

UNIVERSIDAD NACIONAL DE GENERAL SAN MARTÍN
COMISIÓN NACIONAL DE ENERGÍA ATÓMICA
INSTITUTO DE TECNOLOGÍA
“Prof. Jorge A. Sabato”

Efecto del Níquel en Permeación de Hidrógeno en Aceros Expuestos a Medio Agrio^(*)

por Ing. Mauro Federico D. Vaca

Directores:

Dr. Mariano A. Kappes
Dra. Dannisa R. Chalfoun

^(*)Tesis para optar al título de *Magister en Ciencia y Tecnología de Materiales*

República Argentina

2025

Nada nos sale perfecto. Pero... estar incompletos es lo que nos impulsa a seguir adelante... Si estuviéramos tan satisfechos, ¿qué sentido tendría el resto de nuestras vidas, verdad?

- Takehiko Inoue -

Agradecimientos

Antes de comenzar, me gustaría expresar mi agradecimiento a todas las personas que, de diferentes maneras, contribuyeron a la realización de este trabajo.

A mis “sensei”, Dannisa Chalfoun y Mariano Kappes, quienes fueron mis directores durante este trabajo, les agradezco sinceramente por todo el apoyo y la confianza que tuvieron en mí a lo largo de este tiempo. Este trabajo no sería el mismo sin sus comentarios y las discusiones a lo largo del mismo.

A Martín Rodríguez, por abrirme las puertas en la División de Corrosión Básica allá por el 2023 y por ayudarme constantemente con los trámites de mi beca.

A mis compañeros de laboratorio, Abril Chena, Daniel Guerrero, Eduardo Sáenz y Facundo Herrera, y a los extraoficiales, Manuel González y Santiago Fernández. Gracias por hacer el día a día mucho más llevadero y por todas las charlas, risas y almuerzos compartidos.

A Edgar Hornus, por siempre estar ahí para sacarme pequeñas y grandes dudas sobre la corrosión, por los mates compartidos y por las charlas de cualquier tipo de tema.

A los “vecinos” de Corrosión Aplicada, en especial a Juan Collet, Dennis Valdez y Silvia Fernández, quienes me ayudaron a conseguir diferentes elementos de trabajo que facilitaron mis ensayos.

A Martín Maggio, quien diseñó el acople y el portamuestras que utilicé en la celda de permeación, lo que me ahorró mucho tiempo de trabajo.

A Claudio Lafont, por darme una mano con el plegado de los tubos de acero inoxidable que precisé durante mis ensayos.

A Jonathan Álvarez y Maitén Correa, por ayudarme con los diferentes accesorios de vidrio necesarios para la celda de permeación.

A Raimundo Amra, Daniel Acosta y Federico Villanueva, del Taller Mecánico de la Gerencia de Materiales del CAC, por el mecanizado de probetas y del portamuestras de la celda de permeación, y por ayudarme con las mediciones de dureza sobre las diferentes aleaciones.

A Andrés Lucía del grupo de Difusión de la Gerencia de Materiales del CAC, por su ayuda en la realización de todos los tratamientos térmicos.

A la gente del grupo de Daño por Hidrógeno, por siempre abrirme las puertas de su laboratorio y por brindarme su conocimiento en ensayos de permeación y preparación de muestras, en especial a Thomas Brizuela y a Pablo Bruzzoni.

A Paula Alderete, del grupo de Microscopía Electrónica de la Gerencia de Materiales del CAC, por todas las micrografías SEM.

A los muchachos del grupo de Metalografía de la Gerencia de Materiales del CAC, Lihueel Farías, Guillermo Arnaldo y Ricardo Montero, por darme una mano con la preparación de muestras siempre que hizo falta.

A Gladys Domizzi, por facilitarme un hospedaje a lo largo de este trayecto y por todo lo aprendido junto a ella durante el dictado del curso de Ciencia de Materiales.

A los alumnos de Ingeniería del Instituto Sabato, con quienes pude seguir compartiendo grandes momentos durante este período.

Al Instituto Sabato y a la Comisión Nacional de Energía Atómica, por permitirme realizar mis carreras de grado y de posgrado en sus instalaciones. Agradezco también a los diferentes profesionales que me formaron durante estos años.

A mis amigos de Salta, quienes siempre me apoyan y están ahí para hacer más amenos mis días con charlas o con noches de juegos para despejarnos.

A mi familia de Buenos Aires, por abrirme las puertas de sus hogares y por todo lo compartido durante esta etapa.

A Lucí, por todo su amor, apoyo y compañía a lo largo de estos años. Todo esto también es gracias a vos.

A mis padres, Milton Vaca y Mirta Burgos, y a mis hermanos, Sergio Vaca y Matías Vaca, por siempre apoyarme para cumplir mis objetivos y por estar siempre para mí.

Resumen

La fisuración bajo tensiones en presencia de sulfuros (SSC, *Sulfide Stress Cracking*) es un fenómeno severo de degradación de los aceros expuestos a medios con H_2S (medios agrios) y constituye una de las principales amenazas para la industria de petróleo y gas (O&G, *Oil & Gas*). Actualmente, es reconocido como un caso particular de fragilización por hidrógeno (HE, *Hydrogen Embrittlement*), en el que dicho elemento es absorbido a partir de reacciones de corrosión en la superficie del material, debido a que la presencia de H_2S promueve esta reacción. Una vez absorbido, el hidrógeno puede difundir en los aceros y acumularse en sitios especiales denominados trampas. Además, cuando los componentes presentan una microestructura susceptible y se encuentran sometidos a tensiones de tracción, puede producirse una pérdida de ductilidad, tenacidad y resistencia a la fatiga. Por otro lado, en aceros al carbono y de baja aleación, el níquel ha sido señalado como un aleante de interés debido a que aumenta la templabilidad y disminuye la temperatura de transición dúctil-frágil con una mínima penalización sobre la soldabilidad. Sin embargo, para servicio agrio su contenido se encuentra restringido por normas internacionales (ISO 15156-2 / NACE MR 0175) a valores por debajo del 1 % p/p, a la vez que se limita la dureza del material a niveles inferiores a 22 HRC (en materiales no calificados). Sin embargo, el efecto del níquel sobre la resistencia al SSC no es del todo claro, ya que puede modificar la microestructura, la difusividad y el atrapamiento de hidrógeno, así como el potencial de circuito abierto y la formación de productos de corrosión, por lo que su rol continúa siendo objeto de investigación.

El presente trabajo tiene como objetivo caracterizar de manera específica los efectos del níquel, aislando su influencia de la de otros aleantes, sobre la carga de hidrógeno en aceros martensíticos expuestos a medios agrios. Para ello, se emplearon aleaciones con contenidos variables de Ni (entre 0 y 5 % p/p), que fueron tratadas térmicamente para obtener microestructuras martensíticas revenidas con durezas ≤ 22 HRC, conforme a la norma ISO 15156-2. Se llevaron a cabo ensayos de permeación de hidrógeno con carga electroquímica para evaluar flujo, difusividad y concentración, utilizando soluciones de cloruros acidificadas con ácido acético y con tiosulfato de sodio como generador local de H_2S . Asimismo, se analizó el comportamiento electroquímico de las diferentes aleaciones a potenciales catódicos, considerando tanto el metal base como el recubierto por productos de corrosión, los cuales fueron caracterizados mediante microscopía para determinar su posible rol en la inhibición de la absorción de hidrógeno.

Palabras clave: *Hidrógeno, Fragilización por hidrógeno, Fisuración bajo tensiones en presencia de sulfuros, Níquel, Permeación de hidrógeno, Tiosulfato.*

Abstract

Sulfide stress cracking (SSC) is a severe degradation phenomenon of steels exposed to H_2S -containing environments (sour environments) and constitutes one of the main threats to the oil and gas industry (O&G). It is currently recognized as a particular case of hydrogen embrittlement (HE), in which hydrogen is absorbed from corrosion reactions at the material surface, since the presence of H_2S promotes this reaction. Once absorbed, hydrogen can diffuse and accumulate at special sites known as traps. Furthermore, when components have a susceptible microstructure and are subjected to tensile stresses, a loss of ductility, toughness, and fatigue resistance may occur. On the other hand, in carbon and low alloy steels, nickel has been identified as an alloying element of interest because it increases hardenability and decreases the brittle to ductile transition temperature with minimal impact on weldability. However, for sour service its content is restricted by international standards (ISO 15156-2 / NACE MR 0175) to values below 1 wt. %, while the material hardness is limited to levels below 22 HRC (in unqualified materials). Nevertheless, the effect of nickel on SSC resistance is not fully understood and remains as a topic worth of investigation since it modifies the microstructure, the hydrogen diffusivity and trapping, as well as the open circuit potential and the formation of corrosion products.

The present work aims to specifically characterize the effects of nickel, isolating its influence from that of other alloying elements, on hydrogen uptake in martensitic steels exposed to sour environments. For this purpose, alloys with varying Ni contents (between 0 and 5 wt. %) were thermally treated to obtain tempered martensitic microstructures with hardness ≤ 22 HRC, according to ISO 15156-2. Hydrogen permeation tests with electrochemical charging were conducted to evaluate flux, diffusivity, and concentration, using sodium chloride solutions acidified with acetic acid and sodium thiosulfate as a local H_2S generator. Additionally, the electrochemical behavior of the different alloys at cathodic potentials was analyzed, considering both the base metal and the surface covered by corrosion products, which were characterized to determine their potential role in inhibiting hydrogen absorption.

Keywords: *Hydrogen, Hydrogen embrittlement, Sulfide stress cracking, Nickel, Hydrogen permeation, Thiosulfate.*

Participación en congresos

1. Vaca, M. F. D., Chalfoun, D. R. & Kappes, M. A. (2024, 6-9 de Agosto). *Permeación de hidrógeno en aceros en soluciones con tiosulfato: Efectos del níquel* [Presentación Oral]. XXII Congreso Internacional de Metalurgia y Materiales, Buenos Aires, Argentina.
2. Vaca, M. F. D., Chalfoun, D. R. & Kappes, M. A. (2024, 25 y 26 de Noviembre). *Permeación de Hidrógeno en Aceros en Soluciones con Tiosulfato: Efectos del Níquel* [Presentación de Poster]. XLVIII Reunión Anual de la Asociación Argentina de Tecnología Nuclear, Buenos Aires, Argentina.

Índice general

Agradecimientos	3
Resumen	5
Abstract	7
Participación en congresos	9
1. Introducción	15
2. Marco Teórico	17
2.1. Daño por hidrógeno	17
2.2. Fenómenos de degradación en aceros al carbono y de baja aleación expuestos a medios agrios	18
2.2.1. Corrosión agria (<i>Sour corrosion</i>)	19
2.2.1.1. Capa de sulfuros	20
2.2.2. Fisuración inducida por hidrógeno (HIC, <i>Hydrogen Induced Cracking</i>)	21
2.2.3. Fisuración inducida por hidrógeno asistida por tensiones (SOHIC, <i>Stress Oriented Hydrogen Induced Cracking</i>)	22
2.2.4. Fisuración bajo tensiones en medios con H ₂ S (SSC, <i>Sulfide Stress Cracking</i>)	23
2.2.4.1. Parámetros que promueven la fisuración bajo tensión en medios con H ₂ S	24
2.3. Efecto del H ₂ S en la recombinación de hidrógeno	26
2.4. Solubilidad y atrapamiento de hidrógeno en el hierro	27
2.4.1. Trampas de hidrógeno	28
2.5. Difusión y solubilidad de hidrógeno en presencia de trampas	31
2.5.1. Teoría de atrapamiento y desarrollo de McNabb y Foster	31

2.5.2. Teoría de equilibrio local y desarrollo de Oriani	34
2.6. Tiosulfato como sustituto del H_2S en estudios de laboratorio	35
2.7. Níquel como aleante en aceros de baja aleación que operan en medios con hidrógeno	36
2.8. Alcance del trabajo	40
3. Objetivos	43
4. Efecto del níquel en el comportamiento electroquímico y la for- mación de capas de sulfuros en aceros al carbono	45
4.1. Material de trabajo	45
4.2. Procedimiento experimental	47
4.2.1. Ensayos electroquímicos	47
4.2.2. Ensayos de crecimiento de capa de sulfuros a OCP	49
4.3. Resultados	51
4.3.1. Medición del OCP por 24 horas	51
4.3.2. Curvas de polarización catódicas	52
4.3.3. Estudio de la capa de sulfuros	54
4.4. Discusión	60
4.4.1. Evolución del OCP por 24 h	60
4.4.2. Comportamiento catódico	62
4.4.3. Análisis de la capa de sulfuros	62
4.5. Conclusiones	65
5. Efecto del níquel en la solubilidad, el transporte y el atrapamiento del hidrógeno en aceros al carbono de baja aleación expuestos a medios agrios	67
5.1. Técnica de permeación de hidrógeno: Marco metodológico	68
5.1.1. Diseño y preparación de la membrana	70
5.1.2. Fundamentos para el cálculo de parámetros de interés	72
5.2. Material de trabajo y preparación de muestras	73
5.2.1. Electropulido y deposición de paladio	74
5.3. Procedimiento experimental	76

5.3.1. Ensayos de permeación con carga electroquímica	76
5.3.2. Análisis de la relación radio a espesor de la muestra mediante resoluciones numéricas en Python	79
5.4. Resultados	80
5.4.1. Ensayos de permeación de hidrógeno al potencial de circuito abierto	80
5.4.2. Ensayos de permeación de hidrógeno con polarización catódica potenciostática	87
5.4.3. Estudio del flujo de hidrógeno en función de la geometría de las muestras mediante resoluciones numéricas en Python . . .	93
5.5. Discusión	97
5.5.1. Efecto del níquel y la capa de sulfuros sobre la permeación de hidrógeno	97
5.5.2. Efecto del níquel y la capa de sulfuros sobre la solubilidad del hidrógeno	99
5.5.3. Efecto del níquel y la capa de sulfuros sobre difusividad del hidrógeno	103
5.6. Conclusiones	104
6. Conclusiones Generales	107
7. Trabajos a futuro	111
Listado de figuras	113
Listado de tablas	118
Referencias	119

Capítulo 1

Introducción

La fisuración bajo tensiones en presencia de sulfuros (SSC, *Sulfide Stress Cracking*) es un fenómeno severo de degradación que afecta a los aceros expuestos a medios con contenido de H_2S , siendo una de las principales amenazas en la industria de producción de petróleo y gas (O&G, *Oil & Gas*). Los primeros estudios de este modo de falla se realizaron a finales de la década de 1940, cuando se produjeron numerosas fallas de componentes tubulares para campos petrolíferos (OCTG, *Oil Country Tubular Goods*), los cuales se encontraban en servicio en pozos de gas agrio (es decir, en presencia de H_2S) al oeste de Canadá [1, 2]. Desde entonces se han investigado los posibles factores que promueven este fenómeno, haciendo hincapié en la composición química, los niveles de resistencia mecánica y dureza de los componentes, así como en los tratamientos térmicos aplicados [2]. Actualmente, es aceptado como un caso especial de fragilización por hidrógeno (HE, *Hydrogen Embrittlement*), en el cual el hidrógeno es absorbido debido a reacciones de corrosión en la superficie del material, a la vez que su ingreso es promovido por la presencia de H_2S [3]. Una vez dentro del componente de acero, el hidrógeno puede migrar y acumularse en zonas especiales denominadas trampas. Cuando, además, el componente presenta una microestructura susceptible y se encuentra sometido a tensiones de tracción, puede fracturar en forma catastrófica debido a la pérdida de ductilidad y tenacidad generada por HE [4, 5]. Sumado a esto, HE reduce la vida a la fatiga de estructuras bajo cargas cíclicas.

En aceros al carbono y de baja aleación (LASs, *Low Alloy Steels*) el níquel puede ser un aleante de interés debido a que aumenta la templabilidad del acero, además de disminuir la temperatura de transición dúctil-frágil con una mínima penalización en la soldabilidad [6]. Sin embargo, para servicio en medio agrio su contenido se ve limitado por normas internacionales (ISO 15156-2 / NACE MR 0175) a valores por debajo del 1 % p/p, a la vez que se limitan los niveles de dureza en materiales no calificados (≤ 22 HRC) [3, 7].

El origen de esta restricción ha sido estudiado por diversos investigadores, quienes se centraron en los efectos que tiene el níquel sobre los diferentes factores que promueven el SSC, tales como la microestructura, la absorción y difusión del hidrógeno, y el estado de tensiones en el material [2, 6, 8–21]. Algunos autores reportan que

la adición de níquel puede refinar el tamaño de grano y promover la formación de martensita sin revenir, una fase susceptible al SSC, si no se realizan tratamientos térmicos adecuados [15–17]. Por otro lado, se ha demostrado que el níquel disminuye la difusividad y la solubilidad del hidrógeno en la red del acero, aunque puede aumentar la cantidad de hidrógeno atrapado [15, 16]. También se ha observado que la adición de Ni a los aceros modifica el potencial de circuito abierto en medios agrios, afectando la cinética de evolución de hidrógeno implicada en la carga de hidrógeno sobre materiales expuestos a soluciones con H_2S al potencial de circuito abierto [20, 22]. Asimismo, se ha reportado que el Ni promueve la formación de capas de productos de corrosión más compactas y adherentes, lo cual podría afectar la cinética de absorción de hidrógeno [20]. En presencia de cargas mecánicas de tracción, dichas capas se asocian con la formación de trincheras (un tipo de corrosión localizada) que pueden actuar como concentradores de tensiones, facilitando la iniciación de fisuras [2, 18–21]. Al día de hoy, el níquel como elemento de aleación en aceros al carbono y de baja aleación, y sus efectos sobre la resistencia al SSC continúan siendo un tema de investigación vigente y relevante [15, 16, 20, 21, 23, 24].

El objetivo principal de este trabajo es caracterizar los efectos del níquel, independientemente de otros aleantes, sobre los niveles de carga de hidrógeno obtenidos al exponer aceros martensíticos en medios agrios. Para ello, se utilizaron aleaciones con un contenido variable de níquel (entre 0 y 5 % p/p), a las que se les realizaron tratamientos térmicos optimizados con el fin de obtener una estructura totalmente de martensita revenida y con una dureza menor o igual a 22 HRC, como lo requiere la norma ISO 15156-2 [3]. Se estudió el flujo de hidrógeno, su difusividad y concentración mediante ensayos de permeación de hidrógeno con carga electroquímica, exponiendo las muestras al potencial de circuito abierto alcanzado en una solución de cloruros acidificada con ácido acético, a la cual se le adicionó tiosulfato de sodio ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$) como sustituyente al burbujeo de H_2S . El tiosulfato de sodio fue elegido por su capacidad de generar H_2S localmente en la superficie del material mediante reacciones de reducción [25–28]. Adicionalmente, se estudió el comportamiento electroquímico de las diferentes aleaciones a potenciales catódicos, evaluando tanto el metal base como el metal recubierto por los productos de corrosión formados luego de un determinado tiempo de exposición en la solución [20, 25]. Dichos productos de corrosión se caracterizaron y se evaluó su potencial efecto como inhibidor de la permeación del hidrógeno. Los resultados obtenidos fueron interpretados considerando los efectos del níquel en el potencial de circuito abierto, que controla el sobrepotencial para la generación de hidrógeno a circuito abierto, y las características de la capa de sulfuros observadas microscópicamente.

Capítulo 2

Marco Teórico

Este capítulo detalla los fundamentos teóricos asociados a la fragilización bajo tensiones en medios con H_2S (SSC). En particular se abordan los diferentes mecanismos de falla asociados al daño por hidrógeno, analizando también los diferentes factores que pueden promover el ingreso de hidrógeno hacia el material, y su acumulación dentro del mismo. Además, se presenta el método de carga experimental de hidrógeno utilizado en este trabajo. Por último, se recopilan los diferentes efectos que tiene el níquel como elemento de aleación en componentes de acero al carbono y de baja aleación expuestos a hidrógeno, justificando la importancia de su estudio.

2.1. Daño por hidrógeno

El daño por hidrógeno comprende diferentes fenómenos de degradación de las propiedades mecánicas de un acero debido a la absorción de hidrógeno y su posterior difusión dentro del acero [4]. Cabe destacar que afecta también a materiales no ferrosos y materiales no metálicos, aunque el alcance de este trabajo se limita a aceros al carbono de baja aleación. El hidrógeno puede ingresar al material a través de diferentes formas:

- ***Fase gaseosa***

Involucra la adsorción de la molécula de hidrógeno (H_2) presente en un medio gaseoso a una dada presión y temperatura, y su disociación sobre la superficie del material. Normalmente, este proceso es seguido por la absorción de los átomos de hidrógeno (H) y su posterior difusión al interior del material. En este caso, la velocidad de absorción es función de la presión parcial de H_2 , la temperatura y de las propiedades protectoras de la capa de óxido presentes en la superficie del material [29].

- ***Electrolito acuoso (reducción del H_2O y H^+)***

En este caso, la evolución del hidrógeno ocurre cuando el potencial se encuentra por debajo del reversible para H_2 a 1 atm, ya sea por estar el metal polarizado catódicamente o porque su potencial de corrosión, o de circuito abierto (OCP, *Open Circuit Potential*), se sitúa en esta zona. Por ejemplo, el proceso

de corrosión del Fe en medio ácido implica oxidación a Fe^{2+} , acompañada de la reacción de reducción del hidrógeno, la cual ocurre como: adsorción y reducción del protón, recombinación y posterior desorción del gas; que, en el caso de que la desorción sea lenta, puede dar lugar a la absorción del hidrógeno en el material [4].

2.2. Fenómenos de degradación en aceros al carbono y de baja aleación expuestos a medios agrios

Uno de los medios que favorece la absorción de hidrógeno en los aceros son las soluciones acuosas de H_2S (medios agrios) [28, 30–32]. Dentro de la industria de producción de O&G los fenómenos de degradación asociados a dicho medio son de gran importancia debido a la gran amenaza que representan sobre la integridad estructural de los diferentes componentes allí utilizados. Los diferentes fenómenos de degradación se pueden agrupar en dos clases: corrosión y fisuración; con sus respectivas subclases, como se observa en la Figura 2.1.

