en Amperes/cm<sup>2</sup>.
- $i_0$  es la densidad de corriente de intercambio en Amperes/cm<sup>2</sup>
  
- Potencial electroquímico de corrosión (ECP).- Es la diferencia de potencial entre un metal inmerso en un medio ambiente y un electrodo de referencia (SRE) adecuado o un electrodo que tenga un potencial conocido y estable. El ECP se usa para organizar a los metales o aleaciones en función de su resistencia a la corrosión. Al ECP también se le conoce como potencial a circuito abierto, o potencial al que no hay corrosión. En ecuaciones se representa como  $E_{corr}$ .
  
- Despolarizador.- substancia como el oxígeno, que reacciona con el hidrógeno adsorbido en el metal. En agua pura que no tiene oxígeno, la reacción catódica es la reducción del hidrógeno iónico ( $2H^+ + e^- \rightarrow H_2$ )
  
- Corrosión.- La corrosión electroquímica de metales es la reacción espontánea de metales a su estado mineral, en el que el proceso de oxidación es promovido por la presencia de un electrófilo que en la ciencia



de corrosión se le conoce como un despolarizador. La despolarización tiene lugar en el cátodo, es una reacción catódica.

- Polarización electroquímica.- La polarización  $\eta$  es cualquier cambio en el potencial respecto al potencial estándar de una media celda electroquímica, que se origina por una rapidez de reacción que tiene lugar en la superficie del electrodo (metal). La polarización catódica  $\eta_c$  sucede cuando aumenta el número de electrones en la superficie del metal y se forma un potencial negativo. La polarización anódica  $\eta_a$  sucede cuando aumenta el número de iones positivos en el electrolito para dar lugar a un aumento de la  $\eta_a$ .
- Polarización por activación ( $\eta_c$ ).- El paso intermedio, de una reacción electroquímica, que limita su rapidez de reacción produce la polarización por activación también conocida como energía de activación. La polarización por activación se puede calcular usando las densidades de corriente, las que representan a la rapidez de la reacción catódica:  $\eta_c = \beta_c \log \frac{i_c}{i_0}$
- Densidad de corriente limitada por difusión.- Es la densidad de corriente catódica que alcanza un valor límite que equivale a la rapidez de transporte y es independiente del potencial. Su magnitud aumenta conforme aumenta la concentración de las especies reducibles ( $O_2$ ,  $H^+$ ).



CONTENIDO	PAGINAS
AGRADECIMIENTOS.....	i
DEDICATORIAS	ii
RESUMEN.....	iii
ABSTRACT.....	iv
RELACIÓN DE FIGURAS .....	v
RELACIÓN DE TABLAS.....	xi
ACRÓNIMOS.....	Xii
GLOSARIO DE TÉRMINOS.	xiv
CONTENIDO	xvii
1. INTRODUCCIÓN.....	1
1.1. Antecedentes.....	1
1.2. Marco Teórico.....	4
1.2.1 Acero inoxidable austenítico tipo 304.....	4
1.2.2 Corrosión.....	5
1.2.3 Corrosión de hierro.....	5
1.2.4 Corrosión intergranular por corrosión bajo esfuerzo.....	7
1.2.5 Factores que hacen menos negativo el ECP.....	10
1.2.6 Modelos para explicar y predecir rapidez de crecimiento de grietas en 304SS.....	12
1.2.7 Protección contra Corrosión.....	14
1.2.8 Inhibidores.....	14
1.2.9 Recubrimientos protectores.....	14
1.2.10 Recubrimientos protectores a base de alcoxidos metálicos.....	14
1.2.11 Pasivación de metales.....	14
1.2.12 Química del agua de Hidrógeno HWC.....	15
1.2.13 Aplicación Química de Metales nobles NMCA.....	15
1.2.14 Innovación de la Química de Metales nobles.....	16



1.2.15 Recubrimientos Aislantes Protectores. IPC.....	17
1.2.16 Películas de óxidos metálicos híbridos	17
1.2.17 Reducción electroquímica de $Fe^{3+}$ de $Fe_2O_3$ mediante NP's de Ag	18
1.2.18 Termodinámica y Cinética del proceso de corrosión.....	19
1.2.19. Potencial electroquímico de Corrosión (ECP).....	26
1.2.20.Efecto de pH.....	31
1.2.21. Condiciones termodinámicas en los reactores de agua hirviendo.....	34
2. PROBLEMA.....	36
3. HIPÓTESIS.....	36
4. OBJETIVO.....	36
5. MATERIALES Y MÉTODOS.....	37
5.1. Preparación y oxidación de especímenes de 304SS.....	37
5.1.1. Síntesis de NP's de Plata.....	38
5.1.2. Síntesis de NP's de óxido de Zirconio.....	39
5.1.3. Preparación de especímenes de 304SS con depósito de NP's de Ag.....	39
5.1.4. Recubrimiento de especímenes de 304SS con NP's de $ZrO_2$ .....	39
5.2. Caracterización de NP's de Ag, de $ZrO_2$ y de especímenes de 304SS tratados, antes y después de realizar pruebas de Tafel.....	41
5.2.1. Caracterización de NP's y depósitos sobre especímenes de 304SS por TEM.....	41
5.2.2 Caracterización de NP's y depósitos sobre especímenes de 304SS por DRX.....	42
5.2.3. Caracterización de NP's y depósitos sobre especímenes de 304SS por SEM .....	42
5.3 Determinación del potencial electroquímico de corrosión (ECP).....	43



5.3.1. Electrodo de referencia.....	43
5.3.2. Electrodo de trabajo.....	44
5.3.3. Electrodo auxiliar.....	44
5.3.4. Circuitos de acondicionamiento de agua y autoclave.....	45
5.3.5. Prueba de polarización.....	47
5.3.6. Resumen de las técnicas de preparación utilizadas.....	47
6. RESULTADOS Y DISCUSIÓN.....	48
6.1 Abatimiento del potencial electroquímico de corrosión de especímenes de 304SS tratados con depósito de NP's de plata e inmersos en agua a condiciones de reactor BWR.....	48
6.1.1. Especímenes de acero inoxidable con depósito de óxido de hierro y con depósito de NP's de plata.....	48
6.1.2. Caracterización de especímenes de 304SS.....	49
6.1.3. Caracterización de NP's de plata .....	61
6.1.4. Caracterización de especímenes de 304SS con y sin depósito de NP's de plata.....	63
6.1.5. Determinación del $ECP_{SHE}$ .....	66
6.1.6 Determinación del efecto de la relación molar $H_2/O_2$ sobre el $ECP_{SHEoxAg}$ ...	70
6.1.7. NP's de plata después de las pruebas de polarización.....	73
6.1.8 Determinación del efecto de NP's de plata sobre la reducción de oxígeno.	74
6.1.9. Efecto de la conductividad eléctrica sobre ECP y sobre relación molar $H_2/O_2$ .....	82
6.1.10. Efecto del pH sobre abatimiento del $ECP_{SHE}$ .....	83



6.1.11. Discusión del efecto de las NP's de Plata.....	86
6.1.12. Mecanismo.....	89
6.2. Abatimiento del $ECP_{SHE}$ de 304SS mediante recubrimiento con NP's de $ZrO_2$ .....	90
6.2.1. Caracterización por SEM de NP's de $ZrO_2$ y depósitos de NP's de $ZrO_2$ sobre espécimen de 304SS.....	90
6.2.2. Caracterización por DRX de NP's de $ZrO_2$ y depósitos de NP's de $ZrO_2$ sobre espécimen de 304SS.....	92
6.2.3. Caracterización por TEM de NP's de $ZrO_2$ y depósitos de NP's de $ZrO_2$ sobre espécimen de 304SS.....	93
6.2.4. Abatimiento del ECP de 304 SS recubierto con nanopartículas de $ZrO_2$ .....	95
6.2.5. Efecto de la concentración de suspensión de $ZrO_2$ sobre el $ECP_{SHE}$ del 304 SS recubierto con $ZrO_2$ .....	97
6.2.6. Efecto del tiempo sobre $ECP_{SHE}$ del 304 SS recubierto con $ZrO_2$ .....	99
7. CONCLUSIONES.....	106
8. PERSPECTIVAS.....	107
9. BIBLIOGRAFÍA.....	107



## 1. INTRODUCCIÓN

### 1.1. Antecedentes

Los problemas de agrietamiento en reactores de agua hirviente (BWR) empezaron a manifestarse durante los primeros años de la década de los 70's en las tuberías de menor diámetro del sistema de recirculación de agua refrigerante y en años posteriores en componentes internos de la vasija del reactor tales como la envolvente del núcleo (core shroud) y los tubos guía de las barras de control, componentes fabricados con acero inoxidable tipo 304 (304SS). El 304SS es el material ideal para usarse en aplicaciones a alta temperatura, por su buena resistencia a la corrosión uniforme. Hemmi et al <sup>[1]</sup> indican que en condiciones de operación de un BWR (152 ppb de  $O_2$ , 22 ppb de  $H_2$ , 41 ppb de  $H_2O_2$  y 0.7 ppb de radicales libres), con química normal de agua (NWC), en presencia de radiación gamma y potencial electroquímico de corrosión relativo al electrodo estándar de hidrógeno ( $ECP_{SHE}$ ) con valor de +50 mV; la velocidad de disolución del 304SS es de  $400 \mu g/m^2s$ , que convertido a pérdida de espesor es de  $2.9 \times 10^{-3}$  mm/año, lo que implica que en 40 años de operación de un reactor, en su vida de licencia, se perdería solamente 0.1 mm de espesor de acero inoxidable. Lo mencionado anteriormente indica que la corrosión uniforme no representa un problema en los BWR. No obstante, Kim y Andresen <sup>[2]</sup> encontraron que la corrosión por agrietamiento intergranular bajo esfuerzo (IGSCC), la que es necesario controlar debido a que en tiempos cortos produce grietas y fisuras que disminuyen la vida de operación de los BWRs bajo condiciones NWC. La IGSCC se favorece por la sensibilización térmica, el trabajo en frío y por la segregación inducida por radiación (RIS) en el caso de los BWR. La sensibilización es causada por la formación de carburos de cromo en los límites de grano y el subsecuente empobrecimiento de Cr en los granos adyacentes, formando entre el grano y el límite de grano una celda electroquímica en la que el límite de grano es el ánodo (se oxida) y el grano es el cátodo (se reduce). Al avanzar la corrosión en el límite de grano, se forma un ataque localizado, fenómeno conocido como corrosión intergranular (IGC).



Chung, et al <sup>[3]</sup> observaron que concentraciones de oxígeno disuelto menores que 100 ppb y valores de potencial electroquímico de corrosión (ECP) más negativos que -230 mV son efectivos para abatir la susceptibilidad del 304SS al IGSCC <sup>[3]</sup>. La naturaleza oxidante del ambiente corrosivo se mide por medio del ECP en la interface entre el metal y el agua refrigerante. En condiciones de operación de un BWR, el potencial electroquímico respecto al electrodo estándar de hidrógeno ( $ECP_{SHE}$ ) toma valores entre +50 y +300 mV sobre todo en las regiones cercanas al núcleo del reactor. Los  $ECP_{SHE}$  más negativos que -230 mV, en el 304SS se han logrado inyectando  $H_2$  en el agua de enfriamiento del BWR <sup>[4]</sup> para que reaccione con el oxígeno disuelto y con el peróxido de hidrógeno y de esta manera crear un ambiente menos oxidante. Sin embargo, la concentración de  $H_2$  utilizada eleva la dosis de radiación en el refrigerante, razón que ha hecho necesario depositar metales nobles (platino) sobre el 304SS oxidado, con el fin de acelerar la reacción entre el  $O_2$  disuelto en el agua de enfriamiento y el  $H_2$  inyectado y de esta manera utilizar menor concentración de  $H_2$  <sup>[5]</sup>. La tecnología que actualmente se aplica para obtener  $ECP_{SHE}$  más negativos que -230 mV consiste en inyectar menos de 100 ppb de  $H_2$  y agregar una suspensión de platino con concentración de 75 ppb que permita obtener una carga de platino de  $1\mu g/cm^2$  <sup>[6, 7, 8, 9, 10]</sup>. Debido a la poca abundancia del platino y a su creciente utilización en áreas de alta prioridad como: celdas de combustible y catalizadores en la industria química y automotriz, los precios de este metal resultan prohibitivos. Lo mencionado anteriormente hace interesante buscar un metal que sustituya al platino en esta área. Se ha visto que la plata tiene importantes propiedades como catalizador en la oxidación de: algunos compuestos orgánicos <sup>[11]</sup>, de  $H_2$  en celdas de combustible e hidracina en protección del ambiente <sup>[12]</sup>. La plata también cataliza la reacción de reducción: de oxígeno <sup>[13]</sup> y de  $H_2O_2$  <sup>[14]</sup> que se aplica en protección del medio ambiente <sup>[15]</sup>. Un menor tamaño en las NP's de plata, mejora sus propiedades electrocatalíticas, lo cual se debe a una mayor relación superficie/volumen <sup>[16, 17]</sup>. El espacio entre partículas es otro parámetro que mejora las propiedades electrocatalíticas de la plata <sup>[18]</sup>. El tipo de soporte de las NP's de plata influye en su estabilidad y con ello sobre la



actividad de la reacción de reducción de oxígeno <sup>[13]</sup>. Además, Se tienen evidencias que indican que la plata, al igual que el platino, adsorbe  $H_2$  y  $O_2$  <sup>[19, 20]</sup> y subsecuentemente favorecería la reducción electroquímica del  $O_2$  y la oxidación del  $H_2$  catalizando la formación de agua <sup>[21]</sup>. De lograrse lo indicado anteriormente, se abatiría el  $O_2$  disuelto, en la interfase 304SS-agua, a concentraciones con las que se ha visto que se obtienen  $ECP_{SHE}$  más negativos que -230 mV. Se propone sustituir al platino, por medio de un depósito de NP's de plata con concentración del orden de 100 ppb y del menor tamaño posible, utilizando concentración de  $H_2$  menor que 200 ppb. La ventaja de sustituir al platino por plata es utilizar un metal más abundante y mucho más económico.

Otra alternativa es estudiar una nueva generación de métodos no catalíticos, para obtener  $ECP_{SHE}$  más negativos que -230 mV en 304SS de componentes internos de los BWRs, debido a que se ha observado SCC en zonas de los BWRs en que no es suficiente la relación molar estequiométrica de  $H_2/O_2$  necesaria en la tecnología de metales nobles <sup>[22, 23]</sup>. Se está estudiando un método de aislantes químicos a base de  $ZrO_2$  que restringe el paso de oxidantes (principalmente oxígeno) hacia la superficie del 304SS y de esta manera se evita la reacción de oxidación del metal y del hidrógeno y la reacción de reducción del oxígeno disuelto en agua. Al suprimirse las reacciones electroquímicas entre el oxígeno y el 304SS se obtendría un  $ECP_{SHE}$  más negativo que -230 mV <sup>[24, 25, 26, 27, 28, 29, 30, 31, 32]</sup>. La eficiencia de la barrera física de  $ZrO_2$  se ha visto limitada por su porosidad, sin embargo, a menor tamaño de partícula se obtendrían huecos más pequeños y mayor área de contacto; la que favorece una rápida coalescencia de las NP's. Con la coalescencia, se formará una capa continua que eliminará los huecos entre partículas <sup>[33]</sup> y se abatirá el transporte de oxígeno disuelto del agua de enfriamiento hacia la superficie del 304SS, por lo que se espera lograr un menor  $ECP_{SHE}$ . Se propone utilizar NP's de  $ZrO_2$  menores que 10 nm para lograr menor tamaño de huecos y con ello abatir el  $ECP_{SHE}$  del 304SS bajo condiciones de operación de BWR.



## 1.2. Marco teórico

### 1.2.1. Acero inoxidable Austenítico tipo 304

El acero inoxidable austenítico tipo 304 (304SS) tiene buena resistencia mecánica, buena ductilidad y excelente resistencia a la corrosión <sup>[34]</sup>. Por sus propiedades, se le utiliza para material estructural de tuberías, ductos, calentadores, recipientes para generadores de vapor, componentes internos de reactores nucleares, en la industria petroquímica, en ingeniería civil, en ambientes marinos y en explotaciones petroleras y extractoras de gas <sup>[35]</sup>. El 304SS es la forma de acero inoxidable que más se usa en todo el mundo. Su composición es 18 % de cromo, 8 % de níquel, 0.08 % de carbón y el resto es hierro. El cromo imparte al acero resistencia a la corrosión, el níquel imparte composición austenítica a temperaturas bajas. No obstante, las excepcionales propiedades mecánicas y de resistencia a la corrosión del 304SS, se sabe que después de algún tiempo de estar expuesto a ambientes tales como: radiación ionizante, salino, acuoso a altas temperaturas; las propiedades de los distintos tipos de acero inoxidable se deterioran, haciéndolo más susceptibles a corrosión, específicamente del tipo de corrosión bajo esfuerzo que produce agrietamiento entre granos de acero (IGSCC por sus siglas en ingles). En 304SS el IGSCC es un problema que persiste y muy serio cuando el 304SS se somete a soldadura o cuando se usa a temperatura mayor que 250 °C, debido a que se genera el efecto llamado sensibilización. En la sensibilización del 304SS precipita carburo de cromo en los límites de grano, mientras que en la zona adyacente al límite de grano tiene lugar un empobrecimiento en cromo <sup>[36]</sup>. El límite de grano actuará como ánodo respecto al resto del grano, el cual será catódico (celda por composición), razón por la que se presentará corrosión en el límite de grano. La susceptibilidad a IGSCC del 304SS en condiciones similares a las de un reactor BWR, se suele determinar en base al ECP que se genera, él que equivale a la energía libre de activación de la reacción de



corrosión del 304SS, que depende de la temperatura, la presión, la concentración de:  $O_2$ ,  $H_2$  y  $H_2O_2$  disueltos en agua [37, 38]. Se ha observado que cuando el ECP del 304SS, bajo condiciones de BWR, es menor que  $-230$  mV [37, 39, 40, 41], la IGSCC que se presenta en el material estructural de los componentes internos hechos de 304SS de los reactores de potencia con agua hirviendo, en presencia o en ausencia de radiación, no representa un riesgo para la operación del BWR.

### 1.2.2 Corrosión

La palabra corrosión proviene del latín “*rodere*” que significa “roer”. Para la mayoría de la gente corrosión quiere decir “sustancia café-rojiza que se forma en la superficie del hierro o del acero por acción del agua, del aire y de su potencial electroquímico estándar y una medida indirecta del grado de corrosión es su ECP.

### 1.2.3 Corrosión de Hierro

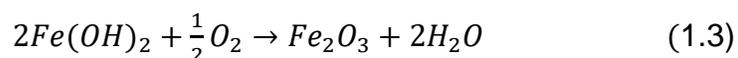
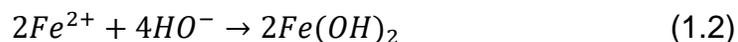
El hierro se encuentra en la naturaleza como óxido (hematita, magnetita, maghemita) o como sulfuro (pirita). El metal se obtiene de sus minerales por un proceso de reducción con carbón a temperatura mayor que  $1727$  °C. El contenido de carbón en el hierro obtenido determina su pureza, dureza y resistencia a la corrosión. Otros elementos (níquel, cromo, tungsteno, vanadio) se usan para impartir dureza, maleabilidad o resistencia a la corrosión al acero obtenido por aleación del hierro con los elementos mencionados. Debido a la tendencia de los materiales ferrosos a regresar a su estado natural, ellos son susceptibles a corrosión cuando se exponen a humedad y al aire, lo que da como resultado la formación de distintas fases de óxidos e hidróxidos de hierro. La corrosión del hierro se lleva a cabo por su contacto con oxígeno en presencia de un electrolito, es un proceso electroquímico en dos reacciones parciales.

Reacción anódica





La formación de hidróxido de hierro y de óxido de hierro se describe en las dos reacciones



Durante estas reacciones el hierro se ioniza y queda disuelto en agua ( $Fe^{2+}$ ), los electrones quedan libres en el hierro metálico, ambas cargas producen la diferencia de potencial en la celda electroquímica. La reacción anódica oxida al metal.

Reacción catódica en electrolito neutro o débilmente ácido.

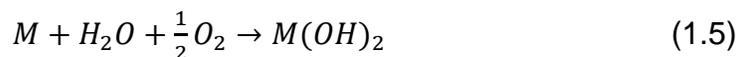


Los electrones libres presentes en el metal reaccionan con los iones con carga positiva cuando ambas especies cargadas entran en contacto en la interfase metal-electrolito. Para mantener la neutralidad de carga entre electrones y cationes, la carga transferida entre la interface debe ser la misma para las reacciones anódicas y catódicas. La rapidez de intercambio de las reacciones anódicas y catódicas equivale a una densidad de corriente de intercambio, la que a su vez depende del potencial electroquímico del material del ánodo y del electrolito. De lo anterior se desprende que el potencial electroquímico tiene una fuerte influencia sobre la densidad de corriente de intercambio y por lo tanto sobre la rapidez de reacción de corrosión [42].

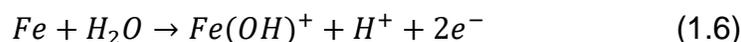
En todos los campos de la industria y de la vida diaria se presentan fenómenos de corrosión [43]. En cada uno de los casos de corrosión, el material pierde sus propiedades originales. La corrosión ocurre debido a que todos los materiales liberan energía libre para alcanzar su estado de menor energía, en el caso de los metales, es



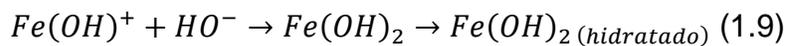
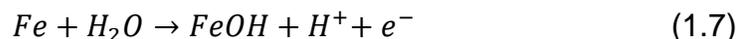
el estado oxidado. La representación del proceso de corrosión es la reacción química entre un metal, el agua y el oxígeno del aire.



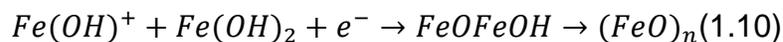
Donde M indica cualquier metal. La corrosión es el resultado de una reacción electroquímica entre un oxidante (oxígeno) y un metal. En el caso del 304SS una película de óxido de hierro se forma sobre el acero de acuerdo a las siguientes ecuaciones



Se forma una capa de  $Fe(OH)_2$  sobre la superficie del acero por el mecanismo siguiente



Se sabe que a temperatura mayor que 150 °C tiene lugar la policondensación del  $Fe(OH)_2$  para formar  $FeO$  el cual es inestable y forma magnetita e hidrógeno de acuerdo a:



La magnetita formada disminuye la rapidez de disolución del 304SS, es un pasivante.



#### 1.2.4 Corrosión intergranular por corrosión bajo esfuerzo.

Cuando un metal contiene regiones con diferentes tensiones locales, se desarrollan esfuerzos, la región con mayor tensión o energía actúa como ánodo respecto a la región que tiene menos tensión que se comportará como región catódica. Regiones con tamaño de grano más fino o con densidad de límites de grano más alta son anódicas, respecto a las regiones con tamaño de grano más grueso (catódicas) del mismo material. Las áreas trabajadas en frío son anódicas respecto a las que no fueron sometidas a trabajo en frío. La corrosión bajo esfuerzo tiene lugar por acción galvánica pero también por otros mecanismos como adsorción de impurezas en la punta de una grieta [44, 45, 46]. El agrietamiento por corrosión bajo esfuerzo (SCC por sus siglas en inglés) es la falla de la aleación como resultado del efecto combinado de un ambiente corrosivo y de un esfuerzo de tensión estático (static tensile stress). El SCC inicia con la ruptura de la película de óxido que protege a la superficie del metal, que puede ser por medios mecánicos o por la acción de especies químicas como el ion cloruro. La ruptura que se observa en la superficie, con el transcurso del tiempo se transforma en una picadura en algunos casos: La grieta inicia en la raíz de la picadura, la capa del producto de corrosión poroso que se forma sobre la picadura restringe el intercambio entre el ambiente dentro de la grieta y el ambiente fuera de la grieta. El pH dentro de la grieta es muy diferente del pH del ambiente en el seno de la solución, situación que favorece la iniciación de la grieta. En otros casos puede iniciar con la disolución de fronteras de grano debido a diferencias en composición (sensibilización), como en el IGC. La grieta crece lentamente bajo las condiciones de SCC hasta que alcanza un tamaño crítico y tiene lugar la fractura [47]. El agrietamiento intergranular por corrosión bajo esfuerzo (IGSCC) se refiere al proceso por el que, a lo largo de los límites de grano de materiales policristalinos, se propagan grietas debido a que se combinan esfuerzos aplicados o residuales y un medio ambiente corrosivo. Se presenta cuando se genera una celda galvánica por la precipitación de una segunda fase o por la segregación en el límite de grano. Los límites de grano son anódicos respecto al resto del grano (catódicos), por esa razón se inicia la corrosión



en los límites de grano y al propagarse, se forman grietas en los límites de grano. En acero inoxidable austenítico, los carburos de cromo suelen precipitar en los límites de grano. Debido a la formación de carburos de cromo, las zonas adyacentes a los límites de grano quedarán pobres en cromo y serán anódicos respecto al resto del grano por lo que se presentará corrosión en el límite de grano <sup>[48]</sup>. No obstante, Angeliu <sup>[49]</sup> ha reportado la caracterización de material con agrietamiento intergranular extraído de la soldadura horizontal H3 de la envolvente del núcleo de un reactor BWR, con una fluencia acumulada de  $5 \times 10^{19}$  neutrones/cm<sup>2</sup>. Este autor no encontró evidencia de empobrecimiento de Cr o precipitados ricos en Cr en las fronteras de grano del material base o en la zona afectada por el calor de las soldaduras. Además, menciona un enriquecimiento fuerte de Cr, Mo y P, con un enriquecimiento débil de Si y Mn y empobrecimiento de Ni, lo que se atribuye a segregación inducida por radiación (RIS) <sup>[50]</sup>.

El gas disuelto y el trabajo en frío influyen significativamente sobre propiedades de pasivación anódica y resistencia a corrosión de la película de óxido. En agua deaerada con argón y en agua rica en  $O_2$  disuelto el ECP del 304SS se controla bajando la concentración de oxígeno disuelto. Además, la región pasiva de la curva de polarización de 304SS en agua de aereada con Ar y en agua con  $O_2$  disuelto, es controlada por la disolución del metal, no por oxidación de agua y la corriente pasiva del 304SS en  $H_2$  es dos veces más alta que en Ar. Por el contrario, la densidad de corriente anódica en la curva de polarización es controlada por  $O_2$  y por oxidación de agua en vez de disolución de metal, debido a que ya se ha formado la película compacta de óxido. La deformación por trabajo en frío puede acelerar la corrosión general del 304SS.

Por otro lado, los átomos se difunden fácilmente en el límite de grano debido a que en esa región es pobre el empaquetamiento de átomos. En la difusión por vacancias, un átomo abandona su sitio en la red para llenar una vacancia cercana creando de esta



manera una vacancia en su sitio original en la red cristalina. En la medida en que continúa la difusión, se tiene un flujo de vacancias y átomos en sentidos opuestos [48]. Del número de vacancias y de la energía de activación (potencial electroquímico estándar) dependerá el intercambio vacancias-átomos. Al incrementar la temperatura del metal, se generan más vacancias, más energía térmica disponible y se modifica el potencial, por lo que la velocidad de difusión será superior a altas temperaturas. Al irradiar al 304SS se observa decremento en la concentración de Cr en el límite de grano. Al empobrecimiento en cromo se atribuye la susceptibilidad del acero a IGSCC y a cambios en el ECP.

En el caso en que se irradia 304SS y posteriormente se le aplica recocido a más de 500 °C, se observa que desaparece la susceptibilidad a IGSCC pero permanece el decremento de la concentración de Cr en los alrededores de los límites de grano, este resultado indica que el decremento de cromo en los límites de grano no causan susceptibilidad a IGSCC. Por la misma razón, el endurecimiento inducido por irradiación y las dislocaciones en la microestructura no son suficientes para causar IGSCC por si solas. Esta conclusión podría rebatirse si se supone que el recocido detiene la difusión por vacancias pero no regenera el empobrecimiento de Cr en los límites de grano o en las zonas afectadas por calentamiento.

#### 1.2.5 Factores que hacen más positivo al ECP.

La radiación por Neutrones rápidos con energía mayor que 1 MeV, produce segregación en el límite de grano de algunos metales y empobrecimiento de otros, como el Cr, dejando de forma análoga a la sensibilización térmica, una sensibilización a IGSCC en límite de grano por segregación inducida por radiación RIS. Por este mecanismo aparece IGSCC en aceros de bajo carbono 304L. Un diferencial de radiación en el agua del reactor también induce interacciones severas entre los materiales estructurales y el reactor de agua ligera (LWR) que causa pérdida de



pasivación a lo que sigue un efecto electrolítico inducido por radiación. (RIE por sus siglas en inglés) <sup>[44]</sup>.

El análisis por TEM en el límite de grano de 304SS irradiado, indica que la irradiación de 304SS con neutrones induce disminución exponencial de la concentración de Cr (13 %) e incrementa la concentración de Ni (16 %). Menor concentración de Cr en los límites de grano permite mayor oxidación de hierro dando como resultado un ECP más positivo y por lo tanto, incrementos en SCC. El incremento en la concentración de Ni se debe a su más lenta difusividad, mientras que la mayor difusividad del Cr y del Fe bajan su concentración en los alrededores del límite de grano ( $\pm 5$  nm). El mecanismo de segregación inversa de Kirkendall que se fundamenta en la rapidez de intercambio de vacancias, resulta útil para modelar los perfiles de segregación en nano escala de los elementos principales del acero inoxidable austenítico irradiado. Todos los especímenes irradiados que muestran agrietamiento intergranular tienen suficiente decremento en la concentración de Cr en el límite de grano para hacerlos susceptibles a IGSCC, por esta razón, el decremento de Cr explica la obtención de IGSCC bajo condiciones de BWR en medio acuoso oxidante, sin necesidad de tomar en cuenta otros efectos de la radiación sobre la micro estructura y de la micro química.

El endurecimiento provocado por la radiación afecta las propiedades mecánicas y de resistencia por medio de interacciones con dislocaciones en el 304SS que pueden coadyuvar a la susceptibilidad a IASCC <sup>[45]</sup>. Una de las consecuencias más importantes de la irradiación sobre la microestructura de los materiales es la formación de loops de dislocaciones; el loop de dislocación prismática, se observa después de irradiar y después de deformación plástica, afecta la ductilidad y al endurecimiento de los materiales irradiados. En metales y aleaciones irradiados el deslizamiento es actualmente el mecanismo más importante de deformación y es investigación de frontera en ciencia de materiales <sup>[46]</sup>.



El trabajado en frío del 304SS actúa también como un mecanismo de sensibilización, que aumenta la velocidad de agrietamiento y reduce el tiempo de iniciación de grietas, aún en material no sensibilizado o de bajo carbono. El 304SS trabajado en frío (rolado, maquinado, doblado) muestra susceptibilidad a SCC cuando se somete a más de 280 °C. El mecanismo es endurecimiento (formación de dislocaciones y deformación plástica) y fragilización (formación de nitruros y carburos). Someter al 304SS a calentamiento (soldadura) también lo hace susceptible a SCC debido a sensibilización y muchos esfuerzos residuales manifestados en grietas grandes [51,52,53].

#### 1.2.6 Modelos para explicar y predecir rapidez de crecimiento de grietas en 304SS.

La ingeniería del límite de grano (GBE), es decir, el tratamiento termomecánico específico principalmente de materiales FCC que forman con facilidad maclas por recocido, se puede usar para mejorar la resistencia a varias formas de degradación intergranular tales como corrosión, agrietamiento, o fragilidad.

El modelo de la teoría de la segregación en no equilibrio (TNES por sus siglas en inglés) junto con los conceptos de segregación inducida por radiación, de corrosión intergranular en el límite de grano y de los límites de grano en los sitios en que coinciden las redes cristalinas de límites de grano (CSL) de acero inoxidable 316L irradiado con protones, permiten predecir que los elementos que son muy distintos a los elementos de la matriz experimentarán mayor segregación, así como tamaños de grano mayores presentarán mayor segregación en el límite de grano [54]. Próximo a la superficie, el material presenta excesiva deformación, pero no hay presencia de martensita. El análisis por Espectroscopia de masas de ion secundario (SIMS) no revela segregación.

M. Angeliu [49] concluye que la caracterización de los componentes agrietados de acero grado L, no presentan sensibilización térmica, no obstante, contienen una cantidad significativa de trabajado en frío, una alta densidad de dislocaciones en la



zona afectada por el calor de la soldadura y evidencia de un empobrecimiento de cromo con perfiles en forma de “W”. La caracterización de la deformación de la zona afectada por el calor de la soldadura de varios componentes de los BWR, presentan deformaciones significativas cerca de la línea de fusión, decreciendo con la distancia desde ésta. La deformación es atribuida a la contracción durante el proceso de soldadura.

Desde el punto de vista electroquímico, la velocidad de disolución en la punta de la grieta está controlada por la difusión de especies en la punta de la grieta, por la diferencia de potencial entre la punta activa y las paredes o el exterior, que tienen un potencial más positivo y a la celda de aeración diferencial entre la punta y la pared. La disolución de iones metálicos en la punta, creará también un desbalance de cargas positivas, que provocará la migración hacia la punta, de especies negativas como  $Cl^-$ ,  $SO_4^-$ , etc. incrementando la agresividad del medio dentro de la grieta por efecto de hendidura. Esto es lo que Andresen et al <sup>[55]</sup> llaman “Bomba ionica”. La figura 1.1 muestra este modelo. Una forma de desactivar este mecanismo, es disminuyendo el potencial externo, por medio del abatimiento de la concentración de las especies oxidantes ( $O_2$  disuelto), lo cual disminuye el ECP externo.

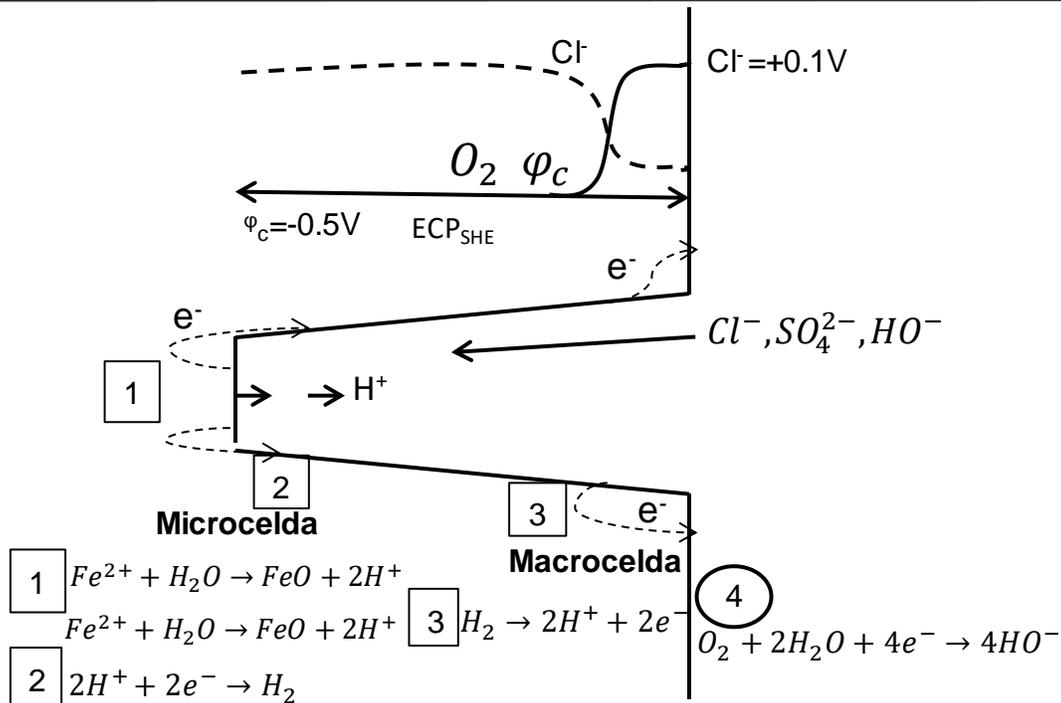


Figura 1.1. Modelo de la grieta mostrando la diferencia de potencial entre la punta y la pared.

Los esfuerzos residuales que se incrementan desde la soldadura pueden ser mayores que los esfuerzos operacionales y tienden a ser la fuerza motriz dominante atrás del crecimiento de grietas. Es esta combinación de esfuerzos de operación y residuales que permiten la ocurrencia del fenómeno de SCC [56, 57].

### 1.2.7 Protección contra corrosión.

A continuación se presentan formas de proteger a los materiales contra corrosión.

### 1.2.8 Inhibidores.

Los inhibidores o aditivos comúnmente se utilizan en las industrias del gas natural y del petróleo. Los principales inhibidores son: nitrito de sodio, aldehídos e hidracinas, que suelen formar una capa pasiva sobre la superficie del metal [58].

### 1.2.9 Recubrimientos protectores



Consiste en aplicar una película protectora sobre el metal para separar el material a proteger del ambiente corrosivo. Una alternativa es aplicar películas delgadas menores que  $1 \mu m$ , otra alternativa son los recubrimientos con metales de transición y de silicio [59, 60, 61, 62].

#### 1.2.10 Recubrimientos protectores a base de alcóxidos metálicos.

Se aplican alcóxidos metálicos como precursores de películas protectoras a base de óxidos de metales, para la protección de hierro y de acero. Los materiales que más posibilidades tienen son: los propóxidos de: zirconio, titanio, aluminio, niobio y los pentóxidos de vanadio. Los óxidos obtenidos muestran buena adhesión, buena protección a luz UV y a la corrosión [19, 20, 21]. Se logran propiedades de alta dureza, homogeneidad, hidrofobicidad, alta resistencia a la corrosión, baja porosidad y alta densidad [63, 64].

#### 1.2.11. Pasivación de metales.

Aluminio, zinc, cobre o acero inoxidable tienen la habilidad de producir una capa delgada y densa de óxido sobre su superficie expuesta al medio, esta película separa y protege el cuerpo del metal del efecto corrosivo del medio ambiente. Además, la reacción anódica de la capa de óxido tiene potenciales más positivos. La pasivación también se puede lograr aplicando una corriente externa (anodizado).

#### 1.2.12. Química del agua con Hidrógeno (HWC).

El abatimiento del ECP y con ello el control del agrietamiento intergranular por corrosión bajo esfuerzo en 304SS se puede lograr bajando la concentración del oxígeno disuelto en agua de enfriamiento por medio de la inyección de hidrógeno disuelto en agua, proceso conocido como química del agua con hidrógeno (HWC). El hidrógeno reacciona con el oxígeno disuelto en agua lo que da lugar al abatimiento



del ECP de los componentes estructurales a base de 304SS <sup>[65]</sup>. El método HWC implica usar concentraciones de hidrógeno, que eleva costos e incrementa la dosis de radiación en las líneas de vapor, lo que a su vez provoca interrupciones en la operación del reactor. En el caso de los reactores BWR, con el fin de mejorar la efectividad del proceso HWC y abatir la exposición a irradiación debida a concentraciones de hidrógeno mayores que 500 ppb, se propuso un método a inicios de 1990's. El método citado se puso en práctica en reactores de potencia a escala comercial en 1996 y mostró resultados sobresalientes en la reducción del ECP<sub>SHE</sub> a concentración de hidrógeno menor que 150 ppb <sup>[10]</sup>. De acuerdo a lo esperado, el consumo de hidrógeno fue mucho menor y la dosis de radiación también decreció. No obstante la mejora obtenida, aun se observan problemas en algunos componentes estructurales en los que no se alcanza la relación molar adecuada entre  $H_2$  y  $O_2$  en el agua de enfriamiento del reactor <sup>[22, 23]</sup>. Otros factores pueden influir para la efectividad de la HWC. Por ejemplo, el trabajado en frio induce una velocidad de crecimiento de grieta comparativamente alta aún en agua hidrogenada <sup>[66]</sup>.

#### 1.2.13 Aplicación Química de Metales nobles (NMCA).

El objetivo del tratamiento con metales nobles (NMCA), en el interior de los reactores BWR con tratamiento de química del agua (HWC), es emplear su naturaleza catalizadora para mejorar la rapidez de oxidación del hidrógeno y la rapidez de reducción del oxígeno. Con esto se incrementará la densidad de corriente de intercambio de las reacciones que sucedan en los metales nobles depositados sobre el metal tratado. La reacción de oxidación del hidrógeno es relativamente fácil de catalizar, dando como resultado un factor de mejoramiento en la densidad de corriente de intercambio ( $i_0$ ) en comparación con la de reducción del oxígeno. Es por eso que se necesita menos hidrógeno para reducir el ECP en metales tratados con metales nobles que en aquellos que no lo están. En la práctica, la reacción de oxidación de hidrógeno proporciona los electrones necesarios para la reacción de reducción de oxígeno y de esta manera se detiene el IGSCC del metal base. Por otro lado, cuando



el nivel de hidrógeno es insuficiente o incluso cero en la solución acuosa, un exceso de electrones en la reacción catalizada de reducción, podría, mejorar la oxidación del metal base y su susceptibilidad a IGSCC. Para resolver estos inconvenientes se desarrolló la tecnología de los metales nobles (NMCA), que además logra mayor abatimiento del ECP, con menor concentración de  $H_2$  [67, 68, 69, 70]. El objetivo de utilizar metales nobles es catalizar la reacción de oxidación-reducción entre  $H_2$  y  $O_2$  en la que se forma agua. La anterior reacción se lleva a cabo en la interface metal-agua que incluye a los metales nobles. El propósito de éste método es mantener una concentración cercana a cero de oxígeno disuelto en el agua de enfriamiento, condición con la que el ECP llega a menos de -230 mV, siempre y cuando se mantenga una relación molar entre Hidrógeno y especies oxidantes mayor que 2:1. El método NMWC utiliza depósitos de platino de concentración diluida (< 20 ppb). La tecnología NMWC se aplica comercialmente sobre componentes estructurales pre oxidados de reactores de potencia que operan a 288 °C y 8 MPa en agua de alta pureza [23, 71].

#### 1.2.14 Innovación de la Química de Metales nobles.

La plata, por sus propiedades ópticas se está usando en fotónica para: dispersión de luz, fluorescencia, quimioluminiscencia, medicina y otras aplicaciones electrónicas. Además, la plata tiene otras aplicaciones importantes, debido a su actividad electrocatalítica en el campo de la electroquímica en donde se utiliza para modificar sensores químicos en los que las NP's de plata reducen  $H_2O_2$  y compuestos orgánicos aromáticos [71, 14]. Con menor tamaño de partícula de la plata, mejoran sus propiedades electrocatalíticas debido a que tiene una mayor área superficial.

#### 1.2.15 Recubrimientos Aislantes Protectores. IPC

El  $ZrO_2$  es uno de los materiales aislantes que muestra buenos resultados en abatir el  $ECP_{SHE}$  e inhibir el IGSCC del 304SS en agua a temperatura de 288 °C [24, 25, 26, 27, 28, 29, 30, 31, 32, 72, 73].



El objetivo del tratamiento inhibitor es utilizar las características aislantes de los compuestos cerámicos para evitar que sucedan las reacciones de óxido-reducción que dan lugar al desbalance de potenciales en las grietas en los metales y la alteración del equilibrio entre la rapidez de transporte de los oxidantes hacia los óxidos y la rapidez de recombinación de las especies redox sobre los óxidos. En principio, todas las reacciones de óxido-reducción, es decir, la reducción del  $H_2O_2$ , la reducción de  $O_2$ , la oxidación de  $H_2$  y la oxidación de metales, podrían evitarse con el tratamiento inhibitor. Las densidades de corriente de intercambio de estas reacciones de óxido-reducción podrían disminuir, provocando que se abatiera la cinética de la reacción. Yeh y Tsai han estudiado el impacto de distintos tratamientos con  $ZrO_2$  sobre las características electroquímicas del  $O_2$  y del  $H_2$  en la superficie del 304SS en medio acuoso a temperatura alta [23, 24, 72]. Se han reportado resultados positivos respecto al abatimiento de la densidad de corriente de intercambio. También se ha demostrado que el recubrimiento de  $ZrO_2$  abate el potencial electroquímico de corrosión (ECP) y con ello mitiga el IGSCC del 304 SS [27, 28, 29]. Actualmente se tienen pocos trabajos relacionados con el efecto del tamaño de partícula de  $ZrO_2$  y de la concentración del  $ZrO_2$  sobre la electroquímica del 304SS en agua de alta pureza y alta temperatura [38, 39, 73, 74].

#### 1.2.16 Películas de óxidos metálicos híbridos

El  $ZrO_2$  en su fase badeleyita monoclinica es la fase más abundante y estable, no es conveniente usar sus fases tetragonales o cúbicas porque sería necesario elevar su temperatura, al calentar y enfriar se causarían grietas en el recubrimiento debido a expansión de volumen durante la transición de fase [75, 76]. Este problema se puede resolver al combinar  $ZrO_2$  con otros óxidos de calcio, magnesio, ytrio y cerio con el fin de estabilizar la estructura. El material que se obtiene es duro, decorativo y cristalino por lo que encuentra numerosas aplicaciones [77, 78]. Las propiedades del  $ZrO_2$  que se valoran en la aplicación de este trabajo son: su coeficiente de expansión térmica ( $5.7 \mu\text{m}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ ) que es muy cercana a la del hierro ( $11.8 \mu\text{m}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ ). Esta propiedad se



usa para aplicar recubrimientos de óxido de zirconio sobre hierro o sobre acero para protegerlos contra la corrosión y lograr excelente adhesión [79, 80]. Existen diferentes formas de preparar recubrimientos de  $ZrO_2$  a partir de precursores: (1). Los recubrimientos pueden ser depositados vía fase vapor o reducción /oxidación a alta temperatura en horno, plasma, depositado electroquímico, haz de electrones, etc. [81, 82, 83, 84, 85, 86]. Los geles que se obtienen de compuestos de zirconio suelen ser por neutralización de sus nitratos o cloruros con urea o por peptización [59, 60]. El problema con los precursores de zirconio es la baja electronegatividad del zirconio en su última capa de electrones, es por esta causa que los precursores de este metal reaccionan muy rápido con el agua por la vía de la hidrólisis para formar precipitados cristalinos. No obstante, la estructura del gel permanece sin conocerse hasta la actualidad [59, 60]. Recubrimientos más fuertes y más resistentes a agrietamiento se pueden obtener usando NP's de  $ZrO_2$  en algunos polímeros orgánicos.

#### 1.2.17 Reducción electroquímica de $Fe^{3+}$ de $Fe_2O_3$ mediante NP's de Ag.

Los óxidos de hierro (magnetita, maghemita y hematita) así como algunos hidróxidos de hierro (gohetita, akaganeita, lepidocrocita) se forman y están presentes en la superficie de materiales a base de hierro durante el proceso de corrosión. La maghemita tiene aplicación en catálisis de reacciones químicas [87, 88] y para formar capa pasivante de acero que mitiga su corrosión [89, 90]. Las múltiples aplicaciones de los óxidos de hierro necesitan métodos que controlen su estado de oxidación. La presencia de NP's de plata puede crear un ambiente reductor en el agua y de esa forma evitar que la magnetita se oxide a maghemita o a hematita [91]. Para proteger la superficie de los materiales a base de hierro (aceros) la magnetita tiene mejores propiedades pasivadoras que otros óxidos y que los hidróxidos debido a que contiene un estado de oxidación  $Fe^{2+}$ . La magnetita se utiliza como inhibidor de corrosión en calentadores de agua debido a que actúa como una capa pasivadora en las paredes del acero que entra en contacto con el agua a temperatura mayor que 100 °C. El desempeño pasivante de la magnetita depende del espesor y de la porosidad de la



capa protectora a base de magnetita, la que tiende a ser menor debido a los efectos: oxidante y de disolución del agua y por erosión debida al flujo de agua, los tres efectos se pueden mitigar manteniendo un ambiente reductor y que las partículas de magnetita se adhieran mejor entre sí, y a la superficie del acero [89,92, 93]. Una menor porosidad y una mayor adherencia de la capa pasivante se pueden lograr formando la capa pasivante con NP's de magnetita del menor tamaño posible. El ambiente electroquímico reductor se puede lograr abatiendo la concentración de especies oxidantes en el medio acuoso que entra en contacto con el acero; Debido a la importancia de la magnetita en diversos campos tecnológicos, se han identificado diferentes procedimientos para obtener magnetita, entre los que se incluyen el tratamiento de acero con ácido nítrico para obtener una capa pasivante de magnetita sobre el acero inoxidable [65], o la formación de una capa delgada de magnetita pasivante sobre acero inoxidable al hacer reaccionar el hierro del acero con agua en condiciones libres de oxígeno ( $3Fe + 4H_2O \rightarrow Fe_3O_4 + 4H_2$ ) [94, 95]. Una vez formada la capa de magnetita sobre el acero, es necesario evitar su oxidación a maghemita o hematita. Las NP's de plata pueden ceder electrones a la magnetita para evitar que su  $Fe^{2+}$  se oxide a  $Fe^{3+}$  para formar hematita o para favorecer la reducción de maghemita a magnetita.

#### 1.2.18 Termodinámica y cinética del proceso de corrosión.

En electroquímica, la diferencia entre la energía libre de un metal ( $\Delta G$ ) y la energía libre de sus productos de corrosión ( $\Delta G^\ddagger$ ) indica la tendencia que tiene un metal a corroerse espontáneamente y se le conoce como energía libre de activación ó polarización por activación (ECP). En química, la energía libre de Gibbs estándar ( $\Delta G^0$ ) indica la probabilidad que se efectúe una reacción química. Cuando un metal tiene un valor negativo de  $\Delta G$  indica que la corrosión de ese metal será espontánea. Con el fin de eliminar el efecto del área cuando se reporta la corriente de corrosión, se prefiere usar densidad de corriente ( $i$ ) en  $A/m^2$  en lugar del valor absoluto de corriente ( $I$ ) en Amperes, donde corriente implica un flujo de electrones por unidad de

tiempo. Los símbolos  $i_a$  e  $i_c$  representan las magnitudes de las densidades de corriente anódica y catódica respectivamente, Cuando se suman, es necesario tratarlas como si tuvieran signos opuestos debido a que la corriente fluye en sentidos opuestos.

En todo experimento de corrosión, al colocar una pieza de hierro puro, de área unitaria, en un vaso con agua pura, inmediatamente se presentará la situación indicada por el perfil de energía de la figura 2.4, nótese que tanto  $\Delta G$  como  $\Delta G^\ddagger$  se tratan como variables debido a que ambas dependen de la naturaleza de los materiales que están en ambos lados de la interface metal/electrolito (electrodo) y estos materiales estarán cambiando continuamente. En el ambiente hay suficiente energía disponible para que un número estable de átomos de hierro supere la barrera de energía,  $\Delta G_a^\ddagger$ , y pase a la forma iónica  $Fe^{2+}$ . El hierro inicia su disolución y la concentración de iones de hierro en el agua, inicialmente cero, aumentará lentamente, ver reacción 1.11.

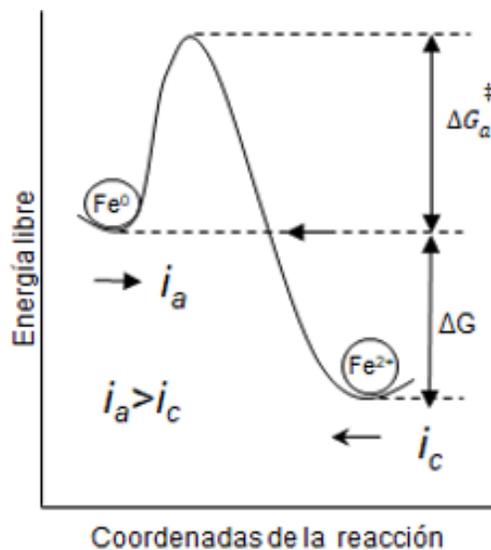
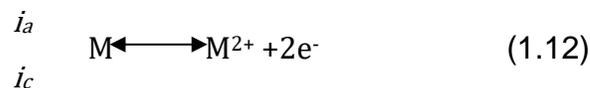


Figura 1.2.- Diagrama de perfil de energía para hierro en solución de sus iones.

La tendencia del hierro a oxidarse disminuye en la medida que la corriente aumenta desde cero, el valor de  $\Delta G$  disminuye al mismo tiempo que lo hace el potencial, de acuerdo con la ley de Faraday (una cantidad de electrones produce una masa de materia.). Las energías termodinámicas de los átomos de metal y del ensamble de los



iones adyacentes, tienden a coincidir entre ellas. La rapidez de la reacción disminuye en la medida que la barrera de la energía libre de activación,  $\Delta G_a^\ddagger$ , aumenta. Tán pronto como los iones de hierro están presentes en solución, surge la probabilidad que ellos superen la barrera de energía hacia la izquierda y se depositen sobre el metal como átomos. La rapidez de este proceso estará gobernada por la energía libre de activación en la dirección inversa, ( $\Delta G + \Delta G_a^\ddagger$ ) una cantidad inicialmente más grande que la energía libre de activación de la reacción hacia la derecha  $\Delta G_a^\ddagger$ . En la medida en que las energías de las dos reacciones se asemejen más, una respecto a la otra, aumentará la proporción de la reacción inversa, en la que los iones de hierro se vuelven a depositar como metal en la placa de hierro. Por otro lado, la rapidez de la reacción hacia la derecha disminuye debido a que aumenta su energía libre de activación. Se llegará a la situación que la rapidez decreciente de la rapidez de la reacción hacia la derecha llegará a ser igual a la rapidez de la reacción creciente hacia la izquierda, que se establecerá un equilibrio, figura 2.3, en un valor de energía libre de activación,  $\Delta G_a^\ddagger$ , y con  $\Delta G=0$ . Para un metal divalente, M, la ecuación se puede escribir como



Alcanzado el estado de equilibrio,  $\dot{i}_a = \dot{i}_c$ ; la densidad de corriente medida,  $\dot{i}_{medida} = \dot{i}_a - \dot{i}_c$  y no habrá un flujo neto de corriente. Hay corriente fluyendo, pero es igual y opuesta y su valor neto es cero. Se le llama corriente de intercambio y se indica por  $I$  ó densidad de corriente de intercambio  $i_0$  cuando se encuentra dividida por el área.

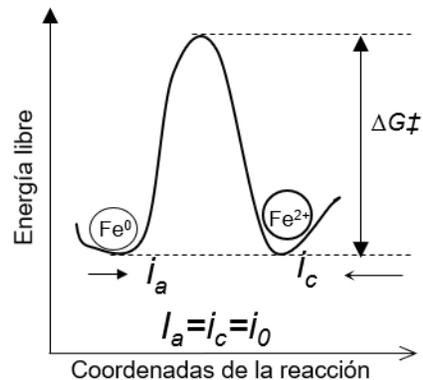


Figura 1.3. Perfil de energía para hierro en equilibrio con una solución de sus iones

La distribución no homogénea de iones que se forma cuando se sumerge un metal en un electrolito acuoso, comúnmente se llama doble capa eléctrica y consiste de dos partes: una capa compacta y una capa difusa. La capa compacta de Helmholtz es la más cercana a la superficie, en ella la distribución de carga y por tanto el potencial, cambia en forma lineal respecto a la distancia de la superficie del electrodo. La capa externa es más difusa, se conoce como capa de Gouy-Chapman, en esta capa el potencial cambia exponencialmente. La forma en que se forma la doble capa, tiene paralelo con los cambios de potencial que tienen lugar en el electrodo. También podría alcanzar una condición de equilibrio que corresponde al perfil de energía de la figura 2.3, o cuando el equilibrio se destruye por un incremento, ya sea de la reacción hacia la derecha o hacia la izquierda, una nueva condición podría establecerse en la que un flujo continuo de aniones y cationes en el electrolito adyacente a los electrodos lleve a cabo el acarreo de corriente en el seno de la solución necesaria para las reacciones del electrodo.

La ley de Faraday de electrólisis establece que la carga  $Q$  creada por la ionización de  $M$  moles de material se puede obtener con la ecuación.

$$Q = zFM \quad (1.13)$$



Donde  $z$  es el número de electrones por átomo y  $F$  es la constante de Boltzman.

Diferenciando respecto al tiempo obtenemos

$$\frac{dQ}{dt} = zF \frac{dM}{dt} \quad (1.14)$$

En la ecuación anterior la rapidez del flujo de carga  $\frac{dQ}{dt}$ , es la corriente de electrones  $I$ , y si tomamos el paso de carga por unidad de área de la sección transversal, obtenemos la densidad de corriente,  $i_0$ . Por otro lado,  $dM/dt$  representa un flujo de iones que llamaremos  $J$ , sustituyendo en la ecuación 1.13, se obtiene la ecuación

$$I = zFJ \quad (1.15)$$

El flujo de iones  $J$ , representa la rapidez de corrosión por unidad de área. Esta ecuación confirma el concepto importante que la densidad de corriente y la rapidez de corrosión son equivalentes. La rapidez de corrosión se puede obtener mediante las mediciones de la densidad de corriente.

La forma segura de conocer el grado de corrosión que está sucediendo en un material es un conocimiento profundo de su cinética de reacción.

La reacción anódica de la disolución de hierro está dada por la reacción 1.16



La rapidez de esta reacción depende de la concentración del  $Fe^{2+}$ , como lo indica la expresión

$$v = k_{corrosión}[Fe^{2+}] \quad (1.17)$$

La constante de rapidez de corrosión  $k_{corr}$  es un factor de proporcionalidad que permite relacionar la rapidez de reacción  $v$  con la densidad de corriente  $i_{corr}$  que tiene lugar en la superficie del electrodo.



$$v \propto i_{\text{corrosión}} \quad (1.18)$$

La  $k_{\text{corr}}$  también depende de la temperatura, lo que se puede ver en la ecuación de Arrhenius

$$K = K^0 e^{E_A/RT} \quad (1.19)$$

K es la rapidez para la reacción química,  $K^0$  es la rapidez de reacción teórica máxima si todos los reactivos reaccionaran completa y espontáneamente. Como solamente una pequeña parte de los reactivos tienen la energía de activación suficiente  $E_A$ , esta fracción se obtiene con la parte exponencial de la reacción 1.19. R es la constante universal de los gases ideales y T es la temperatura absoluta. Cualquier cambio en la temperatura producirá un cambio en la constante de rapidez de reacción relacionada con el potencial. En analogía a la ecuación de Arrhenius, las densidades de corriente se pueden expresar con

$$i = i_0 \cdot \exp\left\{\frac{\alpha z F \Delta E}{RT}\right\} \quad (1.20)$$

En esta ecuación K y  $K^0$  se sustituyen por  $i$  e  $i_0$  (que representan la densidad de corriente y densidad de corriente máxima que se logra en el equilibrio). El término  $\alpha$  es un factor de proporcionalidad del proceso de carga y generalmente tiene un valor de 0.5. La energía de activación está representada por  $zF\Delta E$ .

Esta ecuación se puede aplicar para obtener la rapidez de corrosión de las reacciones anódicas  $i_a$ , de las reacciones catódicas  $i_c$  y la de la reacción total ( $i_a + i_c$ ).

$$i_a = i_0 \cdot \exp\left\{\frac{\alpha z F \Delta E}{RT}\right\} \quad (1.21)$$

$$i_c = i_0 \cdot \exp\left\{\frac{(1-\alpha) z F \Delta E}{RT}\right\} \quad (1.22)$$



Muy próximo al equilibrio ambas reacciones se sobrepone y la densidad de corriente que se obtiene es la suma de las densidades de corriente de las reacciones 1.21 y 1.22.

$$i = i_0 * \left[ \exp\left\{\frac{\alpha z F (E - E_{corr})}{RT}\right\} - \exp\left\{\frac{(1 - \alpha) z F (E - E_{corr})}{RT}\right\} \right] \quad (1.23)$$

La ecuación 1.23 permite relacionar la densidad de corriente interfacial con el potencial aplicado y con el potencial estándar  $E^0$  para cada sistema específico, (Ecuación de Butler-Volmer) [96],

Haciendo  $A' = \alpha z F / RT$  obtendremos que

$$i_a = i_0 \exp^{A' \eta} \quad (1.24)$$

Aplicando logaritmos

$$\ln i_a = \ln i_0 + A' \eta \quad (1.25)$$

Rearreglando

$$\ln \left( \frac{i_a}{i_0} \right) = A' \eta \quad (1.26)$$

Convirtiendo a logaritmos base 10 y reordenando

$$\eta = \frac{2.303}{A'} \log \left( \frac{i_a}{i_0} \right) \quad (1.27)$$

al sustituir  $2.303/A'$  por  $\beta$  obtendremos la polarización para el proceso anódico

$$\eta_a = \beta_a \log \left( \frac{i_a}{i_0} \right) \quad (1.28)$$

En esta ecuación

$$\beta_a = \frac{2.303 RT}{\alpha z F} \quad (1.29)$$

La forma general de la ecuación 2.28



$$\eta = C * \log i + D \quad (1.30)$$

Esta ecuación se conoce como ecuación de Tafel, específicamente para el proceso anódico

$$\eta_a = \beta_a \log i_a - \beta_a \log i_0 \quad (1.31)$$

Y para el proceso catódico

$$\eta_c = \beta_c \log i_c - \beta_c \log i_0 \quad (1.32)$$

$$\beta_c = \frac{2.303RT}{(1-\alpha)zF} \quad (1.33)$$

Las constantes  $\beta_a$  y  $\beta_c$  son las pendientes beta: anódicas y catódicas respectivamente o constantes de Tafel. Un examen de la ecuación general de Tafel indica que una gráfica de  $\eta$  contra  $\log i$  para los dos procesos generará una línea recta y su pendiente es la constante  $\beta$ . La intersección D se obtiene con  $-\beta \log i_0$ . En el contexto de la ecuación de Nernst, se encuentra que la expresión  $2.303RT/F$  tiene un valor de 0.059 y modificados por el factor  $\alpha z$ , los valores para las constantes de Tafel se pueden calcular fácilmente. Los valores de  $z$  pueden ser 1, 2, 3 y  $\alpha$  generalmente es 0.5. Es común encontrar pendientes de Tafel entre  $\pm 0.03$  a  $\pm 0.1$  V/década.

### 1.2.19 Potencial electroquímico de Corrosión (ECP).

La corrosión de metales es un proceso termodinámico espontáneo en el que los metales pasan de una energía libre alta a una energía libre menor en el producto de corrosión ( $\Delta G$ ), entre más negativo es  $\Delta G$  mayor será la tendencia a que el metal sufra corrosión. El cambio de energía libre durante el proceso de corrosión ( $\Delta G$ ) se obtiene con la ecuación

$$\Delta G = \Delta G^0 + RT \ln \frac{[\text{productos}]}{[\text{reactivos}]} \quad (1.34)$$



Es difícil medir energías libres. No obstante, durante la corrosión también se genera una corriente eléctrica y un potencial electroquímico de corrosión (ECP); los que se pueden medir con facilidad. Una ecuación que relaciona al cambio de energía libre ( $\Delta G$ ) con el potencial electroquímico de corrosión (E) y flujos de corriente ( $zF$ ) es

$$\Delta G = (-zF)E \quad (1.35)$$

Sustituyendo  $\Delta G$  en la ecuación 2.34 obtenemos la Ecuación de Nernst

$$-zFE = -zFE^0 + RT \ln \frac{[productos]}{[reactivos]} \quad (1.36)$$

Dividiendo por  $-zFE$  obtenemos

$$E = E^0 - \frac{RT}{zF} \ln \frac{[productos]}{[reactivos]} \quad (1.37)$$

la ecuación 1.37 indica que el potencial electroquímico de corrosión (ECP) es función de la temperatura, del potencial estándar de reducción del metal, de la concentración de reactivos y productos y de su estado reducción y de oxidación. Para un metal dado y una temperatura dada de trabajo, la variable que se debe controlar es la concentración de oxidantes y reductores.

El ECP es un parámetro importante en el control de la susceptibilidad a IGSCC de los materiales estructurales de BWR bajo condiciones de trabajo. Es conocido que el ECP se puede controlar manteniendo concentraciones adecuadas de  $O_2$ ,  $H_2$ , y de  $H_2O_2$  en la interface metal líquido. Kim et al <sup>[7]</sup> determinaron que manteniendo el ECP más negativo que -230 mV se abate a niveles seguros la susceptibilidad a IGSCC del 304SS utilizado en componentes estructurales de BWR <sup>[96, 97]</sup>. Hasta ahora, la forma más eficiente de abatir el ECP es utilizando depósitos de platino para catalizar la reacción de  $H_2$  y  $O_2$  en la interface metal agua, logrando de esta manera mitigar la



rapidez de crecimiento de grietas con impactos negativos mínimos en la operación de BWR (NMCA). General Electric (GE) desarrolló la tecnología NMCA para mitigar el agrietamiento por corrosión en condiciones de esfuerzos (SCC) bajando el ECP a valores menores que -230 mV por medio de depósitos de platino que catalizan la reacción entre  $O_2$  e  $H_2$ . El ECP es la forma directa de medir el factor que hace que ocurra la SCC. Las reacciones en el electrodo implican dos pasos: 1) El movimiento de las especies oxidantes ( $O_2$  o iones) desde el seno de la solución hacia la superficie del electrodo, 2) los cambios físicos y químicos que tienen lugar en la superficie del electrodo. Cuando la primera etapa es la que determina la rapidez, se tiene polarización por concentración [98]. En el caso de IGSCC, es una especie de protección anódica. Estamos eliminando el cátodo de afuera, haciendo que todo sea ánodo, eliminando la diferencia de potencial entre la punta de la grieta que está activa (ECP negativo) y la pared (Pasiva o ECP, más positiva), favoreciendo de alguna manera la corrosión uniforme, pero evitando la corrosión localizada del agrietamiento.

Para cualquier reacción es posible calcular el incremento de energía libre de Gibbs ( $\Delta G$ ), como resultado del incremento entre la energía libre de formación entre productos menos el de los reactivos.

$$\Delta G = \Delta G_{\text{productos}} - \Delta G_{\text{reactivos}} \quad (1.38)$$

Para una reacción química



$$\Delta G = \Delta G^0 + RT \ln K \quad (1.40)$$

Donde  $\Delta G^0$  es el incremento de energía libre en condiciones estándar (25°C y 1 atm) y K es la constante de equilibrio de la reacción. Donde



$$K=[C]^n[D]^o/[A]^l[B]^m \quad (1.41)$$

Y [ ] representa la actividad o fugacidad de cada una de las especies químicas involucradas.

Si el valor del  $\Delta G$  es negativo la reacción se llevará a cabo espontáneamente.

Sustituyendo 1.39 en 1.40 se obtiene

$$\Delta G = + RT \ln [C]^n [D]^o / [A]^l [B]^m \quad (1.42)$$

Debido a que calcular energías libres no es práctico, la ecuación de Faraday permite transformar energía libre de reacción de corrosión en Potencial Electroquímico de corrosión (ECP), el cual es más útil para estudiar corrosión a mayor detalle.

$$\Delta G = -zFE \quad (1.43)$$

Donde z es el número de electrones intercambiados, F la constante de Faraday y E el potencial eléctrico.

Sustituyendo 1.43 en 1.42

$$-zFE = -zFE^o + RT \ln [\text{productos}] / [\text{Reactivos}] \quad (1.44)$$

Dividiendo entre  $-ZF$

$$E = E^o - RT/zf \ln [\text{productos}] / [\text{reactivos}] \quad (1.45)$$

Ecuación de Nernst en la que E es el potencial eléctrico de no equilibrio generado por la reacción. [99].



El potencial electroquímico de corrosión (ECP) del acero, depende de las reacciones de oxido-reducción presentes en el medio. Así, para un acero inoxidable 304 en una autoclave con agua desmineralizada, con gases  $H_2$  y  $O_2$  se tiene la reducción de oxígeno disuelto.



Y las reacciones de oxidación



Para cada una de estas reacciones, la corriente está dada por la ecuación de Butler-Volmer tomando en cuenta el transporte de masa hacia ( $i_{lim,r}$ ) y desde ( $i_{lim,f}$ ) del electrodo [100]

$$i_{R/O} = \frac{e^{\frac{(E-E_{R/O}^e)}{ba}} - e^{\frac{(E-E_{R/O}^e)}{bc}}}{\frac{1}{i_{o,R/O}} + \frac{1}{i_{lim,f}} e^{\frac{(E-E_{R/O}^e)}{ba}} - \frac{1}{i_{lim,r}} e^{-\frac{(E-E_{R/O}^e)}{bc}}} \quad (1.49)$$

Donde  $i_{R/O}$  es la corriente de oxidación-reducción,  $E$  es el potencial electroquímico,  $E_{R/O}$  el potencial electroquímico de equilibrio de la reacción de óxido-reducción,  $ba$  la pendiente de Tafel anódica,  $bc$  la pendiente de Tafel catódica,  $i_{o,R/O}$  la densidad de corriente de intercambio al equilibrio y el potencial electroquímico de corrosión será aquel valor de  $E$ , en el que el valor de la corriente total es cero, para todas las reacciones de óxido-reducción presentes.

$$\sum_{j=1}^n i_{R/O,j}(E) + i_{corr}(E) = 0 \quad (1.50)$$



La polarización o ECP será la diferencia entre el potencial del electrodo de trabajo y del potencial de equilibrio de la reacción que se esté estudiando.

### 1.2.20 Efecto de pH.

Debido a que la reducción de  $H_3O^+$  a  $H_2$  es una reacción catódica común en muchas reacciones de corrosión de metales, el pH es un parámetro importante en la investigación de fenómenos de corrosión. El potencial de corrosión (ECP) se calcula a partir de la relación entre potencial y concentración de iones usando la ecuación de Nernst.

$$E = E^0 + \frac{2.3RT}{nF} \log \left( \frac{a_{oxidante}}{a_{reductor}} \right) \quad (1.51)$$

La reducción de  $H_3O^+$  a  $H_2$  es una forma factible, desde el punto de vista termodinámico, de provocar la oxidación del hierro, especialmente en soluciones acuosas libres de oxígeno disuelto. Esta situación indica la importancia de la concentración de  $H_3O^+$ , la que se obtiene midiendo el pH del electrolito.

$$E = E^0 + \frac{2.3RT}{nF} \log a[H_3O^+] \quad (1.52)$$

Debido a que la actividad del Fe metálico es uno cuando se encuentra en estado sólido.

$a$  es la actividad química de los productos o reactivos (oxidación o reducción; iones o moléculas)

$E$  es el potencial medido

$E^0$  es el potencial estándar del electrodo

$R$  es la constante de los gases ideales (1.986 calorías/(mole K))

$T$  es la temperatura en grados Kelvin (K)



n es el número de electrones que se transfieren en la reacción parcial (n=2 en el caso del hierro)

En el diagrama de Pourbaix para el hierro en solución <sup>[101]</sup>, figura 2.4 se muestra el diagrama de fases (en equilibrio) de un sistema electroquímico acuoso en el que tiene lugar la corrosión o pasivación dependiendo del pH y del potencial. Los valores de  $ECP_{SHE}$  se obtienen a partir de los potenciales de reducción estándar y del logaritmo de la concentración de reactivos y productos, que se divide entre 0.059. Las líneas sólidas verticales separan especies atribuidas al equilibrio ácido-base. La línea “a” muestra el pH al que la mitad de la solución de hierro estará presente como  $Fe(OH)_2^+$  y la otra mitad estará precipitada como  $Fe_2O_3$ . La línea b muestra el pH al que la mitad de la solución de hierro estará precipitada como  $Fe_2O_3$  y la otra mitad estará como  $Fe(OH)_4^-$ . Las líneas inclinadas sólidas separan especies relacionadas con reacciones de oxidación y reducción en equilibrio. Las especies que involucran iones hidronio o iones hidroxilo aparecen como límites diagonales debido a que están en la parte en que hay un equilibrio entre ácidos y bases. La línea no continua indica la región que en teoría el agua cambia de oxidación a reducción. A concentración de  $10^{-6}$  mol/kg, 300 °C y 10 MPa, el diagrama de Pourbaix calculado por Cook, et al, se observa que este diagrama no contiene una región ferrosa acuosa. Lo que si muestra es una región de estabilización relativamente grande para la magnetita. Por otro lado, La región de la magnetita pasa directamente a la región de  $Fe_2O_3$ , sin región intermedia de hidróxido férrico acuoso. Por último, la figura indica que la región de  $Fe(OH)_4^-$  es muy grande y la región  $Fe(OH)_1^-$  es muy pequeña. De acuerdo a este diagrama se espera que a pH entre 5 y 6 y ECP entre -0.1 y -03 V el 304SS a 288 °C y 8.3 MPa se oxide a la fase magnetita.

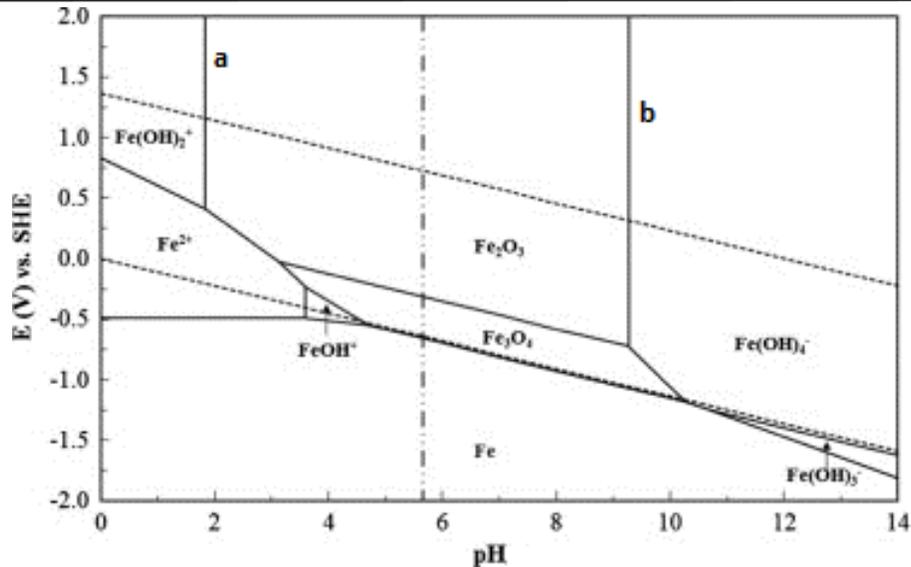
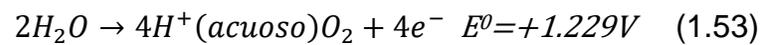
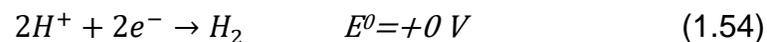


Figura 1.4. Diagrama de Pourbaix para hierro, a 300 °C, 10 MPa, y  $10^{-6}$  mol/Kg <sup>[101]</sup>.