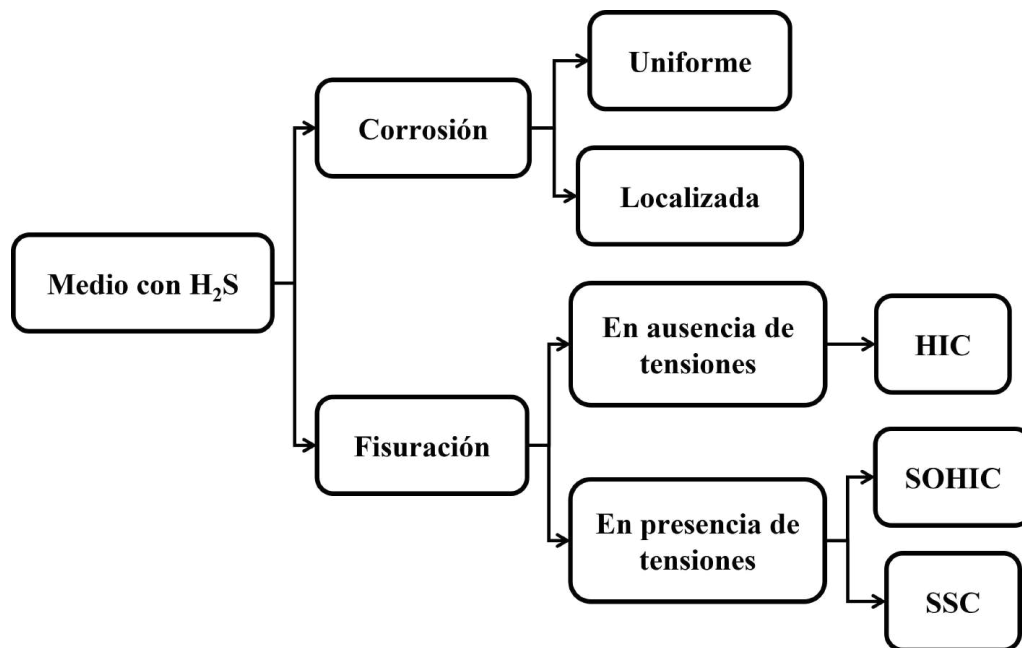
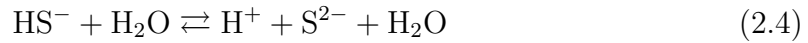
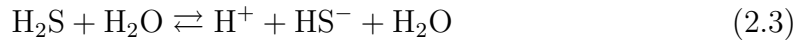


Figura 2.1: Fenómenos de degradación asociados a aceros al carbono y de baja aleación expuestos a medios agrios. HIC: Fisuración inducida por hidrógeno, SOHIC: Fisuración inducida por hidrógeno asistida por tensiones, SSC: Fisuración bajo tensiones en medio con H_2S .

Los procesos de corrosión agria son aquellos que involucran reacciones electroquímicas que promueven la oxidación del hierro y la consecuente pérdida de espesor por corrosión generalizada y/o el daño por corrosión localizada en componentes de acero al carbono y de baja aleación [33]. Por otra parte, los procesos de fisuración se subdividen en aquellos que requieren la presencia de tensiones aplicadas y/o residuales, y los que ocurren en ausencia de las mismas; sin embargo, en ambos casos es necesaria la presencia de hidrógeno absorbido [4, 34]. Para el caso de fisuración inducida por hidrógeno (HIC, *Hydrogen Induced Cracking*), es la propia presurización de microcavidades por recombinación de hidrógeno gaseoso en la interfase inclusión-matriz la que provee la fuerza impulsora para el crecimiento de las fisuras en forma paralela al plano de la chapa [5].

2.2.1. Corrosión agria (*Sour corrosion*)

La corrosión agria ocurre a través de una serie de mecanismos de reacciones químicas y electroquímicas complejas [33]. Las reacciones que tienen lugar implican la oxidación del metal, hierro en el caso de los aceros (Ecuación 2.1), a la vez que sucede la reducción de los protones a hidrógeno elemental adsorbido (H_{ad}) (Ecuación 2.2). Esta reacción puede ocurrir a partir de los protones (H^+) aportados por el medio o por la disociación parcial del H_2S disuelto en él (Ecuación 2.3 y 2.4) [31].



El hidrógeno elemental adsorbido sobre la superficie metálica (Ecuación 2.2) puede recombinarse de forma química (Ecuación 2.5) o electroquímica (Ecuación 2.6), liberando moléculas de H_2 gas, o bien ser absorbido al interior del metal (Ecuación 2.7). El H_2S disuelto en solución tiene la capacidad de inhibir la recombinación de hidrógeno (Ecuaciones 2.5 y 2.6), ya que actúa como un “veneno” para las mismas [28, 30–32]. Por lo tanto, su presencia favorece la absorción de hidrógeno en los aceros durante la oxidación del hierro y, a su vez, puede favorecer la aparición de los diferentes fenómenos de daño por hidrógeno.



Cabe destacar que los cationes metálicos se pueden combinar con los sulfuros disueltos con el fin de formar distintas especies de sulfuros de hierro sobre la superficie

metálica (Ecuación 2.8; reacción global de las Ecuaciones 2.1 a 2.4), según las condiciones del medio [33, 35]. Debido a esto, los mecanismos de corrosión agria tienen asociados la formación de una capa de sulfuros sobre la superficie del metal en contacto con el medio (Figura 2.2). Dicha capa carece de un carácter completamente pasivante, y tanto su estabilidad como su carácter protector dependen directamente de la cantidad de H_2S disuelto en la solución, de su pH y de la composición química del acero [35, 36]. Es importante añadir que el carácter protector de la película de sulfuro de hierro formada varía a lo largo del tiempo debido a que la misma se vuelve cada vez más densa y cristalina, a la vez que continúan los procesos corrosivos sobre la superficie metálica [36].



2.2.1.1. Capa de sulfuros

Un estudio sobre la naturaleza de los productos de corrosión formados en hierro expuesto a soluciones acuosas de H_2S permitió aclarar los mecanismos de formación de las fases de sulfuros de hierro presentes en la capa generada durante la corrosión: mackinawita, troilita y sulfuro ferroso cúbico [37]. En primer lugar, se produce la precipitación de una capa de mackinawita ($\text{FeS}_{(1-x)}$), un sulfuro metaestable, con estructura tetragonal y deficiente de azufre [33]. La misma, al poseer una capacidad conductora debido a la presencia de vacancias en su estructura, favorece las reacciones catódicas, como la descarga del protón sobre la capa de sulfuros [33]. La difusión del H_2S a través de la película hacia la superficie metálica genera reacciones que debilitan la capa inicial provocando algunos desprendimientos y dando lugar a la formación de nuevas capas de mackinawita, más gruesas, agrietadas y porosas [37]. Es a partir de las grandes cantidades de hierro soluble, liberado a través de estas grietas y poros sobre la capa, que tiene lugar la formación de sulfuros de hierro cúbicos (FeS) y, en menor medida, troilita (FeS), de estructura hexagonal [33]. La formación continua de todas estas fases impide la pasivación de la superficie metálica [36]. Además, con el tiempo, los sulfuros de hierro cúbicos transforman espontáneamente a mackinawita, produciendo grietas en la capa debido a la variación de volumen que implica dicha transformación; esto expone nuevamente al material y promueve los procesos corrosivos [36, 37].

Por otra parte, los procesos de corrosión localizada tienen lugar en las regiones en donde la capa de sulfuros sufre algún agrietamiento (Figura 2.2), ya sea debido a daño mecánico, o a la inestabilidad de la película en presencia de una alta concentración de cloruros o de algún otro ion agresivo [36, 37].

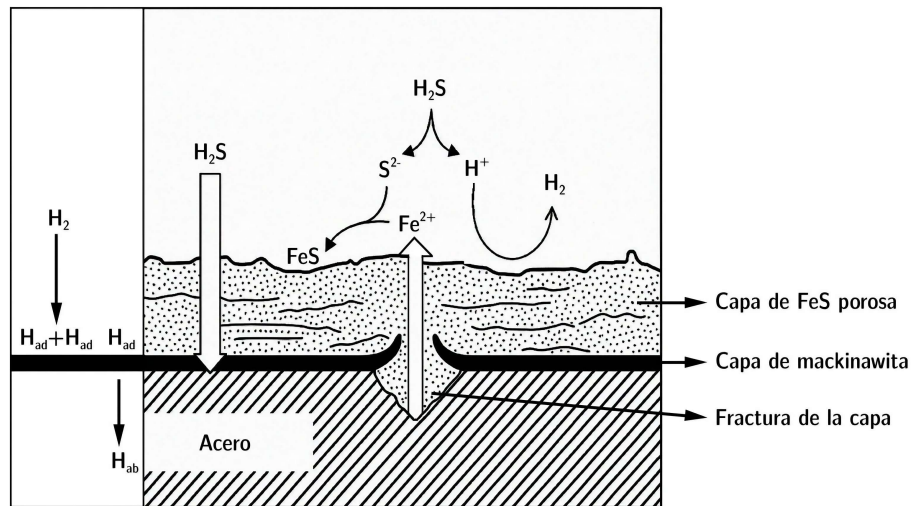


Figura 2.2: Procesos corrosivos y procesos de adsorción y absorción de hidrógeno en aceros expuestos a soluciones agrias [36].

2.2.2. Fisuración inducida por hidrógeno (HIC, *Hydrogen Induced Cracking*)

La fisuración inducida por hidrógeno (HIC) es un mecanismo de fisuración que puede ocurrir en ausencia de cargas o tensiones residuales, en aceros de baja resistencia mecánica ($\sigma_y < 600$ MPa) y con un alto nivel inclusionario y/o regiones de microestructura anómala producidas por segregación de impurezas y aleantes (bandeado) [4, 5, 34].

La aparición de estas fisuras es debida a la acumulación de hidrógeno atómico dentro del material, fundamentalmente en interfases matriz-inclusión, que posteriormente se recombina en hidrógeno molecular, alcanzando niveles de presurización lo suficientemente altos para generar fisuras en las interfases [4]. Dichas fisuras pueden llegar a vincularse con otras ubicadas en planos adyacentes, formando escalones a lo largo del espesor y reduciendo la sección efectiva del componente (Figura 2.3 (a)); razón por la cual este mecanismo es también conocido como fisuración escalonada (SWC; *Stepwise Cracking*) [4, 5]. En general, la dirección principal de la fisura suele estar asociada a la dirección de laminación del material, debido a que las inclusiones alargadas en dicha dirección promueven el atrapamiento de hidrógeno [34].

Un caso particular ocurre cuando el HIC se presenta en la superficie del material. En tal caso, el mecanismo se presenta como ampollas (Figura 2.3 (a)) y se conoce como ampollamiento (*Blistering*). Si bien el fenómeno es fácilmente detectable mediante inspección visual o por ultrasonido, un aumento de presión en estas ampollas puede provocar el colapso de las mismas y dar lugar a la fractura del componente [4, 5].

2.2.3. Fisuración inducida por hidrógeno asistida por tensiones (SOHIC, *Stress Oriented Hydrogen Induced Cracking*)

Si tenemos en cuenta las mismas condiciones que en HIC (hidrógeno absorbido, $\sigma_y < 600$ MPa), pero además se tienen esfuerzos aplicados sobre el material, o se cuenta con tensiones residuales en el mismo, es posible la ocurrencia de fisuración inducida por hidrógeno asistida por tensiones (SOHIC) [5]. Este fenómeno se caracteriza por la aparición de microfisuras interconectadas perpendicularmente a la dirección del esfuerzo aplicado y localizadas en las inclusiones no metálicas, como puede observarse en la Figura 2.3 (b). Estas microfisuras son consideradas iniciadores del proceso de fisuración bajo tensiones en medio con H_2S (SSC) en aquellos aceros que, de otro modo, se considerarían resistentes a tal mecanismo (dureza ≤ 22 HRC) [5]. Por otro lado, existen casos en que fisuras que inician por SSC en puntos duros cerca del cordón de soldadura propagan a través del metal base por este mecanismo, pudiendo dar lugar a fallas catastróficas [38].

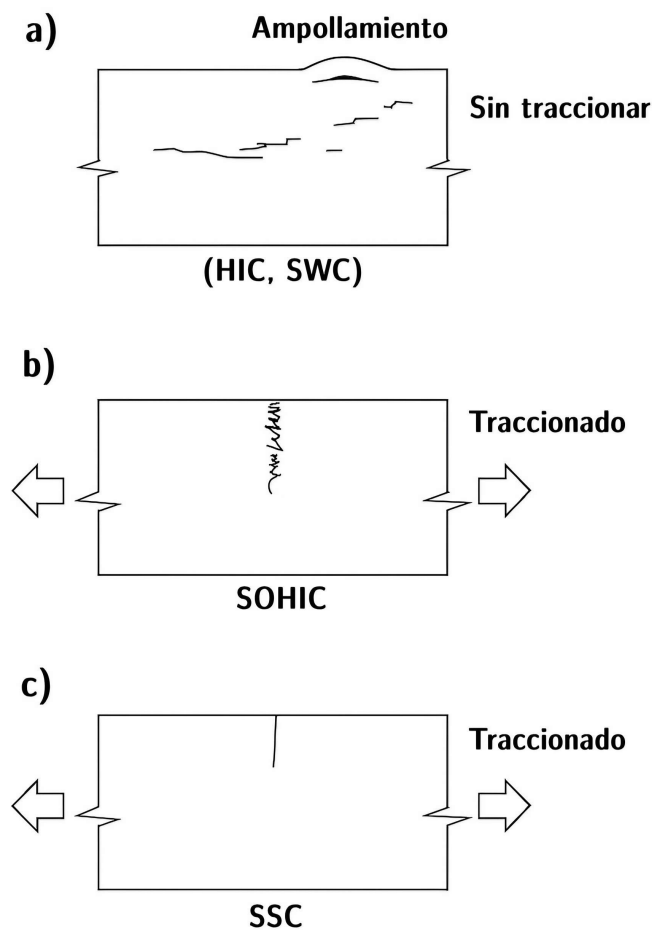


Figura 2.3: Representación esquemática de fisuración inducidas por hidrógeno en aceros: a) HIC, SWC, b) SOHIC, y c) SSC [5].

2.2.4. Fisuración bajo tensiones en medios con H₂S (SSC, *Sulfide Stress Cracking*)

La fisuración bajo tensiones en medio con H₂S es una forma de fragilización por hidrógeno (HE), la cual produce pérdida de ductilidad, vida a la fatiga y tenacidad a la fractura, llegando a generar roturas catastróficas, aún en componentes que operan a tensiones inferiores a la de fluencia [4, 5]. Es más severa en aceros de alta resistencia mecánica ($\sigma_y > 965$ MPa) sometidos a esfuerzos de tracción, o en los cuales existen tensiones residuales [3]. Sin embargo, la presencia de martensita sin revenir u otras fases perjudiciales puede promover la aparición de SSC aún en aceros con niveles de resistencia mecánica más bajos [3].

Se deben cumplir tres condiciones para que se produzca SSC (Figura 2.4): tener un medio con H₂S que pueda cargar al material por encima de una cantidad mínima necesaria de hidrógeno (concentración crítica), superar una tensión mínima (tensión crítica o umbral), ya sea aplicada y/o residual, y que el material posea una microestructura susceptible (*e.g.*, martensita sin revenir) o elevada resistencia mecánica.



Figura 2.4: Condiciones necesarias para la ocurrencia de SSC.

Durante SSC, la carga del hidrógeno se produce a la vez que el material se encuentra bajo esfuerzos de tracción, por lo que se trata de un caso particular de fragilización por hidrógeno asistida por el medio (HEE, *Hydrogen Environment Embrittlement*) [4]. Se debe tener en cuenta que el ingreso de hidrógeno al material puede darse también a través de otros medios o que puede existir el caso en que el material se encuentre cargado de hidrógeno previamente a la aplicación del esfuerzo de tracción [4, 34]. En aquellos casos en que el hidrógeno ingrese previo a la aplicación de la carga mecánica, el fenómeno se denomina fragilización por hidrógeno interno (IHE, *Internal Hydrogen Embrittlement*) [4].

Morfológicamente, las fisuras generadas por SSC son finas y agudas, orientadas perpendicularmente a la dirección de las tensiones de tracción (Figura 2.3 (c)). Las mismas se caracterizan por una fisura principal que no posee ramificaciones, que nuclea internamente o sobre la superficie en caso de que el material presente defectos y/o entallas que puedan actuar como concentradores de tensiones [34].

La concentración crítica de hidrógeno para la cual pueden ocurrir fallas por SSC queda determinada por las propiedades mecánicas del acero (particularmente tensión de fluencia) y por la microestructura del mismo [34, 39]. Por esta razón, es común mitigar el riesgo de fragilización por hidrógeno utilizando aceros de menor resistencia mecánica y controlando su microestructura, en función de la severidad del medio.

2.2.4.1. Parámetros que promueven la fisuración bajo tensión en medios con H_2S

Para que ocurra fisuración bajo tensión en medios con H_2S , ciertas condiciones sobre el medio, el material y el estado de tensiones deben presentarse simultáneamente. A continuación, se describirán los diferentes factores que pueden afectar a cada uno de estos parámetros.

■ *Severidad del medio*

Depende tanto de la presión parcial de H_2S como del pH local en la superficie del componente. Debido a esto, normas internacionales definen cuatro zonas de operación en función de la presión parcial de H_2S y la acidez del medio para aceros al carbono y de baja aleación, aclarando que esta clasificación no aplica a materiales aleados [3, 7]. Se define servicio agrio (*sour service*) a todo medio con una presión parcial de H_2S por encima de 0,3 kPa (0,05 psi $\approx 3 \times 10^{-3}$ atm) (Figura 2.5); siendo la zona 3 la condición de operación más severa. Por otro lado, para presiones parciales por debajo de ese límite la probabilidad de ocurrencia de SSC se puede considerar despreciable siempre y cuando se traten de materiales con tensiones de fluencia por debajo de 965 MPa, sin entallas o concentradores de tensiones y sin la presencia de fases frágiles [3].

Otro aspecto importante es la temperatura de operación, dado que afecta la energía de interacción de las trampas de hidrógeno (ver Sección 2.4). Un aumento de la temperatura produce una disminución en la energía de interacción del hidrógeno con las trampas [40], como así también una menor concentración de equilibrio cerca de vértices de fisuras y zonas con tensiones triaxiales. Debido a esto, componentes que operan a temperatura ambiente son más propensos a sufrir SSC, mientras que a temperaturas por encima de los 65 °C su susceptibilidad disminuye; por lo cual, a mayores temperaturas de operación es posible utilizar aceros con mayores niveles de tensión de fluencia [3], prestando especiales recaudos durante paradas o exposición a temperatura ambiente.

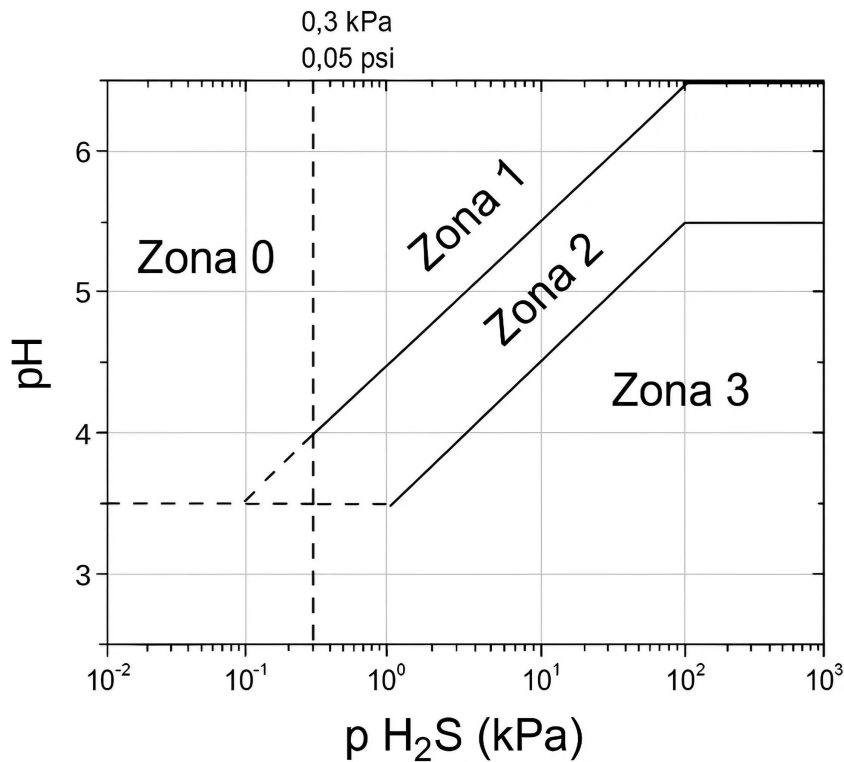


Figura 2.5: Regiones de severidad del medio respecto al SSC en aceros al carbono y de baja aleación [3].

■ *Estado tensional*

Las tensiones son requeridas para el avance de la fisura por SSC. La presencia de hidrógeno favorece mecanismos de descohesión y de procesos de deformación plástica localizada en vértices de fisuras, para que avance la fisura por estos mecanismos se requieren tensiones de tracción, ya sea debido a cargas mecánicas externas o tensiones residuales [4]. Además, las tensiones pueden promover la ocurrencia de SSC de diferentes formas. En primer lugar, las tensiones pueden promover el ingreso de hidrógeno en el material al dañar la capa protectora de óxido de hierro nativo que lo recubre [41–43]. Por otra parte, los niveles de absorción de hidrógeno aumentan con la presencia de deformación plástica, lo que aumenta la probabilidad de ocurrencia de SSC [40]. La deformación plástica puede producirse por operar a valores de tensiones por encima de la fluencia o proceder de procesos de trabajado en frío. Por otro lado, en algunos casos un aumento de tensión mecánica puede llegar a producir una alteración localizada de la microestructura, dando lugar a la transformación a fases más frágiles y/o a la precipitación de partículas [34, 41–43].

■ *Material y su microestructura*

En términos generales, para una dada microestructura, una mayor resistencia mecánica implica una mayor susceptibilidad a SSC. La presencia de fases de

alta dureza, como la martensita sin revenir, o zonas que puedan sufrir deformación plástica localizada, aún por debajo de la tensión de fluencia, tienen una gran influencia sobre los niveles de absorción de hidrógeno. Esto se debe a que regiones de alta dureza y aquellas con una alta densidad de dislocaciones actúan como sitios especiales para el atrapamiento de hidrógeno, generando sitios preferenciales para la ocurrencia de fragilización por hidrógeno [17, 34]. Una forma de prevenir estos problemas es controlando la microestructura a partir de la composición química y los tratamientos termomecánicos sobre el material.

2.3. Efecto del H_2S en la recombinación de hidrógeno

Como se vio anteriormente, el H_2S posee la particularidad de actuar como un veneno para la recombinación del hidrógeno atómico. Por esta razón, en presencia de H_2S , la absorción del H_{ad} resulta más favorable que su recombinación para formar H_2 , lo que resulta en un aumento de los niveles de hidrógeno absorbido por el material [28, 30–32].

A lo largo de los años, el modo en que actúa el H_2S para promover la absorción de hidrógeno ha sido estudiado por diferentes autores, entre ellos:

- Kawashima *et al.* proponen que el mecanismo por el cual se ve favorecido el ingreso de hidrógeno al acero es debido a que el H_2S promueve la reducción de protones adsorbidos sobre la superficie metálica [32]. Esto se logra debido a que el H_2S adsorbido actúa como puente-ligando, favoreciendo la transferencia electrónica y promoviendo la adsorción y posterior absorción del hidrógeno, al mismo tiempo que dificulta su recombinación a H_2 .
- Iyer y Pickering plantearon un modelo similar al de Kawashima *et al.*, en el que el H_2S se adsorbe sobre la superficie metálica, compitiendo con los átomos de hidrógeno por los sitios activos [44]. Como consecuencia el H_2S_{ad} disminuye la velocidad de difusión de los átomos de H_{ad} , además de bloquear los sitios preferenciales de recombinación sobre la superficie metálica y, de esta forma, favorece la absorción de los átomos de H. Los autores sugieren que este efecto se ve incrementado para mayores presiones de H_2S y menores valores de pH; es decir, cuando aumenta la relación $[H_2S]/[H^+]$.
- Berkowitz, por su parte, consideró el efecto de la reacción de oxidación del Fe y la formación de capas superficiales [45]. Este autor sugiere que, en condiciones de OCP, la corrosión del acero inducida por H_2S modifica la superficie metálica inhibiendo la recombinación de hidrógeno y favoreciendo su absorción. Los ensayos experimentales demostraron que esto ocurría aún en superficies recubiertas con algún óxido protector, los cuales suelen actuar como barrera frente a la absorción de hidrógeno [45].

- Crolet *et al.*, en cambio, plantearon que el H_2S no actúa como un veneno para la recombinación del hidrógeno, sino que promueve la absorción de protones sin la necesidad de que el protón deba descargarse o adsorberse previamente [46–48]. El mecanismo que proponen involucra una monocapa de iones HS^- , provenientes de la primera disociación del H_2S , la cual interactúa con protones hidratados de la solución formando $\text{H}_2\text{S}_{\text{ad}}$. Debido a su inestabilidad, este nuevo adsorbato se disocia permitiendo que uno de sus protones sea absorbido por el metal, mientras el HS^- vuelve a su estado inicial, actuando como catalizador del proceso.

2.4. Solubilidad y atrapamiento de hidrógeno en el hierro

La solubilidad del hidrógeno en un material depende tanto de la presión, la temperatura y de su estructura cristalina [49]. Particularmente en hierro y bajo condiciones normales de presión y temperatura, el hidrógeno tiene una muy baja solubilidad. Sin embargo, como puede observarse en la Figura 2.6, un aumento de la temperatura puede incrementar sus niveles de solubilidad [49]. Particularmente cuando se produce la transformación de ferrita- α (BCC) a austenita- γ (FCC) este aumento se ve incrementado debido al aumento de volumen de los sitios intersticiales en la red. No obstante, a mayor temperatura, se produce la transformación de austenita- γ a ferrita- δ (BCC); debido a esto, la solubilidad disminuye y continúa con un comportamiento similar al de la ferrita- α .

Particularmente, en una red cristalina ideal de hierro, la concentración de hidrógeno (C_0) puede calcularse según la aproximación de la ley de Sieverts para bajas presiones (Ecuación 2.9), en donde $k(T)$ es una constante que depende del material y varía en función de la temperatura [50]. A partir de dicha ecuación se tiene que la fracción de hidrógeno en la red de hierro aumenta con la temperatura. Sin embargo, esta expresión es válida para presiones por debajo de 200 atm [50]. Por encima de este valor, la presión de hidrógeno debe reemplazarse por la fugacidad.

$$C_0 = k(T) \cdot \sqrt{p_{\text{H}_2}} \quad (2.9)$$

No obstante, a partir de ensayos de difusión de hidrógeno a través de membranas de acero a baja temperatura, Darken y Smith detectaron valores de concentración que diferían con los de equilibrio (C_0) [51]. Estos investigadores propusieron que el hidrógeno podría quedar atrapado en el material debido a la presencia de imperfecciones en el mismo, las cuales denominaron “trampas”. En función de la energía de interacción del hidrógeno con dichas trampas, el mismo puede permanecer por mucho más tiempo en ellas que en sitios intersticiales normales de la red (NILS, *Normal Interstitial Lattice Sites*) [40].

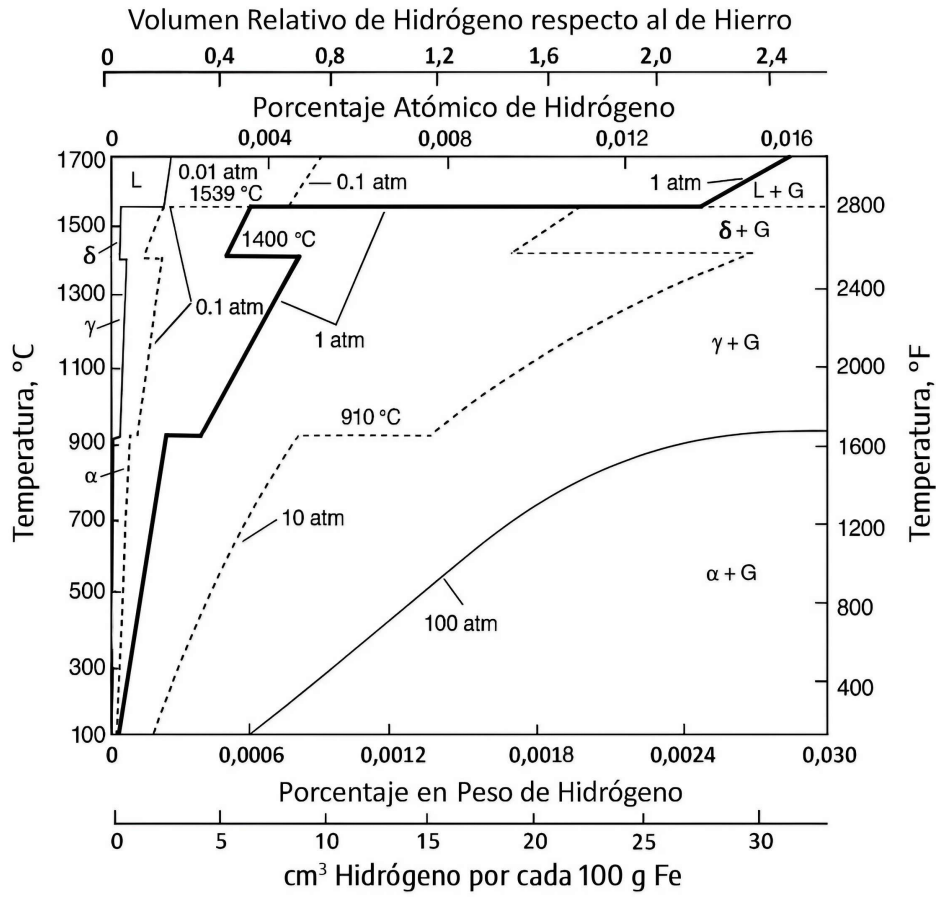


Figura 2.6: Isobaras de variación de la solubilidad de hidrógeno en hierro en función de la temperatura [52].

2.4.1. Trampas de hidrógeno

El estudio de la interacción del hidrógeno con las trampas es de gran importancia para estudiar y evitar el daño por hidrógeno, ya que es debido a estas que el hidrógeno aumenta su solubilidad y difusividad en los aceros. Se considera como trampas de hidrógeno a todos aquellos defectos puntuales (vacancias, elementos de aleación o sustitucionales), lineales (dislocaciones), planares (límites de grano, macas, precipitados, límites de segundas fases) y volumétricos (precipitados, poros, inclusiones) [50, 53].

La efectividad de una trampa se define a partir de la probabilidad de que un átomo de hidrógeno salte hacia ella en vez de hacerlo hacia un sitio normal de la red [54]. Si bien en una red perfecta la probabilidad de salto es la misma hacia cualquier sitio, existen dos modos de que varíe la energía requerida para un salto (Figura 2.7) [54]:

- **Fuerzas que actúen de forma atractiva con los átomos de hidrógeno:** En este caso, la red no se modifica (es decir, la energía promedio de salto permanece invariable), pero es más favorable el salto en una dirección preferencial.
- **Distorsión física en la red:** Al estar distorsionada la red, la energía promedio de salto varía de un sitio a otro, por lo cual aumenta la probabilidad de salto hacia una dirección preferencial.

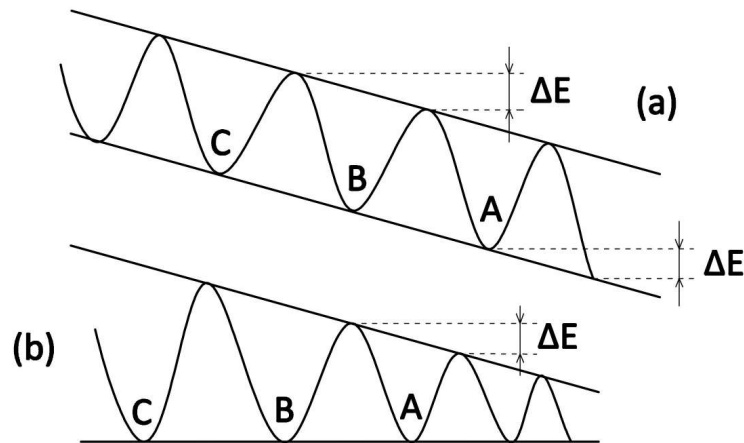


Figura 2.7: Esquema de la energía de salto necesaria para la difusión de un átomo de hidrógeno debida a: a) Fuerzas atractivas y b) Distorsión en la red [54].

A partir de los modos en los que puede variar la energía requerida para un salto, Pressouyre clasificó a las trampas como atractivas, físicas o mixtas (Figura 2.8) [54], donde:

- **Trampas atractivas:** Son aquellas en las que los átomos de hidrógeno se ven sometidos a fuerzas de atracción debido a:
 - Campos eléctricos (defectos que produzcan vacancias electrónicas).
 - Campos de tensión (inducidos por dislocaciones, límites de grano, etc.).
 - Gradientes de temperaturas (distribuciones de temperatura heterogéneas).
 - Gradientes de potencial químico (fuerza de naturaleza termodinámica).
- **Trampas físicas:** En este caso, la trampa debe su existencia a modificaciones en la red cristalina, donde es energéticamente más favorable que permanezca el hidrógeno. Es decir, el átomo de hidrógeno caerá aleatoriamente en una trampa física en vez de ser atraído hacia la misma. Algunos ejemplos son límites de grano de alto ángulo, interfaces incoherentes, vacancias, etc.
- **Trampas mixtas:** Este tipo de trampas es el más predominante debido a que todos los defectos inducen una perturbación electrónica y pueden dar lugar fuerzas de atracción. Solo en casos puntuales, en donde predomine una de las características, puede considerarse una trampa atractiva o física, de otro modo se define como mixta.

Cabe aclarar que del mismo modo existen anti-trampas, las cuales repelen o dificultan el salto de los átomos de hidrógeno hacia ciertas direcciones (Figura 2.8) [55]. Las mismas se clasifican, de forma análoga, como:

- ***Anti-trampas repulsivas***: Es el caso opuesto a trampas atractivas; se trata de regiones de la red en donde existen fuerzas repulsivas debido a la presencia de:
 - Campos eléctricos (defectos que introduzcan un exceso de electrones).
 - Campos de tensiones (*e.g.* sustitucionales de mayor tamaño, planos extras, inclusiones, etc. que generen tensiones de compresión).
 - Gradientes térmicos (presencia de regiones de menor temperatura).
- ***Anti-trampas obstáculos***: Opuesto a trampas físicas; presentan una discontinuidad física en la red a través de la cual el hidrógeno no puede difundir; como por ejemplo un precipitado coherente que no disuelve el hidrógeno.
- ***Anti-trampas mixtas***: Del mismo modo que en las trampas, las anti-trampas son mayoritariamente de carácter mixto debido a que los diferentes defectos pueden tener un carácter tanto repulsivo como de obstáculo.

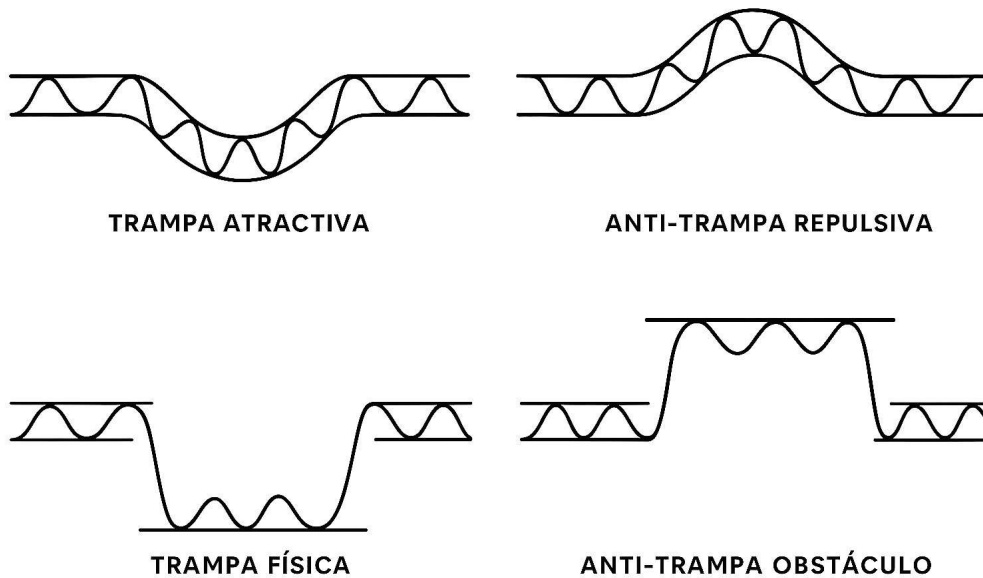


Figura 2.8: Esquema de trampas *vs.* anti-trampas [55].

2.5. Difusión y solubilidad de hidrógeno en presencia de trampas

En presencia de materiales que contienen trampas no es posible aplicar directamente las leyes de Fick ya que estas se basan en el concepto de “*random walk*”, es decir, en un movimiento aleatorio de los átomos a través de la red. Esto es debido a que la probabilidad de que un átomo de hidrógeno ingrese a una trampa es mayor que la de que salga desde la misma hacia un sitio normal de red. Adicionalmente, el tiempo de permanencia en las trampas es mayor en comparación con sitios normales de la red. Por ello, con el objetivo de describir el efecto de las trampas sobre la difusión de hidrógeno se realizaron modificaciones a dichas leyes. McNabb y Foster fueron los pioneros en desarrollar una teoría de atrapamiento, en la que formulan un sistema de ecuaciones lineales que permite resolver el problema de la difusión en presencia de trampas [56]. Por otra parte, haciendo uso de dicha teoría, Oriani obtuvo un coeficiente de difusión aparente, D_{ap} , que depende tanto de las características de la red cristalina como del carácter de las trampas [53].

2.5.1. Teoría de atrapamiento y desarrollo de McNabb y Foster

McNabb y Foster propusieron tres tipos de sitios especiales en función de su poder de atrapamiento [56]:

- ***Reversibles de muy baja energía de interacción:*** No influyen en el proceso de difusión debido a su baja energía.
- ***Irreversibles de muy alta energía de interacción:*** Se considera que los átomos que interactúan con estos sitios no influyen en los procesos de difusión, ya que tienen probabilidad prácticamente nula de desorberse de una trampa de este tipo y, por otro lado, las mismas se saturan rápidamente.
- ***Reversibles de energía intermedia:*** Pueden influir en la difusión, ya que retardan el movimiento de los átomos de H.

Estas últimas se denominan “trampas activas” y su interacción con los átomos de hidrógeno se puede caracterizar mediante la siguiente reacción, donde X representa una trampa vacía y H_X una trampa ocupada por un átomo de hidrógeno:



En trampas activas, el hidrógeno puede egresar con una probabilidad media de escape, p , la cual puede expresarse mediante la Ecuación 2.11, donde K_0 es una constante de frecuencia, E_T es la energía de interacción del hidrógeno con la discontinuidad, R es la constante de los gases ideales y T es la temperatura en Kelvin.

$$p = K_0 \cdot e^{-\frac{E_T}{R \cdot T}} \quad (2.11)$$

De esta forma, la cantidad de átomos de hidrógeno que egresan desde trampas activas por unidad de tiempo en un volumen δV puede escribirse en función de la cantidad de trampas activas por unidad de volumen, N_X , y la fracción de dichas trampas que se encuentran ocupadas, θ_X . Así, la velocidad de escape resulta:

$$v_e = p \cdot N_X \cdot \theta_X \cdot \delta V \quad (2.12)$$

Del mismo modo, la velocidad de captura de hidrógeno hacia trampas activas puede expresarse en función de la concentración de átomos de hidrógeno, C_L , que difunden en un volumen δV , con una cantidad de trampas vacías $N_X \cdot (1 - \theta_X)$, y una probabilidad media de captura k .

$$v_c = k \cdot C_L \cdot N_X \cdot (1 - \theta_X) \cdot \delta V \quad (2.13)$$

Considerando entonces que las trampas reversibles de muy baja energía de interacción, así como las irreversibles, no participan en el proceso de difusión y además se toma en cuenta que:

- La concentración total de hidrógeno en un punto x para un dado tiempo t depende tanto del hidrógeno difusible $C_L(x, t)$ como del atrapado $N_X \cdot \theta_X(x, t)$.
- La variación temporal de dicha concentración está dada por la suma del flujo de átomos de hidrógeno difusible.
- El flujo por área calculado puede expresarse como la divergencia del flujo por unidad de volumen.

Se obtiene una ecuación de transporte similar a la segunda ley de Fick, pero con un término adicional por efecto de las trampas de hidrógeno. En esta ecuación, D_L es el coeficiente de difusión del hidrógeno en una red de hierro sin imperfecciones.

$$\frac{\partial C_L}{\partial t} + N_X \cdot \frac{\partial \theta_X}{\partial t} = \nabla \cdot (D_L \cdot \nabla C_L) \quad (2.14)$$

Adicionalmente, para el caso particular en que la difusividad no depende de la concentración, se obtiene la siguiente expresión:

$$\frac{\partial C_L}{\partial t} + N_X \cdot \frac{\partial \theta_X}{\partial t} = D_L \cdot \nabla^2 C_L \quad (2.15)$$

Por otro lado, la variación temporal de la cantidad de hidrógeno atrapado se puede expresar mediante la diferencia entre la velocidad de captura (v_c) y de escape (v_e), tal que:

$$\frac{\partial \theta_X}{\partial t} = k \cdot C_L \cdot (1 - \theta_X) - p \cdot \theta_X \quad (2.16)$$

Si se adimensionaliza el sistema de ecuaciones formado por las Ecuaciones 2.15 y 2.16 considerando los siguientes cambios de variables, en donde se toma C_0 como la concentración inicial de hidrógeno y L como el espesor de la muestra, se obtiene el sistema de ecuaciones de la Ecuación 2.17:

$$u = \frac{C_L}{C_0}; \quad \tau = \frac{D_L \cdot t}{L^2}; \quad w = \frac{N_X \cdot \theta_X}{C_0}; \quad \lambda = \frac{N_X \cdot k \cdot L^2}{D_L}; \quad \mu = \frac{p \cdot L^2}{D_L}; \quad v = \frac{C_0 \cdot k \cdot L^2}{D_L}$$

$$\begin{cases} \frac{\partial u}{\partial \tau} + \frac{\partial w}{\partial \tau} = \nabla^2 u \\ \frac{\partial w}{\partial \tau} = \lambda \cdot u - v \cdot u \cdot w - \mu w \end{cases} \quad (2.17)$$

A partir de este nuevo sistema de ecuaciones se pueden tomar dos casos de estudio partiendo de la relación entre C_0 y N_X :

- $C_0 \gg N_X$: Debido a que la concentración de hidrógeno es mucho mayor que la cantidad de trampas activas, el efecto de las mismas sobre la difusión es despreciable; por lo tanto, es posible utilizar las leyes de difusión de Fick sin modificaciones.
- $C_0 \ll N_X$: Dado que la concentración de hidrógeno es despreciable en comparación con la cantidad de trampas activas, se trata de un caso de bajo nivel de ocupación de trampas (θ_X). Por lo tanto, es posible utilizar el sistema de ecuaciones, teniendo en cuenta que el término “ $v \cdot u \cdot w$ ” resulta despreciable, ya que el mismo solo cobra importancia cuando las trampas se saturan con átomos de hidrógeno.

A partir del sistema de ecuaciones se observa que en el estado estacionario las derivadas temporales se anulan ($0 = \nabla^2 C_L$). Por lo tanto, el perfil de distribución de la concentración de hidrógeno en sitios intersticiales y su flujo no dependen de la presencia de trampas como así tampoco de su naturaleza, sino que son función únicamente de las condiciones de contorno para la concentración de hidrógeno. Adicionalmente, debido a que las velocidades de captura (v_c) y escape (v_e) de hidrógeno se igualan en el estado estacionario, se observa que la fracción de ocupación de trampas en equilibrio (Ecuación 2.18) depende de la probabilidad media de escape (p),

de la probabilidad media de captura (k) y de la concentración de hidrógeno en sitios intersticiales (C_L).

$$\theta_X = \frac{k \cdot C_L}{p + k \cdot C_L} \quad (2.18)$$

2.5.2. Teoría de equilibrio local y desarrollo de Oriani

Oriani profundizó en el estudio del estado estacionario con el fin de obtener una expresión para el coeficiente de difusión en presencia de trampas con bajo nivel de ocupación ($\theta_X \ll 1$), el cual denominó coeficiente de difusión aparente [53].