La línea no continua superior indica la polarización a la que tiene lugar la formación de  $O_2$ . La línea discontinua inferior representa el potencial del agua saturada con  $H_2$  disuelto a presión de 101325 Pa (alta concentración de agentes reductores en solución). Por debajo de este potencial el agua se reduce y produce  $H_2$ :



En la práctica, una polarización evita liberación significativa de hidrógeno hasta que se alcance la línea que está a potenciales más negativos. Se puede ver que aplicando potenciales menores que -600 mV el hierro no sufrirá corrosión cuando se tenga pH menor que 8. No obstante, a potenciales mayores que -600 mV el hierro sufrirá corrosión, dependiendo de los valores de pH. También es importante observar que sobre el hierro se forma una película pasiva en diferentes intervalos de pH y de potencial con los que se puede proteger al hierro de la disolución. Este principio se



aplica para formar una capa pasiva sobre el metal con lo que se obtienen ECP menores que -230 mV.

#### 1.2.21 Condiciones termodinámicas en los reactores de agua hirviente.

Los diagramas de Pourbaix para las especies termodinámicamente estables en condiciones de reactores BWR, en agua a 288°C. En el diagrama 2.5 a, se observa que el Cr del 304SS produce especies solubles en el intervalo de pH cercano a 6. En la figura 2.5b el Hierro, forma  $Fe_3O_4$  a potenciales electroquímicos más negativos y  $Fe_2O_3$  a potenciales más positivos. El níquel forma el NiO estable a alta temperatura, pero hay que recordar que el porcentaje en peso del Ni en los aceros inoxidables austeníticos es mucho menor (8% en peso).

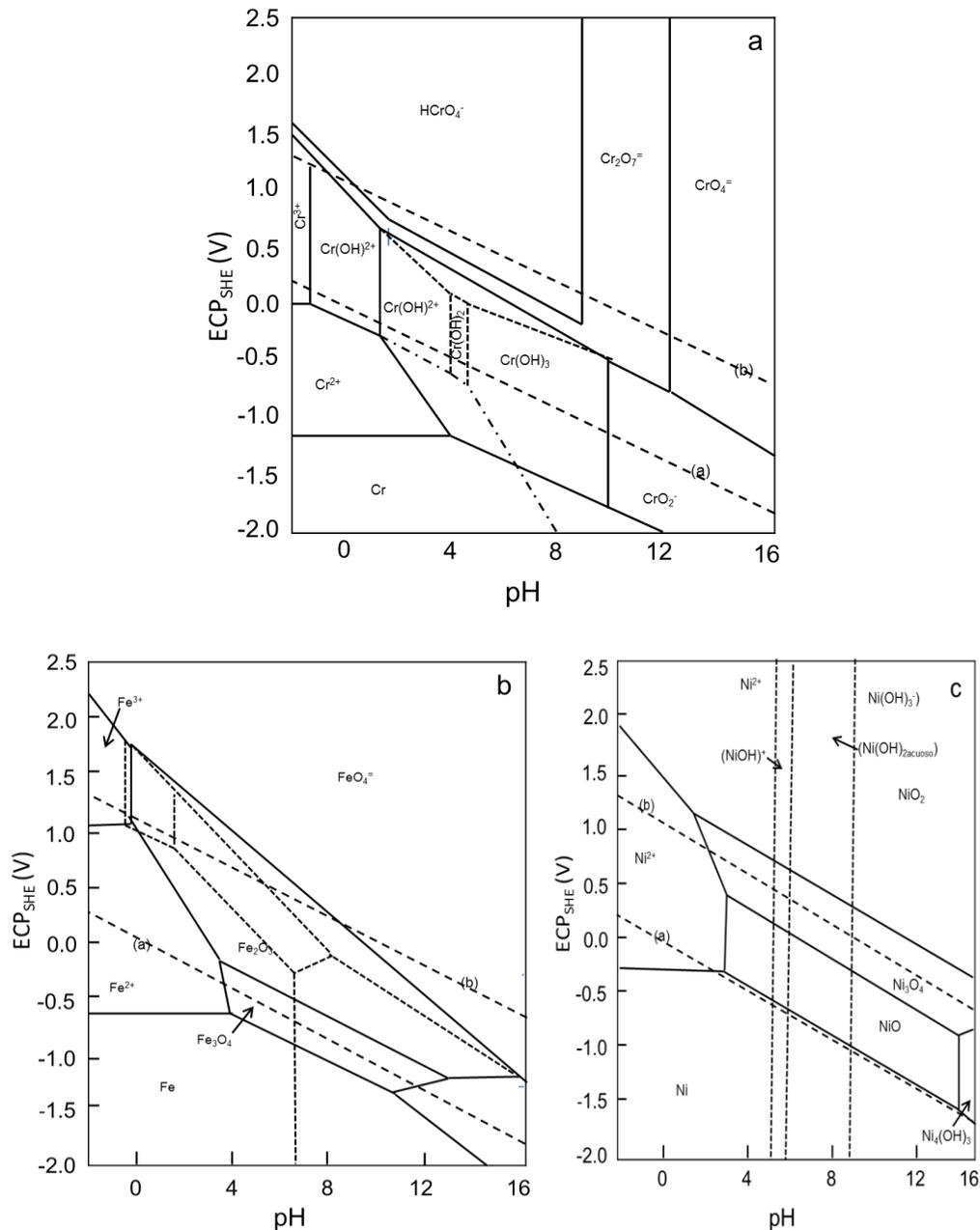


Figura 1.5.- Diagramas de Pourbaix de los principales componentes del acero inoxidable austenítico a 288°C, a) diagrama de Pourbaix del sistema cromo/ agua a 300 °C con actividad de  $10^{-3}$ , b) diagrama de Pourbaix del sistema hierro/ agua a 300 °C con actividad de  $10^{-3}$ , c) diagrama de Pourbaix del sistema níquel /agua a 300 °C con actividad de  $10^{-3}$ .

(“Use of Pourbaix diagram to infer local pitting conditions. EPRI NP-4831, Project S3202-10 Topical Report. , Palo Alto Cal. USA, October 1986”).



## 2. PROBLEMA

Durante el ciclo de operación de reactores nucleares de agua en ebullición se ha observado un deterioro electroquímico en los materiales estructurales de acero que acortan su tiempo de vida y de operación, y afectan su seguridad y economía. Este deterioro está indicado por potenciales electroquímicos de corrosión superiores ( $ECP_{SHE}$ ) a  $-230$  mV.  $ECP_{SHE}$  más positivos que  $-230$  mV producen problemas de agrietamiento intergranular por corrosión bajo esfuerzo (IGSCC) en componentes estructurales en los reactores nucleares de agua en ebullición.

## 3. HIPÓTESIS.

En 304SS disminuye el riesgo a IGSCC llevando su  $ECP_{SHE}$  a  $-230$  mV en reactores BWR, lo que se logra mediante barrera física o catalizando la reducción de oxidantes. Se propone usar recubrimientos de NP's de  $ZrO_2$  con tamaño del orden de 5 nm para obtener la mayor densidad del recubrimiento con el fin de evitar el paso de especies oxidantes hacia la superficie del 304SS y de esta manera lograr abatir su ECP bajo condiciones de BWR en química de agua normal (NWC).

Por medio de NP's de plata de tamaño promedio menor que 5 nm es posible catalizar la reacción del  $O_2$  disuelto con hidrógeno agregado para disminuir la concentración de oxidantes y con ello abatir el  $ECP_{SHE}$  del 304SS en química del agua de hidrógeno HWC. Además, las NP's de Plata, podrían promover un medio reductor, que estabilizaría a la Magnetita, dándole mejores propiedades al 304SS.

## 4. OBJETIVO.

Abatir el  $ECP_{SHE}$  del 304SS sometido a condiciones similares a BWR por medio de:

- 1) una barrera física de NP's de  $ZrO_2$ , que evite la interacción entre los oxidantes y el metal estructural.
- 2) Catalizando, con NP's de plata, la reacción entre el  $O_2$  disuelto y



el  $H_2$  agregado, para disminuir la concentración de oxidantes y obtener un medio más reductor y con ello abatir el  $ECP_{SHE}$  del 304SS [42, 95, 102].

Explorar la influencia del tamaño de partícula menor que 5 nm y de cuatro concentraciones de suspensión de NP's de  $ZrO_2$  sobre el  $ECP_{SHE}$  del 304SS bajo distintas condiciones de la química del agua a temperatura de 288 °C. Los dos parámetros citados anteriormente deberán incidir sobre la densidad y la homogeneidad del recubrimiento formado. Se informará sobre la morfología y sobre las características de los especímenes de 304SS antes y después del recubrimiento con NP's de  $ZrO_2$ .

## 5. MATERIALES Y MÉTODOS

### 5.1. Preparación y oxidación de especímenes de 304SS.

Se utilizó una placa de 304SS, cuya composición química obtenida por espectrometría de emisión óptica, utilizando un espectrofotómetro portátil marca Belec, se indica en la tabla 5.1.

Tabla 5.1. Composición química del 304SS utilizado.

304SS	Cr	Ni	C	Si	Mn	P	S	Fe
% en peso	19.95	8.41	0.06	0.27	1.58	0.055	0.012	balance

Se cortaron 45 especímenes con forma de paralelepípedo y dimensión de 10x10x3 mm. Cada uno de los especímenes se pulieron con lijas número 100 y hasta 600, finalmente se limpiaron con acetona y con agua desionizada utilizando un baño de ultrasonido. Los 45 especímenes preparados se sometieron a proceso de oxidación en autoclave, ver figura 5.1, durante catorce días a temperatura de 288 °C sumergidos

en agua destilada que contenía 950 mg/litro de oxígeno disuelto y conductividad eléctrica de  $0.6 \mu S/cm$ , durante 336 horas, ver figura 5.1.

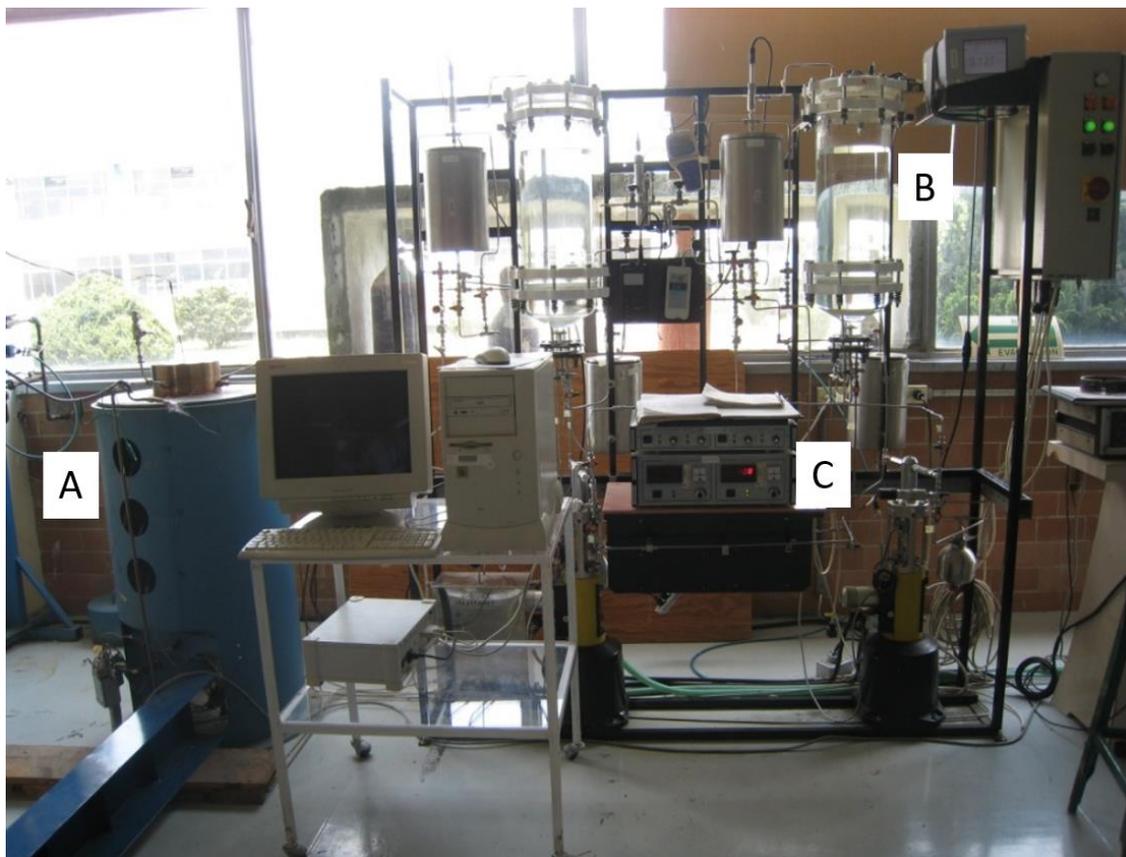


Figura 5.1. A) Autoclave utilizada para oxidar especímenes de 304SS, B) circuito de recirculación para limpieza y control de química de agua, C) controles de temperatura y presión.

#### 5.1.1. Síntesis de NP's de plata.

En un matraz de tres bocas se colocaron 60 ml de agua destilada y 3 ml de etilenglicol, se agitó y se lleva a  $80 \text{ }^\circ\text{C}$ , a continuación se agregaron 1.2 ml de hidróxido de amonio con agitación constante y continua. Finalmente se añadieron 0.02 gramos de  $AgNO_3$  disuelto en 10 ml de agua destilada. Se continuó agitando y se mantuvo la temperatura en  $80 \text{ }^\circ\text{C}$  durante 30 minutos. Completado el tiempo de reacción se interrumpió la



agitación y la suspensión acuosa con pH 6 se conservó a 4 °C hasta que se utilizó para hacer los depósitos sobre 304SS.

#### 5.1.2. Síntesis de NP's de óxido de Zirconio.

Se colocaron en vaso de precipitados, 2.5 ml de isopropóxido de zirconio con una jeringa secada recientemente en estufa a 100 °C. Se vertió 1.25 ml de ácido acético, e inmediatamente se agregó 1.25 ml de acetil acetona, y se obtuvo una solución. A continuación se añadieron 4 ml de una mezcla 7:1 de propanol-agua. Se agitó por 60 minutos. Se obtuvieron 9 ml de una suspensión que contiene 5.34 mM de  $ZrO_2$ .

#### 5.1.3. Preparación de especímenes de 304SS con depósito de NP de Ag.

Dos especímenes de 304 SS previamente oxidados se introdujeron en una cápsula de acero que contiene 6 ml de una suspensión acuosa de NP's de plata a concentración de 0.36 mM. La cápsula se cerró herméticamente y se colocó dentro de una autoclave, se agregó agua destilada en la autoclave hasta cubrir la cápsula de acero. Se cerró herméticamente la autoclave y con una resistencia eléctrica se aumentó la temperatura a 150 °C, ver figura 6.2. Se mantuvo a 150 °C durante 72 horas. Completado el tiempo se enfrió a temperatura ambiente. Un espécimen de 304SS oxidado se sometió al mismo proceso descrito, exceptuando el agregado de NP's de plata.

#### 5.1.4. Recubrimiento de especímenes de 304SS con NP's de $ZrO_2$ .

Mediante proceso hidrotermal se aplicó una capa de NP's de  $ZrO_2$  a especímenes de 304SS previamente oxidados. De la síntesis de NP's de  $ZrO_2$  se obtuvieron 9 ml de una suspensión que contiene 5.58 mM de NP's de  $ZrO_2$ , con tamaño promedio de 3.75 nm. A partir de esta suspensión se prepararon 6 ml de suspensión de NP's de  $ZrO_2$  de cuatro concentraciones diferentes de NP's de  $ZrO_2$  (0.59 mM, 1.18 mM, 1.76 mM,



y 3.56 mM), ver tabla 5.2 cada una de las cuatro suspensiones preparadas se vertieron en cuatro cápsulas de acero, en cada una de estas celdas se colocó un espécimen de 304SS oxidado. En una quinta cápsula de acero se colocaron 6 ml de solución de propanol:agua 7:1 y un espécimen de 304 SS oxidado (testigo). Las cápsulas de acero se cerraron herméticamente, se colocaron dentro de una autoclave que contenía agua destilada suficiente para cubrir las cápsulas de acero. La autoclave se cerró herméticamente, se elevó su temperatura a 150 °C con una resistencia eléctrica, se mantuvo a esta temperatura durante tres días, ver figura 5.2. Los cinco especímenes preparados, la concentración de suspensión utilizada y la composición de la probeta y del depósito se muestran en la tabla 5.2. Transcurridas las 72 horas se suspendió el calentamiento, se llevó a temperatura ambiente, se abrió la autoclave, se retiraron las cápsulas, se extrajeron los especímenes de 304 SS oxidados y con recubrimiento de  $ZrO_2$ , se secaron a temperatura ambiente durante 24 horas y se analizaron por DRX y por SEM. Las condiciones de oxidación y de recubrimiento de los especímenes de 304 SS se indican en la tabla 5.2.

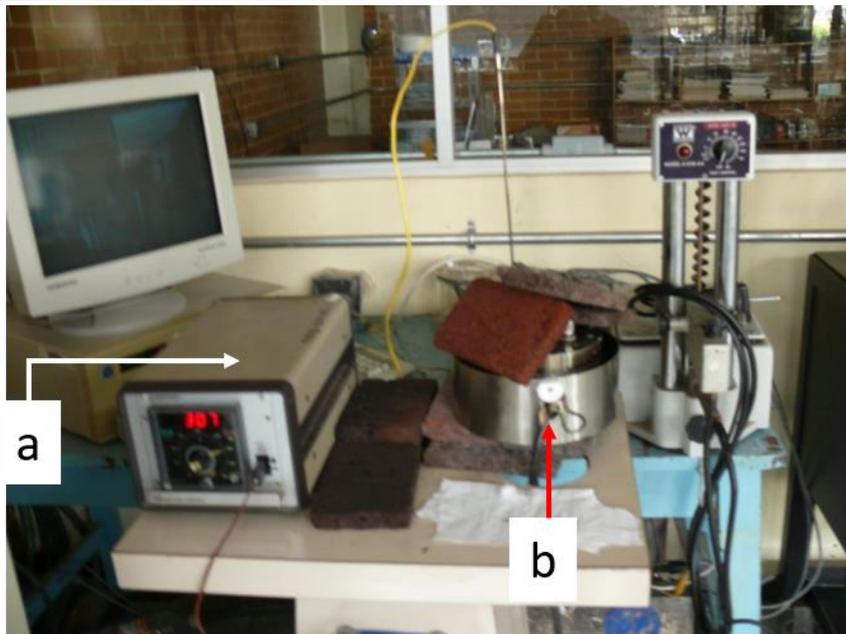


Figura 5.2.- a) controlador de temperatura, b) Autoclave para depositar NP's de Ag o recubrir con NP's de  $ZrO_2$  especímenes de 304SS a 150 °C durante 72 horas. .

Tabla 5.2. Composición química (% en peso) de especímenes de 304SS recubiertos con cuatro diferentes concentraciones de  $ZrO_2$ .

Espécimen\Elemento	Fe	Si	Cr	Ni	O	Zr	C*	Mn	Mo	
304SS	Balance	0.49	19.51	7.93	0.11	-----	4.99	1.41	0.29	
304SS Oxidado	Balance	0.63	20.08	7.962	13.01	-----	-----	-----	-----	
304SS oxidada + $ZrO_2$	(1.76mM)	Balance	0.71	11.59	2.77	45.05	1.25	5.43	0.73	-----
	(3.56 mM)	Balance	-----	16.22	3.19	24.33	23.23	8.63	0.85	-----
	(1.18 mM)	Balance	0.55	20.65	4.86	17.25	1.26	4.48	1.61	-----
	(0.59 mM)	Balance	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----

\*Análisis por EDS, (Los datos del Carbono no son confiables por ser un elemento Ligero.)

----- datos no obtenidos.

## 5.2. Caracterización de NP's de Ag, de $ZrO_2$ y de especímenes de 304SS tratados, antes y después de realizar pruebas de Tafel.



A continuación se describirán las técnicas utilizadas para la caracterización de NP's de Ag, de  $ZrO_2$  y de especímenes de 304SS tratados, antes y después de realizar pruebas de Tafel

#### 5.2.1. Caracterización de NP's y depósitos sobre especímenes de acero 304 por TEM.

El tamaño, la forma, el patrón de difracción de electrones y la composición química de las NP's de plata y de  $ZrO_2$  se observaron en un microscopio electrónico de transmisión JEOL JEM2010 provisto de un analizador EDS Thermo Scientific modelo 644G-3SSS para análisis de elementos químicos. La preparación de los especímenes se realizó dispersando las NP's en agua y una gota de esta dispersión se colocó sobre una rejilla de cobre con película de butvar y cubierta de carbón.

El análisis por TEM de los especímenes de 304 SS con los tratamientos 2, 3 y 4 antes y después del estudio electroquímico, se determinó preparando el espécimen de la siguiente manera: al espécimen de 304SS con los distintos tratamientos, se le retiró una pequeña fracción del depósito o recubrimiento según sea el caso, la fracción retirada se fragmento y los fragmentos se colocaron directamente sobre la rejilla de cobre, la rejilla preparada de esta manera se observó por TEM.

#### 5.2.2. Caracterización de NP's y depósitos sobre especímenes de 304SS por DRX.

Para determinar la fase cristalina de las NP's de plata y de las NP's de  $ZrO_2$  se analizaron por DRX de polvos utilizando un difractómetro Siemens modelo 5000 con blanco de cobre cuya radiación  $K\alpha$  es  $1.5406 \text{ \AA}$ . Las condiciones fueron:  $15^\circ 2\theta$  a  $50^\circ 2\theta$ , voltaje de 35 kV, corriente de 25 mA, un tiempo de paso de 1 segundo y un tamaño de paso de  $0.02^\circ 2\theta$ . Las fases cristalinas se identificaron comparando los



patrones obtenidos, con las tarjetas PDF® (*Powder Diffraction File* publicadas por el centro internacional de datos de difracción (ICDD) por sus siglas en inglés.

### 5.2.3 Caracterización de NP's y depósitos sobre especímenes de 304SS por SEM.

La morfología superficial de los especímenes y la distribución de partículas sobre los especímenes se obtuvieron por medio de un microscopio electrónico de barrido marca Jeol modelo JSM-6610LV (SEM) que tiene acoplado un analizador de rayos X dispersos (EDX) marca Thermo Scientific modelo K-alpha. La estructura cristalina del del óxido de hierro depositado sobre el espécimen de 304SS y del recubrimiento de  $ZrO_2$  sobre el espécimen de 304SS se determinó por medio de un difractómetro de rayos X marca Siemens modelo D5000.

Por SEM se observaron las partículas de Ag y de  $ZrO_2$ . Antes y después de las pruebas electroquímicas. Se analizaron los especímenes de 304SS con cuatro tipos de tratamiento: 1) espécimen de 304SS pulido, 2) espécimen de 304SS más óxido de hierro, 3) Especímen de 304SS más óxido de hierro más un depósito de NP's, 4) Especímen de 304SS más óxido de hierro más recubrimiento de  $ZrO_2$

### 5.3 Determinación del potencial electroquímico de corrosión (ECP).

El sistema para medir el potencial electroquímico de corrosión utiliza una celda con tres electrodos:

#### 5.3.1 Electrodo de referencia.

El electrodo de referencia, ver figura 6.3, utilizado en agua de alta pureza consiste de un alambre de plata recubierto con cloruro de plata (Ag/AgCl) el cual está rodeado de una solución saturada de cloruro de potasio, con cloruro de plata 0.1M, todo contenido en un tubo de teflón cuyo extremo inferior tiene un tabique poroso de material cerámico ( $ZrO_2$ ) que permite el contacto entre la solución de KCl y el electrolito en estudio y evita que la solución de KCl contamine al agua del sistema en estudio. El electrodo de referencia tiene un sistema de refrigeración que permite que no se evapore el agua

de la solución de KCl. El propósito del electrodo de referencia es generar un potencial estable en el agua, que funcione como referencia cuando se obtenga el potencial del electrodo de trabajo.

### Componentes de electrodo de referencia

- 1 Conector BNC
- 2 Conector para electrodo
- 3 Alambre de plata
- 4 Aislante de teflón
- 5 Tornillo de seguridad
- 6 Cilindro de Bronce
- 7 Tuerca de bronce
- 8 Sello cónico de teflón
- 9 Segmento de plata
- 10 Refrigerante
- 11 alambre de Ag cubierto con AgCl
- 12 extensión de electrodo en soln KCl
- 13 Hilo de fibra de vidrio
- 14 Tubo de acero inoxidable
- 15 Conector Swagelok
- 16 Filtro de circonia

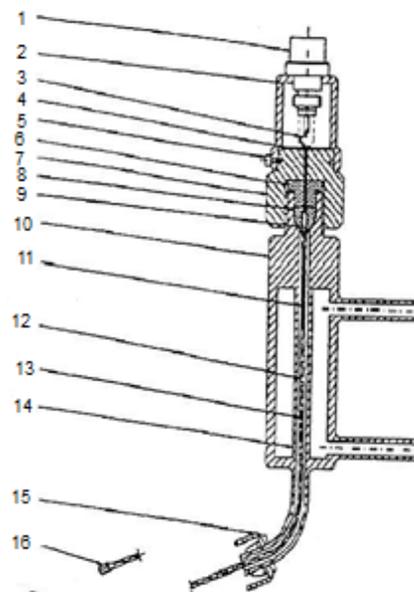


Figura 5.3. Componentes del electrodo de referencia de Ag/AgCl 0.1 M

#### 5.3.2. Electrodo de trabajo.

El electrodo de trabajo sobre el que se hacen las mediciones del potencial electroquímico de corrosión consiste de especímenes de 304SS cuya superficie estaba tratada con tres tipos de materiales: 1) óxido de hierro generado en su superficie, 2) NP's de plata depositadas sobre partículas del acero oxidado, 3) cuatro concentraciones de suspensión de NP's de óxido de zirconio monoclinico para formar tres espesores de recubrimiento de  $ZrO_2$ .

#### 5.3.3. Electrodo auxiliar.

La función de este electrodo es transportar la corriente que se genera en el circuito por efecto del barrido aplicado. Se puede usar cualquier material inerte, y buen conductor de la electricidad, que no contamine al electrolito; en este trabajo se utilizó un alambre de platino.

En la figura 5.4 se muestra el interior de la autoclave, así como el arreglo de los especímenes de 304SS o electrodos de trabajo, del electrodo de referencia de Ag/AgCl 0.1M y del contra electrodo de platino. La autoclave se cierra herméticamente, se llena con agua desmineralizada que se mantiene a condiciones semejantes a las de un BWR y se recircula durante la prueba de polarización en la que se obtienen los valores de  $ECP_{SHE}$  para los electrodos de trabajo.

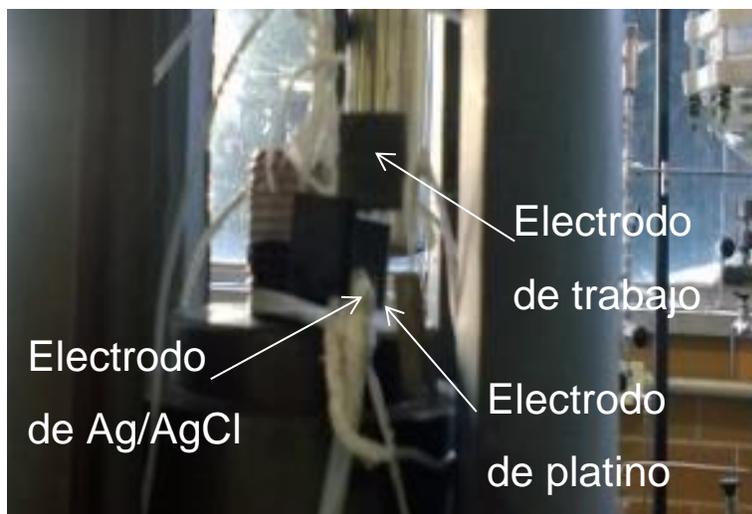


Figura 5.4. Interior de la autoclave con posición de los especímenes de 304SS como electrodos de trabajo, punta del electrodo de referencia de Ag/AgCl y contra electrodo de platino.

#### 5.3.4. Circuitos de acondicionamiento de agua y autoclave.

En la figura 5.5 se muestra la autoclave que contiene al electrolito, que consiste de agua de alta pureza obtenida mediante: 1) tratamiento con resinas de intercambio iónico para alcanzar conductividad eléctrica menor que  $1 \mu S/cm^2$ , 2) burbujeo de

mezclas  $Ar:H_2$  y  $N_2:H_2$  para desplazar el oxígeno disuelto en agua hasta alcanzar concentración  $<10$  ppb. El electrolito se somete a temperatura de  $288\text{ }^\circ\text{C}$  y presión de  $8.3\text{ MPa}$ , ver figura 5.6.

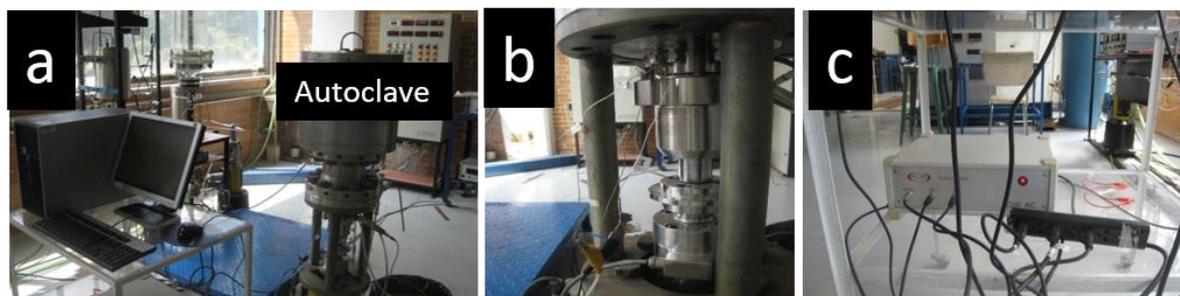


Figura 5.5. a) Fotografía de autoclave, circuito de recirculación e instrumentación utilizada. b) Detalle de las conexiones eléctricas de la autoclave, c) Equipo ACM Instruments Gill AC para curvas de polarización (ECP).

En la figura 5.6 también se muestra un diagrama de los equipos de medición de presión, temperatura, pH, conductividad eléctrica, oxígeno disuelto e hidrógeno disuelto, así como el sistema de recirculación que lleva el agua a la autoclave en la que se encuentran los especímenes de 304SS.

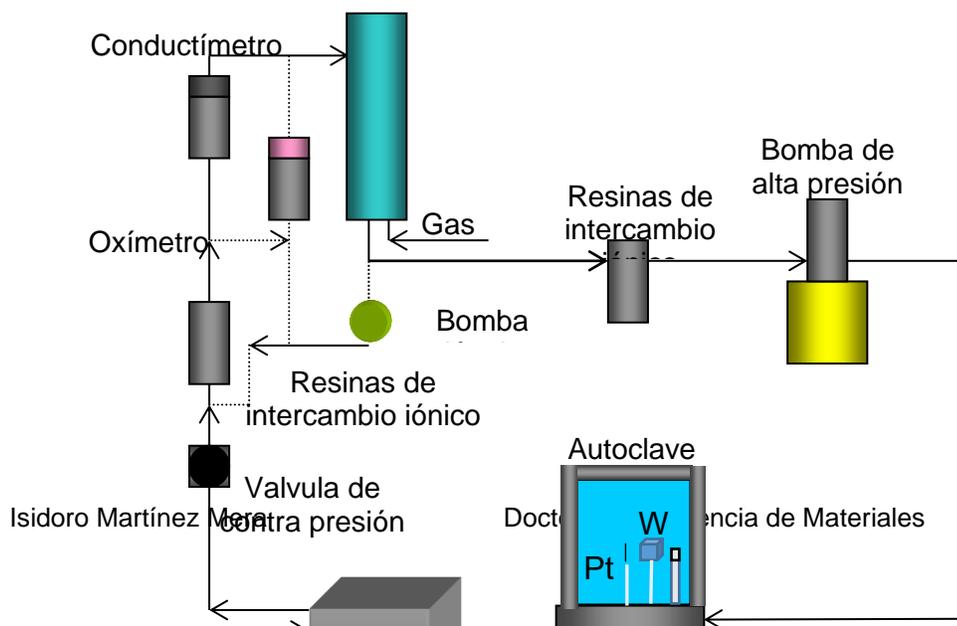




Figura 5.6. Diagrama de circuito de recirculación y limpieza de agua, con los equipos para medir pH, conductividad. Oxígeno disuelto e hidrógeno disuelto, temperatura, presión, y  $ECP_{SHE}$  con tres electrodos: Pt, Ag/AgCl, 304SS(W).

#### 5.3.5. Prueba de Polarización.

Aun cuando para obtener el  $ECP_{SHE}$  basta con tener un multímetro y un electrodo de referencia, para obtener información de la cinética de las reacciones ocurriendo sobre las superficies de los especímenes, se realizó la técnica de polarización. Estas se realizaron en un potencióstato Gill AC de la compañía ACM Instruments para generar un barrido del potencial electroquímico a una velocidad de barrido de 10 mV/minuto dentro del intervalo de -250 a +250 mV vs. A potencial a circuito abierto se obtuvo el potencial electroquímico de corrosión inicial del espécimen y la respuesta en corriente. Las lecturas se hicieron a 288 °C en agua con conductividad entre 0.6 y 2  $\mu S/cm$ , concentración de  $O_2$  disuelto entre 10 y 3000 ppb y de  $H_2$  disuelto entre 47 y 173 ppb mediante burbujeó con una mezcla de  $N_2/H_2$  75/25 %. La figura 5.6 muestra un diagrama de la instrumentación utilizada en el circuito de recirculación y en la autoclave.

El equipo Gill AC, tiene un control para corregir la caída de potencial de corriente y voltaje (IR), causada por la gran resistividad eléctrica del agua desmineralizada, del tipo Proporcional, Integrante y Derivativo (PiD), de tal forma que corrige el IR en cada medición de potencial.

### 5.3.6. Resumen de las técnicas de preparación utilizadas.

A continuación se presenta un esquema del proceso completo realizado a los especímenes con tres tipos de tratamiento -1) oxidado, 2) oxidado más depósito de NP's de plata y 3) oxidado más recubrimiento de NP's de óxido de Zr. (Figura 5.7)

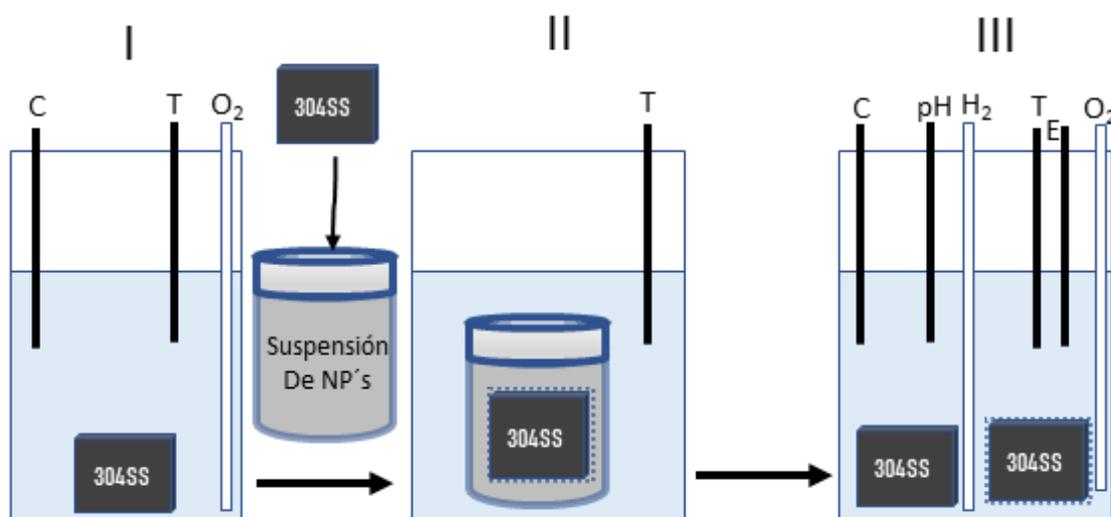


Figura 5.7. Diagrama de los procesos aplicados a los especímenes e instrumentación utilizada. I) Oxidación de especímenes de 304SS; II) Depósito hidrotérmal de NP's de Ag ó de  $ZrO_2$  sobre 304SS; III) Autoclave a condiciones de operación de BWR conteniendo especímenes de 304SS con y sin depósito de NP's de Ag o de  $ZrO_2$ .

## 6. RESULTADOS Y DISCUSION

6.1 Abatimiento del potencial electroquímico de corrosión de especímenes de 304SS tratados con depósito de NP's de plata e inmersos en agua a condiciones de reactor BWR.

6.1.1. Especímenes de acero inoxidable con depósitos de óxido de hierro y con depósito de NP's de plata.



Los especímenes de  $304SS_{ox}$ , y de  $304SS_{oxAg}$  se colocaron en autoclave durante 34 días para obtener las curvas de polarización y el  $ECP_{SHE}$  a  $288\text{ }^{\circ}C$ , 8 MPa, en agua de alta pureza y condiciones diferentes de conductividad eléctrica, pH, concentración de  $O_2$  e  $H_2$ .

#### 6.1.2. Caracterización de especímenes de 304SS.

El análisis químico elemental del espécimen de 304SS se obtuvo por (EDS) con magnificación de 1000X. Se analizaron tres zonas diferentes para tener una composición promedio que se indica en la tabla 6.1. Se obtiene una desviación estándar menor que 1% en la composición del acero.

Los especímenes de 304SS obtenidos en los diferentes procesos se muestran en la figura 6.1. La figura 6.1a corresponde al espécimen de 304SS sometido a pulido, se obtiene una superficie espejo. En la primera etapa, este espécimen se oxidó en la forma descrita anteriormente y se obtuvo un depósito oscuro de óxido de hierro en toda la superficie que se muestra en la figura 6.1b. En la segunda etapa se depositaron NP's de plata sobre la superficie del espécimen de  $304SS_{ox}$  con el procedimiento indicado anteriormente y posteriormente se sometió a condiciones similares a los de un BWR, a  $288\text{ }^{\circ}C$  and 8 MPa, ver figuras 5.7 y 6.1c.