En primer lugar, al asumir un equilibrio local entre la concentración de hidrógeno difusible y atrapado (Ecuación 2.19), fue posible definir una constante de equilibrio K (Ecuación 2.20), a partir de la relación entre la actividad de hidrógeno (a) en los distintos sitios. Esta expresión supone que no existe interacción entre los sitios ocupados, por lo cual la actividad puede aproximarse a la fracción de sitios ocupados respecto de los sitios libres para la población de hidrógeno en los sitios de red (θ_L) y en trampas (θ_X). Además, se asume un bajo nivel de ocupación de los NIS ($\theta_L \ll 1$).



$$K = \frac{a_x}{a_L} = \frac{1 - \theta_L}{\theta_L} \cdot \frac{\theta_X}{1 - \theta_X} \approx \frac{1}{\theta_L} \cdot \frac{\theta_X}{1 - \theta_X} \quad (2.20)$$

Por otro lado, si tomamos en cuenta que la concentración de hidrógeno en la red y en las trampas se calculan como $C_L = N_L \cdot \theta_L$ y $C_X = N_X \cdot \theta_X$, respectivamente, se puede trabajar la Ecuación 2.20 para obtener una nueva expresión para la fracción de trampas ocupadas (Ecuación 2.21).

$$\theta_X = \frac{K \cdot \theta_L}{1 + K \cdot \theta_L} = \frac{K \cdot C_L}{N_L + K \cdot C_L} \quad (2.21)$$

Finalmente, reemplazando la nueva expresión para θ_X en la ecuación de transporte en presencia de trampas (Ecuación 2.15):

$$\frac{\partial C_L}{\partial t} + N_X \cdot \frac{\partial}{\partial t} \left[\frac{K \cdot C_L}{N_L + K \cdot C_L} \right] = D_L \cdot \nabla^2 C_L$$

$$\begin{aligned}\frac{\partial C_L}{\partial t} + \frac{K \cdot N_X \cdot N_L}{(N_L + K \cdot C_L)^2} \cdot \frac{\partial C_L}{\partial t} &= D_L \cdot \nabla^2 C_L \\ \left[1 + \frac{K \cdot N_X \cdot N_L}{(N_L + K \cdot C_L)^2} \right] \cdot \frac{\partial C_L}{\partial t} &= D_L \cdot \nabla^2 C_L \\ \frac{\partial C_L}{\partial t} &= D_L \cdot \left[1 + \frac{K \cdot N_X \cdot N_L}{(N_L + K \cdot C_L)^2} \right]^{-1} \cdot \nabla^2 C_L = D_{ap} \cdot \nabla^2 C_L\end{aligned}$$

se puede deducir una expresión para el coeficiente de difusión aparente, D_{ap} , (Ecuación 2.22).

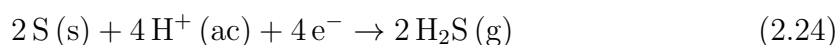
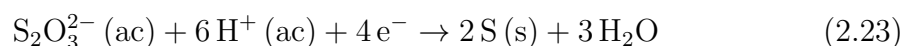
$$D_{ap} = D_L \cdot \left[1 + \frac{K \cdot N_X \cdot N_L}{(N_L + K \cdot C_L)^2} \right]^{-1} = D_L \cdot \frac{C_L}{C_L + C_X \cdot (1 - \theta_X)} \quad (2.22)$$

Esta expresión muestra que, en presencia de trampas, el coeficiente de difusión aparente representa solo una fracción del coeficiente de difusión de una red sin trampas y depende tanto de la concentración de hidrógeno en la red y en las trampas, así como del nivel de ocupación de estos sitios especiales.

2.6. Tiosulfato como sustituto del H_2S en estudios de laboratorio

Como se explicó en la Sección 2.3, el H_2S actúa como un veneno para la recombinación del hidrógeno, por lo cual es comúnmente utilizado durante ensayos destinados a evaluar materiales en servicio bajo condiciones agrias [57]. Sin embargo, su uso se encuentra limitado debido a su extrema letalidad, además de ser corrosivo e inflamable. Por esta razón, los ensayos que se realicen en presencia de H_2S requieren condiciones de laboratorio especializadas que garanticen la seguridad de los operarios [26].

Tsujikawa *et al.* propusieron un método alternativo utilizando sales de tiosulfato ($S_2O_3^{2-}$) como reemplazo del burbujeo de H_2S en estudios de laboratorio [25]. Al tratarse de un ion metaestable, el tiosulfato reacciona en medio ácido con la particularidad de que primero se reduce a azufre (Ecuación 2.23). Posteriormente, el azufre se reduce generando H_2S (Ecuación 2.24) sobre la superficie del acero, en un amplio rango de potenciales y pH. Los ensayos realizados por estos autores, en condiciones de circuito abierto y medio ácido, verificaron la formación de capas de mackinawita y pirrotita sobre la superficie del electrodo de acero, similares a las formadas en presencia de H_2S [25].



A partir de esta propuesta, diferentes autores evaluaron los efectos de la concentración de tiosulfato sobre la carga de hidrógeno, con el fin de obtener la concentración óptima que genere una mayor absorción de hidrógeno. En particular, Kappes *et al.* establecieron una relación entre la concentración de tiosulfato y la presión parcial de H_2S , bajo condiciones en las que se burbujeó una mezcla de N_2 y H_2S a 1 atm y 25 °C [26]. Para ello, se utilizó una celda de corrosión con un electrodo de trabajo expuesto a circuito abierto, y una solución NaCl al 5 % p/p, acidificada con ácido acético al 0,5 % p/p (solución NACE TM 0177 A), a la cual se adicionaron diferentes concentraciones de tiosulfato en un rango de 10^{-4} a 10^{-1} M [57]. Los autores reportaron que la concentración de H_2S en la superficie del acero aumenta con la concentración de tiosulfato hasta alcanzar un máximo en 10^{-2} M, a partir de la cual disminuye ligeramente. Además, indican que dicha concentración es equivalente a la que se obtendría al burbujear una mezcla de $1,5 \times 10^{-2}$ atm de H_2S en N_2 [27]. Si bien este valor es superior al indicado para una concentración de tiosulfato de 10^{-3} M (equivalente a una mezcla de H_2S en N_2 de $5,5 \times 10^{-3}$ atm), ensayos posteriores de permeación electroquímica de acero al carbono permitieron determinar que la concentración máxima de hidrógeno absorbido se alcanza con una concentración de tiosulfato de 10^{-3} M, ya que para una concentración de 10^{-2} M el transitorio de permeación es prácticamente despreciable [26, 27]. Los autores atribuyen esta diferencia a la formación de capas de sulfuro de mayor espesor, las cuales minimizan la absorción del hidrógeno sobre la superficie metálica [27, 28].

2.7. Níquel como aleante en aceros de baja aleación que operan en medios con hidrógeno

El níquel como elemento de aleación, tiene diferentes efectos deseables sobre el acero, entre los que se destacan [6]:

- Aumento de la templabilidad, lo cual es beneficioso para obtener microestructuras martensíticas templadas y revenidas en componentes de gran espesor.
- Disminución de la temperatura de transición dúctil-frágil, requerida para su uso en condiciones extremas de operación para la industria de O&G.
- Presenta baja penalización en la soldabilidad, lo que permite a la industria desarrollar materiales para tuberías con alta tenacidad y resistencia, manteniendo un bajo nivel de carbono equivalente.

Sin embargo, pese a sus diversos beneficios, el contenido máximo de níquel para el servicio en medios que promuevan la absorción de hidrógeno (industria del O&G, transporte de hidrógeno, producción de agua pesada, entre otras) se encuentra restringido [3, 7, 58]. Particularmente, la norma ISO 15156-2 / NACE MR 0175, utilizada para la regulación de materiales utilizados en medios con H_2S en la industria de O&G, establece que en aceros al carbono y de baja aleación resistente al SSC se debe encontrar en estado recocido, normalizado, normalizado y revenido, o templado y revenido (Q&T, *Quenched & Tempered*), y que debe poseer una dureza ≤ 22 HRC (≈ 248 HV ≈ 237 HB) luego de dicho tratamiento; además, en la composición química se indica un contenido de níquel máximo de 1 % p/p [3, 7]. Por otro lado, la restricción en el contenido de níquel establecida por la norma ASME B31.12 es aún más severa, especificando un contenido máximo de níquel del 0,5 % p/p para aceros de baja aleación utilizados para el diseño de tuberías de hidrógeno [58].

Para analizar la razón detrás de la restricción en el contenido máximo de níquel, es necesario analizar su efecto sobre los distintos factores que promueven la fisuración bajo tensiones en medios con H_2S (SSC) (Figura 2.4):

- ***Efecto del Ni en las temperaturas de transformación de los aceros***

El níquel es un elemento estabilizador del campo austenítico (gamágeno) y, por lo mismo, tiene la particularidad de disminuir las temperaturas de transformación inferior (Ac1) y superior (Ac3). Según Snape, la correlación negativa entre el níquel y la resistencia al SSC podría explicarse por la presencia de martensita sin revenir y regiones de alta dureza en los aceros que contienen níquel [17]. Si durante un tratamiento de Q&T no se considera dicho efecto del Ni, es posible superar la temperatura Ac1 y obtener, por error, una pequeña fracción de austenita que posteriormente transformará a martensita fresca (sin revenir) durante el enfriamiento. La martensita sin revenir, como se mencionó en la Sección 2.2.4.1, es una fase perjudicial que promueve la fragilización por hidrógeno o SSC, incluso en aceros de baja resistencia mecánica. Este efecto puede evitarse con un tratamiento térmico adecuado en el que se tenga en consideración la disminución de la temperatura Ac1 provocada por efecto del níquel; disminución que, según Andrews, es de aproximadamente 16,9 °C por unidad de níquel (% p/p) en la composición [59].

Adicionalmente, dado que el níquel aumenta la templabilidad de los aceros, se debe tener en cuenta que, durante tratamientos térmicos sometidos a una misma velocidad de enfriamiento, es posible obtener microestructuras de mayor dureza al aumentar la cantidad de níquel.

■ ***Influencia del Ni en el contenido de hidrógeno absorbido***

El níquel, al refinar el tamaño de grano, aumenta la densidad de trampas asociada a este tipo de defectos y *a priori* podría aumentar la cantidad de hidrógeno atrapado. Chalfoun *et al.* realizaron ensayos de permeación de hidrógeno gaseoso a 1 atm, en aceros de baja aleación con una estructura de martensita revenida y con un contenido de Ni variable entre 0 y 5 % p/p [15]. Los autores reportaron que el aumento en el contenido de níquel refinó el tamaño de grano austenítico previo, a la vez que disminuyó tanto el coeficiente de difusión aparente (D_{ap}) como así también la solubilidad del hidrógeno en la red (C_0). Sin embargo, el níquel prácticamente no afectó la concentración de hidrógeno atrapado, la densidad de trampas y la energía de atrapamiento. Rodoni *et al.* realizaron ensayos de permeación con carga catódica en un acero ferrítico-martensítico revenido y un contenido de níquel variable entre 0 y 3 % p/p [16]. Estos autores también obtuvieron un refinamiento del tamaño de grano y una disminución en el coeficiente de difusión aparente al incrementar el contenido de níquel en los aceros. Sin embargo, reportaron un aumento en la cantidad de hidrógeno atrapado al aumentar el porcentaje de níquel, atribuido al incremento en la densidad de trampas asociada a los límites de grano. Cabe destacar que la microestructura de estos aceros contenía dos fases, ferrita y martensita revenida, a diferencia de otros aceros evaluados, los cuales únicamente presentaron martensita revenida [15].

Por otra parte, como se mencionó en la Sección 2.1, las dos formas de introducir hidrógeno a un material son por medio de carga gaseosa o bien electroquímicamente. Para que esta última ocurra de forma espontánea (es decir, al potencial de circuito abierto), el OCP del acero tiene que estar por debajo del potencial reversible de hidrógeno al pH del electrolito utilizado (E_0). En este contexto y a partir de los resultados reportados por algunos autores [2, 8, 20, 60, 61], quienes observaron un aumento del potencial de circuito abierto con el incremento del contenido de níquel en aceros expuestos a soluciones de sulfuros acidificadas, se sugiere que la adición de níquel disminuiría el módulo del sobrepotencial catódico ($\eta = \text{OCP} - E_0$). Según Liu *et al.* esta disminución en el sobrepotencial implicaría una minimización en la fugacidad equivalente de la reacción de evolución de hidrógeno, de acuerdo con la siguiente expresión [22]:

$$f_{H_2} = A \cdot e^{-\frac{\eta \cdot F}{\gamma \cdot R \cdot T}} \quad (2.25)$$

donde F es la constante de Faraday, T la temperatura en grados Kelvin, R la constante de los gases ideales y A y γ son constantes relacionadas con el mecanismo de la reacción de evolución de hidrógeno.

Por último, se debe tener en cuenta el efecto del Ni en los productos de corrosión. Diversos autores han reportado que la formación de capas de sulfuro

de hierro en materiales expuestos a medios agrios minimiza la absorción de hidrógeno [8, 27, 28, 35]. Chalfoun *et al.* reportaron la formación de capas cada vez más compactas y de mayor adherencia a medida que aumentaba el contenido de níquel en aceros de baja aleación expuestos a una solución de sulfuro de hidrógeno simulada con tiosulfato a OCP [20]. Adicionalmente, estos autores lograron comprobar la presencia de sulfuros de níquel en las probetas con un contenido de 5 % p/p a partir de ensayos de difracción de rayos X (XRD, *X-Ray Diffraction*) de incidencia rasante [20]. Si bien estas variaciones en la capa de sulfuros debidas a la variación en el contenido de níquel podrían afectar aún más la absorción de hidrógeno, es algo que todavía no ha sido esclarecido [27, 28, 35].

■ *Rol del Ni en la formación de concentradores de tensiones*

Para evaluar los efectos del níquel sobre el estado de tensiones en el material, se recurrió a estudiar materiales con un tratamiento térmico que permita analizar probetas con la misma microestructura y resistencia mecánica. A partir de ensayos de tracción a carga constante, a deformación constante o a velocidad de deformación lenta, varios autores reportaron que el incremento del contenido de níquel tuvo un efecto negativo sobre la resistencia al SSC, indicando que su adición promovió la formación de trincheras que posteriormente funcionaron como concentradores de tensiones para la nucleación y propagación de fisuras [2, 18–21].

Las trincheras son un tipo de corrosión localizada con una morfología intermedia entre picaduras profundas y grietas, que se presentan en muestras sometidas a esfuerzos de tracción en medio con H_2S [11]. En base a la nucleación y propagación de fisuras a partir de trincheras, la cual fue observada por diferentes autores, Yamane *et al.* propusieron un mecanismo denominado corrosión por camino activo (APC, *Active Path Corrosion*), en el cual la formación de las trincheras controla el inicio de la formación de la fisura, mientras que la propagación de la misma se debe a la fragilización por hidrógeno [18]. Dicho mecanismo se encuentra representado en la Figura 2.9.

Si bien la presencia de níquel no necesariamente se relaciona con la formación de trincheras, aquellos ensayos en donde el contenido de níquel fue la única variable modificada se observa una correlación entre la concentración de níquel y la profundidad y densidad de trincheras [20, 21]; aún en materiales con un contenido de níquel de 0,5 % p/p, valor por debajo del límite máximo indicado por la ISO 15156-2 / NACE MR 0175 [3, 7].

Por otro lado, ensayos de SSC realizados sobre probetas prefisuradas mostraron que la variación en el contenido de níquel no tuvo un gran efecto sobre el valor crítico del factor de intensidad de tensiones para SSC (K_{ISSC}). Esto indicaría que la presencia de una fisura previa evitaría que el efecto producido por las trincheras influya en el resultado del ensayo [8].

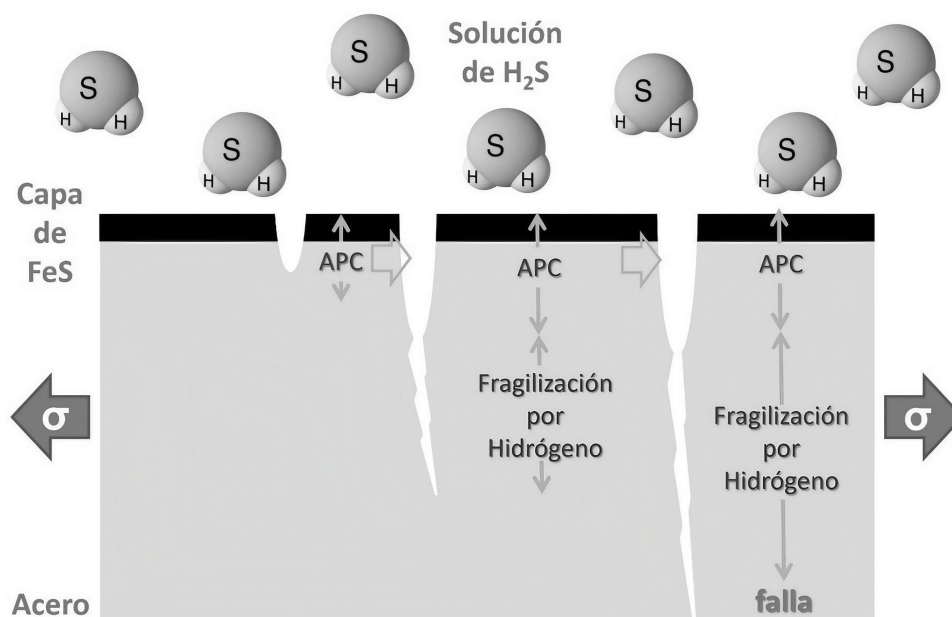


Figura 2.9: Esquema del mecanismo combinado de corrosión por camino activo (APC) para la formación de fisuras y de fragilización por hidrógeno para la propagación de las mismas [21].

2.8. Alcance del trabajo

En la Figura 2.10 se presenta un resumen de los diferentes efectos del níquel, mencionados en la sección anterior, acerca de las principales variables que afectan el rendimiento de un material frente a SSC. Este estudio se centrará en evaluar los efectos del níquel sobre la carga electroquímica de hidrógeno en medios agrios, el cual continúa siendo un campo no muy estudiado y de gran interés en la industria de extracción y refinación de petróleo, y en otras industrias que manejen ácido sulfhídrico (*e.g.*, el proceso Girdler para fabricación de agua pesada [62]).

En este trabajo se tendrán en cuenta los efectos superficiales en ausencia de cargas mecánicas. Cabe destacar que la formación de trincheras fue caracterizada en trabajos previos [20,21], donde se concluyó que actúan como concentradores de tensiones importantes, aunque solo se forman bajo esfuerzos de tracción. Por lo tanto, las trincheras no afectarán los resultados del presente estudio, debido a que los ensayos se realizarán en ausencia de cargas mecánicas. Asimismo, los posibles efectos del níquel sobre la microestructura del material se mitigarán mediante la aplicación de tratamientos térmicos adecuados, teniendo en cuenta las variaciones de las temperaturas Ac1 y Ac3 [59,63].

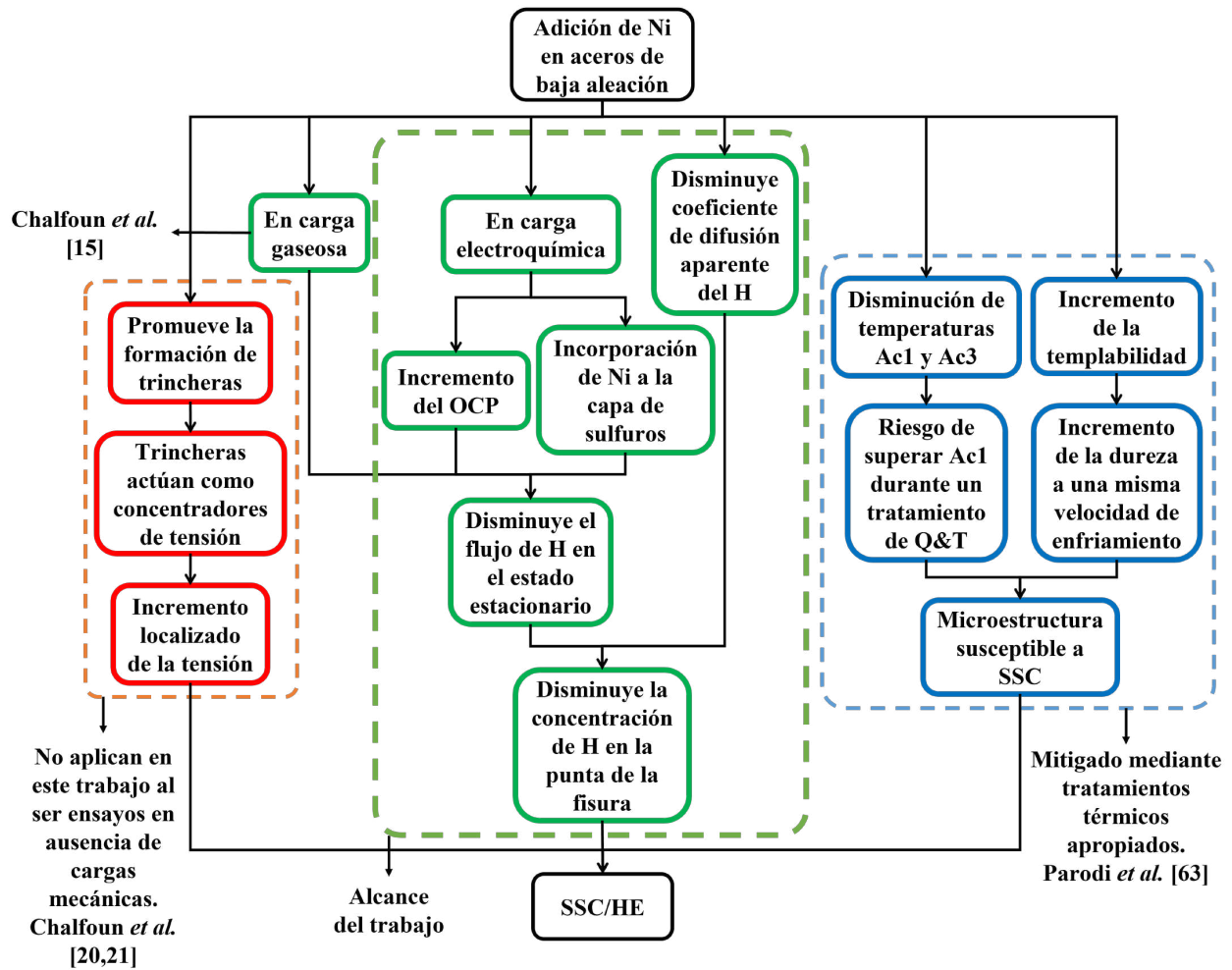


Figura 2.10: Posibles efectos del níquel en las variables que afectan la susceptibilidad a SSC/HE. El alcance de este trabajo se encuentra dentro del recuadro central en línea de trazo.

Capítulo 3

Objetivos

El objetivo de este trabajo es investigar el efecto de la variación del contenido de níquel en la permeación de hidrógeno para un acero martensítico expuesto a una solución de sulfuro de hidrógeno simulada con tiosulfato como medio de carga de hidrógeno (método de Tsujikawa). Para ello, se divide el trabajo en dos ejes principales:

- I. Se estudiará el comportamiento electroquímico del material mediante curvas de polarización catódicas inmediatamente después de la exposición a la solución de trabajo y tras 24 horas de inmersión, con el fin de evaluar la influencia de la capa de sulfuros de hierro sobre el comportamiento catódico del material. Además, se analizará el efecto del níquel sobre la formación de dicha capa, determinando su morfología a partir de la caracterización por microscopía electrónica de barrido.
- II. Se investigará el efecto de la adición de níquel en la solubilidad, el transporte y el atrapamiento de hidrógeno a partir de la técnica de permeación de hidrógeno. Para ello, se llevará a cabo la puesta a punto de una celda de Devanathan Stachurski adaptada para ensayos bajo carga electroquímica. Se realizarán ensayos tanto al potencial de circuito abierto como a un potencial aplicado con el fin de evaluar si el níquel modifica la carga de hidrógeno a través de la formación de películas de sulfuro más protectoras, mediante un efecto del sobrepotencial con respecto al potencial reversible de hidrógeno, o mediante ambos efectos. Adicionalmente, se estudiará el rol del espesor de las muestras y el área expuesta de las mismas sobre dichos ensayos. Finalmente, se compararán los resultados experimentales obtenidos con resoluciones numéricas de la ecuación de difusión, codificadas en Python.

Capítulo 4

Efecto del níquel en el comportamiento electroquímico y la formación de capas de sulfuros en aceros al carbono

La formación de capas de sulfuros de hierro sobre la superficie de componentes expuestos a medios agrios aparenta tener un rol importante sobre la permeación del hidrógeno en el material, ya que puede minimizar su absorción [8,27,28,35]. Además, en aceros aleados con níquel, se ha reportado la formación de capas más compactas y adherentes, con la presencia de sulfuros de níquel [20].

En este capítulo se analizarán los efectos que puede tener la formación de la capa de sulfuros sobre el comportamiento electroquímico del material, tanto a circuito abierto como a potenciales catódicos; realizándose ensayos de polarización inmediatamente luego de la inmersión de las probetas en la solución de trabajo y tras 24 h de exposición, permitiendo evaluar con mayor claridad los efectos que puedan ejercer los productos de corrosión sobre el comportamiento catódico del material.

Adicionalmente, se realizarán estudios sobre la morfología de la capa de sulfuros con el objetivo de evaluar sus diferencias en función del contenido de níquel y, de esta forma, tratar de esclarecer sus posibles efectos sobre la permeación de hidrógeno.

4.1. Material de trabajo

Se utilizaron cinco aleaciones de acero al carbono de baja aleación, las cuales fueron fundidas y laminadas en caliente para obtener placas de 10 mm de espesor con un contenido variable de níquel. Estos aceros fueron diseñados de tal forma que, a partir de su composición química y mediante tratamientos térmicos adecuados, fuera posible obtener una microestructura de martensita revenida en su totalidad y que, además, contaran con una dureza menor o igual a 22 HRC, según lo requerido por la norma ISO 15156-2 al tratarse de materiales no calificados [3].

Para la realización de los tratamientos térmicos se partió de lo reportado por Parodi *et al.*, quienes, mediante calorimetría diferencial de barrido, lograron determinar las temperaturas críticas superiores (Ac3) e inferiores (Ac1) para los diferentes aceros utilizados [63]. Adicionalmente, estos autores indican una secuencia de normalizado, temple y revenido por debajo de la temperatura Ac1 para cada acero, en función de su composición química [63]. Dicha secuencia de tratamientos térmicos tiene como objetivo obtener los niveles de dureza requeridos (≤ 22 HRC), independientemente de la composición química. La misma se detalla a continuación:

- **Normalizado:** Se realizó a 900 °C por 30 min, para asegurar la homogeneidad de la austenita. Seguido de esto, las piezas fueron enfriadas al aire.
- **Austenizado y Temple:** Las placas se llevaron nuevamente a una temperatura de 900 °C durante 30 min y, posteriormente, se templaron en un baño de agua, hielo y sal, aproximadamente a 0 °C, controlando la temperatura del baño antes de cada temple.
- **Revenido:** Este último paso se llevó a cabo durante 1 h, a una temperatura definida en función del contenido de níquel, siendo de 550 °C para la mayoría de los aceros, excepto para el de mayor contenido de níquel (5 % p/p), que se llevó hasta una temperatura de 575 °C.

Cabe aclarar que las temperaturas utilizadas para los tratamientos de revenido se encuentran por debajo de las temperaturas críticas inferiores reportadas por Parodi *et al.* y de las calculadas a partir de la fórmula empírica de Andrews [59, 63]. Además, se tuvieron en cuenta los factores J (o de Watanabe) y X (o de Bruscato), a partir de los cuales se puede determinar la posibilidad de que la segregación de impurezas en borde de grano, debido a la coexistencia de Mn, Si y P, dé lugar a fragilización por revenido [64]. Los resultados obtenidos consideran a estos aceros inmunes a dicho mecanismo de fragilización.

En todos los casos, los tratamientos se realizaron al aire y se utilizó una mufla instrumentada con una termocupla tipo K. El tiempo de cada tratamiento térmico fue considerado a partir del momento en que la termocupla, colocada en contacto con la pieza metálica, mostrara la temperatura indicada para cada etapa.

La composición química de las diferentes aleaciones y los niveles de dureza obtenidos se observan en la Tabla 4.1. Adicionalmente, se incluyen las propiedades mecánicas a la tracción medidas por Chalfoun *et al.* quienes utilizaron las mismas aleaciones y serie de tratamientos térmicos en un estudio previo [20].

Tabla 4.1: Composición química y propiedades mecánicas de los aceros utilizados.

N°	Composición química							Propiedades Mecánicas [20]		
	[% p/p]					[ppm]		Dureza	R _p 0,2 %	Elongación plástica
	C	Mn	Si	Ni	Fe	S	P	[HRC]	[MPa]	[l ₀ = 25,4 mm]
1	0,16	1,24	0,25	-	Bal.	8,9	4,4	< 20	604	0,22
2	0,17	1,22	0,25	0,48	Bal.	8,9	6,4	< 20	614	0,20
3	0,16	1,22	0,25	0,97	Bal.	7,7	4,5	< 20	609	0,19
4	0,16	1,32	0,22	3,06	Bal.	8,6	5,6	< 20	630	0,20
5	0,16	1,31	0,24	5,04	Bal.	8,8	6,3	< 20	608	0,26

Finalmente, tanto para los ensayos electroquímicos como para los ensayos de crecimiento de capa de sulfuros, se mecanizaron piezas pequeñas de aproximadamente $10 \times 15 \times 20 \text{ mm}^3$, teniendo la precaución de realizar previamente, sobre las placas, una remoción de material sobre cada una de sus caras, de al menos $500 \text{ }\mu\text{m}$, con el fin de eliminar las capas de óxido y las zonas de material descarburizadas, resultantes de los tratamientos térmicos al aire. Adicionalmente, se mecanizó un orificio roscado en las probetas destinadas para los ensayos electroquímicos, con el fin de facilitar su posterior sujeción.

4.2. Procedimiento experimental

4.2.1. Ensayos electroquímicos

Los ensayos electroquímicos se realizaron, de acuerdo con la norma ASTM G5, en una celda de corrosión de tres electrodos, con dos puertos adicionales destinados para el burbujeo de N_2 y la salida de gases [65]. Se utilizó un electrodo de referencia de calomel en solución de KCl saturada (ECS, $E = +244 \text{ mV vs. ENH}$, Electrodo Normal de Hidrógeno) y un contraelectrodo de grafito envainado en una cápsula de vidrio con una punta de vidrio fritado, lo que permitió la conducción iónica a la vez que evitó cualquier potencial contaminación durante los ensayos de polarización (Figura 4.1). Por otro lado, el burbujeo de N_2 se realizó a través de un tubo de acero inoxidable envainado en politetrafluoroetileno. Con el fin de neutralizar el H_2S producido por la reducción de tiosulfato, se utilizó una trampa de NaOH 0,1 M (grado analítico) conectada a la salida de gases de la celda de corrosión. Por último, para preparar el electrodo de trabajo se fijaron las probetas, previamente roscadas, a una varilla de acero inoxidable que actuó como contacto eléctrico y que se encapsuló en un tubo de vidrio para evitar la formación de cuplas galvánicas. Previo al armado, se desbastó mecánicamente la superficie a ensayar utilizando papeles de SiC, hasta granulometría 1500; además, las probetas fueron recubiertas con una pintura epoxi de 24 h de curado, dejando expuesta un área de aproximadamente 1 cm^2 .

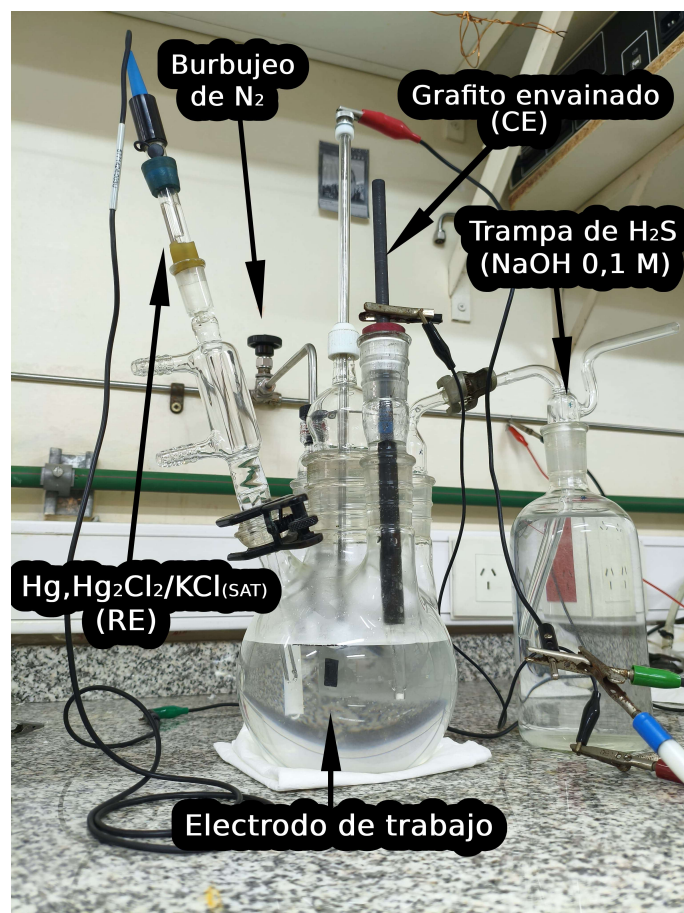


Figura 4.1: Celda de corrosión utilizada para los ensayos electroquímicos.
RE: Electrodo de referencia, CE: Contraelectrodo.

En todos los ensayos, se utilizó una solución base de NaCl y ácido acético glacial (HAc) con concentraciones de 5 % p/p y 0,5 % p/p, respectivamente, desaireada con N_2 (grado 5.0) y con un pH de 2,7 a 25 °C y presión atmosférica. Esta solución es la indicada en el apartado A de la norma NACE TM 0177, y su preparación se realizó a partir de 50 g NaCl y 4,8 mL HAc, ambos de grado analítico, en 945 g de agua destilada [57]. Si bien la norma indica que la solución se debe encontrar saturada de H_2S , el mismo fue sustituido por la adición de tiosulfato de sodio (grado analítico), hasta alcanzar una concentración de 10^{-3} M. Esta concentración, según estudios previos, permite obtener sobre la superficie del electrodo de trabajo una concentración local de H_2S similar a la que se obtendría burbujando una mezcla de N_2 y H_2S con una presión parcial de $5,5 \times 10^{-3}$ atm [26]. La concentración de tiosulfato requerida se obtuvo a partir de la adición de 1 mL de solución 0,1 M $Na_2S_2O_3$ por cada 100 mL de solución base.

Los ensayos electroquímicos se realizaron inmediatamente luego de la adición del tiosulfato y consistieron en una serie de tres pasos:

- **Primera polarización catódica:** Luego de una medición del potencial a circuito abierto durante 15 min, se realizó una curva de polarización catódica

que inició desde 20 mV por encima del OCP hasta 400 mV por debajo del mismo, con una velocidad de barrido de $10 \text{ mV} \cdot \text{min}^{-1}$. Cabe aclarar que durante los 15 min previos al comienzo de la polarización no se observaron, en ningún caso, cambios sobre la superficie del material debidos al comienzo de la formación de sulfuros.

- **Medición de OCP:** Al finalizar la curva de polarización, se continuó midiendo el OCP durante 24 h, para observar las variaciones del mismo en función del contenido de níquel y del crecimiento de la capa de sulfuros.
- **Segunda polarización catódica:** Luego de 24 h a OCP se procedió con una segunda curva de polarización; esta vez con la superficie del material totalmente cubierta de sulfuros. Se siguió el criterio utilizado en la primera polarización para fijar los potenciales de inicio y fin, bajo la misma velocidad de barrido de potencial.

En todos los casos, los ensayos se realizaron por duplicado y controlando el pH de la solución luego de finalizada la segunda polarización.

4.2.2. Ensayos de crecimiento de capa de sulfuros a OCP

Al igual que en la sección anterior, se desbastó mecánicamente la superficie a ensayar de las probetas con papeles de SiC hasta granulometría 1500, y se recubrieron con pintura epoxi de 24 h de curado, dejando expuesta una superficie de alrededor de 1 cm^2 . La celda utilizada para formar la película de sulfuros a OCP contaba únicamente con una entrada para el burbujeo de N_2 , con el fin de desairear la solución, y con una salida para los gases, en la que se colocó una trampa de NaOH 0,1 M (grado analítico) para neutralizar el H_2S generado; tal como se observa en la Figura 4.2. El resto de las conexiones de la celda fueron anuladas con tapones para evitar la contaminación con el oxígeno del aire.

Las probetas fueron expuestas por 72 h a la solución NACE A sustituida con 10^{-3} M de $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$. Luego de las 72 h, las probetas fueron extraídas de la celda, enjuagadas con alcohol etílico al 96 % e inmediatamente incluidas en resina acrílica. Para esto, se utilizó una disposición que permitió analizar la sección transversal de la capa formada, tal como se observa en la Figura 4.3. Posteriormente, las muestras incluidas fueron desbastadas con papeles de SiC hasta granulometría 1500 y pulidas mecánicamente con paños utilizando pasta de diamante de 6 y $1 \mu\text{m}$. Con el fin de evitar la deformación de la capa, que posteriormente dificulte su análisis, los pasos de desbaste y pulido se realizaron siempre en el sentido indicado en la Figura 4.3. Finalmente, las muestras se caracterizaron mediante un microscopio electrónico de barrido (SEM, *Scanning Electron Microscope*) modelo FEI Quanta 200 y se analizaron los espectros obtenidos mediante la técnica de espectroscopía de energía dispersiva (EDS, *Energy Dispersive Spectroscopy*).

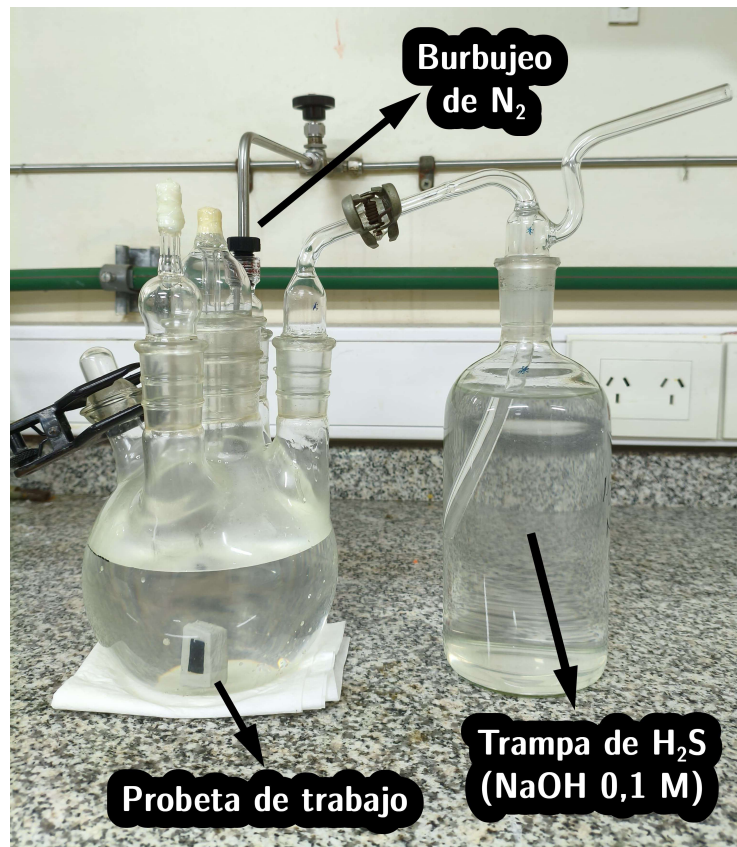


Figura 4.2: Configuración experimental para ensayos de crecimiento de capa de sulfuros durante 72 h.

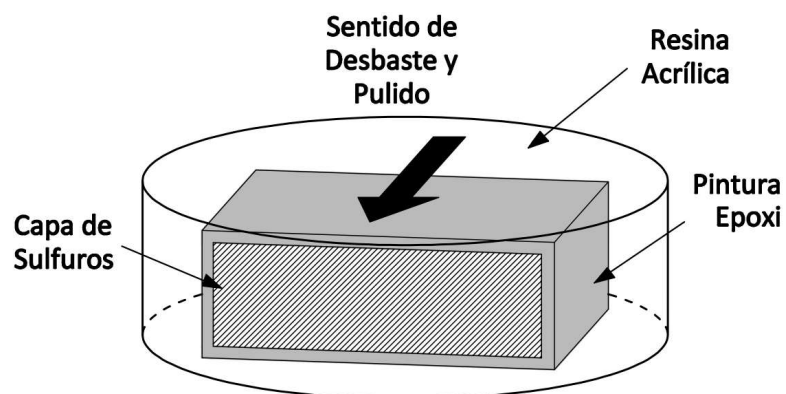


Figura 4.3: Disposición de las muestras incluidas.

4.3. Resultados

4.3.1. Medición del OCP por 24 horas

En las curvas de evolución del potencial de circuito abierto por 24 h (Figura 4.4), se observa que el potencial de circuito abierto se torna hacia valores más nobles a medida que aumenta el contenido de níquel en los aceros. Esta relación fue más notoria a lo largo de las 24 h de exposición a OCP. Es posible diferenciar dos etapas en las curvas obtenidas:

- **Primera etapa:** Se observa un aumento del OCP, de hasta unos 50 mV a lo largo de un tiempo variable en función del contenido de níquel, siendo de aproximadamente 6 h para los aceros con 5 % p/p Ni y de hasta unas 22 h en los aceros sin níquel.
- **Segunda etapa:** Los potenciales se mantuvieron constantes, sin variaciones significativas, hasta finalizadas las 24 h de medición.

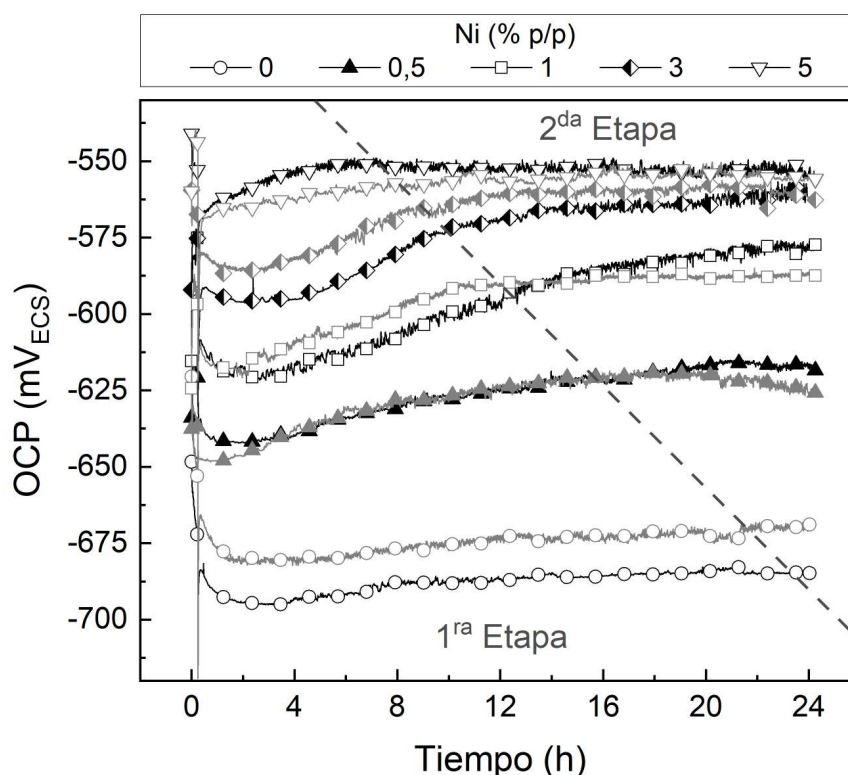


Figura 4.4: Evolución del OCP de los aceros expuestos por 24 h a la solución NACE TM 0177 A con 10^{-3} M de $S_2O_3^{2-}$.

En todos los casos, se obtuvo una buena repetibilidad dado que las variaciones fueron de aproximadamente 15 mV. Si bien en algunos casos se registró una ligera disminución del potencial luego de alcanzar el valor máximo, las mismas se consideraron despreciables al ser menores a 10 mV. El pH de la solución al finalizar los ensayos se

encontró entre valores de 2,67- 2,82. Esta diferencia representa variaciones menores al 5 % respecto del pH inicial de la solución ($\text{pH}_0 \approx 2,7$).