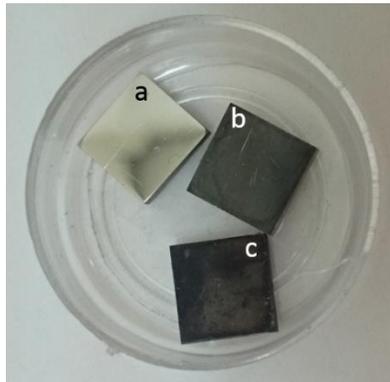


Figura 6.1. Especímenes de de 304SS. a) pulida, b) pulida y oxidada, c) pulida, oxidada, aplicado depósito de NP's de plata y sometida a condiciones de reactores BWR a 288°C y 8.3 MPa.

En la figura 6.2 se presenta la micrografía por SEM de la topografía superficial del espécimen obtenido en la primera etapa, se puede ver que la mayor cantidad de los cristales tienen dimensiones entre 0.5 y 5 micrones, la forma de las partículas es octaédrica, como se muestra en el inserto de la figura 6.2 Estos cristales corresponden a la fase maghemita como lo indica el análisis por DRX, ver figura 6.3. La morfología más común de la maghemita suele estar perfectamente facetada, con bordes bien definidos, bi piramidal, cada pirámide con una base cuadrada y cuatro caras planas. La magnetita conserva la forma original de la maghemita, tal como lo indican Ito y Sugimoto <sup>[103]</sup>. La capa formada por las partículas de óxido de hierro, indicadas en la figura 6.2, forman una capa pasivante que protege al 304SS de todo tipo de corrosión; funciona como barrera física, de ahí la razón para su formación y conservación, preferentemente en la fase magnetita que tiene un carácter más reductor.

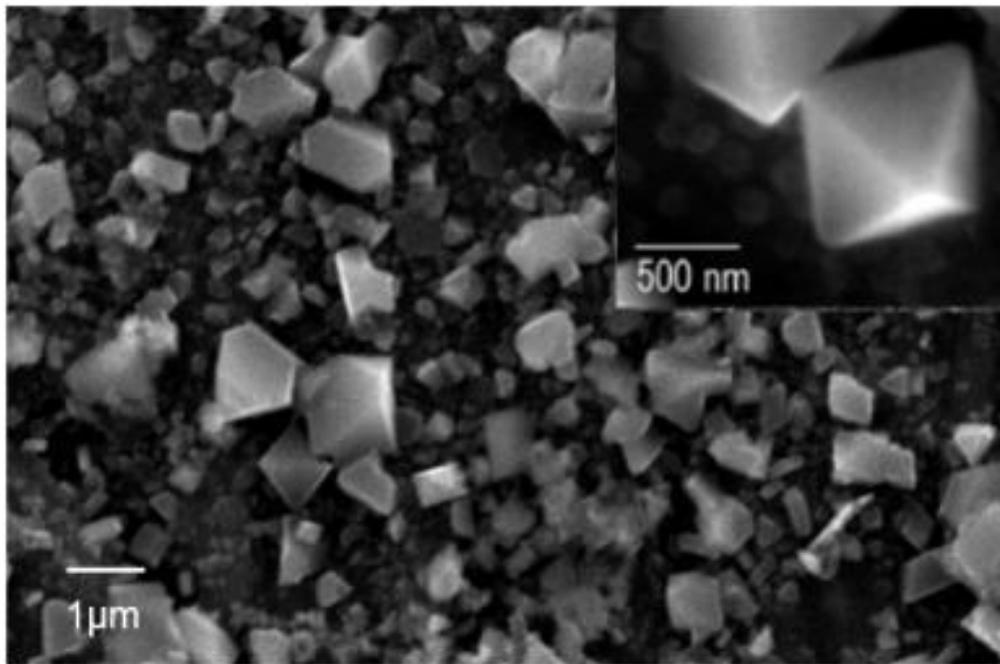


Figura 6. 2. Micrografía por SEM del espécimen de 304SSox con partículas de óxidos de hierro de tamaño menor que 3 micrones.

En la figura 6.3 se muestra el difractograma de DRX del espécimen de 304SSox. Las partículas de óxido de hierro depositadas sobre la superficie de 304SSox corresponden a la fase cristalina magnetita ( $Fe_3O_4$ ). En algunos casos coexiste con la fase cristalina magnetita, esto último se manifiesta como un pico más ancho debido a que se superponen los picos de maghemita y de magnetita. Los picos característicos de la magnetita se muestran en el difractograma en  $35.631$ ,  $30.241$ ,  $18.384^\circ 2\theta$  que corresponden a los planos (311), (220) y (111) respectivamente, reportados por JCPDS-ICDD en la tarjeta 00-039-1346. Los picos de difracción de la magnetita que aparecen en mayores ángulos  $2\theta$  son de menor intensidad y proporcionan la misma información facilitada por los picos entre  $15$  y  $50$  grados  $2\theta$ , razón por la que se decidió obtener difractogramas en los intervalos presentados.

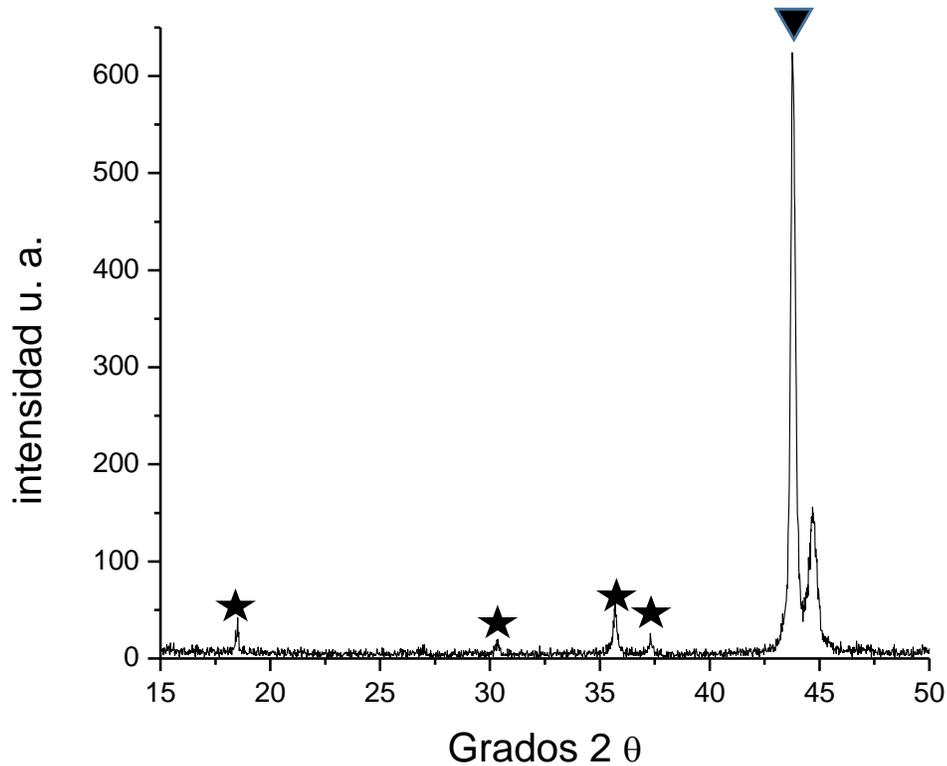


Figura 6.3 Patrón de DRX del espécimen de 304SSox. (★) indica la presencia de la fase cristalina maghemita, (▼) corresponde a la austenita del espécimen 304SSox.

Para la segunda etapa se sintetizan NP's de plata, se determina su forma tamaño y distribución de tamaño por las micrografías obtenidas por TEM, ver figuras 6.4a y 6.4b. El tamaño promedio de las NP's de plata es 3.71 nm, su forma tiende a ser esférica (figura 6.4a), su desviación estándar es 1.07 nm, figura 6.4b.

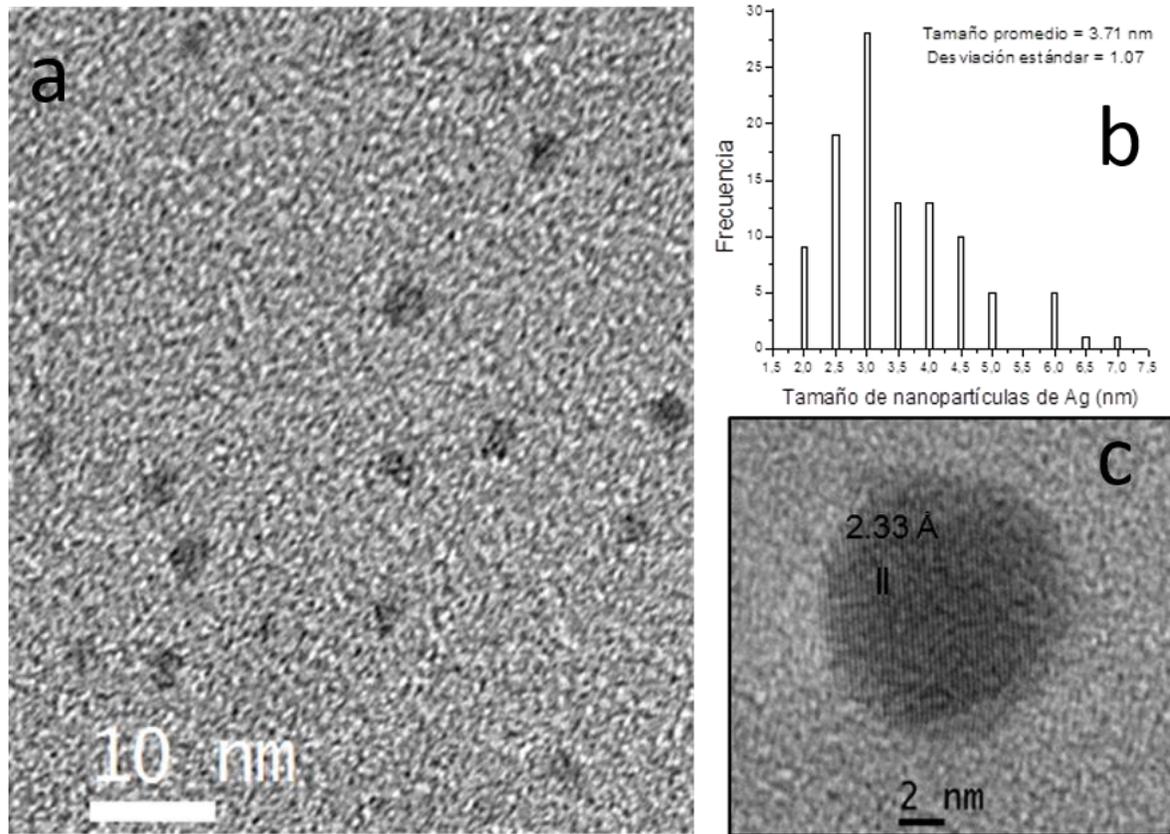


Figura 6.4. NP's de plata obtenidas por síntesis: a) micrografía obtenida por TEM, b) Distribución de tamaño, c) micrografía de HRTEM.

En la segunda etapa, se depositan NP's de plata por método hidrotermal sobre especímenes de 304SSox (Figura 6.5). Por medio de micrografías de SEM se observa que las NP's de plata se depositan sobre la superficie de especímenes de 304SSox, ver figura 6.5. Las NP's de plata forman agregados que presentan un contraste más brillante que las partículas de óxido de hierro. El tamaño de los agregados llega a algunos micrones. El análisis químico de elementos de la superficie del espécimen 304SSox y con recubrimiento de plata (304SSoxAg) obtenido por EDS en un cúmulo de plata indica una concentración de 16.53 % de plata, ver figura 6.5.

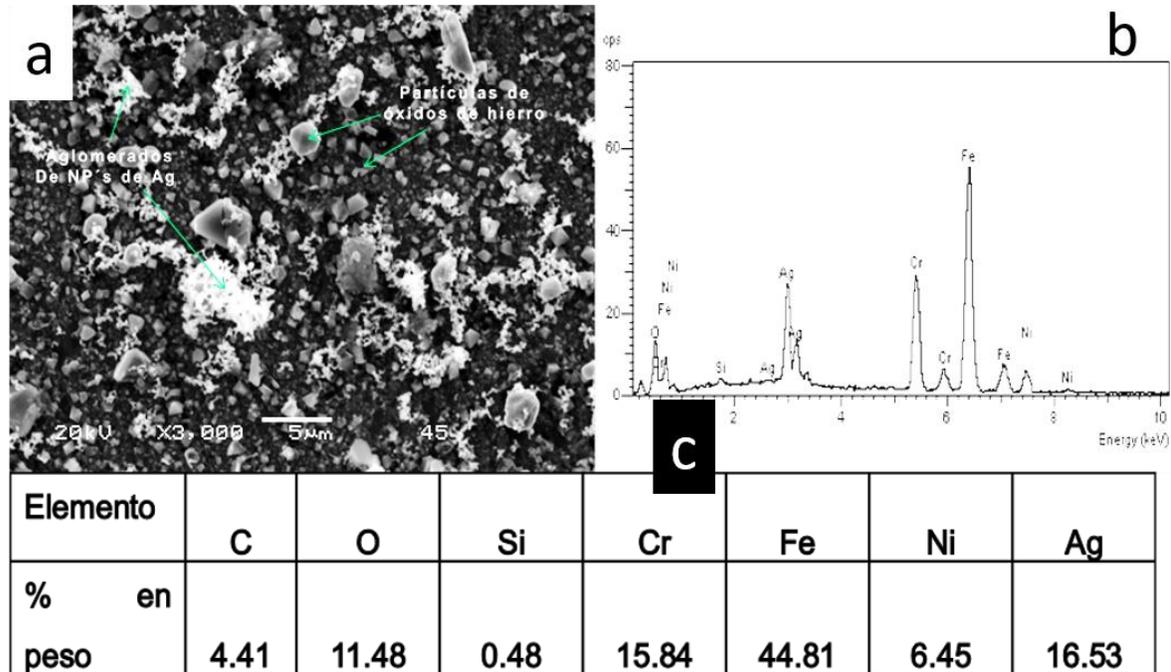


Figura 6.5. a) Micrografía por SEM de superficie de espécimen 304SSoxAg. Los agregados de NP's de plata están formados por partículas más pequeñas que las partículas de óxido de hierro y tienen mayor brillo. b) Espectro EDS obtenido. c) Resultados obtenidos del análisis de las partículas en % en peso.

El patrón de difracción del espécimen 304 SSoxAg se muestra en la figura 6.6. El objetivo es mostrar la presencia del pico intenso en  $44.279^\circ 2\theta$  que corresponde a plata metálica reportada por JCPDS-ICDD por medio de la tarjeta 00-004-0738. Colateralmente, se muestra la presencia de tres picos en  $35.477^\circ$ ,  $30.117^\circ$  y  $18.29^\circ 2\theta$  que corresponden a los planos (311), (220) y (111) de la fase cristalina magnetita que concuerda con la tarjeta 001-1111 de JCPDS-ICDD; la relativamente baja intensidad de estos picos se debe a la alta intensidad del pico de la plata y del 304SS.

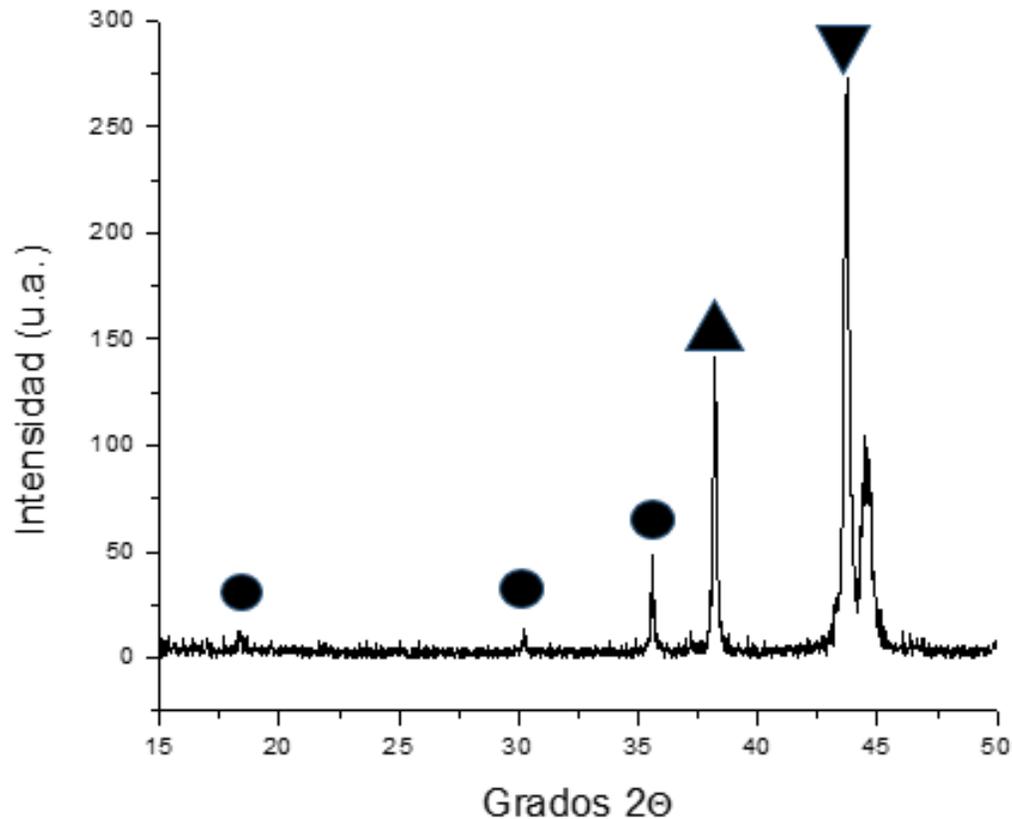


Figura 6.6. Patrón de DRX del espécimen 304SSoxAg después del proceso de depósito hidrotérmico de plata, (▲) Ag; (▼) 304SS; (●) magnetita.

Un espécimen de 304SS<sub>oxidado</sub> se analiza por DRX, se obtiene el difractograma de la figura 6.7a, el que presenta un pico intenso del 304SS y cuatro picos característicos del óxido de hierro que corresponden a la fase cristalina magnetita (ángulo más intenso en  $35.631^\circ 2\theta$ ) puesto que sus picos concuerdan con los picos de la magnetita reportados en la tarjeta JCPDS-ICDD xxxxx-xxx. El mismo espécimen de 304SS<sub>oxidado</sub> se somete a proceso hidrotérmico y posteriormente se analiza por DRX para obtener el difractograma de la figura 6.7b, los picos mostrados corresponden a la magnetita debido a que concuerdan con los picos de la magnetita reportados en la tarjeta xxx de

JCPDS-ICDD. El resultado anterior demuestra que el tratamiento hidrotermal causó la oxidación del  $Fe^{2+}$  de la magnetita a  $Fe^{3+}$  de la maghemita por el efecto oxidante del oxígeno disuelto en agua a temperatura de 150 °C.

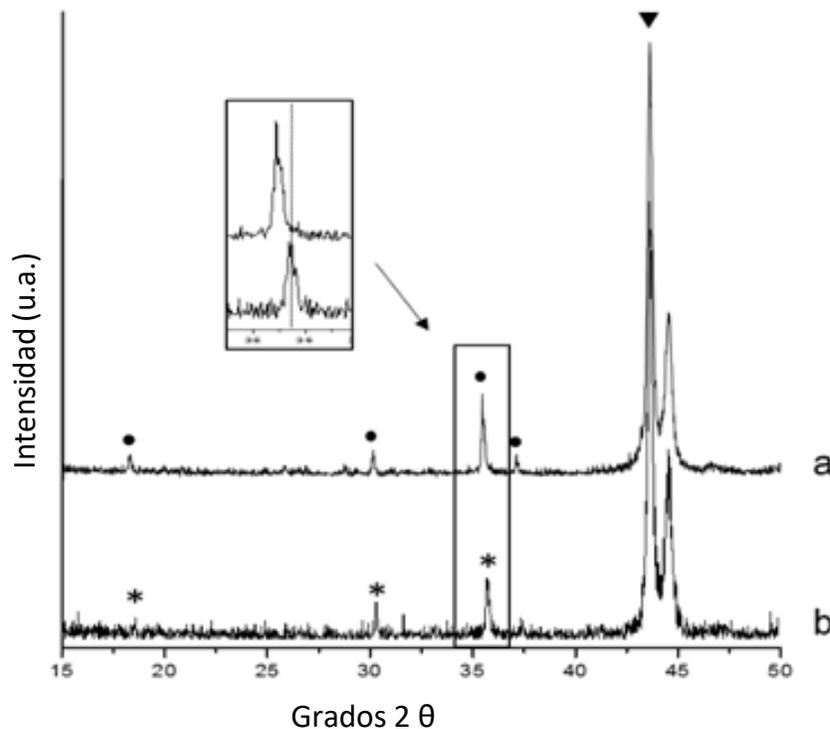
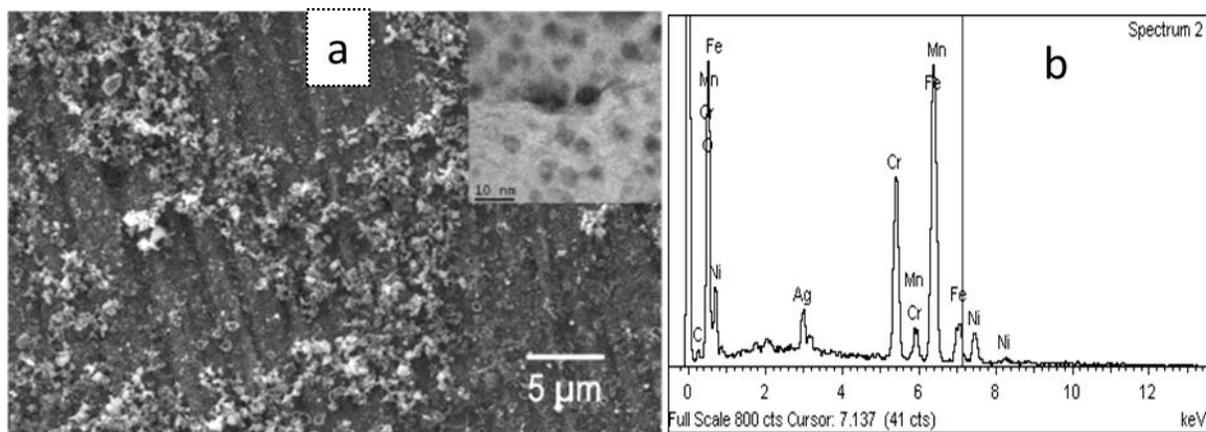


Figura 6.7. Patrones de DRX de 304SS oxidado, a) antes de tratamiento hidrotermal, b) Después de tratamiento hidrotermal, ambos, sin depósito de NP's de Ag. Nótese presencia de magnetita (●) antes de tratamiento hidrotermal y maghemita (\*) después de tratamiento hidrotermal, 304SS (▼).

Después del tratamiento hidrotermal aplicado a los especímenes 304SS<sub>ox</sub> y 304SS<sub>oxAg</sub> se sometieron a condiciones de los reactores BWR a 288 °C como se menciona en la sección 6.1. Los especímenes procesados se observaron en el microscopio electrónico de barrido, los cristales de óxido de hierro se pueden ver en la figura 6.8a. El tamaño de partícula es menor que 1 micrón y las

partículas se distribuyen en toda la superficie del espécimen de 304 SS. El análisis por EDS indica una concentración de plata de 4.54 % en peso en toda la superficie.



Elementos	C	O	Cr	Mn	Fe	Ni	Ag
% en peso	3.35	27.57	16.15	1.21	41.23	5.96	4.54

Figura 6.8. Especimen de 304SS oxidado y expuesto a un medio similar a un reactor BWR a 288°C en autoclave a presión de 8.3 MPa, a) con depósito de NP's de Ag. La inserción muestra micrografía por TEM de NP's de Ag retiradas de la superficie de 304SS oxidado y con depósito de Ag después de someterlo a agua desmineralizada a 288°C y 8.3 MPa, b) espectro y análisis elemental por EDS.

La inserción en la figura 6.8a muestra un zoom de la micrografía obtenida por TEM de NP's de plata con tamaño menor que 10 nm que están depositadas sobre partículas de óxido de hierro que se separaron del espécimen de  $304SS_{oxAg}$  sometido a condiciones de reactor BWR de la tercera etapa. En la figura 6.8a ya no se observan los cúmulos de NP's de plata de tamaño del orden de 0.5 a 5 µm debido a que se removieron por el flujo de agua durante la exposición a la de la tercera etapa (288° C, 8 MPa), solamente permanecieron



las partículas de óxido de hierro de tamaño menor que una micra. En el inserto de la figura 6.8 se observa que sobre las partículas de óxido de hierro permanecen dispersas las NP's de plata que no fueron removidas por el flujo de agua, las que permanecieron del mismo tamaño debido a que están firmemente adheridas a las partículas de óxido de hierro depositadas sobre el espécimen de 304SS.

En la figura 6.9 se comparan los patrones de DRX de los especímenes de 304SS sometidos a los procesos indicados en las tres etapas. El difractograma 6.9a corresponde al espécimen de 304SSox, se observan los picos de las fases cristalinas magnetita y maghemita, que se hace evidente debido a lo ancho del pico, que indica que se superponen los picos de magnetita y maghemita del plano (331). En la figura 6.9b se presenta el difractograma del espécimen de 304SSox sometido a a condiciones de reactores BWR a  $288^{\circ} C$ , sin depósito de Ag, solamente se observa el pico de maghemita, la magnetita que estaba presente antes del tratamiento, se transformó en maghemita por efecto del tratamiento hidrotermal. El difractograma marcado con 6.9c corresponde al espécimen de 304SS<sub>oxAg</sub> que se sometió a oxidación y a depósito de plata a  $150^{\circ} C$ , se identifica el pico del plano (311) de la magnetita, ya no se observa el plano (311) de la maghemita, lo que indica que en presencia de NP's de plata el proceso térmico a  $150^{\circ} C$  reduce al  $Fe^{3+}$  de la maghemita a  $Fe^{2+}$  de la magnetita. Por último, en el difractograma 6.9d que corresponde al espécimen de 304SS<sub>oxAg</sub> sometido a agua a  $288^{\circ} C$ , se observa que predomina el plano (311) de la magnetita; lo que indica que a condiciones de operación de BWR el depósito de NP's de plata conserva el  $Fe^{2+}$  de la fase magnetita, mientras que en ausencia de NP's de plata en la exposición a  $288^{\circ} C$  del 304SSox en medio acuoso, el  $Fe^{2+}$  de la magnetita se oxida a  $Fe^{3+}$  de la maghemita (104). En todos los difractogramas mostrados aparece un pico a  $43.583^{\circ} 2\theta$  que corresponde al acero inoxidable austenítico  $FeCr_{0.29}Ni_{0.16}C_{0.06}$ , fcc, de JCPDS-

ICDD tarjeta 00-033-0396 y un pico en  $44.485^\circ 2\theta$  que corresponde al acero inoxidable 434-I fórmula química Fe-Cr, bcc con tarjeta 00-006-0696 de JCPDS-ICDD. En este caso debe corresponder a la ferrita delta del acero 304. Estas dos fases corresponden al 304SS. Estos dos picos se usaron como referencia. En los difractogramas 6.9c y 6.9d se indican los picos de la plata: un pico en  $36^\circ 2\theta$  que corresponde al plano (111) y otro pico en  $44^\circ 2\theta$  que se superpone con el de la ferrita delta tarjeta 00-006-0696 JCPDS-ICDD.

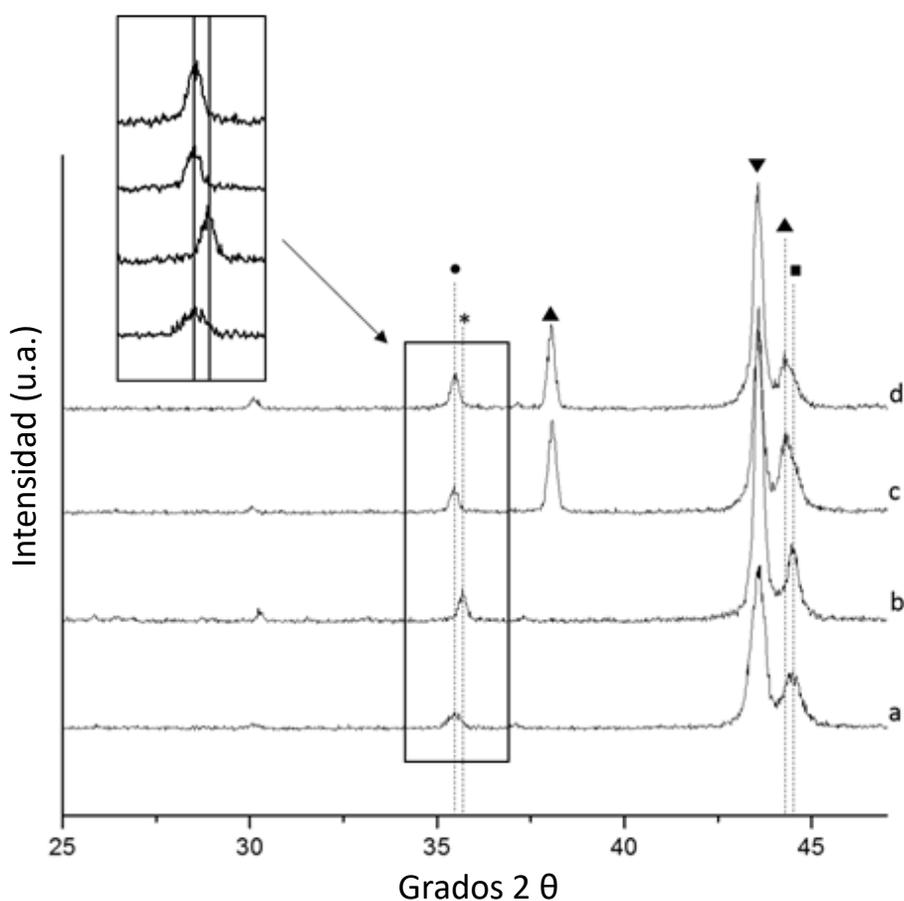


Figura 6.9. Difractogramas de XRD de especímenes de 304SS, a) después del tratamiento de oxidación, b) después de someterse a agua desmineralizada a  $288^\circ C$  y 8 MPa sin depósito de NP's de plata, c) después del tratamiento hidrotermal para depositar NP's de plata y d) después de someterse a agua



desmineralizada a  $288^\circ\text{C}$  y 8.3 MPa aplicando un depósito de NP's de plata. Magnetita (●), maghemita (\*), plata (▲), 304SS (▼) ferrita  $\delta$  (■).

Se ha observado que el espectro de Infrarrojo con transformada de Fourier (FTIR) por sus siglas en inglés, de la magnetita tiene formas de vibración entre  $570$  y  $600\text{ cm}^{-1}$ , el pico más agudo indica el grado de pureza. En este estudio, el análisis de los especímenes tratadas a  $150^\circ\text{C}$  durante 72 horas y en presencia de plata muestra una banda en el espectro de FTIR localizada en  $594\text{ cm}^{-1}$ , ver figura 6.10a. De acuerdo a la literatura, este fenómeno se asocia con vibraciones de la unión Fe-O de la magnetita. El calentamiento continuo del mismo espécimen pero sin depósito hidrotermal de NP's de plata produce ensanchamiento y eventual división de la banda en  $620\text{ cm}^{-1}$ , ver figura 6.10b, que corresponde a una fase espinela con defectos muy semejante a la fase cristalina maghemita ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) [91].

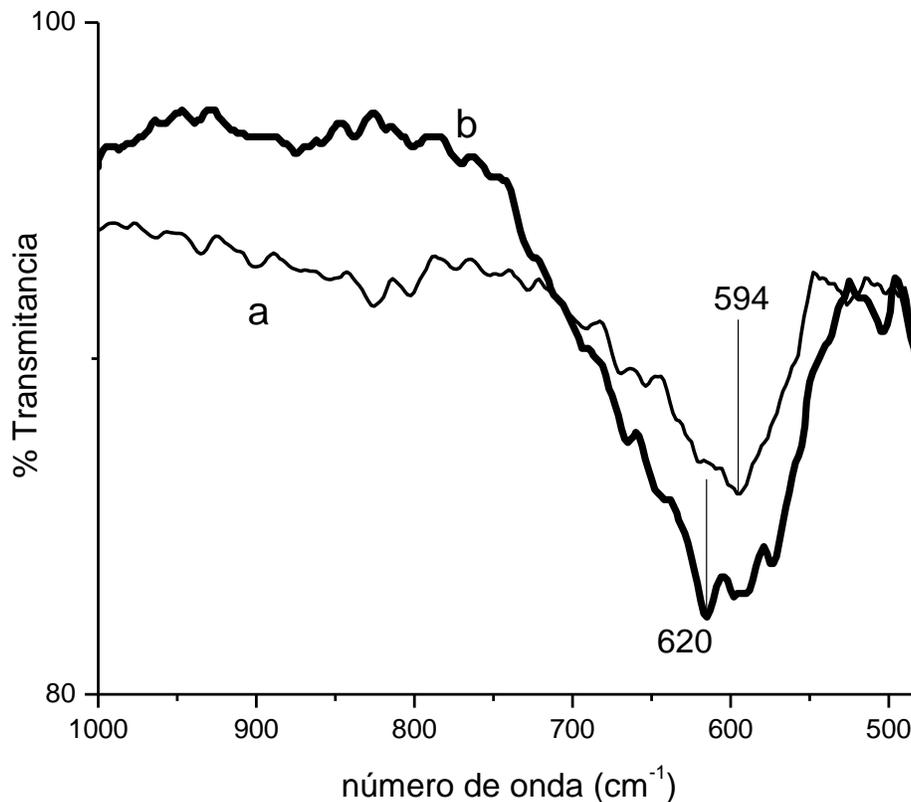
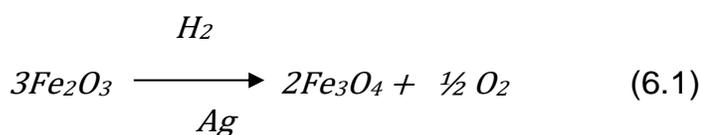


Figura 6.10. Espectro FTIR de 304SS a) con depósito hidrotermal de NP's de plata, b) sin depósito hidrotermal de NP's de plata. Nótese la presencia de la vibración característica de la maghemita indicada por la banda en 620  $cm^{-1}$ .

De los resultados obtenidos se sugiere que los depósitos de NP's de plata sobre la superficie de 304SS promueve la reducción electroquímica del  $Fe^{3+}$  de la maghemita a  $Fe^{2+}$  de la magnetita [104]. Noriyoshi et al [105] reportaron que cuando una solución de AgBr se somete a iluminación con luz ultra violeta en presencia de  $CH_3OH/H_2O$  produce NP's de plata metálica y estas partículas generan  $H_2$ . Por otro lado, es bien conocido que los óxidos de hierro pueden adsorber  $H_2$ ; como sucede en el proceso Haber para fijación química de nitrógeno [87]. Gotic et al [106] indican que el  $H_2$  reduce al  $Fe^{3+}$  de la hematita a  $Fe^{2+}$  de la magnetita. En base a estos estudios previos y a los resultados que se obtuvieron en este trabajo, se propone que las NP's de plata



adsorben  $H_2$  disuelto en agua, bajo las condiciones experimentales de la etapa 2. El  $H_2$  adsorbido en plata, que está en contacto con óxido férrico, reduce al  $Fe^{3+}$  del  $Fe_2O_3$  y lo transforma en  $Fe^{2+}$  de la magnetita. En la etapa tres, en el que se introduce  $H_2$ , las NP's de plata podrían actuar como catalizadores de la reacción de reducción del  $Fe^{3+}$  de la maghemita. Ambas reacciones en presencia de plata podrían suceder siguiendo la reacción.



En la etapa tres, en presencia de  $H_2$ , pero sin NP's de plata, no se detecta reducción de maghemita a magnetita, lo que indica que hace falta la plata para incrementar la rapidez de reducción electroquímica de  $Fe^{3+}$  a  $Fe^{2+}$ , es decir, de  $Fe_2O_3$  a  $Fe_3O_4$ , ver figura 6.9b.

### 6.1.3 Caracterización de NP's de plata.

Un segundo lote de muestras fue preparado, para realizar pruebas electroquímicas. En la figura 6.4a se muestra la micrografía obtenida por TEM, de las NP's de plata sintetizadas por método coloidal, su forma tiende a ser esférica. En la figura 6.4b se presenta la distribución de tamaño, el tamaño promedio es de 3.71 nm y la desviación estándar es de 1.07 nm. Una micrografía con alta resolución de una NP de plata, ver figura 6.4c, muestra una distancia interplanar de 2.33 Å, la que es muy cercana a la distancia interplanar de 2.35 Å del plano (111) para la plata que corresponde a la tarjeta JCPDS 03-065-2871. El pico ancho que se observa entre 15 y 20° 2θ se atribuye a la señal del vidrio amorfo, sobre el que se depositaron las NP's de plata. En la figura 6.11 se presenta la gráfica obtenida por DRX de polvos de las NP's de plata sintetizadas por método coloidal. Se obtiene un pico en los siguientes ángulos: 38.117, 44.279 y 64.428° 2θ, que corresponden a los planos (111), (200) y (220) de la

plata metálica de acuerdo a la tarjeta 00-004-0783 de JCPDS. Por DRX de polvos se corrobora que las nanopartículas sintetizadas corresponden a plata metálica.

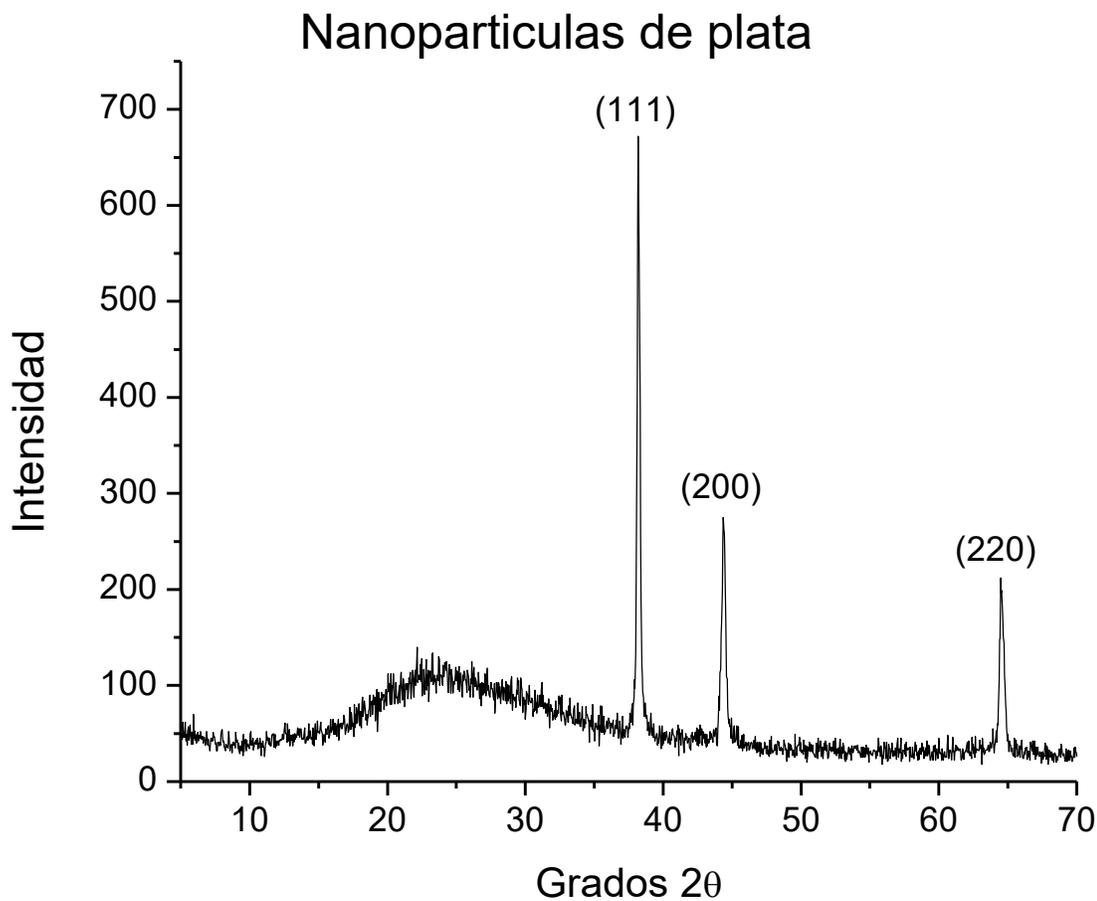


Figura 6.11 Difractograma de NP's de plata sintetizadas.

#### 6.1.4. Caracterización de especímenes de 304SS con y sin depósito de NP's de plata.

Los especímenes de 304SSox y 304SSoxAg se analizaron por SEM. En la figura 6.12a se muestra los cristales de óxido de hierro depositados sobre la superficie de 304SSox, los que tienen un tamaño en el intervalo de  $0.1 \mu m$  a  $3 \mu m$  y predomina una morfología de octaedro. Los especímenes preparados de esta manera se identifican

como 304SSox. La figura 6.12b corresponde a una micrografía obtenida por SEM de un espécimen de 304SSox al que se le aplicó un depósito de NP's de plata (304SSoxAg). La morfología y el tamaño de las partículas de óxido de hierro no se modificaron significativamente durante el proceso de depositado de NP's de plata. En la micrografía de 304SSoxAg también se observan partículas más pequeñas que tienen color blanco y mayor brillantez, correspondientes a NP's de plata formando agregados que se distribuyen sobre toda la superficie del espécimen de 304SSoxAg. El análisis por EDS indica una concentración de plata de 24.89 % en peso ver figura 6.12c.

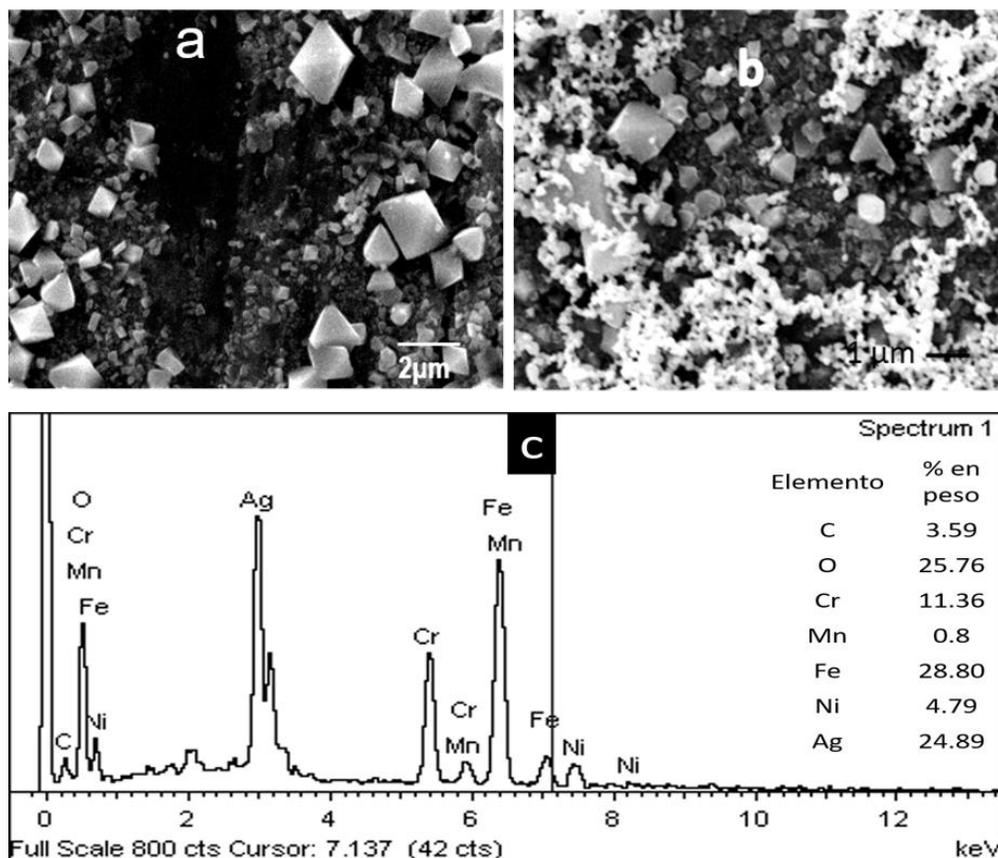


Figura 6.12. Micrografía por SEM de 304SS especímenes oxidados: a) antes de depósito de NP's de plata, b) después de depositar NP's de plata.

Por medio de análisis por Difracción de Rayos X (DRX) se determina que el depósito de partículas de óxido de hierro sobre 304SS consiste de dos fases cristalinas: una corresponde a  $Fe_2O_3$  fase maghemita, como se identifican en la figura 6.13A. La figura 6.13B corresponde al espécimen de 304SS con depósito de óxido de hierro y con depósito de NP's de plata. En este difractograma se observa un pico de difracción en  $38.121^\circ 2\theta$  que corresponde a plata metálica, los picos restantes corresponden al óxido de hierro fase magnetita con el pico más intenso en  $35.468^\circ 2\theta$ . La figura 6.13C Corresponde a 304SS oxidado y con depósito de NP's de plata que además fue sometido a la prueba de polarización durante 35 días a  $288^\circ C$  en agua desmineralizada. El pico que presenta corresponde a maghemita.

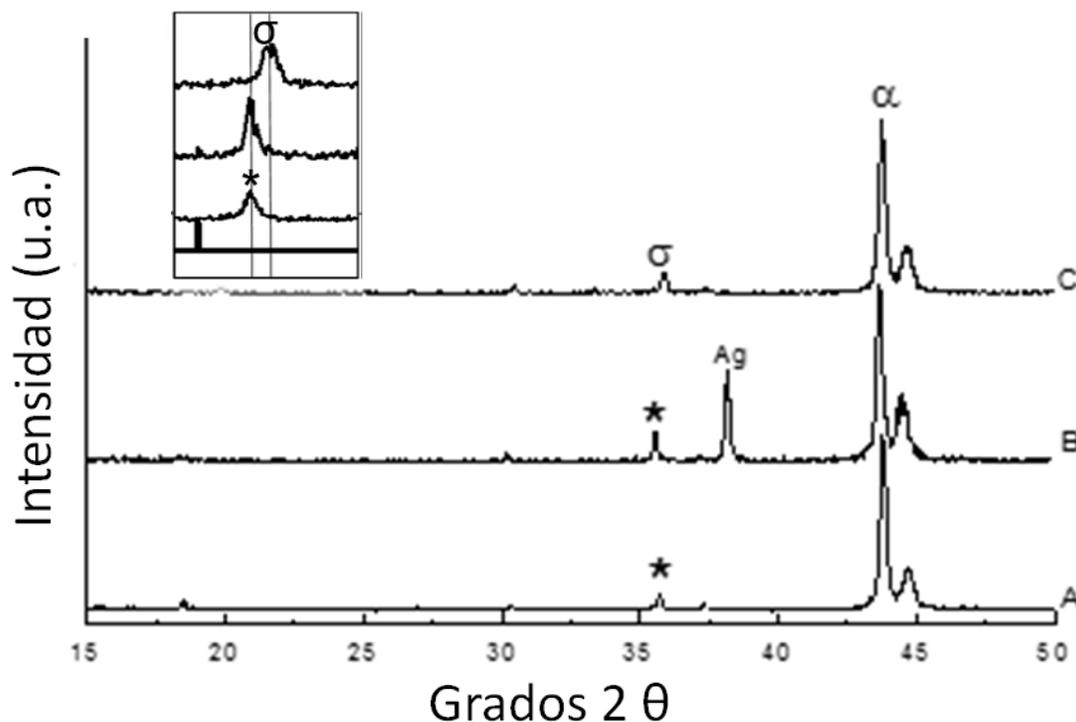


Figura 6.13.- Difractograma de DRX para especímenes de 304SS a distintas etapas del proceso: a) Oxidado, b) oxidado y con depósito de NP's de plata, c) oxidado y tratado térmicamente después de depositarle NP's de plata (\*) magnetita, ( $\alpha$ ) acero austenítico, ( $\sigma$ ) maghemita.



Por EDS en SEM se determinó que la concentración puntual de plata es 4.34 % en peso, ver figura 6.14, concentración que está en el límite de detección para el método de análisis de DRX, razón por la que no es posible observar el pico de difracción para plata metálica en el espécimen sometido a la prueba de polarización. No obstante, en la observación por TEM se logra determinar la presencia de plata metálica mediante análisis por EDS y se observan las NP's de plata sobre las partículas de óxido de hierro, ver inserción de figura 6.8. Por DRX también se puede observar que en presencia de plata ocurre una transformación de fase cristalina de maghemita a magnetita <sup>[104]</sup>. Los picos de difracción que se observan en  $43.62^\circ 2\theta$  y en  $44.50^\circ 2\theta$  corresponden a las fases cristalinas de acero austenítico y de ferrita delta, respectivamente.

Elemento	C	O	Si	Cr	Mn	Fe	Ni	Ag
% en peso	5.91	5.06	0.56	19.14	1.29	56.99	6.70	4.34

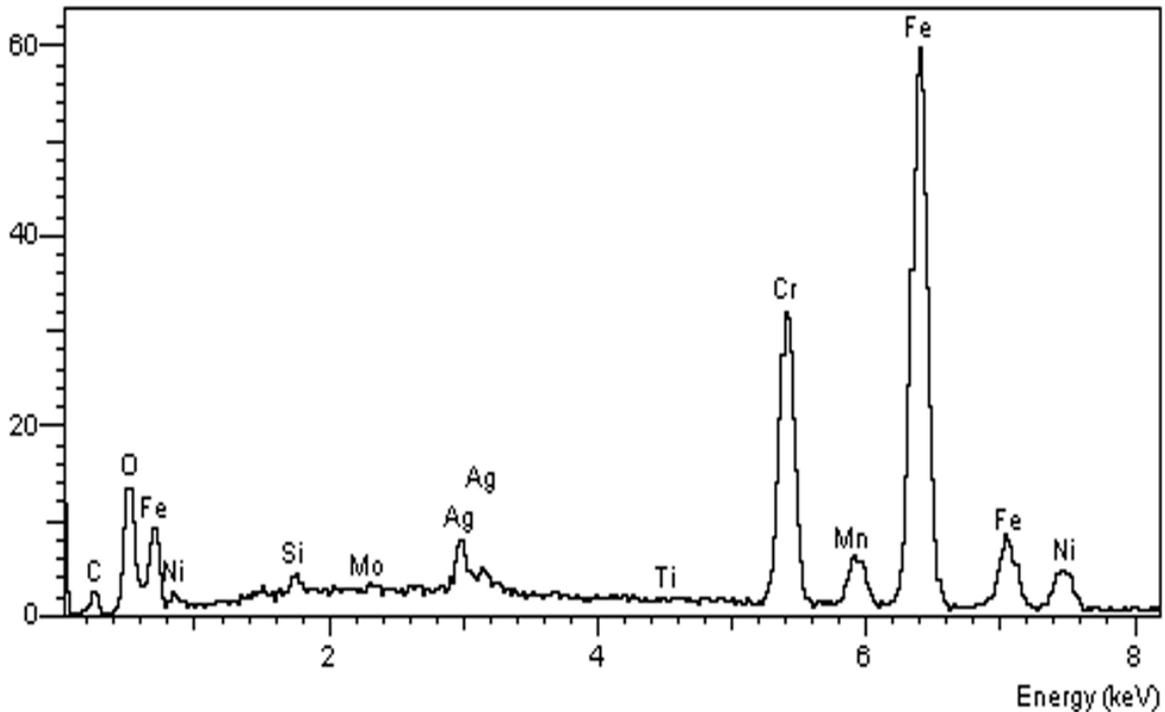


Figura 6.14.- Análisis semicuantitativo puntual por EDS en SEM de espécimen de 304SSoxAg sometida a prueba de polarización mostrando aun presencia de plata.

#### 6.1.5. Determinación del $ECP_{SHE}$ .

De los análisis electroquímicos realizados a los especímenes de 304SS se obtienen las curvas de polarización que se muestran en la figura 6.15. Después de procesar cada una de las curvas de polarización, se obtienen los valores de  $ECP_{SHE}$  que se presentan en la tabla 6.1 En las condiciones de prueba, sobre la superficie de 304SS se dan las siguientes reacciones: oxidación de  $H_2$ , reacción anódica, esta reacción, al igual que la reacción de reducción de  $O_2$  están representadas en las curvas de polarización. El  $ECP_{SHE}$  se presenta en el punto de intersección de la curva anódica y de la curva de reducción catódica de  $O_2$ . La rapidez de intercambio de electrones corresponde a la densidad de corriente de intercambio ( $i_0$ ), que se obtiene en el punto



de intersección de las curvas anódicas y catódicas de polarización, obtenidas en su zona lineal. Cuando la pendiente de la curva de oxidación tiende al infinito indica que cambios muy grandes del  $ECP_{SHE}$  se traducen en cambios muy pequeños en  $i_o$ , es decir, en rapidez de oxidación muy pequeña y la curva está controlada por difusión y por la ecuación de difusión de Nernst <sup>[99]</sup>.

El  $ECP_{SHE}$  del espécimen de 304SS oxidado (304SSox) y el  $ECP_{SHE}$  del espécimen de 304SS oxidado y tratado con un depósito de NP's de plata (304SS<sub>oxAg</sub>) se obtuvo bajo las condiciones experimentales que se indican en la tabla 6.1. Durante 34 días se obtuvo el  $ECP_{SHE}$  variando la concentración de oxígeno disuelto y de hidrógeno disuelto, el pH y la conductividad eléctrica del agua, para evaluar su efecto sobre el  $ECP_{SHE}$  y sobre la densidad de corriente en los especímenes de 304SSox y de 304SSoxAg. La concentración de  $O_2$  disuelto se hizo cambiar de  $\leq 10$  ppb a 2080 ppb, la concentración de  $H_2$  disuelto cambió de 48 a 134.9 ppb por medio del burbujeo de mezcla de gas  $H_2:N_2$  25:75 %. El potencial electroquímico de corrosión corregido respecto al electrodo estándar de hidrógeno ( $ECP_{SHE}$ ) se evaluó en los días 23 a 34, ver tabla 6.2. El  $ECP_{SHE}$  es función del contenido de  $O_2$  disuelto.

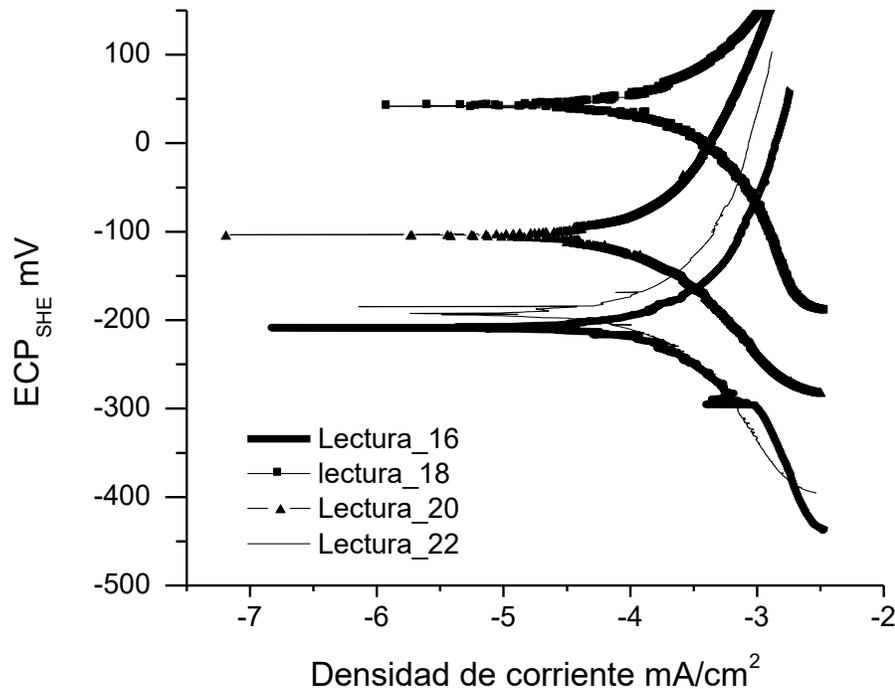
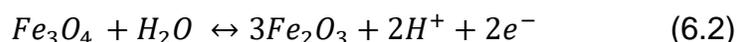


Figura 6.15.- Curvas de polarización de especímenes de 304SSoxAg, obtenidas a condiciones de oxígeno e hidrógeno disuelto indicadas en la tabla 6.1.

En la tabla 6.1 se puede observar que el espécimen 304SS<sub>oxAg</sub> siempre tiene  $ECP_{SHE}$  más negativos que el espécimen 304SS<sub>ox</sub>, este comportamiento se observa independientemente de la variación en conductividad eléctrica, oxígeno disuelto e hidrógeno disuelto; excepto en el caso en que la concentración de oxígeno disuelto alcanza 2080 ppm, en que se obtienen valores similares para los dos tipos de espécimen. Los resultados anteriores indican que el depósito de NP's de plata sobre el espécimen de 304SS<sub>oxAg</sub> llevan al  $ECP_{SHE}$  a valores de -251 mV, valores que permitirían teóricamente proteger al acero contra IGSCC puesto que es más negativo que el valor crítico de -230 mV [7]. Este resultado se explica por la capacidad de la plata para catalizar las reacciones de oxidación de  $H_2$  y de reducción de  $O_2$  mediante la adsorción de moléculas de hidrógeno y de oxígeno [107], para generar átomos activos



de ambos elementos <sup>[108, 14]</sup> los que pueden reaccionar entre ellos para formar moléculas de agua, como sucede cuando se utiliza platino <sup>[5]</sup>, o bien, la plata puede adsorber  $H_2$  y generar electrones libres; los que pueden reducir al  $Fe^{3+}$  de la maghemita para producir  $Fe^{2+}$  de la magnetita y de esta manera producir un potencial más negativo (-660 mV,  $E^0$  de la reacción <sup>[109]</sup>).



En las lecturas 12 y 16 de la tabla 6.1 se establecen condiciones semejantes a las que se tienen en un reactor nuclear tipo BWR, bajo estas condiciones se obtienen  $ECP_{SHE}$  de -251 y -227 mV, valores que permitirían proteger al 304SS contra la IGSCC <sup>[65]</sup>. Estas condiciones se alcanzan bajando la concentración de oxígeno disuelto e incrementando la concentración de hidrógeno disuelto para obtener la relación molar H/O mayor que 2, con la ventaja que la concentración de  $H_2$  es menor que 200 ppb, ver tabla 6.1.

Tabla 6.1.-  $ECP_{SHE}$  de espécimen de 304SS oxidado ( $ECP_{SHE}$  ox) y de espécimen de 304SS oxidado y tratado con depósito de NP's de plata ( $ECP_{SHE}$  oxAg), obtenido bajo las condiciones indicadas.

Lecturas	conductividad $\mu S/cm$	$[O_2]$ disuelto $\mu g/litro$	$[H_2]$ disuelto $\mu g/litro$	Relación molar H:O	Días	pH	$ECP_{SHE}$ ox mV	$ECP_{SHE}$ oxAg mV
11	0.64	330	143	6.93	20	5.05	-	-195
12	0.48	$\leq 10^*$	79.3	$\leq 125.87$	21	5	-	-251
16	0.66	$10^*$	137.5	$< 220$	22	4.39	-	-227
18	1.11	2080	48	0.37	26	4.85	+37	+43
20	0.81	1320	90	1.09	30	5.13	-40	-122
22	0.67	40	134.9	52.96	31	5.25	-128	-196
25	0.72	450	103.4	3.67	32	5.05	00	-100
26	0.84	900	65.4	1.16	33	5.05	+80	+50



\*límite de detección del medidor de oxígeno utilizado: 10 ppb. - No se obtuvieron estos datos.

#### 6.1.6. Determinación del efecto de la relación molar $H_2/O_2$ sobre el $ECP_{SHEoxAg}$ .

En la figura 6.16 se grafican los valores de  $ECP_{SHE}$  contra los valores de la relación molar  $H_2/O_2$  presentados en la tabla 6.1. Se obtiene una función logarítmica decreciente, en la que al aumentar la relación molar  $H_2/O_2$ , el  $ECP_{SHEoxAg}$  se hace más negativo a una rapidez muy grande hasta llegar a la relación molar de 6.93, después de esta relación molar la función es asintótica. Este comportamiento indica que se necesita una relación molar  $H_2/O_2$  mayor que 6.93 para obtener  $ECP_{SHE}$  del orden de -230 mV [7]. Un comportamiento similar al descrito anteriormente se obtuvo cuando Y.J. Kim trató un espécimen de 304SS oxidado con un depósito a base de partículas de platino y se le determinó su  $ECP_{SHE}$  [5], los valores más negativos de  $ECP_{SHE}$  los atribuyeron a que el  $O_2$  disuelto experimenta una reacción de reducción por el  $H_2$  aplicado y el platino aceleró la reacción de reducción, por lo que alcanzó su máxima eficiencia cuando la relación molar  $H_2/O_2$  estuvo en alrededor de dos, que es la relación estequiométrica para la formación de agua a partir de dos moléculas de hidrógeno y una de oxígeno. Cuando se sustituye el platino por plata, la relación molar  $H_2/O_2$  para alcanzar los -230 mV. vs. SHE, es de alrededor de 6.93. La diferencia observada entre las relaciones molares  $H_2/O_2$  para plata y platino podría atribuirse a que la actividad catalítica del platino en este tipo de reacción es más alta que en la plata [107, 110], debido a que el  $H_2$  es adsorbido con mayor energía por el platino que por la plata como lo indica el diagrama de Balandin [111]. El significado de lo dicho anteriormente es que el platino disociará un mayor número de moléculas de hidrógeno que las disociadas por las NP's de plata. Para disociar el mismo número de moléculas de hidrógeno con plata que las que se disocian con platino, se necesita una mayor concentración de moléculas de hidrógeno, es decir, una mayor relación molar  $H_2/O_2$ . Los  $ECP_{SHE}$  del espécimen de 304SS oxidado presenta el mismo comportamiento que el espécimen de 304SS con depósito de NP's de plata, ver figura 6.16. Sin embargo,

sus valores de  $ECP_{SHE}$  son menos negativos, la diferencia se atribuye al efecto catalítico de las NP's de plata.

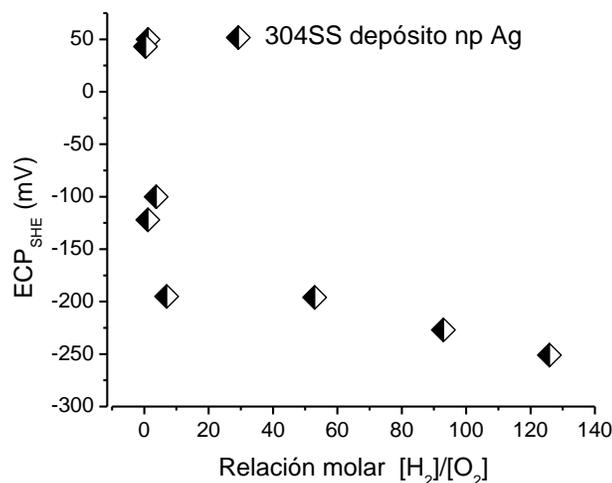


Figura 6.16  $ECP_{SHEoxAg}$  a diferentes relaciones molares  $H_2/O_2$

La figura 6.17 presenta los  $ECP_{SHE}$  de especímenes de 304SS con dos tipos de tratamiento, uno solamente esta oxidado ( $304SS_{ox}$ ) y el otro además de oxidado tiene un tratamiento con un depósito de NP's de plata ( $304SS_{oxAg}$ ). Para las distintas relaciones molares  $H_2/O_2$ , el  $ECP_{SHE}$  del espécimen de  $304SS_{oxAg}$  es más negativo que el que corresponde al espécimen de  $304SS_{ox}$ . A relación molar  $H_2/O_2$  menor que uno, no hay diferencia significativa entre los dos tratamientos del 304SS. Cuando la relación molar  $H_2/O_2$  es de 1.16 hay una diferencia de 30 mV entre los dos tipos de tratamiento en 304SS. Una vez que la relación molar  $H_2/O_2$  alcanza valores de 3.67, la diferencia en  $ECP_{SHE}$  es de 100 mV entre los dos especímenes en estudio. Esto se explica por el efecto de las partículas de plata como catalizadores de las reacciones de oxidación de  $H_2$  y la reducción de  $O_2$ , lo que abate la concentración de  $O_2$  y con ello la del  $ECP_{SHE}$ . Con una relación molar  $H_2/O_2$  de 52.96, el  $ECP_{SHE}$  de del espécimen  $304SS_{ox}$  alcanza -128 mV, mientras que el espécimen  $304SS_{oxAg}$  alcanza -196 de  $ECP_{SHE}$  demostrando el efecto catalítico de las partículas de plata, aún a altas concentraciones de  $O_2$ , ver tabla 6.1. Los trabajos que utilizan platino como

catalizador, necesitan una relación molar  $H_2/O_2$  entre 2 y 3 [5]. La plata permite abatir el  $ECP_{SHE}$  a valores inclusive menores que -230 mV. La forma y estructura de partículas metálicas pequeñas (1-10 nm de diámetro) soportadas en sustratos de óxido de hierro, ver figura 6.8a, y el efecto de la interacción entre sustrato y partícula son importantes en catálisis heterogénea, debido a que determinan las energías libres de la superficie de las partículas y de la interfase entre partícula y sustrato [112]. Spencer et al [113] observaron que el plano (111) de la plata presenta actividad catalítica 418 veces mayor que el plano (100) y 20 veces mayor que el plano (110). Las partículas de plata depositadas sobre el 304SS presentan el plano (111) más intenso, ver figura 6.11. Además, la figura 6.4c muestra que las partículas sintetizadas tienen distancias interplanares que corresponden al plano (111) de la plata.

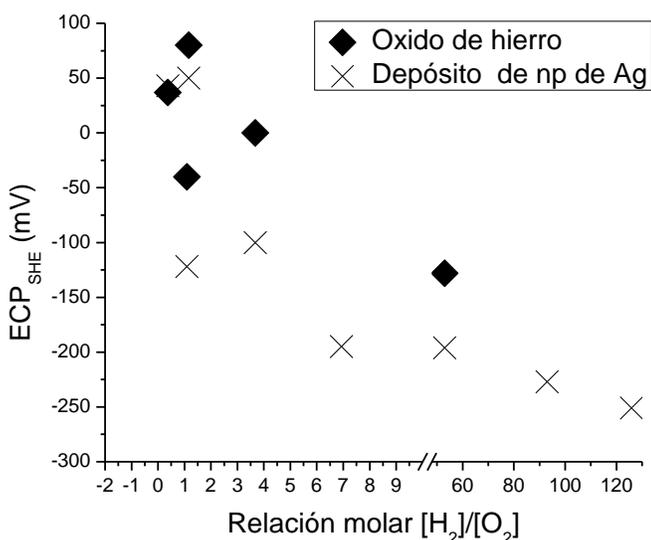


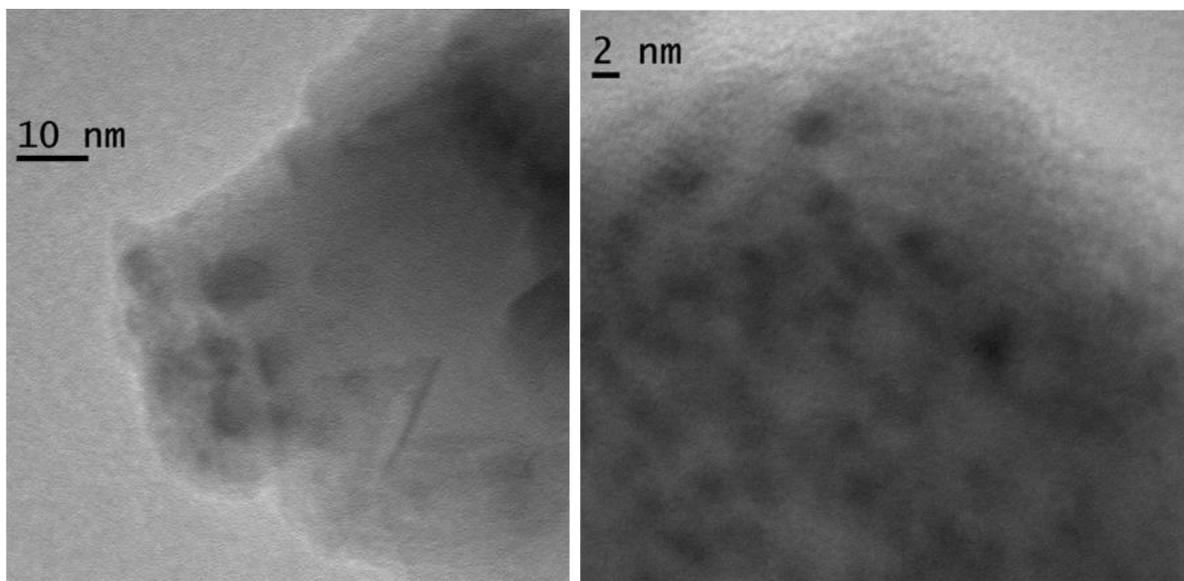
Figura 6.17  $ECP_{SHE}$  de  $304SS_{ox}$  y de  $304SS_{oxAg}$ .

Los trabajos hechos con platino no relacionaron los potenciales negativos obtenidos, con la formación de magnetita, por esa razón no se los atribuyeron a su potencial estándar más negativo (-660 mV) [109]. En el caso en que la causa de un potencial más negativo sea la magnetita que se forma por reducción de maghemita mediante el  $H_2$  adsorbido por la plata, será necesario, además de aumentar la concentración de

NP's de plata, incrementar el espesor y densidad de la capa de óxido de hierro que cubre la superficie de 304SS con el fin de incrementar la aportación de la magnetita para lograr un potencial más negativo y/o una mayor pasivación.

### 6.1.7. NP's de plata después de las pruebas de Polarización.

La figura 6.18 muestra la micrografía obtenida por TEM de una capa de óxido de hierro retirada de la superficie de 304SSoxAg que fue sometida a prueba de polarización bajo condiciones de un reactor nuclear de agua hirviente, excepto la radiación. El sustrato corresponde a la fase cristalina obtenida de la oxidación del 304SS, óxidos de hierro, cromo y níquel. El contraste oscuro corresponde a las NP's de plata, se observa que su tamaño no cambia significativamente respecto al tamaño que se obtuvo en la síntesis. El análisis por EDS indica una concentración de plata de 0.41 % en peso.



Elemento	Ag	Fe	Cr	Ni	O
% atómico	0.41	20.78	10.71	0.44	67.66

Figura 6.18 NP's de plata depositadas en sustrato de óxido de hierro.

### 6.1.8. Determinación del efecto de NP's de plata sobre la reducción de oxígeno.

Es ampliamente aceptado que el mecanismo de reducción de oxígeno es por medio de una de dos rutas <sup>[114]</sup>, ver figura 6.19, 1) la reducción directa con  $4e^-$ , que inicia con la adsorción de  $O_2$  sobre la superficie del catalizador (platino, hierro, plata o algunos óxidos de metales de transición) y continúa con el rompimiento de la unión O-O. 2) El mecanismo alternativo involucra dos etapas de reducción con  $2e^-$  en cada una, en las que se forma  $H_2O_2$  como producto final o como producto intermedio que después se reduce o sufre una desproporción química. Prevalecerá uno de los dos, en función de la estructura y tamaño del material <sup>[114]</sup>.

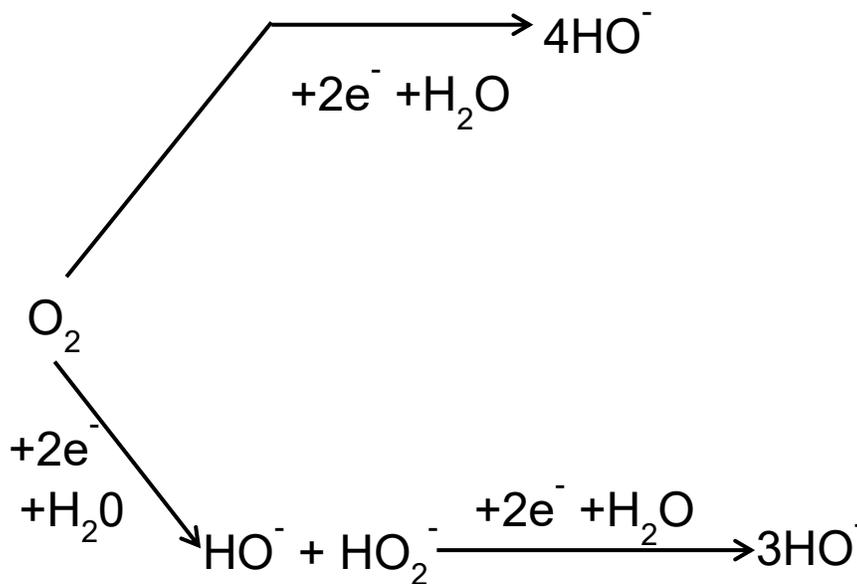


Figura 6.19.- rutas del mecanismo de reducción de oxígeno sobre platino, plata y algunos óxidos de metales de transición.