Durante la exposición de las probetas al potencial de circuito abierto, se observó la formación de una capa negra sobre la superficie metálica de todas las probetas, correspondiente a productos de corrosión. Se determinó que la velocidad de formación de la capa fue más rápida para las aleaciones con mayor contenido de níquel y que, en general, se requería de alrededor de 24 h para que el área expuesta de la probeta quedara totalmente recubierta. Luego de finalizados los ensayos, se comprobó durante el lavado de las probetas que, al aumentar el contenido de níquel en los aceros, las capas formadas presentaron mejor adherencia y mayor compacidad.

4.3.2. Curvas de polarización catódicas

En las curvas de polarización catódica realizadas tras 15 minutos de exposición a OCP (Figura 4.5) se observa una zona controlada por transferencia de carga, hasta potenciales de aproximadamente -150 mV *vs.* OCP; a potenciales más activos, la zona está controlada principalmente por la difusión de especies hacia la superficie de la probeta. Las densidades de corriente obtenidas en esta zona fueron de $10 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$. Se aprecia que un aumento en el contenido de níquel generó, en todos los casos, potenciales de corrosión cada vez más nobles y un aumento en la cinética de la reacción catódica a un dado potencial.

Por otra parte, las curvas de polarización obtenidas luego de 24 horas de exposición a OCP (Figura 4.6), realizadas con la superficie totalmente recubierta por la capa negra, presentan valores de densidad de corriente similares en las probetas con níquel, mientras que en el acero sin níquel fue considerablemente más baja en todo el rango de potenciales evaluados. Las curvas presentaron una zona controlada por transferencia de carga hasta potenciales de -250 mV respecto del OCP para las muestras con níquel; sin embargo, esta zona se extendió hasta potenciales más activos en ausencia de níquel. A potenciales más activos en las aleaciones con níquel, se observó una zona controlada por la difusión de especies hacia la superficie de la muestra, con densidad de corriente de alrededor de $10 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$.

Los valores obtenidos para las pendientes de Tafel catódicas y para las densidades de corrientes de corrosión calculadas por el método de Tafel se observan en la Tabla 4.2 y corresponden, en todos los casos, al valor medio obtenido de los ensayos por duplicado.

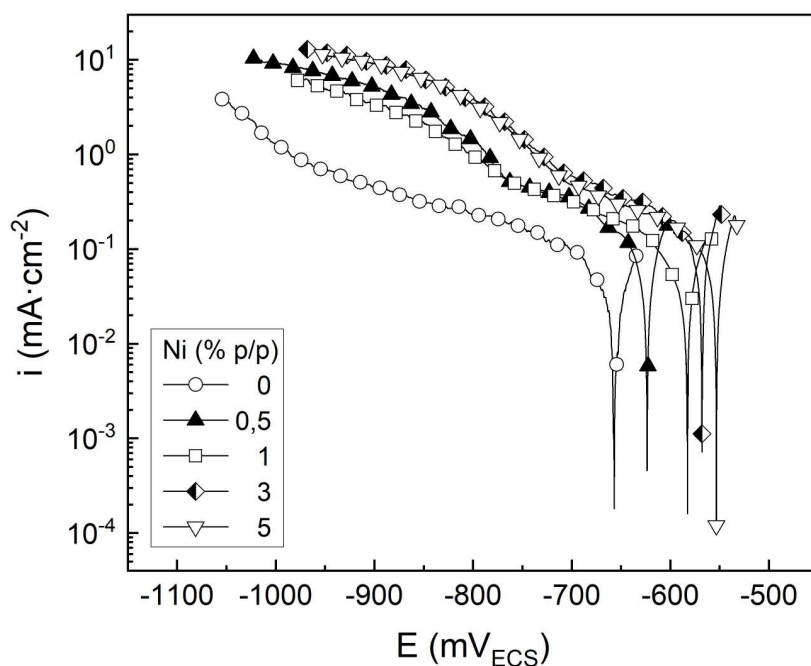


Figura 4.5: Curvas de polarización potenciodinámicas catódicas obtenidas luego de 15 min de exposición a circuito abierto en la solución NACE TM 0177 A con 10^{-3} M de $S_2O_3^{2-}$.

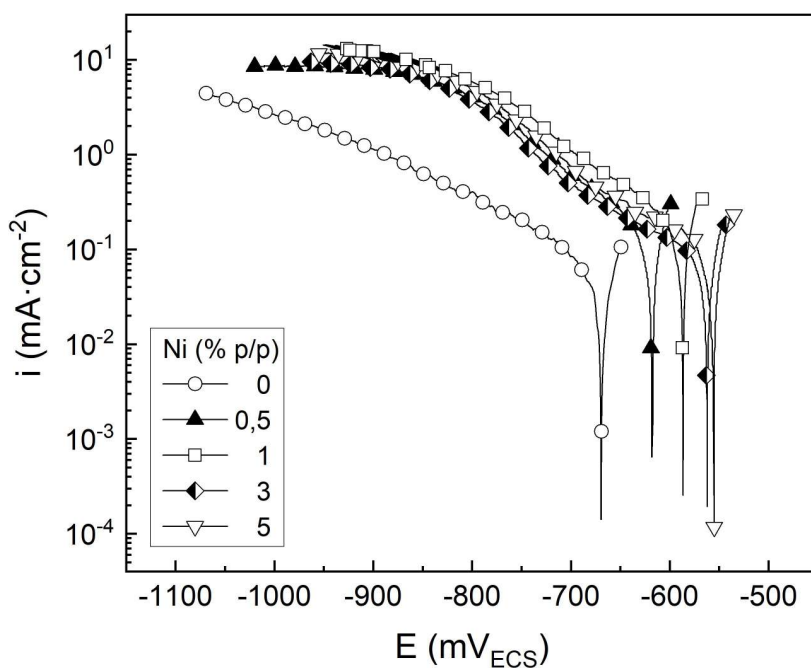


Figura 4.6: Curvas de polarización potenciodinámicas catódicas obtenidas luego de 24 h de exposición a circuito abierto en la solución NACE TM 0177 A con 10^{-3} M de $S_2O_3^{2-}$.

Tabla 4.2: Pendientes de Tafel catódicas (T_C) y densidades de corriente de corrosión (i_{CORR}) a 15 min y 24 h de exposición a OCP en la solución NACE TM 0177 A con 10^{-3} M de $S_2O_3^{2-}$.

Ni [% p/p]	$t_{OCP} = 15 \text{ min}$		$t_{OCP} = 24 \text{ h}$	
	T_C [mV·década ⁻¹]	i_{CORR} [$\mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$]	T_C [mV·década ⁻¹]	i_{CORR} [$\mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$]
0	295 ± 15	102 ± 31	$159 \pm 0,74$	93 ± 34
0,5	248 ± 16	197 ± 32	121 ± 13	$152 \pm 1,2$
1	248 ± 11	224 ± 77	160 ± 24	154 ± 43
3	$253 \pm 6,5$	156 ± 33	$163 \pm 5,6$	$88 \pm 6,6$
5	$264 \pm 1,1$	104 ± 36	$152 \pm 5,9$	73 ± 11

4.3.3. Estudio de la capa de sulfuros

Las imágenes obtenidas por SEM de la sección transversal de la capa de sulfuros y los respectivos análisis mediante EDS, para las diferentes aleaciones utilizadas, se observan en las Figuras 4.7 a 4.11.

En la muestra sin níquel (Figura 4.7), se observa la formación de una capa fina de $8 \mu\text{m}$ de espesor, con un alto nivel de agrietamiento y porosidad. Se aprecia que el metal base sufrió una corrosión generalizada a lo largo de toda la superficie expuesta. Mediante el patrón obtenido de los elementos presentes en la capa, se determinó que la misma contiene azufre, oxígeno y los mismos elementos presentes en el metal base. Adicionalmente, el contenido de carbono en la capa aumentó considerablemente en comparación con los demás elementos y con el metal base. Se identificaron leves conteos de níquel en la capa de sulfuros, posiblemente debido a una contaminación durante la preparación de la muestra, ya que no se utilizaron papeles abrasivos ni paños de pulido exclusivos para esta aleación.

Por otro lado, si bien las capas formadas sobre las probetas con 0,5 y 1 % p/p Ni (Figuras 4.8 y 4.9) presentan espesores similares a la muestra sin níquel ($\approx 8 \mu\text{m}$), se observó una capa continua y de mayor compacidad, sin rastros de porosidades, siendo la muestra de 1 % la que presenta mayor compacidad. En ambos casos se visualiza corrosión generalizada sobre el metal base, y la presencia de algunas zonas que sufrieron una ligera corrosión localizada, posiblemente debida a agrietamientos sobre la capa que expusieron nuevamente al metal base. En cuanto a los espectros obtenidos por EDS, se observa que en ambos casos las capas presentan una mayor cantidad de azufre en comparación a la muestra sin níquel. Además, se visualiza que una mayor cantidad de níquel en el metal base implicó una mayor cantidad de azufre y níquel en la capa. Adicionalmente, se registró la presencia de oxígeno, hierro y los aleantes, obteniendo nuevamente un aumento significativo en la cantidad de carbono.

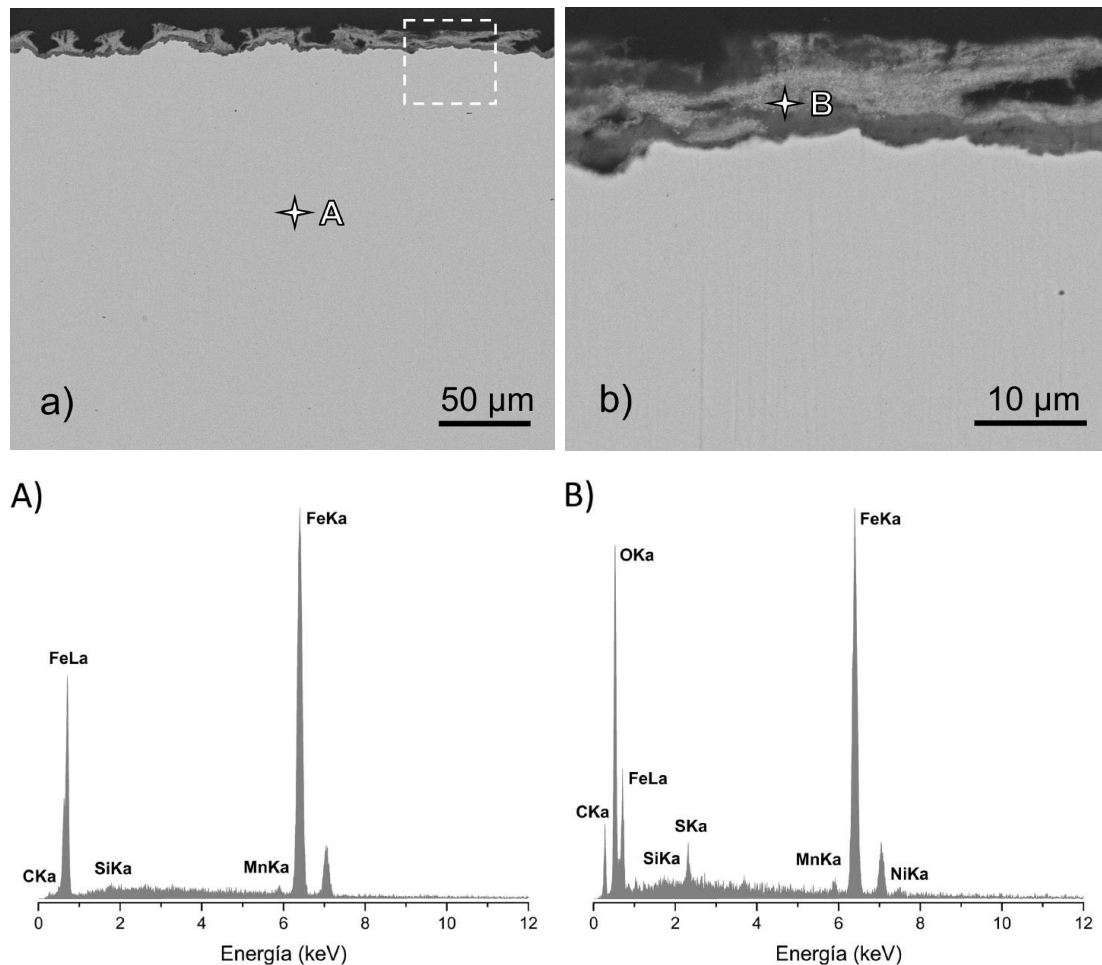


Figura 4.7: Capa formada sobre la aleación sin níquel expuesta por 72 h a la solución NACE TM 0177 A con 10^{-3} M de $S_2O_3^{2-}$. a) Corte transversal. b) Detalle de la capa en (a), a mayor magnificación. A) Espectro de EDS del metal base, obtenido en el punto A indicado en (a). B) Espectro de EDS de la capa de sulfuros, obtenido en el punto B indicado en (b).

Por otra parte, al analizar las muestras con 3 y 5 % p/p Ni (Figuras 4.10 y 4.11) se apreció la formación de una capa interna de mayor espesor, de alrededor de $10\ \mu\text{m}$, y la aparición de una segunda capa, más delgada y sin contacto con el metal base. Las muestras presentaron corrosión generalizada y una leve presencia de corrosión localizada. En ambos casos la capa interna de mayor espesor aparentó tener una mayor compacidad que en las demás aleaciones. Los patrones de elementos presentes en dicha capa, al igual que en las anteriores aleaciones, mostraron una presencia mayoritaria de hierro, azufre y níquel, además de la presencia de carbono, oxígeno y aleantes. Cabe destacar que, al igual que en los aceros con 0,5 y 1 % p/p Ni, el aumento de este elemento en el metal base se reflejó como un aumento de níquel y azufre en los productos de corrosión. En cuanto a la segunda capa formada (capa externa) se observó, en ambos aceros, que su espesor es de $\approx 2\ \mu\text{m}$. Mediante el análisis con EDS se determinó que la capa externa contenía una alta concentración de níquel y azufre, con una considerable disminución de oxígeno, hierro y los demás

aleantes. Al tener en cuenta que, en todas las aleaciones estudiadas, el hierro fue el elemento mayoritario de la capa en contacto con el metal base, su abrupta disminución, como así también la de los demás elementos en la segunda capa formada, indicaría que la misma podría estar formada por sulfuros de níquel.

Cabe destacar que, en todos los casos, el espesor de la capa de sulfuros formada a lo largo de las 72 h de exposición fue aproximadamente constante en todo el corte transversal analizado.

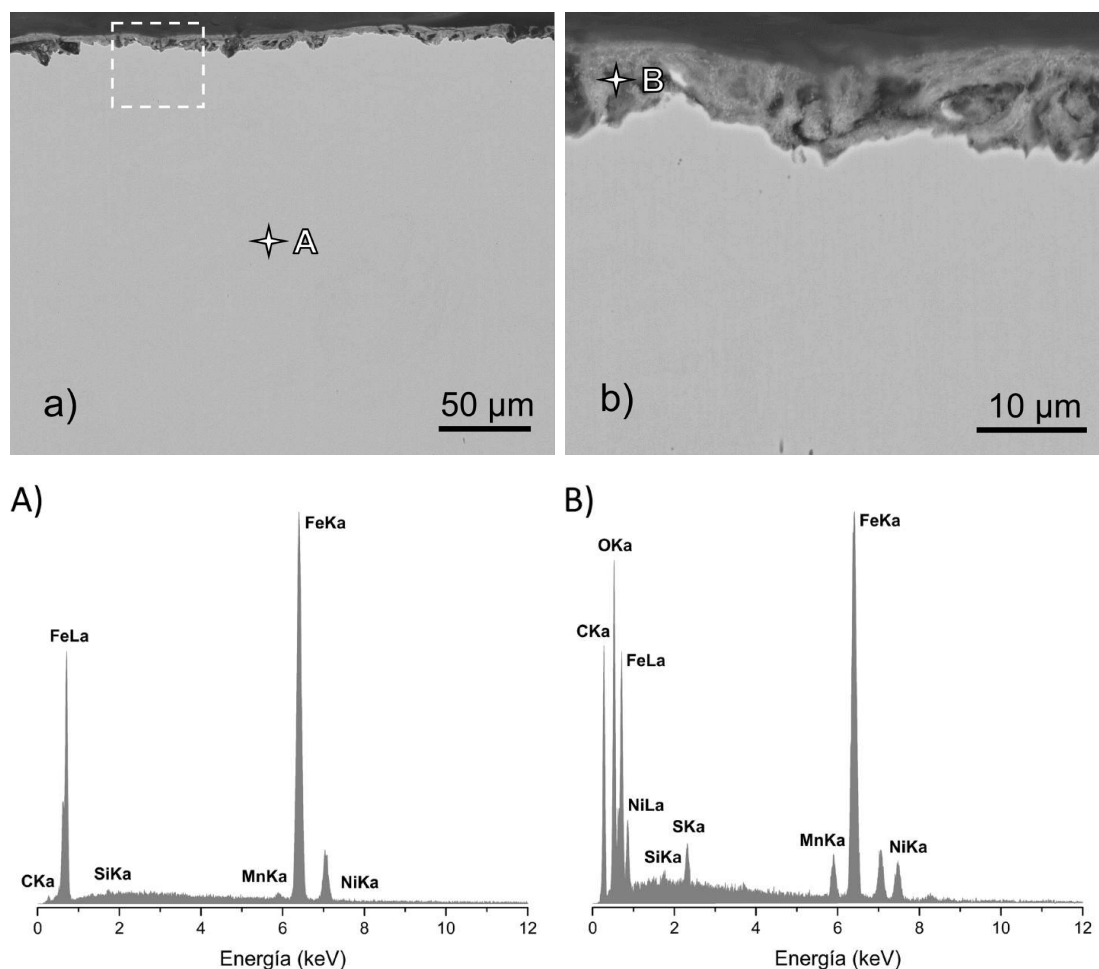


Figura 4.8: Capa formada sobre la aleación con 0,5 % p/p Ni expuesta por 72 h a la solución NACE TM 0177 A con 10^{-3} M de $S_2O_3^{2-}$. a) Corte transversal. b) Detalle de la capa en (a), a mayor magnificación. A) Espectro de EDS del metal base, obtenido en el punto A indicado en (a). B) Espectro de EDS de la capa de sulfuros, obtenido en el punto B indicado en (b).

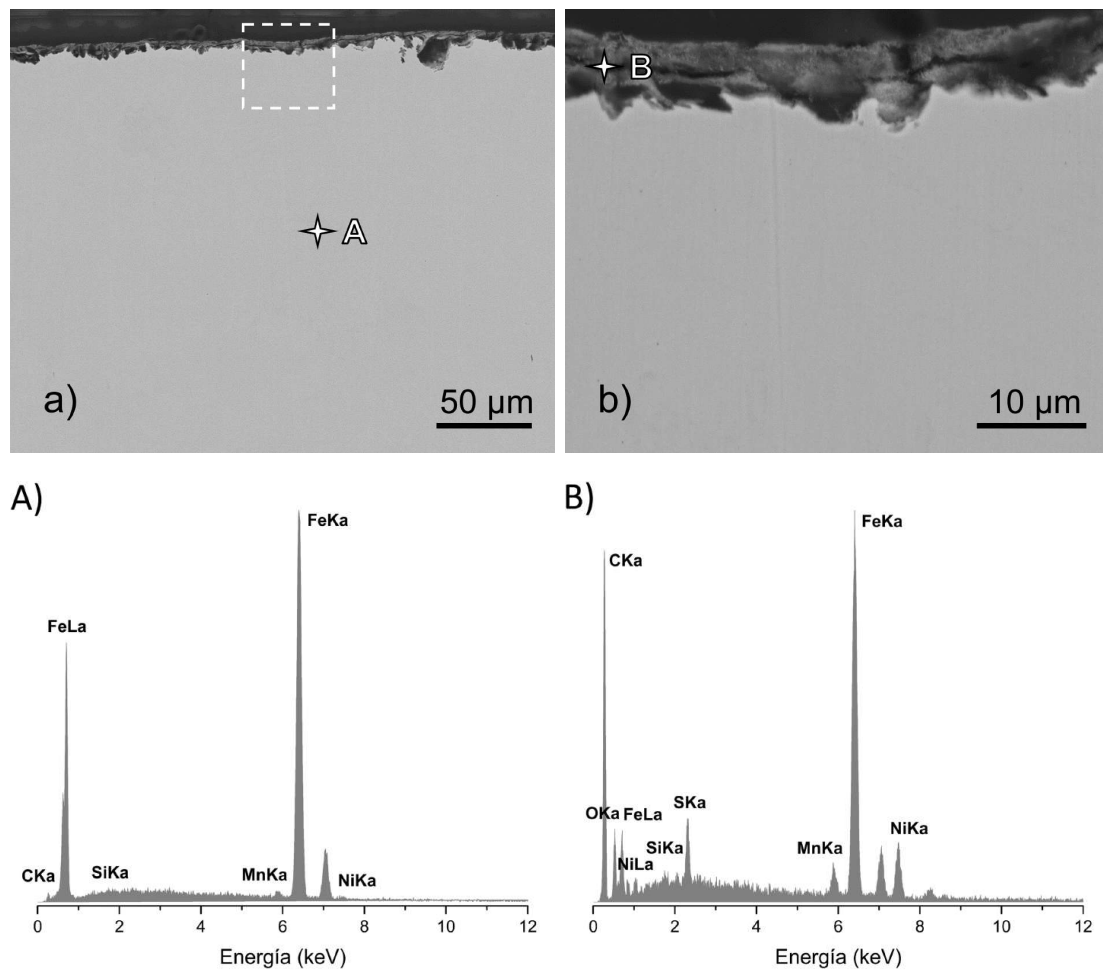


Figura 4.9: Capa formada sobre la aleación con 1 % p/p Ni expuesta por 72 h a la solución NACE TM 0177 A con 10^{-3} M de $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$. a) Corte transversal. b) Detalle de la capa en (a), a mayor magnificación. A) Espectro de EDS del metal base, obtenido en el punto A indicado en (a). B) Espectro de EDS de la capa de sulfuros, obtenido en el punto B indicado en (b).

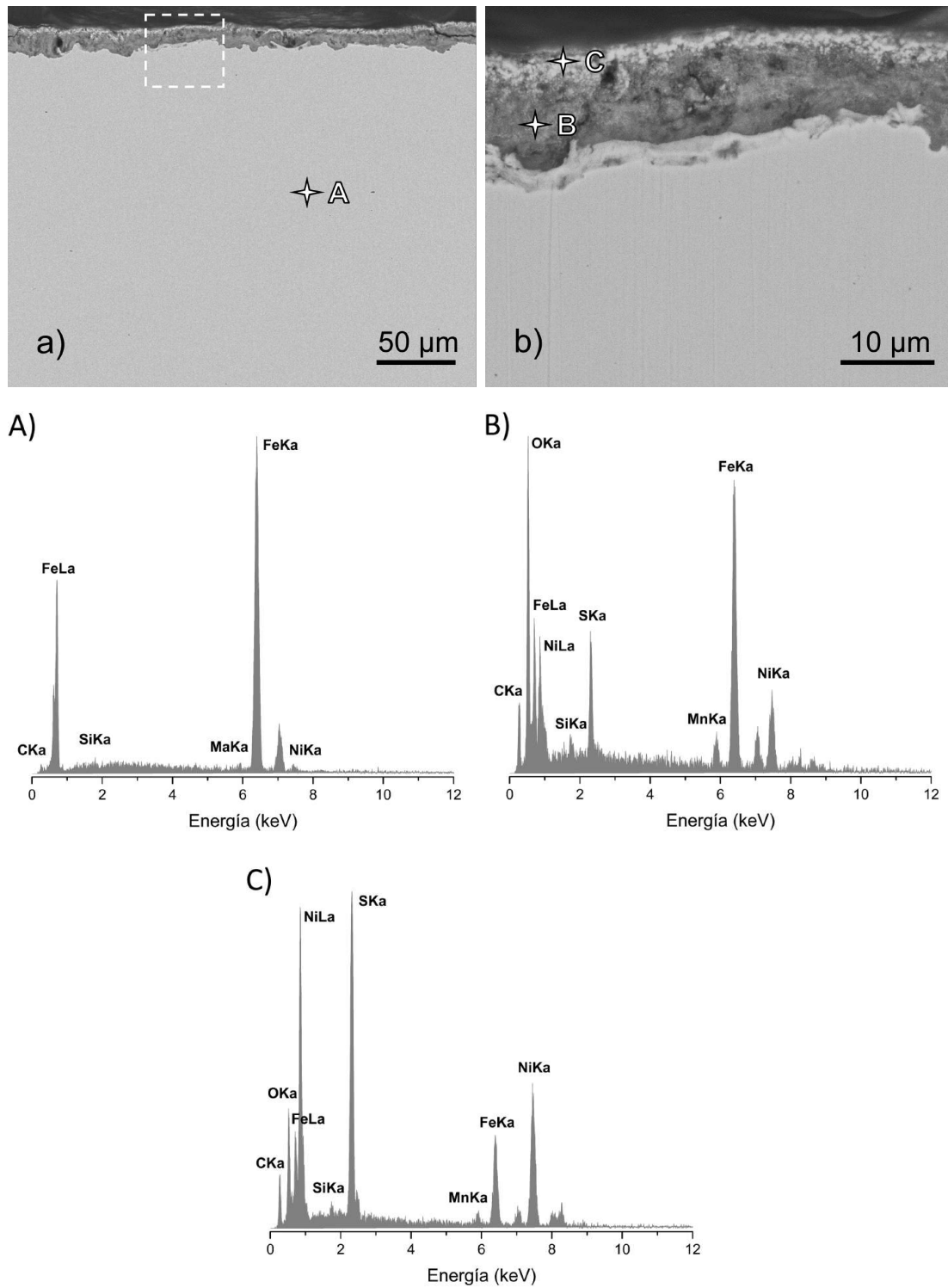


Figura 4.10: Capa formada sobre la aleación con 3 % p/p Ni expuesta por 72 h a la solución NACE TM 0177 A con 10^{-3} M de $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$. a) Corte transversal. b) Detalle de la capa en (a), a mayor magnificación. A) Espectro de EDS del metal base, obtenido en el punto A indicado en (a). B) Espectro de EDS de la capa de sulfuros, obtenido en el punto B indicado en (b). C) Espectro de EDS de la capa de sulfuros, obtenido en el punto C indicado en (b).

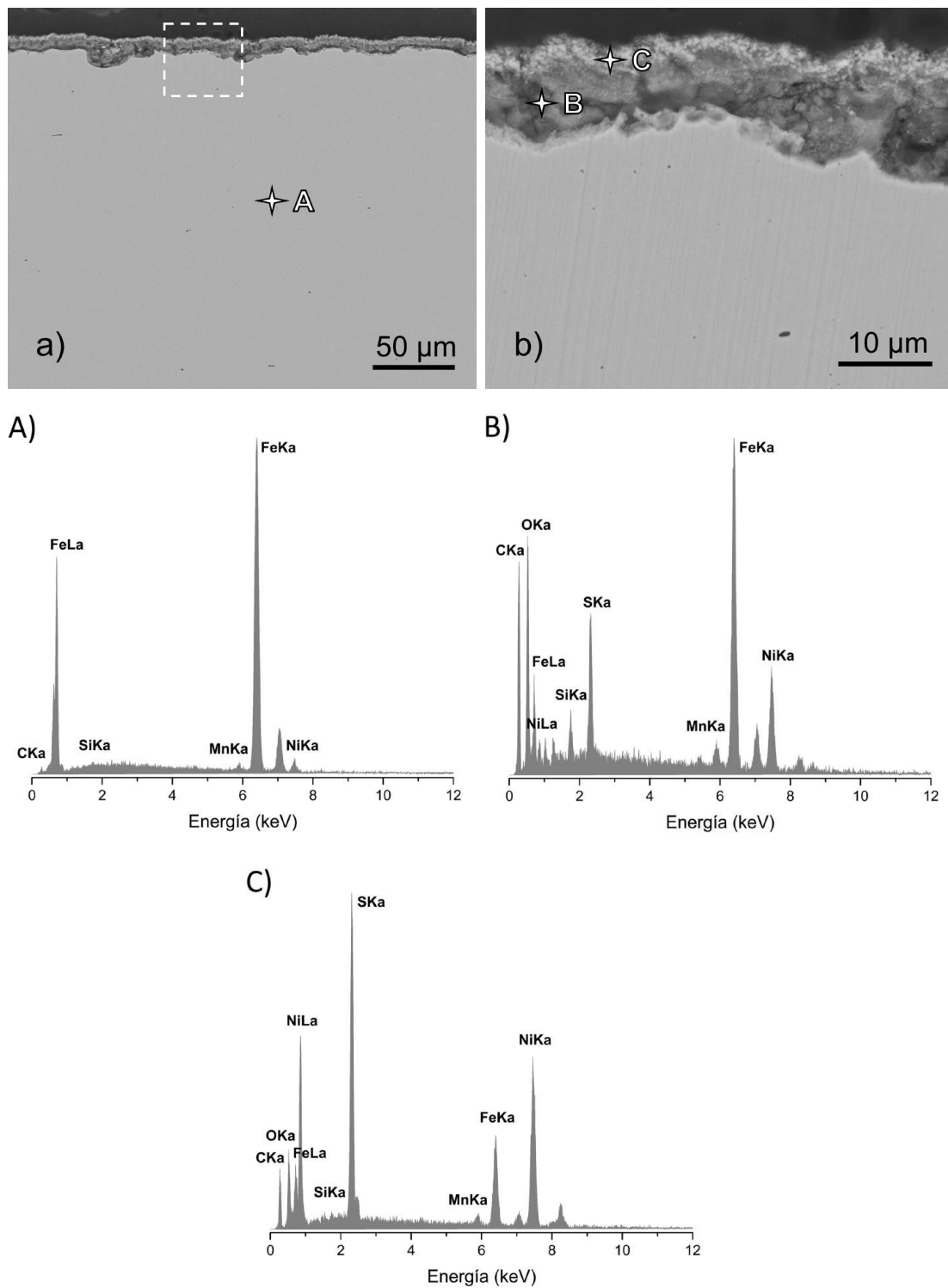


Figura 4.11: Capa formada sobre la aleación con 5 % p/p Ni expuesta por 72 h a la solución NACE TM 0177 A con 10^{-3} M de $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$. a) Corte transversal. b) Detalle de la capa en (a), a mayor magnificación. A) Espectro de EDS del metal base, obtenido en el punto A indicado en (a). B) Espectro de EDS de la capa de sulfuros, obtenido en el punto B indicado en (b). C) Espectro de EDS de la capa de sulfuros, obtenido en el punto C indicado en (b).

4.4. Discusión

4.4.1. Evolución del OCP por 24 h

Al graficar los potenciales de circuito abierto obtenidos a partir de la exposición por 24 h a la solución NACE TM 0177 A con tiosulfato variaron en función del contenido de níquel (Figura 4.12). Por un lado, se observó un aumento pronunciado en el OCP hasta un 1 % p/p Ni, alcanzando un incremento de aproximadamente 90 mV. Por otro lado, el aumento en el potencial fue menos acentuado para contenidos más elevados de níquel, obteniendo una diferencia de aproximadamente 30 mV entre los aceros de 1 y 5 % p/p Ni. A partir de ensayos realizados sobre las mismas aleaciones, a las que se les aplicó la misma serie de tratamientos térmicos, Chalfoun *et al.* reportaron la misma tendencia de valores en el OCP al exponer las muestras a una solución NACE TM 0177 A sustituida con tiosulfato [20]. Resultados similares fueron reportados por Wilde *et al.*, quienes observaron un incremento del OCP al aumentar el contenido de níquel en un acero AISI 4130 expuesto a una solución con 3,5 % p/p NaCl y 0,5 % p/p HAc saturada con H_2S [60]. Asimismo, Nishimura *et al.* obtuvieron un comportamiento similar al realizar adiciones de níquel a un acero al carbono y de baja aleación expuesto a una solución 0,5 % p/p NaCl [66].

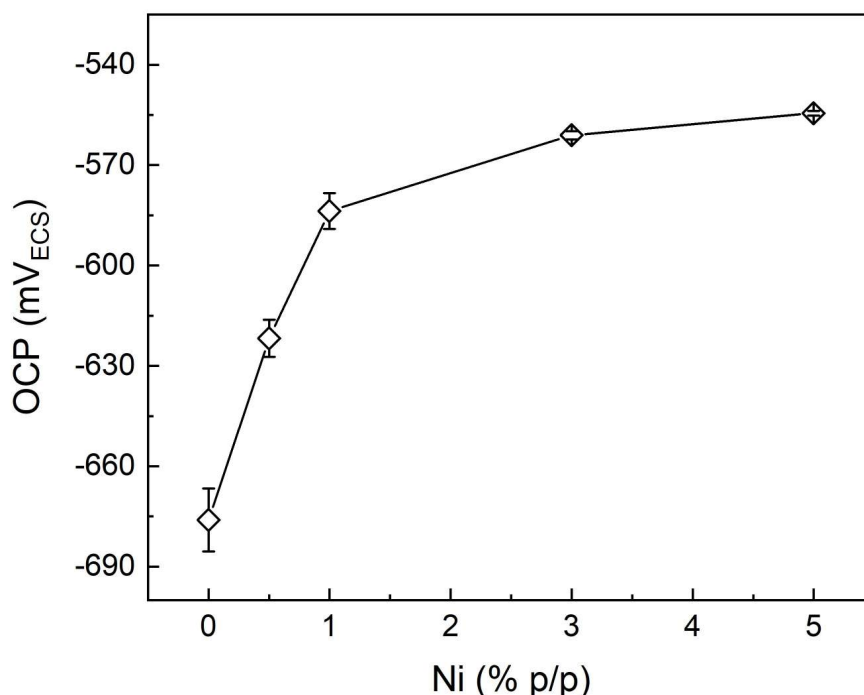


Figura 4.12: Potencial de circuito abierto en función del contenido de Ni a 24 h de exposición a la solución NACE TM 0177 A con 10^{-3} M de $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$.

Este efecto del níquel sobre el OCP se encuentra relacionado a los cambios que este produce en la cinética de la rama anódica y catódica del material, las cuales pueden afectar el potencial de circuito abierto según como se indica en la Figura 4.13. En las

curvas de polarización catódicas obtenidas (Figura 4.6) se observó que un aumento de níquel en la composición produjo un aumento en la cinética catódica del material. Además, Chalfoun *et al.* reportaron un retardo en la cinética anódica en función del contenido de níquel para los mismos materiales [20], en línea con Wilde [60] y Nishimura [66]. Según Staehle *et al.*, el incremento en la cinética catódica se debe a que el níquel actúa como un elemento catalizador para la reacción de evolución de hidrógeno, mientras que el retardo en la cinética anódica podría deberse a la incorporación de un elemento de aleación más noble que el metal base [61]; como lo es el níquel tanto en este trabajo como en los citados anteriormente. La formación de la capa de sulfuros también puede disminuir la cinética de la reacción anódica, aunque se destaca que el efecto del níquel en OCP persiste incluso al inicio del ensayo (Figura 4.4), cuando la capa de sulfuros aún no se formó.

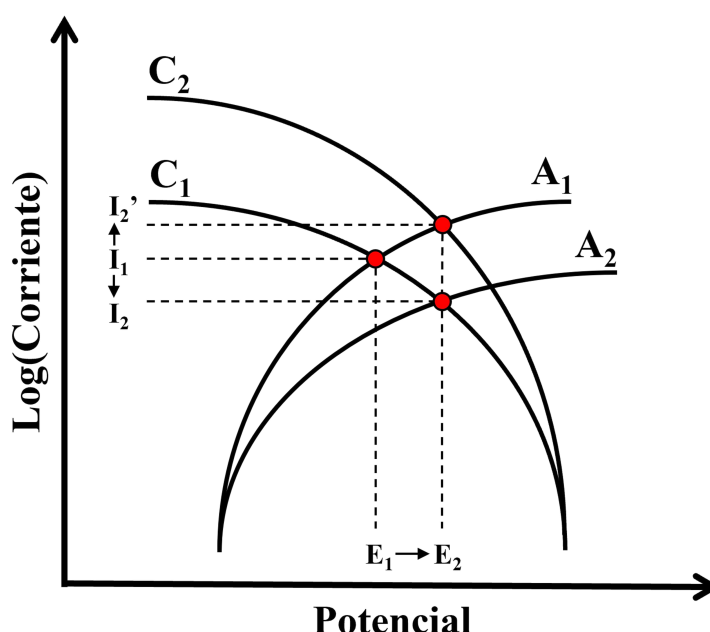


Figura 4.13: Efecto de los cambios en la cinética anódica y catódica sobre el potencial de circuito abierto y la corriente de corrosión. A: Rama anódica, C: Rama catódica.

Las diferentes etapas observadas en el gráfico de OCP *vs.* tiempo (Figura 4.4) podrían deberse a la cinética de formación de la capa de sulfuros de acuerdo a Chalfoun *et al.* [20]. La duración de la primera etapa aparenta estar relacionada con la velocidad de formación de la capa de productos de corrosión. Mediante inspección visual durante los ensayos, se logró identificar que la velocidad de formación de la capa era mayor a medida que aumentó el níquel en los aceros. De esta forma, la estabilización del potencial a circuito abierto (comienzo de la segunda etapa) podría estar asociada al completo recubrimiento de la superficie expuesta por productos de corrosión, aportando esta capa cierta protección ante la disolución del metal base. En todos los casos, la velocidad de corrosión en el acero recubierto por la capa fue menor que la medida en ausencia de la capa, al comparar resultados a 24 h *vs.* 15 min de exposición a OCP en la Tabla 4.2.

4.4.2. Comportamiento catódico

En el metal base se observó un incremento de la cinética catódica a medida que aumentaba el contenido de níquel en el material (Figura 4.5). Estas variaciones fueron más apreciables a valores cercanos al OCP, mientras que a potenciales menores a -450 mV respecto del OCP los valores de densidad de corriente se igualaron. Este aumento en la densidad de corriente de la rama catódica se debe al efecto catalizador del níquel sobre la reacción de recombinación de hidrógeno [61].

Las curvas de polarización obtenidas sobre el metal recubierto con sulfuros también reflejaron un aumento de la cinética catódica en línea con lo observado por Chalfoun *et al.* [20]. En este caso, el efecto fue debido a la presencia de la capa de sulfuros, la cual por su naturaleza conductora favorecería la descarga del protón [33]. Esto podría explicar por qué las densidades de corriente obtenidas para las probetas con níquel fueron aproximadamente iguales para todo el rango de potenciales, excepto a potenciales cercanos al OCP. Por otra parte, la muestra sin níquel mostró valores de densidad de corriente de alrededor de un orden de magnitud por debajo de las muestras con níquel, excepto a potenciales de -450 mV *vs.* OCP donde se alcanzaron valores similares de densidad de corriente. Dado que mediante EDS se observó que el porcentaje de níquel en la capa de sulfuros aumentó en función del contenido de níquel en el metal base (Figuras 4.7 a 4.11), los resultados obtenidos en las curvas de polarización catódica indicarían que la capa de sulfuros de hierro tiene un mayor efecto catalítico sobre la reacción de evolución de hidrógeno, en presencia de níquel y que su efecto es aproximadamente el mismo independiente de la cantidad incorporada en la capa.

La formación de la capa de sulfuros tuvo un efecto sobre las pendientes de Tafel catódicas así como sobre las densidades de corriente de corrosión obtenidas (Tabla 4.2). Las pendientes de Tafel disminuyeron cuando la superficie quedó completamente recubierta por la capa de productos de corrosión, variando desde valores de aproximadamente $260 \text{ mV} \cdot \text{década}^{-1}$ a $150 \text{ mV} \cdot \text{década}^{-1}$. Este aumento implica que la reacción catódica se vio favorecida y, además, los valores obtenidos luego de 24 horas son más próximos a los esperados para la reacción de evolución de hidrógeno ($\approx 120 \text{ mV} \cdot \text{década}^{-1}$) [28]. Las densidades de corriente de corrosión disminuyeron tras la formación de la capa, lo cual indica que la misma tiene un carácter protector sobre el material. Sin embargo, no fue posible identificar un claro comportamiento de la pendiente de Tafel catódica y de las densidades de corriente de corrosión con la variación del contenido de níquel en el metal base.

4.4.3. Análisis de la capa de sulfuros

A partir de los patrones obtenidos mediante el análisis con EDS de las capas de sulfuros formadas (Figuras 4.7 a 4.11), se propone que dichas capas están compuestas por una combinación de cementita, FeS cúbico, mackinawita ($\text{FeS}_{(1-x)}$) y pirrotita ($\text{Fe}_{(1-x)}\text{S}$), con la presencia de algunos óxidos formados a la par de estos o durante el desbaste y pulido de las muestras. Esta propuesta se basa en lo reportado por diferentes autores en estudios similares:

- Chalfoun *et al.* realizaron un análisis de XRD de incidencia rasante sobre la capa de sulfuros formada en las mismas aleaciones y bajo las mismas condiciones y tiempos de exposición a la solución [20]. A partir de esto, reportaron la presencia de FeS cúbico, pirrotita y cementita sobre la probeta sin contenido de níquel. Por otro lado, al analizar la probeta de 5 % p/p Ni, también observaron la formación de Ni_3S_2 .
- Kappes *et al.* estudiaron las capas de sulfuros formadas en un acero API X65 expuesto a una solución NACE TM 0177 A sustituida con diferentes concentraciones de tiosulfato de sodio [28]. Al analizar dichas capas mediante XRD, indicaron la presencia conjunta de cementita y mackinawita en las muestras expuestas a soluciones con 10^{-2} y 10^{-1} M de $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ durante 72 y 24 horas, respectivamente.
- Cancio *et al.* expusieron un acero AISI 4130 microaleado a una solución NACE TM 0177 A saturada con H_2S a 1 atm y a temperatura ambiente por 14 días [67]. Reportaron la presencia de una doble capa de productos de corrosión: una primera capa opaca y en contacto con el metal base, y una segunda capa formada por cristales en contacto con la solución. La capa interna estaba compuesta por FeS no estequiométrico aleado $[(\text{Fe}, \text{Mo}, \text{Cr}, \text{Mn}, \text{Cu}, \text{Ni}, \text{Na})_Z(\text{S}, \text{O})_X]$, que posteriormente se identificó como mackinawita. Por otro lado, la capa externa estaba conformada por sulfuros de hierro con morfologías poligonales de diferentes tamaños.

Los FeS cúbicos son una fase que de forma espontánea transforma a mackinawita al cabo de algunas horas y, del mismo modo, la mackinawita es una fase metaestable que puede transformar a pirrotita como un paso previo a transformar a troilita [36], como se puede observar en la Figura 4.14. La presencia de cementita, posiblemente debida a un aumento local de la misma como resultado de una corrosión preferencial de la ferrita, podría ser responsable de los aumentos de carbono observados en los patrones de EDS obtenidos para las diferentes muestras [20]. Sin embargo, no se descarta la posible detección de una mayor cantidad de carbono y oxígeno debido a trazas de resina acrílica cercanas a la zona evaluada con EDS.

Por otro lado, la mackinawita puede acomodar cationes en exceso en las vacancias de su estructura, por lo cual posee una alta solubilidad de iones metálicos como Ni y Mn [67–69]. Kwon *et al.* reportan que la incorporación de Ni incrementa la estabilidad de la mackinawita, además de ser una reacción termodinámicamente favorable [68]. Por su parte, Ikogou *et al.* indican que esto es posible debido a que el Fe^{2+} y el Ni^{2+} comparten la misma valencia y tienen un radio iónico similar; además, reportan que la presencia de níquel acelera la formación de mackinawita [69]. Esta información se condice con lo observado en las imágenes de las capas de sulfuro obtenidas por SEM, donde a medida que aumenta el porcentaje de níquel en el metal base este se vio altamente aumentado en los sulfuros y, además, se formaron capas continuas y de mayor compacidad.