En los últimos cinco años, se ha encontrado que las NPs de plata son buenos catalizadores de la reacción de reducción del oxígeno en soluciones alcalinas cuando



se aplican en celdas de combustibles de membrana de intercambio aniónicas [115]. Previamente se había demostrado que su comportamiento electrocatalítico era similar al del platino en el volumen [116]. En los dos casos, cuatro electrones se transfieren a la molécula adsorbida, por esta razón el producto de la reacción es agua. En NPs de plata mayores que 100 nm la reacción de reducción de oxígeno (ORR) sigue la ruta de cuatro electrones mientras que en NPs entre 0.7 y 3.3 nm la ruta que prevalece es la de 2+2 electrones, no obstante sigue presentándose buena actividad catalítica. Otro factor importante sobre la ruta de la reacción es la estructura, En el caso en que la cara del cristal es la (111) la ruta de la reacción es la de 4 electrones mientras que con la cara (100) la reacción de reducción sigue la ruta de 2+2 electrones (dos pasos) [116]. Respecto a la morfología, se ha observado que las superficies irregulares y oxidadas presentan más actividad en la ORR y una mayor actividad específica; pero tiene un número menor de transferencias de electrones. En el caso en que la concentración de NPs de plata es alta se obtiene un mayor número de electrones transferidos por cada molécula de oxígeno. La cinética de la ORR es muy lenta, para acelerarla es necesario que las NP's estén dispersas y tengan una distribución de tamaño lo más angosta posible, es decir, sin tener tanta diferencia de tamaños en la distribución o variaciones en un intervalo de tamaño estrecho. Además, Es necesario un buen contacto eléctrico entre las NP's de plata y el sustrato (óxido de hierro) para una buena actividad catalítica. Las partículas previamente sintetizadas deberán estar libres de cualquier recubrimiento para asegurar una buena eficiencia y alta densidad de corriente electroquímica. Por la razón anterior las NP's que se utilizan en este trabajo no contienen ningún recubrimiento protector, tienen una distribución de tamaño angosta y su tamaño promedio es de 3.71 nm. Por el lado del sustrato, la magnetita es un buen conductor eléctrico y las NPs de plata se dispersan muy bien sobre las partículas de óxido de hierro. Además, la técnica de curvas de polarización permite obtener parámetros cinéticos de las reacciones catódicas y anódicas que ocurren en los sistemas. De la figura 6.20 se obtuvieron los valores de la densidad de corriente de intercambio ( $i_0$ ) que se atribuyeron a la reacción  $H_2/H^+$ , debido a las condiciones



ensayadas, de acuerdo al diagrama de Pourbaix (Figuras 1.5 el hierro, cromo y níquel forman óxidos estables). Estos valores de  $i_0$  se muestran en la tabla 6.2, los valores de  $i_{0\ H_2/H^+}$  mayores para del espécimen con depósitos de plata, indican que la oxidación anódica del hidrógeno es catalizada por el depósito de NP's de plata. (ver curva anódica desplazada a la derecha). En el caso de la reacción catódica, se detectan dos regiones una a bajos sobrepotenciales y densidades de corriente ( $i_{cd}$ ), que se denominó zona 1 y una segunda zona a altas densidades de corriente ( $i_{hcd}$ ) y sobrepotenciales, denominada zona 2. Los valores de  $i_0$  para la reacción de reducción del  $O_2$  en el cátodo son más bajos en los depósitos de plata respecto al  $i_0$  para el espécimen de 304SS que solamente esta oxidado en la zona 1, lo que significa que las partículas de plata están reduciendo a una velocidad menor al oxígeno que en el espécimen sin partículas. En el espécimen de 304SSoxAg que tiene depósito de NP's de plata la descarga catódica de hidrógeno ocurre en -360 mV mientras que en el espécimen de 304 SS oxidado tiene lugar a -457 mV, lo que significa que la superficie con NP's de plata también cataliza la reducción de ión  $H^+$  a Hidrógeno a un sobrepotencial menor que para del espécimen oxidada. La diferencia en corrientes límite  $i_{lim}$  entre del espécimen con NP's de plata ( $0.0013\ mA/cm^2$ ) y en del espécimen oxidada ( $0.0022\ mA/cm^2$ ), también podría indicar que en la cercanía del electrodo la concentración local de oxígeno disuelto es menor en del espécimen 304SSoxAg.

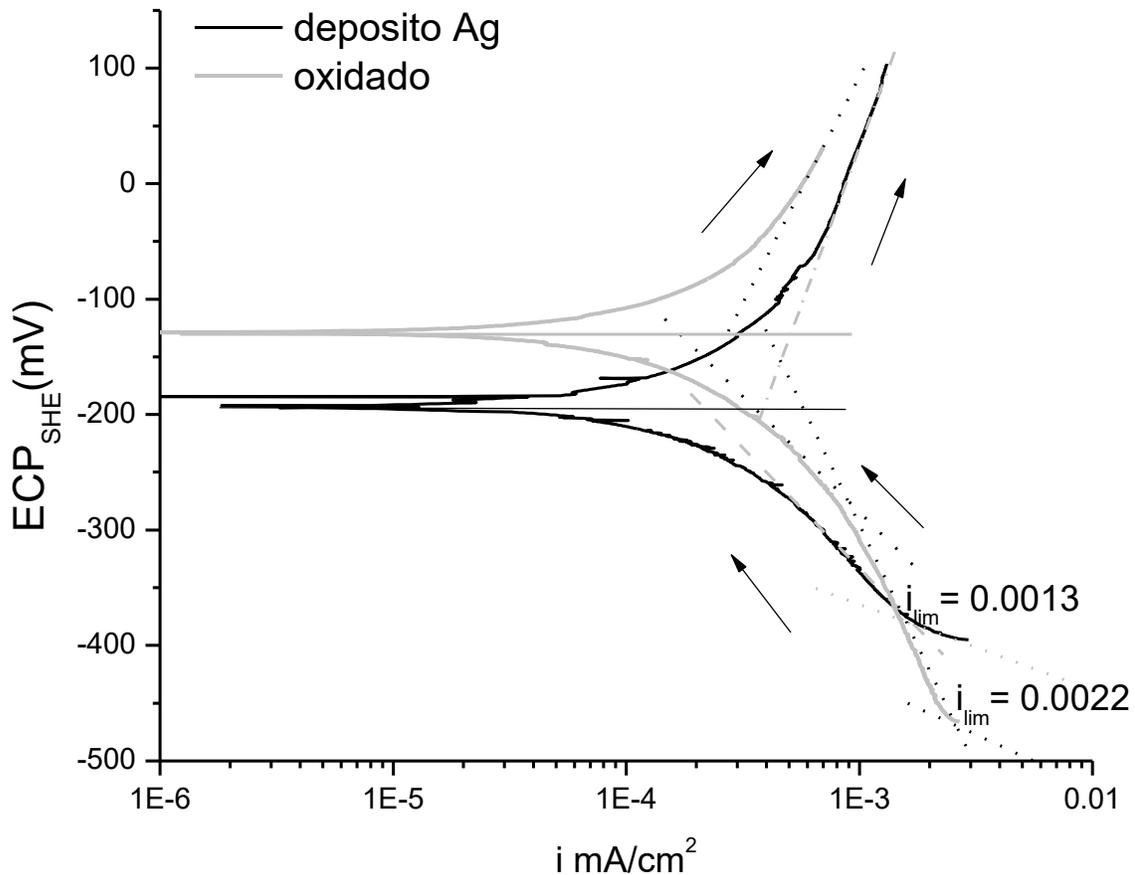


Figura 6.20 Curvas de de polarización de 304SS, una con depósito de NP's de Ag, otra con óxido de hierro, ambas en medio acuoso a 288°C, presión de 8.3 MPa, conductividad eléctrica  $0.67\mu S/cm$ , concentración de oxígeno 40 ppb y 134.9 ppb hidrógeno.

Tabla 6.2.- Valores de  $i_0$  para espécimen de 304SS oxidado y para espécimen de 304SS oxidado y con depósito de NP's de plata a baja densidad de corriente de intercambio ( $I_{0lcd}$ ) y a alta densidad de corriente de intercambio ( $I_{0hcd}$ ).

Tratamiento	$i_0 H_2/H^+$ (mA/cm <sup>2</sup> )	$I_{0lcd}$ (mA/cm <sup>2</sup> )	$I_{0hcd}$ (mA/cm <sup>2</sup> )	$I_{lim}$ (mA/cm <sup>2</sup> )
304SS <sub>ox</sub>	$2.07 \cdot 10^{-4}$	$1.709 \cdot 10^{-4}$	$3.73 \cdot 10^{-4}$	$2.2 \cdot 10^{-3}$
304SS <sub>oxAg</sub>	$3.73 \cdot 10^{-4}$	$1.46 \cdot 10^{-4}$	$2.16 \cdot 10^{-4}$	$1.3 \cdot 10^{-3}$

Con el propósito de eliminar el efecto de corriente límite en las curvas de polarización se sustituye la  $i$  por  $i/i_{lim}-i$ . En la figura 6.21 se muestra el resultado.

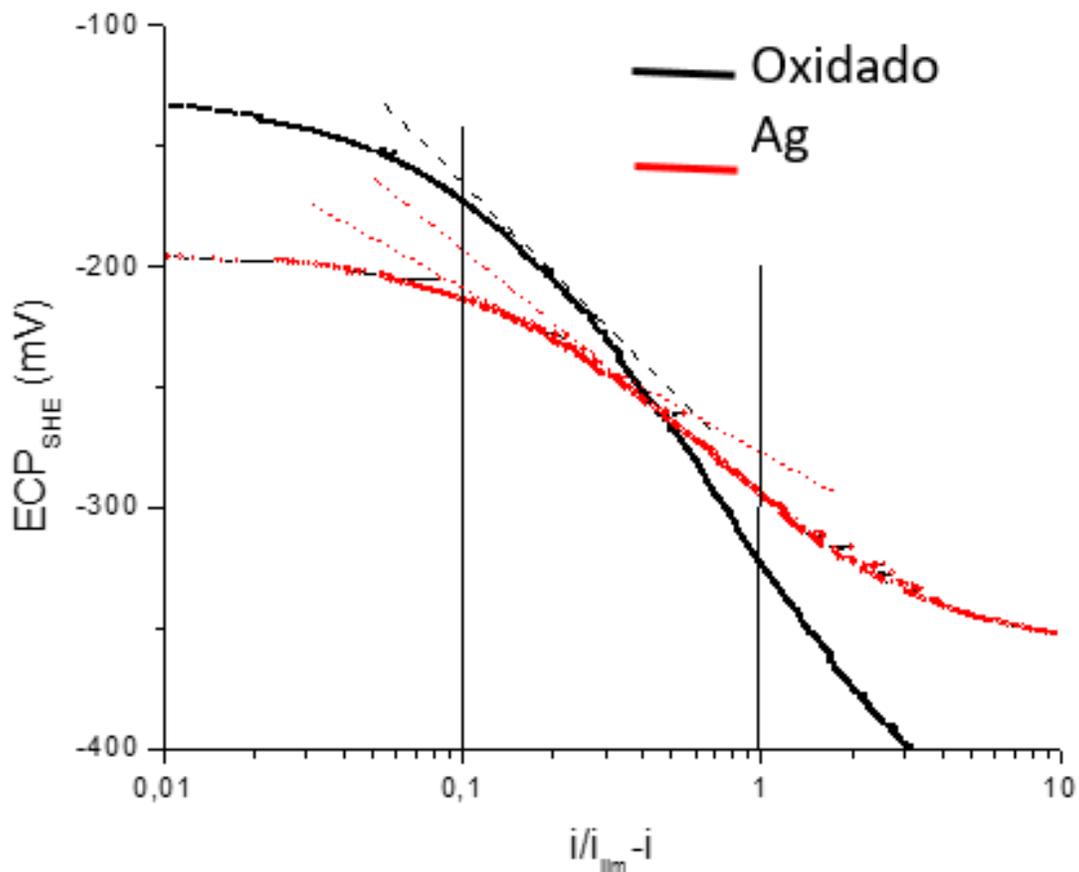


Figura 6.21.- Gráfica de  $i/i_{lim}-1$  contra Potencial, que corresponde al ajuste de la figura 6.20.

En la zona catódica se pueden ver dos pendientes de Tafel, lo que quiere decir que están presentes dos mecanismos de reacción.

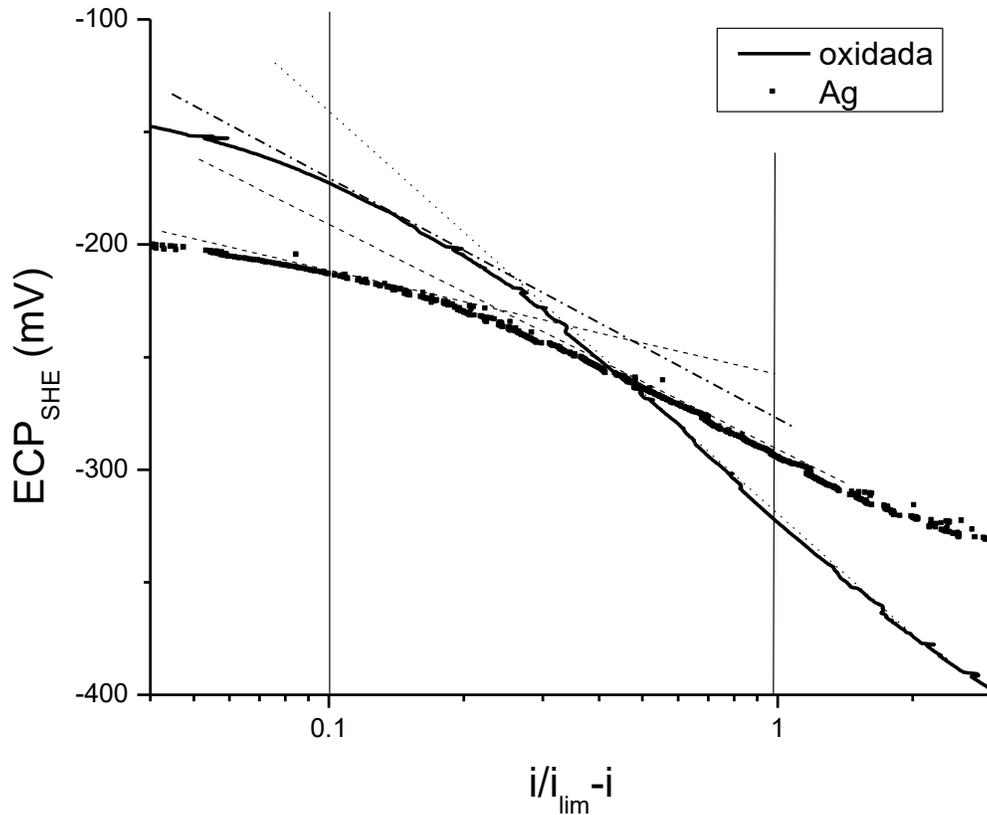


Figura 6.22. Vista aumentada de una zona de la figura 6.21.

Con una amplificación de la figura 6.21 se aprecian mejor las dos pendientes, (figura 6.22)

Para el espécimen de 304SS oxidado a baja densidad de corriente, ( $i_{cd}$ ) o zona catódica 1, la pendiente de Tafel es  $\beta_{icd} = -105 \text{ mV/dec}$  y a densidad de corriente alta ( $i_{cd}$ ) ó zona catódica 2, la pendiente de Tafel es  $\beta_{hcd} = -176 \text{ mV/dec}$ , (ver tabla 6.3)

Para el espécimen de 304SS<sub>oxAg</sub> a densidad de corriente baja la pendiente de Tafel es  $\beta_{icd} = -47 \text{ mV/dec}$  y para densidad de corriente alta es  $\beta_{hcd} = -144 \text{ mV/dec}$ . En ambos casos se necesitan voltajes bajos para que con depósito de NP's de plata se obtenga una década de corriente, lo que quiere decir que la cinética de reducción de  $O_2$  es más rápida cuando se tiene depósito de NP's de plata que cuando el espécimen de 304SS solamente tiene óxido de hierro.



Los valores correspondientes de los coeficientes de transferencia catódica  $\alpha_c$  [117] se obtienen con la expresión

$$\alpha_c = -\frac{2.3RT}{F} \frac{1}{\beta_c} \quad (6.2)$$

Donde R es la constante de gases ideales, T es la temperatura absoluta (K), F es la constante de Faraday y  $\beta_c$  la pendiente catódica de Tafel en mV/década. El  $\alpha_c$  se puede relacionar con el número de electrones intercambiados (n) y con el factor de simetría  $\beta$ , por medio de la ecuación 6.2.

$$\alpha_c = n\beta \quad (6.3)$$

Esta ecuación permite inferir los valores de n siempre y cuando se efectúen los supuestos adecuados, por ejemplo, los valores de  $\beta$  exigen que la suma de los factores de simetría en las direcciones catódica y anódica debe ser 1 [117].

Los coeficientes de transferencia catódica  $\alpha_c$ , el número de electrones que se intercambian n, y el factor de simetría  $\beta$ , (ver tabla 6.3), se pueden calcular con las siguientes ecuaciones.

$$\alpha_c = -\frac{2.3(8.314)(561.15)}{96494} \frac{1}{\beta_c} \quad (6.4)$$

$$\alpha_c = -0.11 \frac{1}{-0.105} \quad (6.5)$$

$\alpha_c = 1.06$ , si  $n=4$  y

$$\beta = \alpha_c/n \quad (6.6)$$

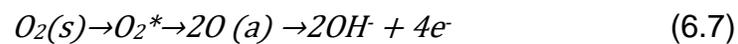
$\beta = 0.26$

Tabla 6.3.- Coeficientes de transferencia catódica para las densidades de corriente baja y alta en agua a 288°C y 8.3 MPa.

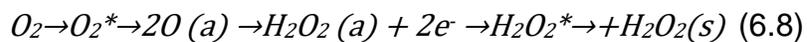


Tratamiento	$\beta_{lcd}$ (mV/dec)	$\alpha_c$ lcd	Nlcd	$\beta_{hcd}$ (mV/dec)	$\alpha_{chcd}$	nhcd
Óxido de hierro	-105	1.06	4	-176	0.325	2
Depósito de Ag	-47	2.36	4	-144	0.771	2

El mecanismo de reducción del  $O_2$  sobre la plata a pH intermedio será <sup>[118]</sup>.



Teniendo como reacción intermedia



En donde (s) indica que se encuentra en solución, (a) que esta adsorbido y (\*) indica un sitio sobre NP's de plata depositada sobre la superficie de 304SS oxidado.

El mismo mecanismo se sugiere para la reducción de  $O_2$  sobre Pt. <sup>[119]</sup>.

Los valores de  $\alpha_{clhc}$  para peróxido (reacción 6.7) para 304SS<sub>oxAg</sub> implican el intercambio de 4 electrones (nlhc) en la primera región catódica y está asociado con la reacción 6.6 completa. Lo mencionado anteriormente está de acuerdo con García et al. <sup>[120]</sup> y González-Huerta et al <sup>[121]</sup>. Los dos trabajos citados anteriormente consideran que la etapa dominante en la reacción 6.6 es la transferencia del primer electrón de la plata hacia la molécula de oxígeno que se encuentra adsorbida en la superficie del electrodo. El  $\alpha_{chc}$  de los especímenes en la segunda región catódica tiene que ver con el intercambio de dos electrones y se asocia con la reacción 6.7 de productos intermedios. García et al <sup>[120]</sup> atribuyen este comportamiento de  $\alpha_{chcd}$  a una reacción más lenta que genera productos intermedios como peróxido de hidrógeno que tiene efecto sobre la rapidez de reacción.

### 6.1.9. Efecto de la conductividad eléctrica sobre ECP y sobre relación molar $H_2/O_2$ .

La figura 6.23 indica que la mínima conductividad eléctrica del agua se obtiene cuando la relación molar  $H_2/O_2$  alcanza valores entre 1.16 y 3.67, con esta relación molar se espera obtener el menor  $ECP_{SHE}$ .

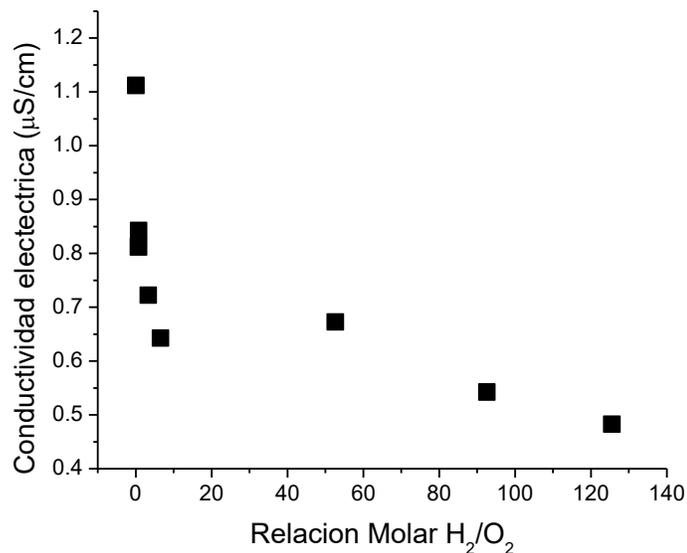


Figura 6.23.- Conductividad eléctrica del agua a distintas relaciones molares de hidrógeno y oxígeno.

Es bien conocido que la conductividad también depende de otros factores como el contenido de iones, el contenido de gases, temperatura, el tiempo de limpieza del circuito de recirculación, etc. De acuerdo a la figura 6.23 la mayor rapidez de cambio de conductividad eléctrica se obtuvo en esta serie de experimentos con la relación molar  $H_2/O_2$  entre 2 y 3, el cambio posterior ocurre a velocidad.

En la figura 6.24 se observa que menores  $ECP_{SHE}$  se obtienen cuando la conductividad eléctrica tiene valores entre 0.6 y 0.7  $\mu S/cm$  los que corresponden con una relación molar  $H_2/O_2$  entre 1.16 y 3.67 como se puede ver en la figura 6.23. Por

otro lado, se puede ver que el  $ECP_{SHE}$  se incrementa en la medida que lo hace la conductividad eléctrica. La dispersión observada indica la presencia de otras variables, que pueden ser: la alta concentración de oxígeno disuelto, presencia de iones cloruro, silicio, etc.

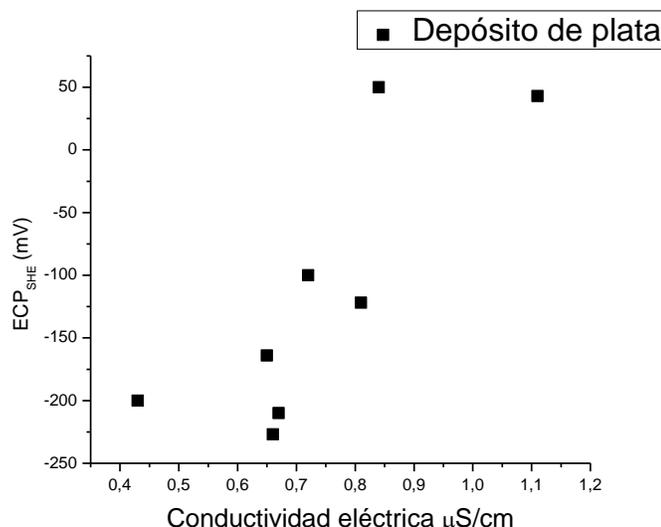


Figura 6.24.- Comportamiento del  $ECP_{SHE}$  respecto a la conductividad eléctrica en probeta de 304SS con depósito de NP's de plata.

#### 6.1.10. Efecto del pH sobre abatimiento del $ECP_{SHE}$ .

En la figura 6.25 se puede ver que en ambos especímenes un pH entre 4.8 y 5.3 se mantuvo en los experimentos para obtener los  $ECP_{SHE}$ . Además, se observan  $ECP_{SHE}$  más negativos a pH más alcalinos, lo que implica una mayor protección del acero, pero hay que recordar que el  $ECP_{SHE}$  es función de más de una variables <sup>[122]</sup>. Por otro lado, Wang, J., et al, 2003 <sup>[123]</sup>, observaron que la plata adsorbe moléculas de oxígeno y de hidrógeno y esa adsorción aumenta al incrementarse el pH, en el intervalo de pH ácido, y disminuye en el intervalo de pH alcalino <sup>[123]</sup>. El abatimiento del  $ECP_{SHE}$  en función del pH es más eficiente en los casos en que el 304SS ha sido tratado con un depósito de NP's de plata, que en el caso en que solamente contiene depósito de óxido de hierro, comportamiento que se explica por la capacidad de la plata para adsorber  $H_2$  <sup>[124]</sup>. El  $H_2$  adsorbido en plata reacciona catalíticamente con el  $O_2$  disuelto

para formar agua y de esta manera se explica el abatimiento del  $ECP_{SHE}$  por la presencia de NP's de plata [14, 71] ya que se disminuye la concentración de oxígeno disuelto alrededor del electrodo de acero inoxidable oxidado y por lo tanto, disminuye su  $ECP_{SHE}$ .

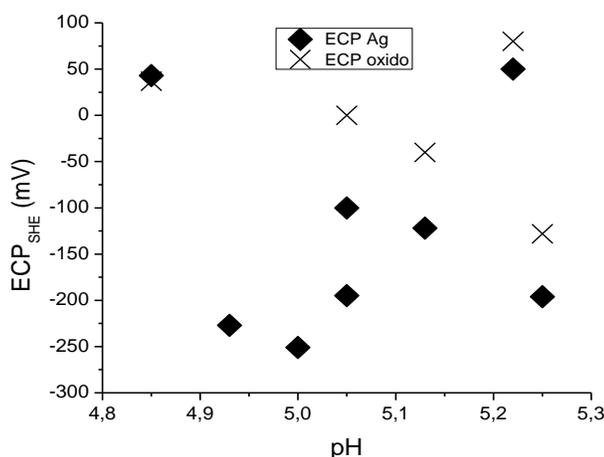


Figura 6.25.- Efecto del pH sobre el  $ECP_{SHE}$  del 304SS con recubrimiento de óxido y NP's de plata y con recubrimiento solamente de óxido de hierro.

En la figura 6.26 se observa que a mayor concentración de  $H_2$  disuelto, la conductividad eléctrica es menor, lo que indica que el  $H_2$  podría estar actuando como reductor electroquímico del  $O_2$  disuelto y de esta manera abatiría la conductividad eléctrica.

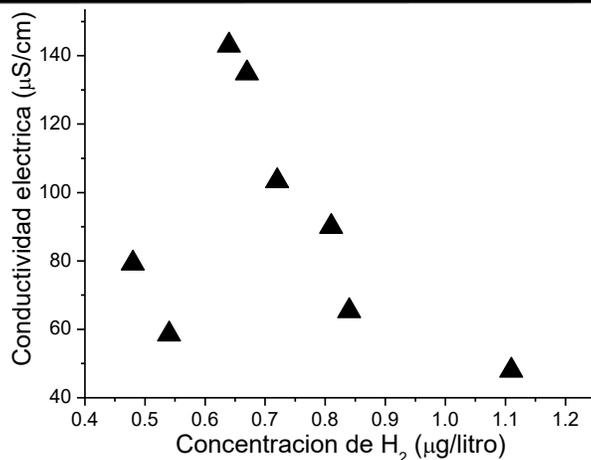


Figura 6.26.- Relación entre la concentración del  $H_2$  disuelto en agua con la conductividad eléctrica en agua.

La figura 6.27 muestra la evolución del  $ECP_{SHE}$  como una función de los días transcurridos en la prueba, las etiquetas en cada punto indican la relación molar  $H_2/O_2$ , de acuerdo a la tabla 6.4. Para la muestra de 304SS<sub>oxidada</sub> Ag el  $ECP_{SHE}$  se mantiene menor que -200 mV respecto al tiempo, en los casos en que la relación molar  $H_2/O_2$  es mayor que 6.93, lo que indica que manteniendo una relación molar  $H_2/O_2$  mayor que 6.93 el efecto de las NP's de plata se mantiene sobre los valores de  $ECP_{SHE}$ .

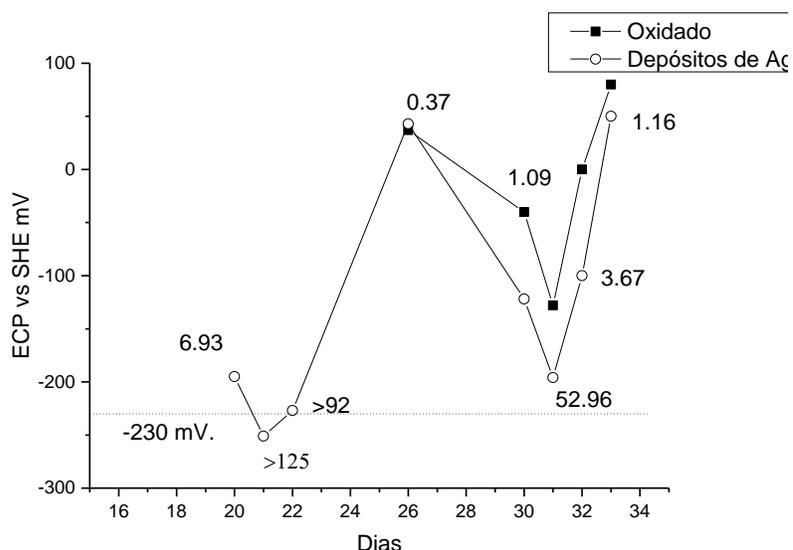


Figura 6.27.- Evolución del ECP respecto de los días que los especímenes de 304SSox y 304SSoxAg estuvieron sometidos a condiciones indicadas en la tabla 7.4. Los números indican la relación  $H_2/O_2$ .

En los casos en que el  $ECP_{SHE}$  se hace menos negativo al incrementar el tiempo, más bien se debe a valores de la relación molar  $H_2/O_2$  menores que 6.93.

Tabla 6.4.- Efecto del tiempo sobre el ECP del 304SS oxidado y 304SS oxidado y con depósito de NP's de plata en las condiciones descritas.

Lectura	Especímen	Conductividad ( $\mu S/cm$ )	$O_2$ (ppb)	pH	$H_2$ (ppb)	$ECP_{SHE}$
5	304SSoxidado	1.98	1950	5.14	0.04	-461
	304SSoxidadoAg					-164
6	304SSoxidado	1.47	840	5.01	0.04	-184
	304SSoxidadoAg					-162



7	304SS <sub>oxidado</sub>	1.32	<10	5.13	0.08	-201
	304SS <sub>oxidadoAg</sub>					-192
8	304SS <sub>oxidado</sub>	1.52	3810	4.91	0.09	-195
	304SS <sub>oxidadoAg</sub>					-165
12	304SS <sub>oxidado</sub>	1.5	<10	5.18	0.14	-163
	304SS <sub>oxidadoAg</sub>					-141

#### 6.1.11 Discusión del efecto de las NP's de Plata.

Las NP's de plata depositadas sobre 304SS<sub>ox</sub>, durante el depósito hidrotermal (150°C), tal parece que reducen al Fe<sup>3+</sup> de la maghemita (Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) para generar Fe<sup>2+</sup> en la Magnetita Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>. La Magnetita permanece sobre el espécimen, aún después de ser sometida a condiciones de 288°C y 8 MPa de presión, e incluyendo el burbujeo de mezcla H<sub>2</sub> 25% y N<sub>2</sub> 75%. En todas las condiciones experimentales ensayadas, en cuanto la relación de H<sub>2</sub>/O<sub>2</sub> es mayor a 1, los ECP<sub>SHE</sub> del espécimen de 304SS<sub>oxAg</sub> son menores a los del espécimen 304SS<sub>ox</sub> expuestos al mismo medio y tiempo, para considerar admitiendo sin conceder que existieran errores en la medición de los parámetros como ECP<sub>SHE</sub>, concentración de Oxígeno, concentración de Hidrógeno, conductividad y pH.

Experimentalmente se obtiene un ECP<sub>SHE</sub> cercano a -230 mV cuando predomina Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> en el óxido de hierro sobre 304SS<sub>oxAg</sub>, en tanto que cuando en el espécimen de 304SS<sub>ox</sub> predomina el Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, el ECP<sub>SHE</sub> más negativo es de -128 mV. Con la mínima concentración de hidrógeno (48 µg/l) y con alta concentración de oxígeno (2080 µg/l) [H<sub>2</sub>/O<sub>2</sub> 0.02 ppb] los ECP<sub>SHE</sub> son positivos y semejantes para los especímenes de 304SS<sub>ox</sub> y 304SS<sub>oxAg</sub>.

Los potenciales cercanos y menores a -230 mV vs SHE, se alcanzan cuando la relación molar H<sub>2</sub>/O<sub>2</sub> es mayor a 92. Los dos requisitos mencionados se alcanzan burbujeando mezcla de gases 25% H<sub>2</sub>:75% N<sub>2</sub>. La necesidad de la presencia de



hidrógeno disuelto en agua para que el depósito de NP's de plata abata el  $ECP_{SHE}$  del 304SS, se puede explicar tomando en cuenta que la plata al igual que el platino necesita hidrógeno para catalizar la reacción de reducción del oxígeno disuelto en agua que está en contacto con 304SS <sup>[12, 14]</sup> o para generar electrones que favorezcan la reducción del  $Fe^{3+}$  a  $Fe^{2+}$  que incrementen la concentración de  $Fe^{2+}$  en la magnetita, ambos procesos generan  $ECP_{SHE}$  más negativos. Lo mencionado anteriormente se demuestra cuando se observa que con una relación molar H/O entre 3.69 y 6.93 se obtiene el  $ECP_{SHE}$  de -196 mV, por lo tanto la menor concentración de oxígeno disuelto (40  $\mu g/l$ ) y la presencia de magnetita (figuras 6.9c y 6.9d), bajo las condiciones de este trabajo.

La literatura indica que cuando se usa platino se necesita una relación molar  $H_2/O_2$  de 2, que por cuestiones de eficiencia se incrementa a una relación molar  $H_2/O_2$  entre 2 y 3 para obtener -230 mV. vs SHE. No obstante, cuando se sustituye al platino por la plata se observa que se necesita una relación molar  $H_2/O_2$  mayor a 92, lo que se puede explicar por la diferencia en actividad catalítica. Las curvas de Polarización a 0.67  $\mu S/cm$ , 40 ppb de oxígeno and 134.9 ppb de Hidrógeno  $H_2/O_2$  demostraron que; las NP's de Plata catalizan la reacción de oxidación de Hidrógeno, en la zona de lcd de  $2.07 \cdot 10^{-4}$  mA/cm<sup>2</sup> de densidad de corriente de intercambio para el espécimen oxidado en lcd (304SS<sub>ox</sub>) a  $3.73 \cdot 10^{-4}$  para el espécimen con NP's de plata 304SS<sub>oxAg</sub>, lo que equivale a un 80% más incremento. En Potenciales más negativos es decir en la zona de hcd, se intercambian los lugares.

Para la reacción catódica de reducción de oxígeno, ambas muestras presentan dos regiones catódicas, que corresponden la primera a bajas densidades de corriente lcd, a la reacción de reducción del oxígeno disuelto a agua y la segunda región a mayores densidades de corriente hcd, a la presencia de un paso intermedio, posiblemente la formación de peróxido de hidrógeno.



El espécimen 304SS<sub>ox</sub>, realiza la primera reacción con una densidad de corriente de intercambio de  $1.709 \cdot 10^{-4}$  mA/cm<sup>2</sup> y el espécimen 304SSoxAg a una densidad de corriente de intercambio de  $1.46 \cdot 10^{-4}$ , lo que explica la posición a la derecha de la curva de polarización catódica del espécimen 304SSox y una ligera disminución del 14% del espécimen con las partículas de Plata para esta reacción, sin embargo al quitar el efecto de difusión, las pendientes de Tafel de -105 mV/dec para la muestra 304SSox y de sólo -47 mV/dec para el espécimen con NP's 304SSoxAg, indica que la reacción requiere mucho menos polarización (sobrepotencial) para producir la misma década de corriente en el espécimen 304SSoxAg.

La segunda reacción catódica, es una reacción que debería evitarse, ya que generaría como producto intermedio peróxido de hidrógeno, que es una especie oxidante que puede incrementar el potencial y consumirá más hidrógeno que el oxígeno.

Se observó que al sustituir Pt por Ag para catalizar la reacción de oxidación de hidrógeno se necesita mayor relación molar  $H_2/O_2$ . Lo mencionado anteriormente indica que la plata genera menos átomos de hidrógeno por cada mole de  $H_2$  adsorbido, eso significa que es menor el número de moléculas de  $H_2$  adsorbidas o de átomos de H des adsorbidos con Ag que con Pt.

En química de adsorción las moléculas de adsorbato son retenidas en la superficie. La literatura indica que la actividad catalítica del platino es mayor que la actividad catalítica de la plata <sup>[110]</sup>, y que el calor de adsorción de hidrógeno en plata es más pequeño que en platino, (se libera menos calor, es menos negativo), razón por la que con plata se necesitan temperaturas mayores para tener la energía suficiente para cruzar la barrera de activación, lo que da como resultado que en plata se adsorbe menos hidrógeno que en platino.

#### 6.1.12. Mecanismo.



Cuando las moléculas de hidrógeno colisionan con una superficie sólida, pueden ser reflejadas o adsorbidas. La adsorción tiene lugar en el caso en que las moléculas que inciden en la superficie sólida pierden energía cinética suficiente en la colisión elástica, para que no puedan vencer la atracción de los átomos de la superficie sólida. El hidrógeno adsorbido de esta manera, queda en forma de moléculas (adsorción molecular o adsorción de Van der Waals). Debido a que el calor de adsorción en este estado es muy bajo, las moléculas permanecen adsorbidas por un periodo muy corto y rápidamente se desadsorben. Pero no todas las moléculas adsorbidas se desadsorberán; algunas pasarán al estado de adsorción activada, después de haber recibido la energía de activación de parte del sólido. En este estado, la unión entre los dos átomos de hidrógeno en la molécula adsorbida se irá debilitando hasta llegar al grado que los átomos individuales de hidrógeno estén unidos más firmemente al sólido que al otro átomo de la molécula de hidrógeno. La adsorción de hidrógeno sobre cobre, plata y oro es mediante el proceso de adsorción activada y el calor de adsorción de hidrógeno sobre estos tres metales es pequeño. Como resultado de lo anterior, se necesitan temperaturas más altas para rebasar la barrera de activación [88].

Para compensar la mayor energía de activación que se necesita en plata, en relación a la necesaria con platino, se deberá aumentar la concentración de NP's de plata por unidad de área. Ello explica que se necesite una relación molar H/O mínima de 6.93, lo que indica que por lo menos se necesitan 7 átomos de hidrógeno por cada átomo de oxígeno para abatir el  $ECP_{SHE}$ , mientras que cuando se usa platino se necesitan 2 átomos de hidrógeno por uno de oxígeno para producir una molécula de agua, la explicación para esta diferencia se atribuye a que la actividad catalítica del platino es mayor que la actividad catalítica de la plata [110].

La tabla 6.3 indica que al burbujear  $H_2$  en el agua reemplaza al  $O_2$  disuelto hasta llegar a sustituirlo totalmente cuando la concentración de  $H_2$  disuelto en agua es del orden de 120  $\mu g/l$ .



Para bajar la concentración de oxígeno disuelto en agua e incrementar la concentración de  $H_2$  disuelto en agua se decidió burbujear una mezcla de gases  $N_2:H_2$  de 75:25 %. Se logró bajar la concentración de  $O_2$  disuelto a 100 ppb e incrementar la de  $H_2$  disuelto en agua.

## 6.2 ABATIMIENTO DEL $ECP_{SHE}$ DEL 304SS MEDIANTE RECUBRIMIENTO DE NP's DE $ZrO_2$ .

### 6.2.1. Caracterización por SEM de NP's de $ZrO_2$ y depósitos de NP's de $ZrO_2$ sobre espécimen de 304SS.

Por SEM se observaron los especímenes con óxido de hierro y con depósito de NP's de  $ZrO_2$ , antes y después de las pruebas electroquímicas. Las micrografías de los especímenes de 304SS con los tres tipos de tratamiento se presentan en la figura 6.28: a) pulido a espejo con lija número 600, b) pulido y oxidado, c) pulido, oxidado y con recubrimiento de NP's de  $ZrO_2$ . En la figura 6.28a se muestra la morfología de la superficie de 304 SS pulido. En la figura 6.28b se observan partículas de óxido de hierro ( $304SS_{ox}$ ) con dos distribuciones de tamaño, las más grandes se presentan en la parte superior y las más pequeñas se observan en el fondo formando una capa menos porosa. En la figura 6.28c se observa una capa continua de  $ZrO_2$  que cubre a las partículas de óxido de hierro, ( $304SS_{oxZrO_2}$ ); también se observan algunas grietas en la capa formada por NP's de  $ZrO_2$ . Para evitar la presencia de grietas se recomienda hacer una segunda aplicación de recubrimiento con NP's de  $ZrO_2$ .

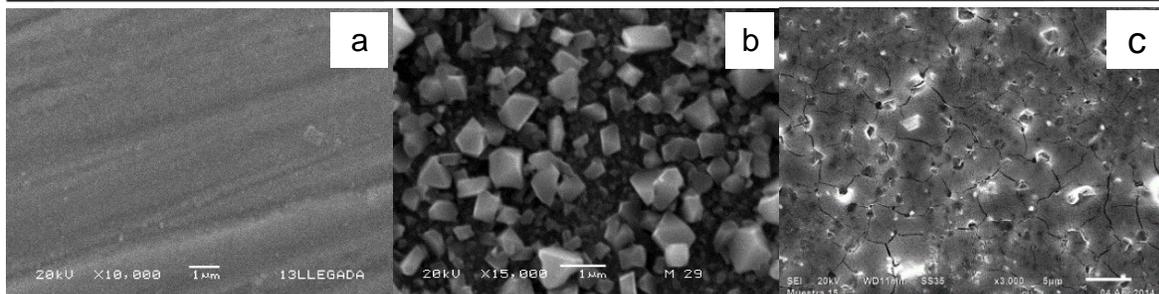


Figure 6.28.- Morfología de la superficie de 304SS: a) pulida a espejo, b) sometida a oxidación, c) pulida, oxidada y con un recubrimiento de NP's de  $ZrO_2$ .

El análisis elemental de los especímenes de 304SS con los distintos tratamientos se muestra en la tabla 6.5, El espécimen de 304SS pulido a espejo muestra la composición típica de este tipo de acero. El espécimen de 304 SSox contiene 13 % de oxígeno que se atribuye a la composición de partículas de óxido del 304SS. Especímenes de 304SS pulidos y oxidados, se recubrieron con suspensión de cuatro distintas concentraciones de NP's de  $ZrO_2$  con las que se obtiene diferente porcentaje de circonio en la superficie, que es proporcional a la concentración de la suspensión utilizada en la preparación del recubrimiento, ver tabla 6.5. La forma de las NP's de  $ZrO_2$  no se logra ver en el microscopio electrónico de barrido, debido a su tamaño, razón por la que se observarán por TEM.

Tabla 6.5.- Composición química (porcentaje en peso) del espécimen de 304SS con tres tratamientos: pulido, oxidado, oxidado y con recubrimiento de NP's de  $ZrO_2$  utilizando cuatro concentraciones de suspensión de NP's de  $ZrO_2$ .

Especímen\Elemento	Fe	Si	Cr	Ni	O	Zr	Mn	
304 SS <sub>pulido</sub>	Balance	0.49	19.508	7.93	0.11	-----	1.41	
304SS <sub>oxidado</sub>	Balance	0.62	20.076	7.96	13.01	-----	-----	
304SS <sub>oxidado</sub> ZrO <sub>2</sub>	S1 (3.72 mM)	Balance	-----	16.22	3.19	24.33	23.23	0.85
	S2 (1.86mM)	Balance	0.71	11.59	2.77	45.05	1.25	0.73
	S3(1.23 mM)	Balance	0.55	20.65	4.86	17.25	1.26	1.61
	S4 (0.62 mM)	Balance	0.42	15.49	6.09	25.43	0.58	1.07

[\*] Composición química obtenida por EDS



### 6.2.2. Caracterización por DRX de NP's de $ZrO_2$ y depósitos de NP's de $ZrO_2$ sobre espécimen de 304SS.

Los especímenes de  $304SS_{ox}ZrO_2$  se analizaron por DRX. En la figura 6.29 se presentan dos de los difractogramas obtenidos; uno corresponde al espécimen antes de someterlo a la prueba de polarización y el otro se obtuvo después de la prueba. Los dos difractogramas presentan dos picos de DRX, que de acuerdo con la tarjeta 037-1484 de JCPDS, corresponden a los ángulos  $28.175$  y  $31.468$   $^{\circ}2\theta$  de óxido de zirconio (badeleyita) fase cristalina monoclinica. La poca intensidad de los picos de circonia indica que el porcentaje en peso de circonia presente en el espécimen no es abundante y el espesor del recubrimiento debe ser del orden de nanómetros. Los picos de la circonia son anchos lo que corrobora que el recubrimiento consiste de NP's con diámetro menor que  $10$  nm. El recubrimiento de NP's de  $ZrO_2$  permanece después de 37 días de estar sometido a condiciones de BWR, mostrando buena adherencia del recubrimiento a la superficie del 304 SS oxidado. El pico de las partículas de óxido de hierro es menos intenso que los de óxido de zirconio, lo que se debe a que la capa de óxido de zirconio atenúa la interacción de los rayos X con el óxido de hierro. También se puede observar que después de obtener las curvas de polarización, la fase de óxido de hierro cambió de magnetita a maghemita, lo que demuestra que, a pesar que se mantiene la barrera de NP's de  $ZrO_2$ , se está oxidando el  $Fe^{2+}$  de la magnetita a  $Fe^{3+}$  de la maghemita.

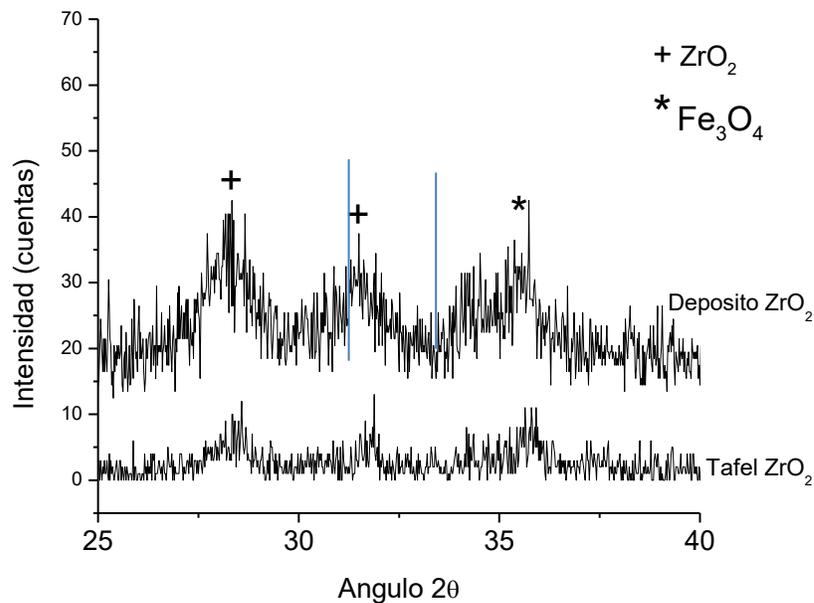


Figura 6.29.- Análisis de DRX del recubrimiento de NP's de  $ZrO_2$  aplicado sobre espécimen de 304SS oxidado, Antes de someterlo a prueba de polarización y después de someterlo a polarización en agua de alta pureza a 288 °C.

### 6.2.3 Caracterización por TEM de NP's de $ZrO_2$ y depósitos de NP's de $ZrO_2$ sobre espécimen de 304SS.

Las NP's de  $ZrO_2$  se observaron en un microscopio electrónico de transmisión JEOL JEM2010. Los especímenes se prepararon retirando una fracción del recubrimiento aplicado sobre el 304SS, la que se colocó directamente sobre una rejilla de cobre con película de butvar y cubierta de carbón. Las imágenes obtenidas por TEM del depósito de NP's de  $ZrO_2$  aplicado sobre 304SS se muestran en las figuras 6.30a y 6.30b. La figura 6.30a muestra que el recubrimiento se forma de NP's de  $ZrO_2$  con tamaño promedio de 3.75 nm, que formarán una capa cuyo espesor es de algunas NP's de  $ZrO_2$ . Debido a las fuerzas de van der Waals entre las NP's, la tendencia es que se aglomeren, formando huecos que serán más pequeños entre más pequeño sea el diámetro de las NP's, por lo que se espera que se forme una barrera física que evite el contacto del agua del reactor con la superficie del 304SS<sub>ox</sub> para abatir el ECP. La figura 6.30b muestra la micrografía obtenida por TEM del 304SS<sub>ox</sub> $ZrO_2$  después de



someterlo a prueba de polarización durante 10 días a temperatura de 288 °C en agua de alta pureza. Se observa que el tiempo y la temperatura hacen que las NP's de  $ZrO_2$  coalescan para formar una capa de espesor nanométrico. Producto de la coalescencia de las partículas desaparecen los espacios entre partículas y con ello es posible que se abata aún más el ECP. En la figura 6.30b las NP's muestran una red cristalina cuya distancia interplanar es 3.16 Å, que de acuerdo a la tarjeta JCPDS 037-1484 corresponde a circonia monoclinica (badeleyita) en el plano (-111) con una distancia interplanar de 3.1647 Å, también se observan las distancias de los planos (111) distancia de 2.9 Å y (002) distancia 2.624 Å. En la misma figura se muestran las distancias interplanares 2.832 Å, 4.982 Å y 2.503 Å que corresponden a los planos (220), (111) y (311) de la maghemita de acuerdo a la tarjeta PDF 00-0391346 cuyas distancias para los mismos planos son 2.953 Å, 4.982 Å y 2.517 Å respectivamente; se hicieron éstas mediciones en una área de la partícula de maghemita que no está recubierta con circonia. Las diferencias de contraste en la figura 6.30b indican una partícula de maghemita y sobre esa partícula se observa una capa de circonia. El área de color más claro corresponde a un hueco. A la izquierda del hueco se observa una zona amorfa cuyo análisis por EDS indica presencia de  $SiO_2$ , el cual proviene del agua que se usa como refrigerante, que tiene trazas disueltas de  $SiO_2$ . Sobre la zona amorfa de  $SiO_2$  está una capa de  $ZrO_2$ .

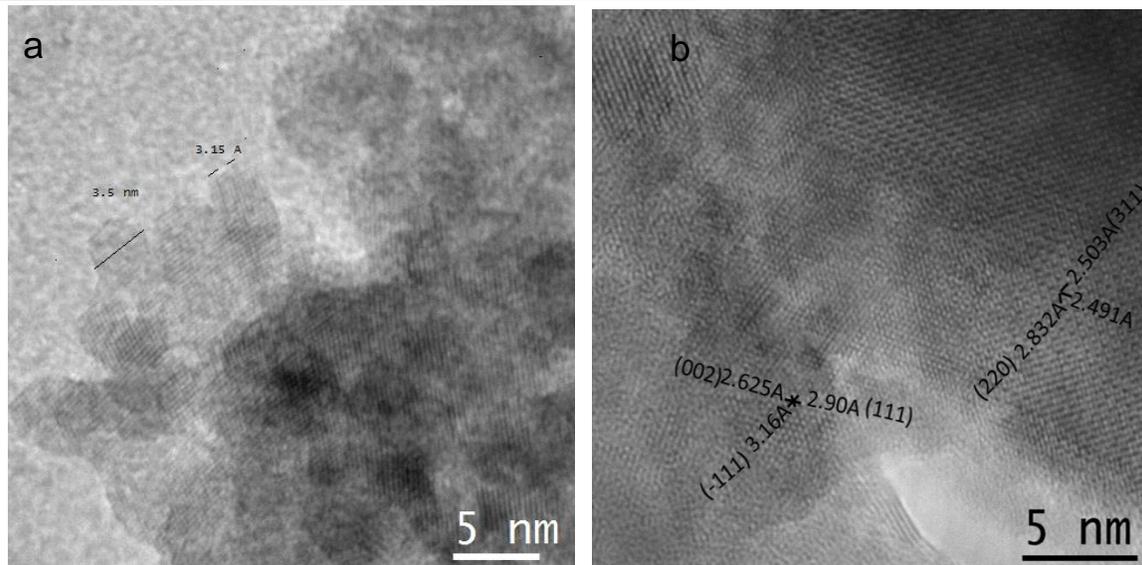


Figure 6.30.- Micrografía de recubrimiento formado con NP's de  $ZrO_2$  y depositado sobre 304SS, a) antes y b) después de prueba de polarización en agua de alta pureza a 288 °C.

#### 6.2.4 Abatimiento del $ECP_{SHE}$ de 304SS recubierto con NP's de $ZrO_2$ .

En la figura 6.31 se muestra una curva de polarización con  $ECP_{SHE}$  de -275 mV para un espécimen de 304SS<sub>ox</sub> (Sólo oxidado) La misma figura presenta una curva de polarización con  $ECP_{SHE}$  de -334 mV para el espécimen de 304SS<sub>oxZrO2</sub>, cuyas características se indican en la tabla 6.6. El depósito de NP's de  $ZrO_2$  abate el  $ECP_{SHE}$  desde -275mV hasta -383 mV, actuado como barrera física que impide que una fracción importante de especies oxidantes, disueltas en agua, entren en contacto con la superficie del 304SS<sub>oxidado</sub> y con la superficie de 304SS. Al estar en contacto solamente una fracción de las especies oxidantes (oxígeno disuelto) con el 304SS, se abate la concentración del oxígeno sobre la superficie del acero, por tal razón el  $ECP_{SHE}$  será más negativo en la medida en que la barrera física sea más eficiente para evitar el paso de oxígeno hacia la superficie del 304SS, ver figura 6.32, 9 días. Por otro lado, en el espécimen de 304SS oxidado la densidad de corriente anódica es mayor que la catódica lo que indica que este espécimen se está oxidando mientras que en el espécimen de 304 oxidado y con recubrimiento de  $ZrO_2$  las densidades de



corriente anódica y catódica son iguales, lo que indica que ambas reacciones están en equilibrio, por lo que no hay oxidación. Respecto a las pendientes anódicas, la del espécimen de 304SS con recubrimiento de  $ZrO_2$  es mayor (532 mV/década) que la del espécimen de 304SS oxidado (275mV/década), lo que indica que para intercambiar cargas en el espécimen de 304SS con recubrimiento de  $ZrO_2$  se necesita dos veces el sobrepotencial para intercambiar cargas en el espécimen de 304SS oxidado. Posiblemente se trate de una película pasiva por lo que el  $\eta$  sobrepotencial y la densidad de corriente siguen la ley de Ohm.

$$\eta = R_{ZrO_2} i \quad (6.9)$$

Donde  $R_{ZrO_2}$  es la resistencia eléctrica del recubrimiento pasivo,  $i$  la corriente anódica y el sobrepotencial  $\eta = (E - E_{CP})$ .

Para el espécimen oxidado, se obtiene la curva anódica que indica una corriente de intercambio  $i_{o \text{ anod}}$  de  $0.003 \text{ mA/cm}^2$  y para la curva catódica la  $i_{o \text{ cat}}$  es de  $0.0026 \text{ mA/cm}^2$ . Estos valores son más grandes que el valor obtenido para  $i_{o \text{ cat}}$  e  $i_{o \text{ anod}}$  de la muestra con recubrimiento de  $ZrO_2$  que es de  $1.6 \cdot 10^{-4} \text{ mA/cm}^2$ , demostrando que el  $ZrO_2$  tiene el efecto de disminuir la corriente de intercambio del acero oxidado.

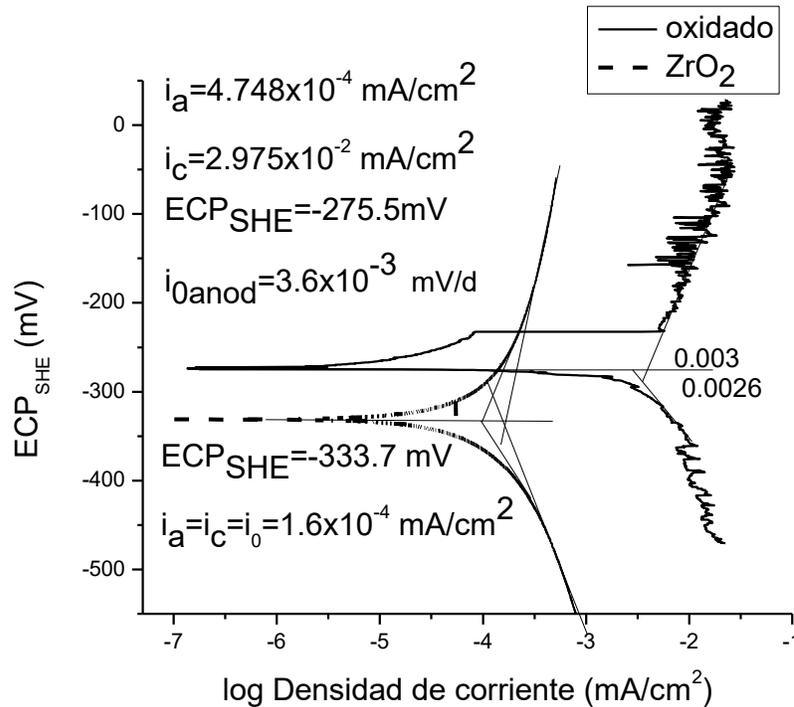


Figura 6.31.-  $ECP_{SHE}$  del espécimen de 304SS oxidado y del espécimen de 304SS oxidado y con recubrimiento de NP's de  $ZrO_2$  (1.86 mM). La composición del espécimen, la concentración de la suspensión de  $ZrO_2$  y de Zr y se presentan en la tabla 6.5. Las condiciones son: presión 8.3 MPa,  $O_2$  disuelto 110 ppb, conductividad eléctrica 0.81  $\mu S/cm$ , similares a las de un BWR, con excepción de la radiación.

### 6.2.5 Efecto de la concentración de suspensión de NP's de $ZrO_2$ sobre el $ECP_{SHE}$ del 304 SS recubierto con NP's de $ZrO_2$ .

La tabla 6.6 muestra el % en peso de Zr obtenido por EDS, de cada una de cuatro concentraciones en las suspensiones aplicadas a especímenes de 304SS oxidados. En la misma tabla se muestra, para cada espécimen analizado, la química del agua en los parámetros: conductividad eléctrica, oxígeno disuelto, hidrógeno disuelto y pH, así como el  $ECP_{SHE}$ .



Tabla 6.6.-  $ECP_{SHE}$  obtenidos por pruebas de polarización para especímenes de 304 SS oxidados y recubiertos con NP's de  $ZrO_2$  de cuatro concentraciones diferentes, bajo condiciones de conductividad, de oxígeno disuelto indicadas a 288°C y 8 MPa,

Concentración mMolar Suspensión de NP's de $ZrO_2$	$ECP_{SHE}$ (mV)	% de Zr (en peso)	Conductividad $\mu S/cm$	$O_2$ Disuelto ppb
0.62.	-68	0.59	1.47	580
1.23	-289	1.26	1.47	580
1.86	-350	3.6	0.93	100
3.72	-399	5.38	0.81	110

La figura 6.32 muestra los  $ECP_{SHE}$  obtenidos para especímenes de 304SS recubiertos con cuatro concentraciones de NP's de  $ZrO_2$  indicadas en la tabla 6.6. Para la concentración 0.62 mMolar se obtiene un  $ECP_{SHE}$  de -168 mV. El espécimen de 304SS al que se aplicó recubrimiento con suspensión 1.23 mMolar de NP's de  $ZrO_2$  genera un  $ECP_{SHE}$  de -289 mV, valor que ya cumple el objetivo buscado puesto que es más negativo que -230 mV. Los dos especímenes de 304SS preparados con suspensiones de NP's de  $ZrO_2$  cuya concentración es 1.86 y 3.72 mMolar de NP's de  $ZrO_2$  generan  $ECP_{SHE}$  de -350 y -399 mV respectivamente, ver tabla 6.6 y figura 6.32. Se observa que a mayor concentración de Zr en el espécimen de 304 SS se obtiene  $ECP_{SHE}$  más negativo y con ello se lograría teóricamente, una mayor protección del 304SS contra IGSCC como lo mencionan Yeh, T.K., et al (2008) <sup>[26]</sup>. La concentración óptima de la suspensión parece ser 1.23 mMolar de NP's de  $ZrO_2$ , con ella se obtiene un porcentaje de Zr de 1.26 % en peso en el depósito y un  $ECP_{SHE}$  de -289 mV, la que es suficiente para proteger el 304SS contra IGSCC como lo indica Zhou, Z.F. et al (2007) <sup>[29]</sup>.

Incluso con cambios en la química del agua, ver tabla 6.7, se mantiene el  $ECP_{SHE}$  por abajo de -230 mV.

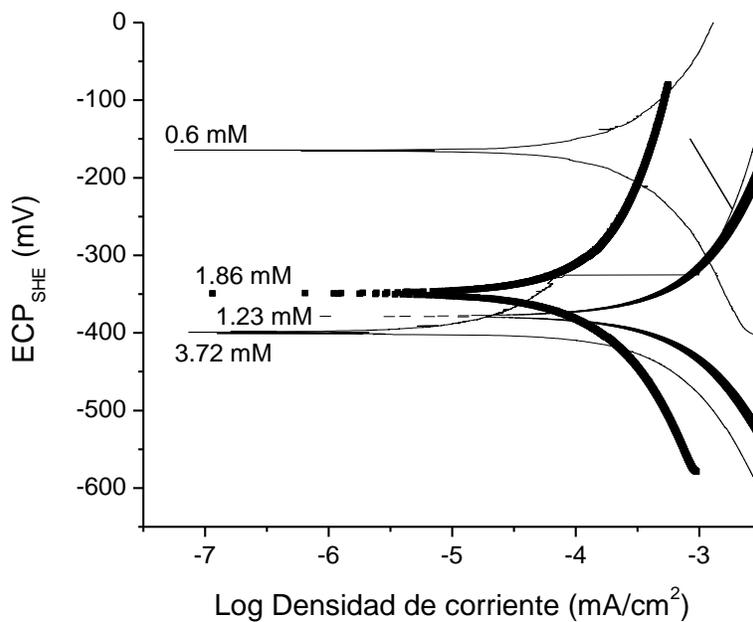


Figura 6.32.-  $ECP_{SHE}$  de 304SS con recubrimiento de NP's de  $ZrO_2$  aplicado a 4 distintas concentraciones de suspensión de NP's de  $ZrO_2$ : 1.86 mM, 3.72 mM, 0.62 mM y 1.23 mM. En agua a 288°C, con química del agua mostrada en la tabla 6.6.

#### 6.2.6. Efecto del tiempo sobre $ECP_{SHE}$ del 304SS recubierto con NP's de $ZrO_2$ .

La figura 6.33 presenta las curvas de polarización obtenidas para el espécimen de 304SS preparado con suspensión de  $ZrO_2$  cuya concentración es 1.23 mMolar correspondiente a los días 6 al 11. Del día 6 al día 9 se observa que el  $ECP_{SHE}$  se va haciendo más negativo conforme es mayor el tiempo de permanencia, efecto que se atribuye a que coalescen las NP's debido a la temperatura de 288 °C y mayor tiempo. El efecto del tiempo y de la temperatura elimina espacios entre NP's para formar una placa continua con espesor nanométrico. En los días 10 y 11 el  $ECP_{SHE}$  se hace menos negativo, ver tabla 6.7 y figura 6.33, este efecto se atribuye a las altas concentraciones

de oxígeno disuelto que también se refleja en la química del agua. Estos  $ECP_{SHE}$  se obtuvieron bajo condiciones similares a BWR excepto radiación.

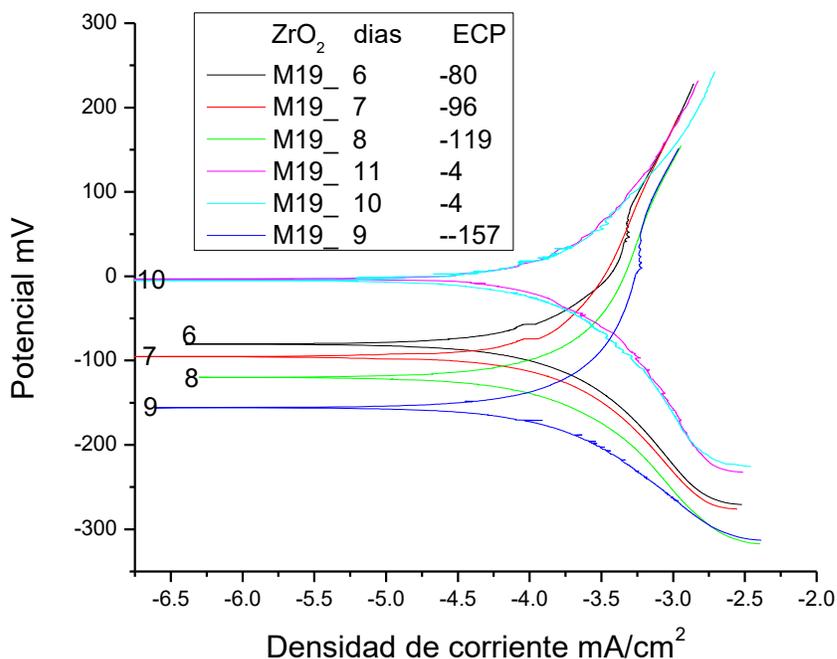


Figura 6.33.- Efecto del tiempo sobre el  $ECP_{SHE}$  en espécimen de 304SS preparado con suspensión de NP's de  $ZrO_2$  1.23 mM. Ver tabla 6.7.

Tabla 6.7.- Condiciones para las pruebas de polarización del espécimen de 304SS oxidado y recubierto con suspensión 1.23 mM de NP's de  $ZrO_2$ , en ambiente acuoso desmineralizado y a 288 °C y 8 MPa.

Días	Conductividad $\mu S/cm$	Oxígeno ppb	Hidrógeno ppb	pH	$ECP_{SHE}$
6	1.42, 2.25	<10	0.13	5.23	-80
7	1.38, 1.1	<10	0.23	5.11	-96
8	1.58	<10	0.21	5.1	-119
9	No disponible	4600	119.5	5.85	-157
10	1.01	2120	6.19	4.4	-4
11	0.65	3470	22.43	5.0	-4

En la figura 6.34 se presenta el efecto de la concentración del oxígeno disuelto sobre el ECP del 304SS<sub>oxZrO2</sub> en condiciones de BWR excepto radiación. La concentración de oxígeno disuelto en agua se controla burbujeando  $H_2$ . Se observa que los valores altos de  $ECP_{SHE}$  coinciden con los valores altos de oxígeno disuelto, lo que indica es necesario mantener al  $O_2$  disuelto en concentraciones del orden de 10 ppb. El  $ECP_{SHE}$  puede ser producto de la reacción del oxígeno con el hidrógeno salvo el valor cerca de los 4500 ppb, pero este valor es la transición entre la entrada de oxígeno y podría estar relacionado con el retardo en el espécimen a los cambios químicos por el efecto del Zr, alentando el cambio de  $ECP_{SHE}$  a la presencia de Oxígeno, el cual se da después y produce el cambio de -157 mV a -4 mV. vs SHE, valor que ya permanece constante a contenidos de oxígeno altos.

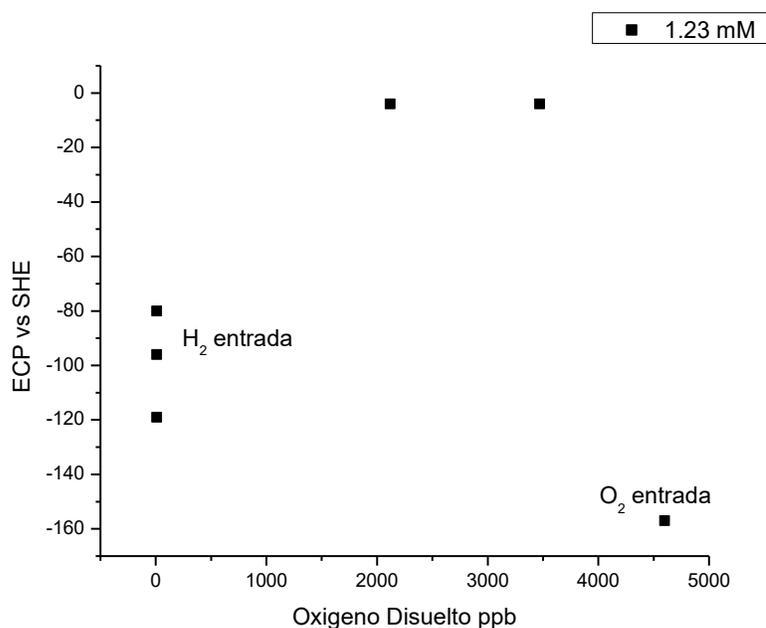


Figura 6.34. Efecto del oxígeno disuelto en el ECP del 304SS con recubrimiento de NP's de  $ZrO_2$  obtenido con suspensión 1.23 mM de NP's de  $ZrO_2$ .

En el caso en que el 304SS<sub>oxidado</sub> se recubre con una suspensión de NP's que tiene concentración 0.63 mMolar de NP's de  $ZrO_2$ . El espécimen de 304SS recubierto con NP's de  $ZrO_2$  se sometió a pruebas de polarización durante 18 días en condiciones similares a un BWR. Algunos de los  $ECP_{SHE}$  obtenidos se presentan en la figura 6.35. En los primeros 9 días se obtiene un  $ECP_{SHE}$  de -67 mV, en el día 18 el  $ECP_{SHE}$  es de -667 mV, a mayor tiempo se hace más negativo el  $ECP_{SHE}$ .

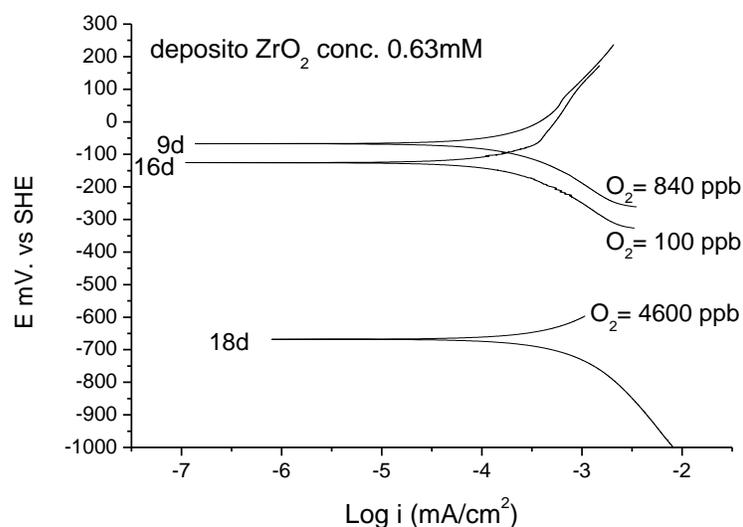


Figura 6.35.-  $ECP_{SHE}$  de 304SS recubierto con una suspensión de NP's de  $ZrO_2$  de concentración 0.63 mM obtenidas a tres tiempos.

En la figura 6.36 se grafican los  $ECP_{SHE}$  obtenidos durante 35 días de un espécimen de 304SS oxidado y recubierto con NP's de  $ZrO_2$  (3.75 nm promedio) cuya suspensión tiene concentración 0.63 mMolar y forman un recubrimiento como se puede ver en la figura 6.36. Durante los primeros 23 días el  $ECP_{SHE}$  se hace más negativo para pasar de -60 mV a -170mV, el decremento paulatino respecto al tiempo se atribuye a mayor tiempo de proceso que generará mayor coalescencia de las NP's de  $ZrO_2$ , ver figura 6.30b, a mayor coalescencia se forma una placa continua y desaparecen las partículas y menor agua entrará en contacto con el 304SS lo que debe resultar en  $ECP_{SHE}$  más negativos <sup>[125]</sup>. Durante los días 24 a 35 el  $ECP_{SHE}$  se mantiene en el intervalo de -116

a -138 mV. Después de 35 días hay una pérdida paulatina del efecto protector de las NP's de  $ZrO_2$ . El que se obtenga un  $ECP_{SHE}$  mínimo de -160 mV indica que la concentración de la suspensión de NP's de  $ZrO_2$  (0.62 mMolar) utilizada para hacer el depósito sobre el espécimen de 304SS deberá ser mayor para obtener un depósito de mayor espesor, con mayor espesor del depósito se espera abatir el  $ECP_{SHE}$  del espécimen de 304SS para alcanzar -230 mV.

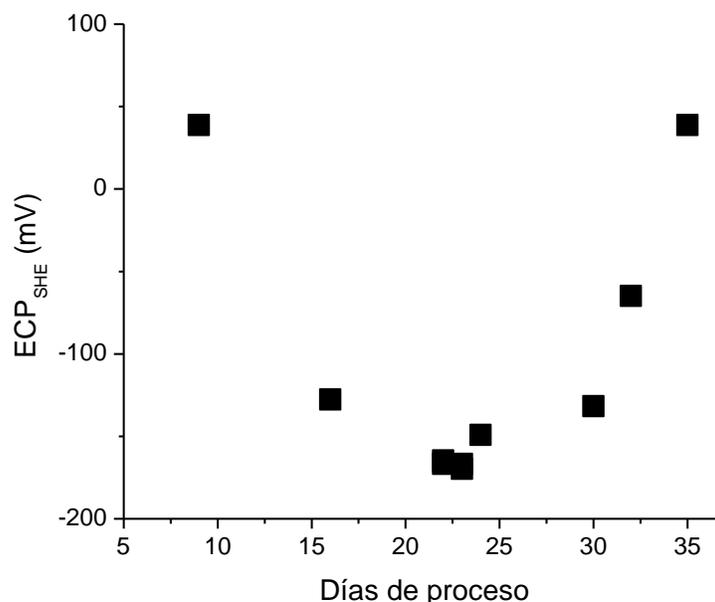


Figura 6.36.-  $ECP_{SHE}$  de espécimen de 304SS $_{oxZrO_2}$  de concentración 0.63 mMolar obtenidos a distintos tiempos.

En la figura 6.37 se muestran cuatro curvas de polarización para 304SS $_{oxZrO_2}$ , preparada con una suspensión de NP's de  $ZrO_2$  cuya concentración es 1.86 mMolar. El espécimen de 304SS $_{oxZrO_2}$  se encuentra en agua, a 8.3 MPa, 288 °C y distintas condiciones de  $O_2$  disuelto,  $H_2$  disuelto, conductividad eléctrica y pH que se indican en la tabla insertada en la figura 6.38. El recubrimiento con NP's de  $ZrO_2$  abate el  $ECP_{SHE}$  a un valor máximo de -615 mV, valor que se hace menos negativo en la medida que pasa el tiempo. En el día 17 el  $ECP_{SHE}$  aún tiene valores de -350 mV, él que es mucho más negativos que el  $ECP_{SHE}$  de inmunidad del acero 304SS (-230 mV). En la tabla insertada en la figura 6.38 se observa que el pH no cambia

significativamente durante 17 días y siempre se mantiene en alrededor de 5.3, por lo tanto, al pH no se atribuyen los cambios observados en el  $ECP_{SHE}$ . La concentración del  $H_2$  disuelto tampoco cambia significativamente, por lo que los cambios observados en el  $ECP_{SHE}$  no se atribuyen a esta variable.

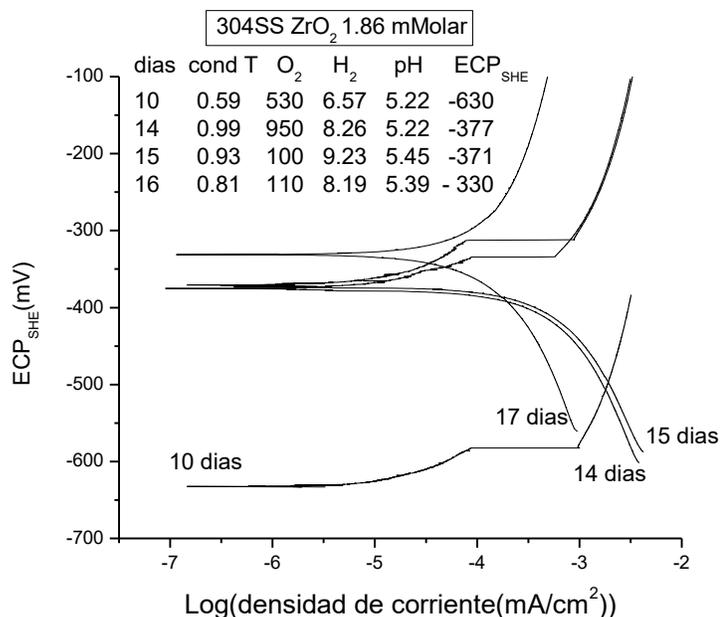


Figura 6.37.-  $ECP_{SHE}$  del 304SS recubierto con suspensión 1.86 mM de NP's de  $ZrO_2$  obtenido a diferentes tiempos.

Como era de esperarse, se obtiene una relación entre el oxígeno disuelto y la conductividad eléctrica, no obstante, no se observa una relación directa entre los cambios en el  $ECP_{SHE}$  y los cambios en estos dos parámetros. El cambio observado se puede atribuir a que la temperatura de 288 °C durante 14 días hizo coalescer a las NP's de  $ZrO_2$ , ver figura 6.28b. Por otro lado, mayor concentración de suspensión de NP's de  $ZrO_2$  utilizada para formar el depósito favorece la formación de grietas en el recubrimiento, ver figura 6.28c, por las grietas es probable que entren en contacto los oxidantes con la superficie del  $304SS_{oxZrO_2}$ , generando SCC en 304SS y ello hace menos negativo el  $ECP_{SHE}$ .

En la figura 6.38 se observa recubrimiento sin grietas, en la figura 6.28c se observa recubrimiento con grietas, la diferencia es la concentración de la suspensión de NP's de  $ZrO_2$  utilizada para recubrir al espécimen de 304SS.

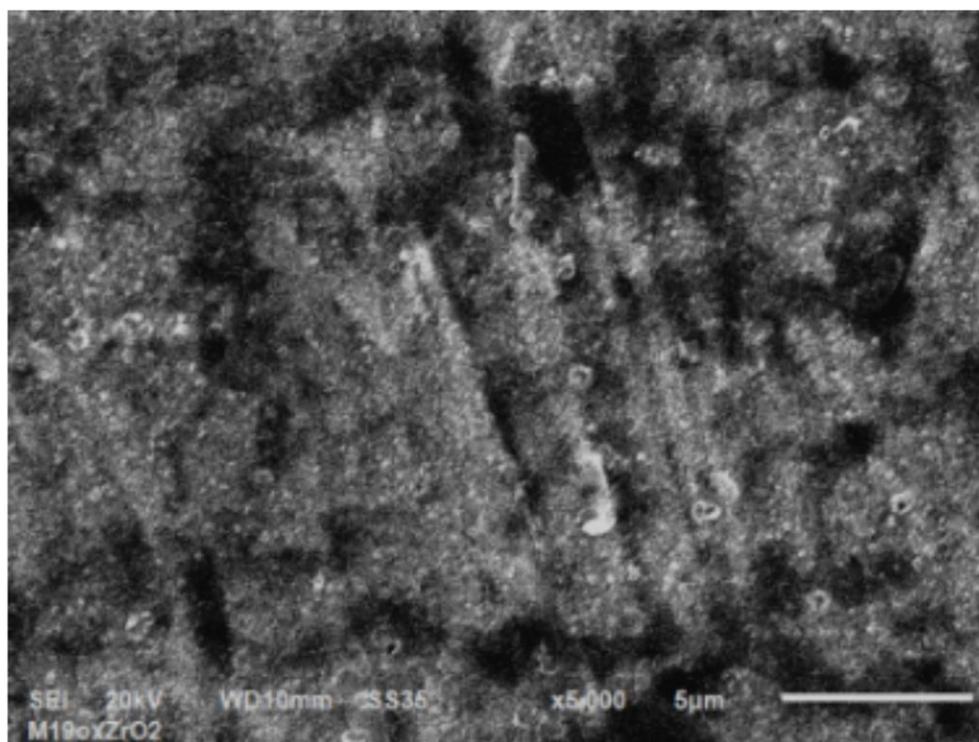


Figura 6.37.- Micrografía de espécimen de 304 SSox $ZrO_2$  de concentración 0.63 mMolar.

Por otro lado, en el caso de concentración 0.62 mMolar se obtienen  $ECP_{SHE}$  menos negativos debido a que se utilizó menor concentración de suspensión de NP's de  $ZrO_2$  para el recubrimiento, mientras que el  $ECP_{SHE}$  del espécimen de 304SS recubierto con suspensión de NP's de  $ZrO_2$  1.86 mMolar, es más negativo debido a que el recubrimiento obtenido imparte mayor protección al 304SS. A mayor concentración de suspensión se obtiene un recubrimiento que imparte una mejor barrera física mientras no se generan grietas. A menor concentración de suspensión el recubrimiento imparte



menor efecto de barrera física, y no se forman grietas. Se debe encontrar una concentración de suspensión de NP's de  $ZrO_2$  que optimice la barrera física y que minimice la formación de grietas en el recubrimiento de NP's de  $ZrO_2$ .

La figura 6.37 muestra que el  $ECP_{SHE}$  del 304SS se hace menos negativo en la medida que el material permanece más tiempo bajo las condiciones del experimento.

## 7.- CONCLUSIONES.

Se logró obtener  $ECP_{SHE}$  más negativos que -230 mV para especímenes de 304SS oxidados y con depósito de AgNP's de 3.71 nm promedio, estando sometidos a condiciones BWR en operación excepto radiación. Lo mencionado anteriormente se debe a que las AgNP's aceleran la reacción entre  $O_2$  e  $H_2$ , haciendo menos oxidante al sistema formado por 304SS:óxido de hierro:AgNP's:agua.

Se logró obtener  $ECP_{SHE}$  más negativos que -230 mV para especímenes de 304SS oxidados y con recubrimiento de nanopartículas de  $ZrO_2$  de 3.71 nm tamaño promedio, estando sometidos a condiciones BWR en operación excepto radiación. Lo mencionado anteriormente se debe a que el recubrimiento con nanopartículas de  $ZrO_2$  actúan como barrera física entre el 304SS oxidado y el agua en condiciones de BWR en operación.

El  $ECP_{SHE}$  de especímenes de 304SS oxidados y sometidos a cada uno de los tratamientos materia de este estudio, siempre resultaron más negativos que los especímenes de 304SS oxidados, es decir, sin tratamiento alguno.

El tamaño de las nanopartículas, parece ser clave para el éxito de este estudio.



Habiendo abatido el  $ECP_{SHE}$  del 304SS a través de catálisis (depósito de NP's de Ag) y barrera física (recubrimiento de NP's de  $ZrO_2$ ), se puede sugerir escalar estos estudios, que lleven a utilizarlos comercialmente, para proteger a los aceros utilizados en componentes estructurales de BWR y en otras áreas.

## 8. PERSPECTIVAS

Hacer estudios de abatimiento de  $ECP_{SHE}$  en los que se depositen las NP's de plata o de  $ZrO_2$  directamente sobre 304SS sin oxidar, para observar su comportamiento.

Es necesario hacer estudios adicionales relacionados con el método de aplicación de las NP's de plata sobre el 304SS oxidado con el propósito de llegar a una densidad de NP's que permita obtener  $ECP_{SHE}$  más negativos que -230 mV para obtener mayor protección del 304SS.

Hacer estudios que permitan medir  $ECP_{SHE}$  de especímenes de 304SS, en este caso colocados dentro de un BWR, con y sin NP's de Ag de tamaño promedio menor o similar al utilizado en este estudio.

## 9. BIBLIOGRAFIA

1. Yukio Hemmi, Yutaka Uruma & Nagayoshi Ichikawa, (1994) General Corrosion of Materials under Simulated BWR Primary Water Conditions, Journal of Nuclear Science and Technology, 31:5, 443-455.
2. Y.J. Kim and P.L. Andresen () Effect of surface property on electrochemical kinetics in high temperature water, FRO301184, INIS-FR-1572, pp. 1-7, GE corporate research development research circle Schenectady, NY 12309 USA.



3. H. M. Chung, W. E. Ruther, R. V. Strain, And W. J. Shack (1999) Stress Corrosion Cracking Of Type 304 Stainless Steel Irradiated To Very High Dose, Energy Technology Division, Argonne National Laboratory, Argonne, IL 60439 USA, ANL/ET/CP-99988, pp. 1-16.
4. M. E. Indig, A. R. McIlree (1979) High Temperature Electrochemical Studies of the Stress Corrosion of Type 304 Stainless Steel, *Corrosion*, 35(7):288-295.
5. Y. J. Kim, Effect of Noble Metal Addition on Electrochemical Polarization Behavior of Hydrogen Oxidation and Oxygen Reduction on Type 304 Stainless Steel in High-Temperature Water, *CORROSION*. 1999, 55 (5), 456-461.
6. L.W. Niedrach, *Corrosion*, 47,1991: p. 162.
7. Y. J. Kim, L.W. Niedrach, M.E. Indig, and P.L. Andresen, *J. Metals*,44(4), 1992: p. 14.
8. Y. J. Kim, P. L. Andresen, D. M. Gray, Y. C. Lau, and H. P. Offer, *Corrosion*, 52, 1996: p. 440.
9. P. L. Andresen, “Application of Noble Metal Technology for Mitigation of Stress Corrosion Cracking in BWRs”, Proc. 7” Int. Symp. on Environmental Degradation of Materials in Nuclear Power System-Water Reactors, NACE (Houston, TX), 1995.
10. S. Hettiarachchi, R. J. Law, T. P. Diaz, R. L. Cowan, ‘The First In-Plant Demonstration of Noble Metal Chemical Addition Technology for IGSCC Mitigation of BWR Internals,” Presented at the 8” Int. Symp. on Environmental Degradation of Materials in Power System- Water Reactors, Amelia Island, Florida, August 10-14,1997.
11. V. Vamathevan, R. Amal,Donia Beydoun, G. Low, S. McEvoy, Photocatalytic oxidation of organics in water using pure and silver-modified titanium dioxide particles, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 148 (2002) pp. 233–245.



12. K. Ghanbari, Fabrication of silver nanoparticles–polypyrrole composite modified electrode for electrocatalytic oxidation of hydrazine, Synthetic Metals, Volume 195, September 2014, Pages 234–240.
13. Y. Zhu, W. Zhou, R. Ran, Y. Chen, Z. Shao, and M. Liu, Promotion of Oxygen Reduction by Exsolved Silver Nanoparticles on a Perovskite Scaffold for Low-Temperature Solid Oxide Fuel Cells, *Nano Lett.*, 2016, 16 (1), pp 512–518.
14. B. Lin Li, J. Rong Chen, H. Qun Luo, N. Bing Li, (2013) Electrocatalytic activity of polymer-stabilized silver nanoclusters for hydrogen peroxide reduction, *Journal of electroanalytical chemistry*, 706, pp.64-68
15. X. Lu, H. Qi, X. Zhang, Z. Xue, J. Jin, X. Zhou, X. Liu, *Chem. Commun.* 47 (2011), 12494–12496.
16. Y. Lu, W. Chen, Size effect of silver nanoclusters on their catalytic activity for oxygen electro-reduction, *Journal of Power Sources* 197 (2012) 107– 110.
17. M. Nesselberger, S. Ashton, J. C. Meier, I. Katsounaros, K. J. J. Mayrhofer, and M. Arenz, The Particle Size Effect on the Oxygen Reduction Reaction Activity of Pt Catalysts: Influence of Electrolyte and Relation to Single Crystal Models, *J. Am. Chem. Soc.*, 2011, 133 (43), pp 17428–17433.
18. Jun Huang, Jianbo Zhang, and Michael H. Eikerling, Particle Proximity Effect in Nanoparticle Electrocatalysis: Surface Charging and Electrostatic Interactions, *J. Phys. Chem. C*, 2017, 121 (9), pp 4806–4815.
18. J. Huang, J. Zhang, and M. H. Eikerling, Particle Proximity Effect in Nanoparticle Electrocatalysis: Surface Charging and Electrostatic Interactions, *J. Phys. Chem. C*, 2017, 121 (9), pp 4806–4815.
19. Yi-Fan Huang, Meng Zhang, Liu-Bin Zhao, Jia-Min Feng, De-Yin Wu,\* Bin Ren,\* and Zhong-Qun Tian, Activation of Oxygen on Gold and Silver Nanoparticles Assisted by Surface Plasmon Resonances, *Angew. Chem. Int. Ed. Volume 53*, Issue 9, 2014, pp. 2353–2357.
20. A. B. Mohammad, K. Hwa Lim, I. V. Yudanov, K. M. Neyman and N. Rösch (2007) A computational study of  $H_2$  dissociation on silver surfaces: The effect of



oxygen in the added row structure of Ag(110), *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 9, Issue 10, pp. 1247-1254.

21. P. Singh and D. A. Buttry, Comparison of oxygen reduction reaction at silver nanoparticles and polycrystalline silver electrodes in alkaline solution, *J. Phys. Chem. C*, 2012, 116, (19), pp 10656-10663.
22. T. K. Yeh, and D. D. Macdonald, (2006) The Efficiency of Noble Metals in Reducing the Corrosion Potential in the Primary Coolant Circuits of Boiling Water Reactors Operating under Hydrogen Water Chemistry Operation, *Journal of Nuclear Science and Technology*, 43:10, 1228-1236.
23. T.K. Yeh, Ch. H. Tsai, (2004) Intergranular Stress Corrosion Cracking of Platinum Treated Type 304 Stainless Steels in High Temperature Water, *Journal of Nuclear Science and Technology*, Vol. 41, No. 2, pp. 116–125.
24. T.K. Yeh, Ch. H. Tsai, (2002) Intergranular Stress Corrosion Cracking of Type 304 Stainless Steels Treated with Inhibitive Chemicals in Simulated Boiling Water Reactor Environments, *Journal of Nuclear Science and Technology*, Vol. 39, pp. 531-539
25. T.K. Yeh, Ch. T. Liu, Ch. H. Tsai, (2005) The Influence of  $ZrO_2$  Treatment on the Electrochemical Behavior of Oxygen and Hydrogen on Type 304 Stainless Steels in High Temperature Water, *Journal of Nuclear Science and Technology*, Vol. 42, Num. 9, pp. 809-815.
26. T.K. Yeh, Y. Ch. Chien, B. Y. Wang, and Ch. H. Tsai, (2008) ) Electrochemical Characteristics of zirconium oxide Treated Type 304 Stainless Steels of different Surface oxide structures in High Temperature Water, *Corrosion Science*, Vol. 50, pp 2327-2337.
27. Y. J. Kim, and P. L. Andresen, (1998) Application of Insulated Protective Coatings for Reduction of Corrosion Potential of Type 304 Stainless Steel in High-Temperature Water. *Corrosion*: December 1998, Vol. 54, No. 12, pp. 1012-1017.



28. B. Stellwag, R. Kilian, (2000). Investigation into Alternatives to Hydrogen Water Chemistry in BWR Plants. In: Proceeding of the Conference on Water Chemistry of Nuclear Reactor Systems 8, BNES, Bournemouth, p. 127.
29. Z.F. Zhou, E. Chalkova, S.N. Lvov, P. Chou, and R. Pathania, (2007) Development of a hydrothermal deposition process for applying zirconia coatings on BWR materials for IGSCC mitigation, Corrosion Science, Vol. 49, Num. 2, 2007, pp 830–843.
30. Y. Fukaya, M. Akashi, T. Yotsuyanagi, et al, (2001) Photo electrochemical protection of stainless alloys in BWR primary coolant environment, In: Proceedings of the 10th International Symposium on Environmental Degradation of Materials in Nuclear Power Systems – Water Reactors, NACE, Lake Tahoe, Nevada, U.S.A., August 5–9, 2001, Paper No. 16.
31. M. Okamura, et al. (2005) Corrosion Mitigation of BWR Structural Materials by the Photoelectric Methods with  $TiO_2$  -Laboratory Experiments of  $TiO_2$  Effect on ECP Behavior and Materials Integrity, Environmental Degradation of Materials in Nuclear Systems-Water Reactors.
32. K. Takamori, J. Suzuki, S. Suzuki, et al., (2007). Development of BWR Components, SCC Mitigation Method by the  $TiO_2$  reacting Technique. In: Proceedings of the 13th International Symposium on Environmental Degradation of Materials in Nuclear Power Systems-Water Reactors, CNS, Whistler, BC, Canada, August 19-23, Paper No. 98.
33. B. Ingham, T. H. Lim, Ch. J. Dotzler, A. Henning, M. F. Toney, and R. D. Tilley, How Nanoparticles Coalesce: An in Situ Study of Au Nanoparticle Aggregation and Grain Growth, *Chem. Mater.*, 2011, 23 (14), pp 3312–3317.
34. V. de Freitas Cunha Lins, G. A. dos Santos Gonçalves, T. P. Leão, R. B. Soares, C. G. Fonseca Costa, A. K. do Nascimento Viana, (2016) Corrosion resistance of AISI 304 and 444 stainless steel pipes in sanitizing solutions of clean-in-place process, *Mat. Res.*, **19** No. 2, pp. 333-338.



35. O. Oyj, (2013) Handbook of stainless steel, High performance stainless steel, Finland, pp. 56-66.
36. Sh. X. Li, Y. N. He, Sh. R. Yu, P. Y. Zhang, (2013) Evaluation of the effect of grain size on chromium Carbide precipitation and intergranular corrosion of 3i6 stainless steel, Corrosion Science, **66**, pp.211-216.
37. Z. Wang, Y. Cong, T. Zhang, Int. J. Electrochem. Sci., 2014, **9**, pp. 778-798.
38. D. D. Macdonald, and G. Cragolino. "The Critical Potential for the IGSCC of Sensitized Type 304 SS in High Temperature Aqueous Systems". Proc. 2nd Intl. Symp. Env. Deg. Mat. Nucl. Power Syst. –Water Reactors. September 9-12, 1985). Monterey, CA., ANS.).
39. M. Shimada, H. Kokawa, Z.J. Wang, Y.S. Sato, I. Karibe, Acta Materialia, 2002, **50**, pp. 2331-2341.
40. M. Tachibana, K. Ishida, Y. Wada, M. Aizawa, M. Fuse, (2009) Study of Polarization Curve Measurement Method for Type 304 Stainless Steel in BWR High Temperature-High Purity Water, Journal of Nuclear Science and Technology, **46**, 2, pp. 132-141.
41. K. Ishida, Y. Wada, M. Tachibana, N. Ota and M. Aizawa, (2013) Effects of water chemistry and potential distribution on electrochemical corrosion potential measurements in 553 K pure water, Journal of Nuclear Science and Technology, **50**, No. 11, pp.1071–1082.
42. K. R. Trethewey, J. Chamberlain, Corrosion for science and engineering, Longman Scientific and technical, Second edition, Singapore, 1995, pp. 81-84.
43. G.H. Koch, M.P.H. Brongers, N.G. Thompson, Y.P. Virmani, J.H. Payer, Corrosion Costs and Preventive Strategies in the United States, Publication No. FHWARD-01 (Washington, D.C.: FHWA, (2002) 156.
44. G. Saji (2017) Radiation-induced electrolytic phenomena with differential radiation, Nuclear Engineering and Design, Volume 320, 15 August 2017, pp. 452-480.



45. S. M. Bruemmer, E.P. Simonen, P.M. Scott, P.L. Andresen, G.S. Was, J.L. Nelson, Radiation-induced material changes and susceptibility to intergranular failure of light-water reactor core internals, *Journal of Nuclear Materials*, 274, (1999) pp. 299-314.
46. G. S. Was, Dislocation Microstructure, *Fundamentals of Radiation Materials Science*, 2016, pp. 301-378.
47. E. G. Dieter, (1988) *Mechanical Metallurgy*, , McGraw-HillBook Company, Singapore], pp. 492.
48. D.R. Askeland, *The Science and Engineering of Materials*, PWS Publishing Company, Third edition, 1994, Boston, USA., pp. 730-735
49. T. M. Angeliu, Microstructural Characterization of L-grade Stainless Steels relative to the IGSCC behaviour in BWR environments, Paper No. 01121, *NACE Corrosion 2001*.
50. A. M. Wang, H. Lu, L. F. Zhang, F. J. Meng, and X. L. Xu, Effects of Dissolved Gas and Cold Work on the Electrochemical Behaviors of 304 Stainless Steel in Simulated PWR Primary Water, *Corrosion*, March 2017, Vol. 73, No. 3, pp. 281-289.
51. P. L. Andresen, and F. P. Ford, (1996) Response to “On the modeling of stress corrosion cracking of iron and nickel base alloys in high temperature environment”, *Corrosion Science* 38, pp. 1011-1016.
52. D. D. Macdonald, and M. A. Urquidi-Macdonald, coupled environment model for stress corrosion cracking in sensitized type 304 stainless steel in LWR environments. *Corrosion Science* 32 (1991), pp. 51-81.
53. J. R. Galvele, Recent developments in the surface-mobility stress-corrosion-cracking mechanism. *Electrochim. Acta* 45 (2000), pp. 3537-3541.
54. G.R. Faulkner,, Non-equilibrium grain-boundary segregation in austenitic alloys, *Journal of Materials Science*, 16, no. 2, pp. 373-383.



55. P. L. Andresen, T. P. Diaz, S. Hettiarachchi, Resolving Electrochemical SCC Mitigation Issues in High Temperature Water, Conf. NACE International, Corrosion, New Orleans, Louisiana, 2004.
56. A. J. Sedricks, (1990). Stress Corrosion Cracking Test Methods. In: Corrosion Testing Made Easy; Stress Corrosion Cracking Testing Methods , B.C. Syrett, NACE. ISBN 091-556-740-7.
57. M. O. Speidel, and R. Magdowski (2000). Stress Corrosion Crack Growth in Alloy 600 Exposed to PWR and BWR Environments. Proceedings of Corrosion 2000 Conference & Expo, No 00222, Orlando, FL, April, 2000.
58. M. Finšgar and J. Jackson, (2014) Application of corrosion inhibitors for steels in acidic media for the oil and gas industry: A review, Corrosion Science 86, pp. 17–41.
59. C. J. Brinker, G. W. Scherer, Sol-gel science: The physics and chemistry of sol-gel processing, Academy Press, (1990), San Diego, USA.
60. J. Livage, M. Henry and C. Sanchez, Sol-Gel Chemistry of Transition Metal Oxides, Prog. Solid St. Chem., 18 [4] (1988), 259-342.
61. T. K. Gupta, J. H. Bechtold, R. C. Kuznicki, L. H. Cadoff and B.R. Rossing, Stabilization of tetragonal phase in polycrystalline zirconia, Journal of Material Science, 12 (1977), 2421 -2426.
62. W. Córdova-Martínez, E. De la Rosa-Cruz, L. A. Díaz-Torres, P. Salas, A. Montoya, M. Avendaño, R. A. Rodríguez and O. Barbosa-García, Nanocrystalline tetragonal zirconium oxide stabilization at low temperatures by using rare earth ions:  $Sm^{3+}$  and  $Tb^{3+}$ , Optical Materials, 20 (2002), 263-271.
63. A. Amadeh, B. Pahlevani and S. Heshmati-Manesh, Effects of rare earth metal addition on surface morphology and corrosion resistance of hot dipped zinc coatings, Corr. Sci., 44, (2002), 2321 - 2331.
64. K. Schenk-Meuser, D. Velten, E. Eisenbarth, V. Biehl, H. Duschner, J. Breme, XPS analysis of sol-gel-generated mixed-oxide layers for biomedical application, Surface and Interface Analysis, 34 (2002), 59-62.



65. Y. J. Kim, L. W. Niedrach, P. L. Andresen (1996) Corrosion Potential Behavior of Noble Metal-Modified Alloys in High-Temperature Water, *Corrosion*, **52**, No. 10, pp. 738-743.
66. X.S. Du, Y.J. Su, J.X. Li, L.J. Qiao and W.Y. Chu. (2012) Stress corrosion cracking of A537 steel in simulated marine environments. *Corrosion Science* **65**, 278-287.
67. P.L. Andresen, Proc. 5<sup>th</sup> Int. Symp. on Environmental Degradation of Materials in Nuclear Power System-Water Reactors, ANS, 1992, pp. 209-218.
68. Y. J. Kim (2002) Effect of Variations in Boiling Water Reactor Water Chemistry on Type 304 Stainless Steel Electrochemical Corrosion Potential, *Corrosion*, 58, No. 3, pp. 208-215.
69. L.W. Niedrach, *Corrosion*, 47, 162-168.
70. V.S. Raja, Tetsuo Shoji (Editors), (2011) Stress Corrosion Cracking theory and practice, Woodhead Publishing Limited, pp. 651-710.
71. J. C. Xiao, Z. Y. Yin, Y. C. Wu, J. Guo, Y. H. Cheng, H. Li, Y. Z. Huang, Q. Zhang, J. Ma, F. Boey, H. Zhang, Q. C. Zhang (2011) Chemical Reaction between Ag Nanoparticles and TCNQ Microparticles in Aqueous Solution, *Small*, **7**, pp. 1242-1246. 80
72. T. K. Yeh, P. I. Wu and Ch. H. Tsai, (2012) Corrosion of  $ZrO_2$  treated type 304 stainless steels in high temperature pure water with various amounts of hydrogen peroxide, *Progress in Nuclear Energy xxx* (2012) 1.
73. W. Zhang, G. Ji, A. Bu and B. Zhang (2015) Corrosion and Tribological Behavior of  $ZrO_2$  Films Prepared on Stainless Steel Surface by the Sol-Gel Method, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 7 (51), pp 28264–28272.
74. Z. F. Zhou, S. N. Lvov, S. S. Thakur, X. Y. Zhou, P. Chou and R. Pathania (2004) Hydrothermal Deposition of Zirconia Coating on BWR Materials for IGSCC Protection, International Conference of Water Chemistry of Nuclear Reactor Systems, pp. 602-624.



75. T. K. Yeh, P. I. Wu, Ch. H. Tsai (2012) Corrosion of  $ZrO_2$  treated type 304 stainless steels in high temperature pure water with various amounts of hydrogen peroxide, *Progress in Nuclear Energy*, **57**, pp. 62-70.
76. Z. F. Zhou, E. Chalkova, V. Balashov, P. Chou, and S. N. Lvov (2008) Interfacial Chemistry of Hydrothermal Deposition of Zirconia on Metal Substrates, *ECS Transactions* **11**, No. 27, pp. 181-188.
77. R. Ugas-Carrión, F. Sittner, C.J. Ochs, S. Flege, W. Ensinger, Characterization of the porosity of thin zirconium oxide coatings prepared at low temperatures, *Thin Solid Films*, 517 [6], (2009), 1967-1969.
78. P. B. Kirk, M. J. Filiaggi, R. N. S. Sodhi, R. M. Pilliar, Evaluating sol-gel ceramic thin films for metal implant applications: III. In vitro aging of sol-gel-derived zirconia films on Ti-6Al-4V, *J. Biomed. Mater. Res. (Appl Biomater)*, 48, (1999), 424-433.
79. F.C.M. Woudenberg, Nanostructured oxide coatings via emulsion precipitation. Thesis, University of Twente, Enschede, Netherlands, 2001.
80. R. Ugas-Carrión, F. Sittner, M. Yekehtaz, S. Flege, J. Brötz and W. Ensinger, (2010) Influence of stabilizing agents on structure and protection performance of zirconium oxide films, *Surf. Coat. Technol.*, 204 (2010), 2064-2067.
81. H. Hasuyama, Y. Shima, K. Baba, G. K. Wolf, H. Martin and F. Stippich, Adhesive and corrosion-resistant zirconium oxide coatings on stainless steel prepared by ion beam assisted deposition, *Nuc. Instr. and Meth. Phys. Res. Sect. B*: 127-128, (1997), 827-831.
82. P. Mechnich and W. Braue,  $ZrO_2$ -Environmental Barrier Coatings for Oxide/Oxide Ceramic Matrix Composites fabricated by Electron-beam Physical Vapor Deposition, electronic library, Deutsches Zentrum für Luft und Raumfahrt (2009).
83. G. Tian, J. Huang, T. Wang, H. He and J. Shao, Microstructure and laser induced damage threshold of  $ZrO_2$  coatings dependence on annealing temperature, *Appl. Surf. Sci.*, 239, (2005), 201 -208.



84. P. B. Srinivasan, J. Liang, C. Blawert and W. Dietzel, Dry sliding wear behaviour of magnesium oxide and zirconium oxide plasma electrolytic oxidation coated magnesium alloy, *Appl. Surf. Sci.*, 256, (2010), 3265- 3273.
85. R. Shacham, D. Mandler and D. Avnir, (2004), Electrochemically Induced Sol-Gel Deposition of Zirconia Thin Films, *Chem. Eur. J.*, 10, 1936-1943.
86. K. S. Alber and J. A. Cox, Electrochemistry in Solids Prepared by Sol-Gel Processes, *Mikrochim. Acta*, 127, (1997), 131 -147.
87. B. Holme, J. Tafto (1995) Crystallite Shape and Iron Lattice Orientation in the Ammonia Synthesis Catalyst, *Journal of Catalysis*, 152, pp. 243–251.
88. F. Meshkani and M. Rezaei (2015) Preparation of Chromium Promoted Magnetite Based Catalysts for High Temperature Water Gas Shift Reaction, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 54, pp. 1236–1242.
89. I. Y. Kusnetzov, B. D. Vershok, F. S. Timashev, B. A. Solov'eva, I. P. Misurkin, A. V. Timofeeva and G. S. Lakeev (2010) Features of formation of magnetite coatings on low-carbon steel in hot nitrate solutions, *Russian Journal of Electrochemistry*, 46, pp. 1155-1166.
90. A. N. Al-Mobarak (2008) Effect of Oxalic Acid on the Dissolution of Magnetite Coupled with Iron of Various Surface Areas, *Int. J. Electrochem. Sci.*, 3, pp. 666 – 675.
91. S. Nasrazadani and A. Raman (1993) Formation and transformation of magnetite ( $Fe_3O_4$ ) on steel surfaces under continuous and cyclic water fog test, *Corrosion*, 49, pp. 294-300.
92. N. Sato (2001) The stability and break-down of passive oxide films on metals. *J. Indian Chem. Soc.*, 78, pp. 19–26.
93. L. Tan, R. T. Allen (2009) Localized corrosion of magnetite on ferritic-martensitic steels exposed to supercritical water, *Corrosion Science*, 51, pp. 2503-2507.
94. T. Yamazaki, P. Solheid (2011) Maghemite-to-magnetite reduction across the Fe-redox boundary in sediment core from the Ontong-Java Plateau:



- influence on relative palaeointensity estimation and environmental magnetic application, *Geophys. J. Int.*, 185, 1243-1254.
95. T. Y. He, J. S. Traina (2005) Cr (VI) Reduction and Immobilization by Magnetite under Alkaline pH Conditions: The Role of Passivation, *Environ. Sci. Technol.*, 39, pp. 4499–4504.
  96. H. A. El Dahan, (1999) Pitting corrosion inhibition of 316 stainless steel in phosphoric acid-chloride solutions, Part I Potentiodynamic and potentiostatic polarization studies, *Journal of Materials Science*, 34, No. 4, pp. 851-857.
  97. V.S. Raja, T. Shoji (Editors) (2011) Stress Corrosion Cracking theory and practice, Woodhead Publishing Limited, pp. 651-710.
  98. C. C. Lin, Y. J. Kim, L. W. Niedrach and K. S. Ramp (1996) Electrochemical Corrosion Potential Models for Boiling-Water Reactor Applications, *CORROSION*, 52, (8), pp. 618-625.
  99. K. R. Treathway and John Chamberlain. Corrosion for science and Engineering. Edit. Longman London England 1995, pp 95-98.
  100. G. Wikmark, K. Lundgren, New understanding if hydrogen peroxide decomposition with application in BWR water chemistry Simulations. Proceedings of the Water chemistry of nuclear reactor systems 8 vol. 1. pp. 165-169. British nuclear energy society. London England 2000.
  101. W. G. Cook, R. P. Olive (2012) Pourbaix diagrams for the iron–water system extended to high-subcritical and low-supercritical conditions, *Corrosion Science* 55, pp. 326–331.
  102. J. H. Bulloch, E. Rochford, (2009) Real “in situ” electrochemical potential measurements of welds in deaerators feed water storage vessels during service, *Engineering Failure Analysis*, 16, (1), pp. 58–69.
  103. H. Ito, T. Sugimoto (2003) Systematic control of size, shape, structure, and magnetic properties of uniform magnetite and maghemite particles, *Journal of Colloid and Interface Science*, 265, pp. 283-295.



104. I. Martínez-Mera, C. Gutiérrez-Wing, C. Argánis-Juárez, A. R. Vilchis-Nestor (1999) Reduction of Maghemite to magnetite on 304SS in the presence of silver nanoparticles, *Surface and Coating Technology*, Available online 28 May 2017.
105. N. Kakuta, N. Goto, H. Ohkita, and T. Mizushima (1999) Silver bromide as a photocatalyst for hydrogen generation from  $CH_3OH/H_2O$  solution, *J. Phys. Chem. B.*, vol. 103, (29), pp. 5917-5919.
106. M. Gotic, G. Košcec, and S. Music (2009) Study of the reduction and reoxidation of substoichiometric magnetite, *Journal of Molecular Structure*, 924–926, pp 347–354.
107. R. I. Masel, (1996), *Principles of adsorption and reaction on solid surfaces*, Wiley Series in Chemical Engineering, John Wiley & Sons, Inc., pp. 113-121
108. J. C. Xiao, Z. Y. Yin, Y. C. Wu, J. Guo, Y. H. Cheng, H. Li, Y. Z. Huang, Q. Zhang, J. Ma, F. Boey, H. Zhang, Q. C. Zhang (2011) Chemical Reaction between Ag Nanoparticles and TCNQ Microparticles in Aqueous Solution, *Small*, 7, pp. 1242-1246.
109. S. C. Pang, S. F. Chin, M. A. Anderson (2007) Redox equilibria of iron oxides in aqueous-based magnetite dispersions: Effect of pH and redox potential, *Journal of Colloid and Interface Science*, 311, pp. 94-101.
110. W. Kuhn, A. D. Ryon and A. A. Palko, (1952) The Reaction Between Hydrogen and Oxygen By Catalysis And The Thermal Reaction, January, 15, 1952, Materials Chemistry Division, G. H. Clewett, Director, Oak Ridge National Laboratory, Operated by Oak Ridge, Tennessee, Contract No. W-7405-eng-26, pp.1-26.
111. T. O. Holton, W. J. Stevenson (2013) The role of platinum in proton exchange membrane fuel cells evaluation of platinum's unique properties for use in both the anode and cathode of a proton exchange membrane fuel cell, *Platinum Metals Rev.*, 57, (2), pp. 259.



112. M. P. Ajayan, D. L. Mark, (1989) Evidence for sinking of small particles into substrates and implications for heterogeneous catalysis, *Nature*, 338, pp.139-141.
113. D. N. Spencer, C. R. Schoonmaker, A. G. Somorj (1981 structure sensitivity) in the iron –single crystal synthesis of ammonia, *Nature*, 294, pp. 643-644.
114. T. Sönmez, S. J. Thompson, S. W. T. Price, D. Pletcher, and A. E. Russell (2016) Voltammetric studies of the mechanism of the oxygen reduction in alkaline media at the spinels  $Co_3O_4$  and  $NiCo_2O_4$ , *J. Electrochem. Soc.*, 163, Issue 10, H884-H890.
115. A. Treshchalov, H. Erikson, L. Puust, S. Tsarenko, R. Saar, A. Vanetsev, K. Tammeveski, I. Sildos (2017) Stabilizer-free silver nanoparticles as efficient catalysts for electrochemical reduction of oxygen, *Journal of Colloid and Interface Science* 491, pp. 358–366.
116. Q. Y. Wang, X. Q. Cui, W. M. Guan, L. Zhang, X. F. Fan, Z. Shi, W.T. Zheng (2014) Shape dependent catalytic activity of oxygen reduction reaction (ORR) on silver nano decahedra and nano cubes, *J. Power Sources* 269, 152–157.
117. E. Gileadi, E. Kirowa-Eisner (2006) Electrolytic conductivity-the hopping mechanism of the proton and beyond, *Electrochimica Acta*. 51, pp. 6003-6011.
118. P. K. Adanuvor and R. E. White. (1988) Oxygen reduction on silver in 6.5 M caustic soda solution, *J. Electrochem. Soc.: Electrochemical Science And Technology*, 135, 10, pp. 2509-2517.
119. Ch. Song, and J. Zhang (2008) Electrocatalytic Oxygen reduction Reaction. PEM Full Cell Electrocatalysts and Catalyst Layers Fundamental and Applications, Zhang J. (ed.), Springer, pp. 89-134
120. M. A. García, F. Ginezt, S. A. Gamboa (2012) Estudio de la Actividad en la Reacción de Reducción de Oxígeno en Medio Ácido del Catalizador de Pd-M/C para el Cátodo de un Celda de Combustible de Metanol Directo, *Química hoy, Chemistry Sciences*. 2 pp. 29-34.



121. R. S. González-Huerta, M. A. Leyva, O. Solorza-Feria (2004) Estudio Comparativo de la Reducción Electrocatalítica de Oxígeno Sobre Rutenio y su Desempeño en una Celda de Combustible con Membrana Polimérica, Rev Soc Quím Méx 48 p. 1-6.
122. T. Tran, B. Brown and S. Nestic, (2015) Corrosión on mild steel in an aqueous  $CO_2$  environment- Basic electrochemical, mechanisms revisited, NACE international Corrosión, pp. 1-11.
123. J. Wang, C. P. Huang, D. Pirestani (2003) Interaction of silver with wastewater constituents, Water Res., 37, (18), pp. 4444-52.
124. N. Yarykin, J.-U. Sachse, H. Lemke, J. Weber (1999) Silver-hydrogen interactions in crystalline silicon, Physical Review B, 59, (8), pp. 5551-5560,
125. R. Ugas-Carrión, F. Sittner, C. J. Ochs, S. Flege, W. Ensinger, (2009) Characterization of the porosity of thin zirconium oxide coatings prepared at low temperatures, Thin Solid Films, 517 [6], pp, 1967-1969.