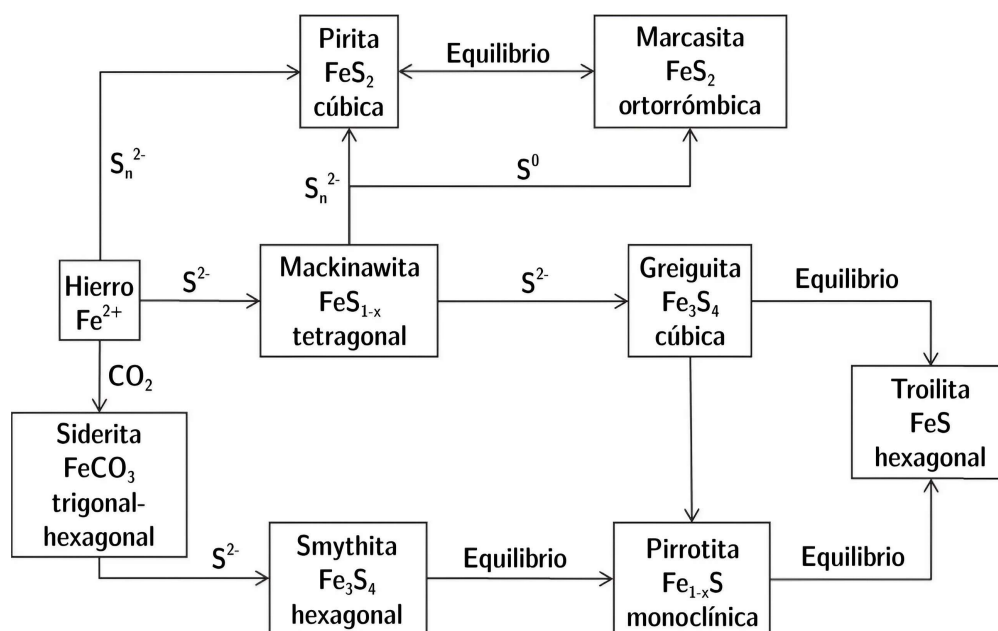


Figura 4.14: Interacción de los diferentes sulfuros de hierro [36].

Las imágenes obtenidas por SEM también mostraron la formación de una segunda capa de aproximadamente 2 μm en las muestras de 3 y 5 % p/p Ni (Figuras 4.10 y 4.11). A partir del patrón de elementos obtenido por EDS, el cual indicó en ambos casos una gran disminución de todos los elementos a excepción del níquel y el azufre, y considerando la presencia de Ni_3S_2 , reportada por Chalfoun *et al.* en las muestras de 5 % p/p Ni [20], se propone que dicha capa se compone de sulfuros de níquel. La formación de esta fina capa de Ni_3S_2 podría haberse originado a partir de un enriquecimiento local de Ni^{2+} durante la disolución del metal base. Si bien el Ni^{2+} posee una alta solubilidad en la mackinawita y ayuda en su estabilización [67–69], la disolución continua del metal base, debida al carácter conductor de la mackinawita y a su porosidad [33,36,37], podría generar un gradiente de concentraciones permitiendo la difusión de Ni^{2+} a la superficie de la capa de sulfuros. Además, según lo indicado por Marcus y Protopopoff, las condiciones de pH, potencial y temperatura a la que se exponen estas muestras se encuentran en una zona de estabilidad de una monocapa de azufre adsorbida sobre el material, tanto en el sistema $\text{Fe} - \text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ como para el sistema $\text{Ni} - \text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ [70]. Si además se tiene en cuenta que, a temperatura ambiente, la energía libre de formación de Ni_3S_2 es más negativa que la de los sulfuros de hierro [70], la precipitación de este compuesto es termodinámicamente favorable una vez alcanzadas las condiciones locales adecuadas.

Por otro lado, a partir de mediciones de un aumento lineal en la resistividad eléctrica del Ni_3S_2 con la temperatura, se comprobó que este compuesto tiene un comportamiento eléctrico similar a los metales y, además, se ha reportado que actúa como un catalizador para la producción de hidrógeno a partir de soluciones acuosas con H_2S , por lo cual se tendrá en cuenta su presencia al analizar los resultados de los ensayos de permeación [71–73].

4.5. Conclusiones

A partir de los ensayos electroquímicos realizados sobre el metal base y el material cubierto con sulfuros, y de los análisis realizados sobre la capa de productos de corrosión formada, se pudo determinar que:

- El contenido de níquel en el acero provocó un aumento del OCP, siendo este efecto más leve para mayores concentraciones del aleante.
- Se registró un incremento progresivo del OCP a lo largo del tiempo de exposición en la solución utilizada. Este comportamiento estuvo fuertemente ligado al recubrimiento del metal base con productos de corrosión, y se estima que el OCP llegó a un valor máximo, y estable, cuando la superficie expuesta se encontró totalmente recubierta por sulfuros.
- Tanto el contenido de níquel en el metal base como la presencia de la capa de sulfuros promovieron la cinética catódica de estos materiales. Las curvas de polarización catódica sobre el metal base mostraron que la influencia del Ni fue mayor a medida que aumentaba su concentración en el material. En cambio, para las muestras recubiertas con sulfuros este efecto fue el mismo en todas las probetas con níquel, mientras que la muestra sin níquel mostró un comportamiento mucho menor, registrando valores de densidad de corriente aproximadamente un orden de magnitud inferiores para casi todo el rango de potenciales evaluados.
- Las capas de sulfuros formadas luego de 72 h de exposición mostraron una estructura más compacta y adherente a medida que incrementaba el contenido de níquel. La concentración de níquel y azufre en la capa fue más elevada para una mayor cantidad de níquel en la aleación. Además, en las muestras de 3 y 5 % p/p Ni se observó la formación de una segunda capa compuesta mayoritariamente de níquel y azufre.

Capítulo 5

Efecto del níquel en la solubilidad, el transporte y el atrapamiento del hidrógeno en aceros al carbono de baja aleación expuestos a medios agrios

La adición de níquel en aceros al carbono y de baja aleación reduce la concentración de hidrógeno intersticial y el coeficiente de difusión aparente, de acuerdo con ensayos de permeación bajo carga gaseosa [15]. Por otro lado, diferentes autores afirman que las capas de sulfuros formadas sobre componentes expuestos a medios agrios minimizan la cantidad de hidrógeno absorbido [27,28,35]. El níquel, al incorporarse en la capa de sulfuros, podría afectar la cantidad de hidrógeno absorbido.

En este capítulo se estudiará el efecto combinado del níquel y de la capa de sulfuros sobre la solubilidad, difusividad y atrapamiento del hidrógeno en aceros al carbono de baja aleación expuestos a medios con contenido de H_2S . Para ello, se realizarán ensayos de permeación bajo carga electroquímica en donde se generará el hidrógeno a partir de la solución NACE TM 0177 A en la que se reemplazará el burbujeo de H_2S por la adición de tiosulfato de sodio.

El desarrollo experimental incluirá la puesta a punto de una celda de permeación tipo Devanathan-Stachurski, adaptada para ensayos con carga electroquímica tanto al OCP como a un potencial constante aplicado una vez crecida la capa de sulfuros. Se utilizarán probetas con dos espesores distintos con el fin de evaluar el efecto de la relación área expuesta *vs.* espesor de las muestras en el flujo de hidrógeno durante la permeación. Por último, los resultados experimentales se compararán con valores teóricos obtenidos a partir de resoluciones numéricas de la segunda ley de Fick codificadas en Python.

A continuación, se incluye una introducción a los fundamentos teóricos de la técnica de permeación utilizada, junto con las consideraciones necesarias para la preparación de las muestras y el análisis de los resultados.

5.1. Técnica de permeación de hidrógeno: Marco metodológico

La técnica experimental de permeación de hidrógeno fue propuesta por Devanathan y Stachurski con el objetivo de determinar el transporte de hidrógeno en membranas de paladio, para posteriormente extender el alcance de la técnica a aleaciones ferrosas [74].

El método utiliza una membrana delgada de la aleación de interés, la cual se encuentra separada por dos celdas identificadas como “Celda de Generación” y “Celda de Detección” (Figura 5.1) [74]. En la celda de generación ocurre la carga o absorción del hidrógeno mediante la producción *in situ* del mismo a partir de reacciones electroquímicas, o por exposición a hidrógeno gaseoso. En la celda de detección, típicamente cargada con una solución NaOH 0,1 M, se realiza la medición del flujo de hidrógeno a partir de la corriente de oxidación del hidrógeno debida a una polarización anódica [74].

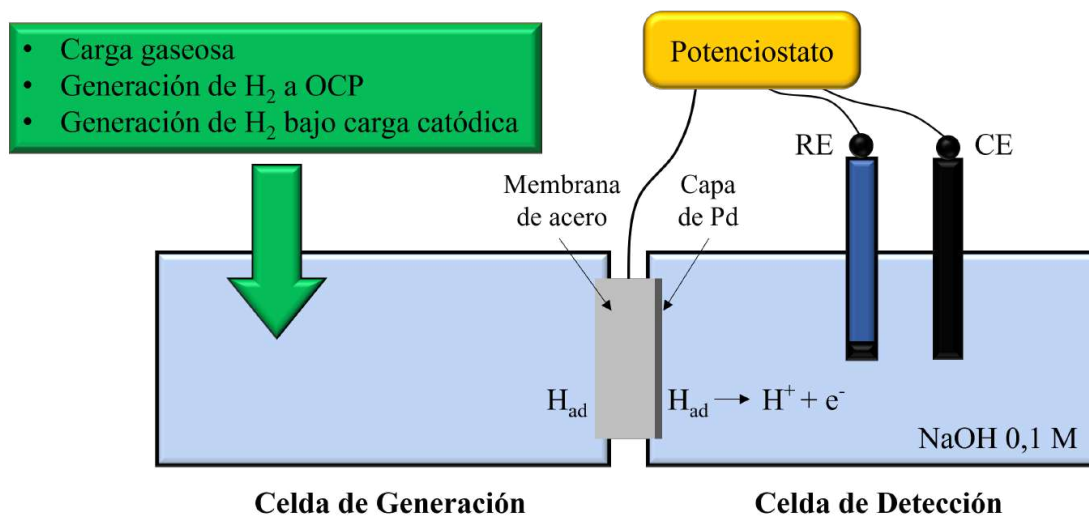


Figura 5.1: Esquema de la configuración experimental típica para ensayos de permeación de hidrógeno. RE: Electrodo de referencia, CE: Contraelectrodo.

El fundamento teórico de la técnica se basa en que cada átomo de hidrógeno que atraviesa la membrana se oxida instantáneamente al llegar al lado de detección, según la Ecuación 5.1 [74, 75].



En ausencia de reacciones secundarias, la densidad de corriente de oxidación en la celda de detección (i_H) es equivalente al flujo de hidrógeno (J_H) en la superficie de salida de la membrana ($x = L$) para un dado tiempo (t), según la Ecuación 5.2, donde F es la constante de Faraday.

$$i_H(L, t) = F \cdot J_H(L, t) \quad (5.2)$$

Para asegurar que la concentración de hidrógeno en el lado de detección sea nula ($C_H(L, t) = 0$), la membrana se debe polarizar anódicamente a un potencial por encima del reversible de hidrógeno durante todo el ensayo, incluso previo a comenzar con la carga en el lado de generación (Figura 5.2). Por su parte, la superficie expuesta a la celda de generación tiene inicialmente una concentración nula de hidrógeno ($C_H(0, t < 0) = 0$), que posteriormente alcanza un valor máximo (C_0) al iniciar la carga ($t = 0$). De esta forma, el gradiente de concentración entre las superficies expuestas al lado de generación y al de detección da lugar a la fuerza impulsora para la difusión del hidrógeno.

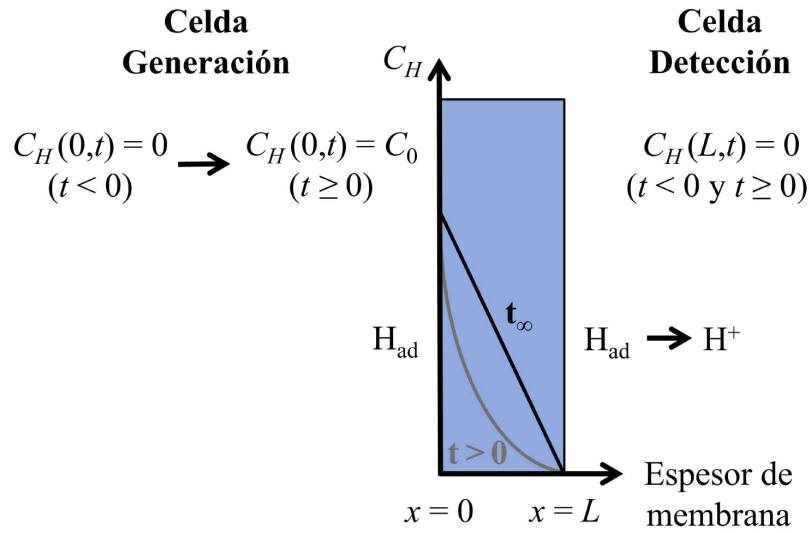


Figura 5.2: Esquema de la concentración de hidrógeno ($C_H(x, t)$) a través de una membrana de espesor L , durante un ensayo de permeación de hidrógeno de Devanathan-Stachurski. Se indica la concentración máxima de hidrógeno como C_0 , el lado de carga como ($x = 0$) y el lado de detección como ($x = L$).

La polarización en el lado de detección previo a iniciar la carga en el lado de generación permite eliminar cualquier traza residual de hidrógeno en la membrana hasta obtener una corriente mínima y constante, conocida como corriente de fondo (I_b) [74]. Luego de esto, se inicia la carga de hidrógeno en la celda de generación, finalizando la misma cuando la corriente en el lado de detección no tiene variaciones significativas en el tiempo, es decir cuando se alcanza el estado estacionario (I_{HSS}). La carga de hidrógeno se interrumpe para obtener un transitorio de descarga, y se finaliza el ensayo cuando la corriente vuelve a ser mínima y constante. De esta forma, se consiguen dos transitorios, de carga y descarga, respectivamente (Figura 5.3).

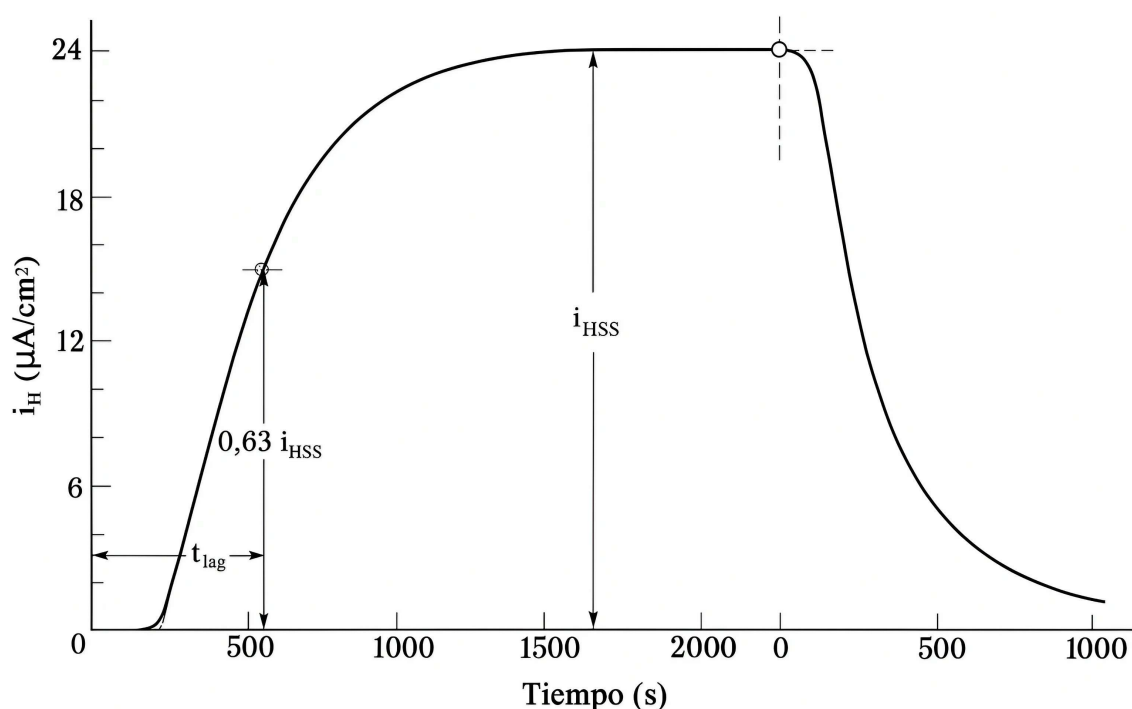


Figura 5.3: Transitorios de carga y descarga ilustrativos de un ensayo de permeación, representados por la densidad de corriente de oxidación de hidrógeno en función del tiempo [74].

A partir de los datos obtenidos, es posible calcular parámetros de interés como el coeficiente de difusión aparente (D_{ap}), la concentración subsuperficial de hidrógeno en sitios intersticiales normales de red (NILS) (C_0), la densidad de trampas reversibles (N_r) o la energía de atrapamiento predominante (E_b), para la cual se requieren ensayos a diferentes temperaturas [53, 74–76].

Se debe destacar que, a diferencia de otras técnicas de medición de hidrógeno, el método de Devanathan-Stachurski tiene la ventaja de no requerir sistemas complejos para su aplicación, además de poseer versatilidad en cuanto a la carga de hidrógeno en la celda de generación [77, 78]. Sin embargo, el método tiene ciertas desventajas como: sensibilidad a los cambios de temperatura, debido a la cual se recomienda realizar los ensayos bajo un baño termostatzado; y en algunos casos, tiempos de ensayo extensos en materiales con bajos coeficientes de difusión, favoreciendo la posible formación de productos de corrosión que podrían alterar los resultados obtenidos [44, 74, 77].

5.1.1. Diseño y preparación de la membrana

Durante los ensayos de permeación es importante considerar las dimensiones de la muestra a estudiar, debido a que la validez de la técnica requiere que la velocidad de permeación sea controlada por la difusión de hidrógeno a través de la muestra

y no por la producción y adsorción de este (efectos superficiales). Esta condición se cumple siempre y cuando el coeficiente de difusión aparente obtenido no dependa del espesor de la membrana y que la velocidad de permeación de la muestra sea inversamente proporcional a dicho espesor [74].

Por otro lado, se debe tener en cuenta que el espesor máximo de la membrana está determinado por el tiempo necesario para que la corriente alcance el estado estacionario, el cual típicamente se recomienda sea menor a 24 h [44]. Esta restricción en el tiempo se debe a que, a mayores tiempos de ensayo, es posible la formación de productos de corrosión sobre la membrana que podrían alterar los resultados obtenidos. Asimismo, espesores muy delgados podrían dar lugar a que los fenómenos de adsorción, absorción y difusión ocurran preferencialmente en bordes de grano, o que la permeación pase a estar controlada por los fenómenos de producción y adsorción de hidrógeno [44, 77].

Del mismo modo, se debe tener en cuenta el radio de la superficie expuesta a las celdas con el fin de evitar efectos de borde que promuevan la fuga de hidrógeno de forma lateral [44, 79]. Debido a esto, la norma ASTM G148-97 recomienda una relación radio a espesor de 10:1 con el fin de asegurar un flujo de hidrógeno unidireccional [79]. Por otro lado, Iyer y Pickering reportan que una relación 5:1 asegura una pérdida del flujo de hidrógeno menor al 5 % [44].

Como se ya mencionó, una de las suposiciones de la técnica de permeación es que todo el hidrógeno que atraviesa la muestra es oxidado en el lado de detección y, por lo tanto, es medido a través de la corriente de permeación [74, 75]. Sin embargo, la formación de óxidos sobre la superficie de detección puede dificultar la medición de la corriente de permeación. En estos casos, los átomos de hidrógeno que llegan a la zona de detección no se oxidan instantáneamente y pueden reaccionar formando hidrógeno molecular (H_2), el cual no es medido en la corriente de permeación y, por lo tanto, dicha medida no refleja el flujo real de hidrógeno [77]. Por lo tanto, con el fin de asegurar la completa detección del flujo de hidrógeno a través de la membrana, se realiza la deposición de una fina capa de paladio sobre la superficie expuesta a la celda de detección, como se muestra en la Figura 5.1 [77]. La función de la capa de paladio es asegurar la completa oxidación de los átomos de hidrógeno que lleguen a la superficie, aún en condiciones extremas de carga. Además, evita que la solución esté en contacto con el hierro, minimizando los problemas de corrosión que pudieran ocurrir. Por otro lado, en ensayos de permeación bajo carga gaseosa, se debe realizar una deposición de paladio sobre la superficie expuesta a la celda de generación, con el fin de promover la disociación del hidrógeno molecular y, al mismo tiempo, evitar la formación de óxidos de hierro nativos por exposición a la atmósfera, los cuales dificultan la absorción de hidrógeno en la superficie de entrada [80].

5.1.2. Fundamentos para el cálculo de parámetros de interés

La presencia de trampas en los materiales utilizados no permite caracterizar la difusión del hidrógeno en los aceros aplicando las leyes de Fick directamente. Por este motivo, se deben realizar ciertas consideraciones para el análisis de los resultados.

Teniendo en cuenta las condiciones de contorno de la técnica de Devanathan-Stachurski y que, en el estado estacionario, el flujo de hidrógeno medido es independiente de las trampas (por haber alcanzado la saturación), es posible calcular la concentración subsuperficial de hidrógeno en NILS (C_0) a partir de la primera ley de Fick [24,79,81]. Este cálculo se ve reflejado en la Ecuación 5.3, donde se considera una membrana de espesor L y se utiliza la relación entre el flujo de hidrógeno y la densidad de corriente (Ecuación 5.2). Además, se emplea el coeficiente de difusión de hidrógeno en una red de hierro sin trampas (D_L), el cual se considera independiente de la composición y de la microestructura para aceros ferríticos, y tiene un valor de $7,27 \times 10^{-5} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ a 25°C [81].

$$C_0 = \frac{J_{HSS} \cdot L}{D_L} = \frac{i_{HSS} \cdot L}{F \cdot D_L} \quad (5.3)$$

Por otro lado, la concentración subsuperficial total de hidrógeno ($C_{(0,r)}$), compuesta por la concentración de hidrógeno tanto en NILS como en trampas, se puede calcular del mismo modo a partir de la Ecuación 5.4, la cual solo es válida para bajos niveles de ocupación de trampas reversibles [81]. Como se puede observar, en este caso se debe utilizar el coeficiente de difusión aparente (D_{ap}), el cual tiene en cuenta el efecto de las trampas [53].

$$C_{0,r} = \frac{i_{HSS} \cdot L}{F \cdot D_{ap}} \quad (5.4)$$

Por otra parte, asumiendo condiciones de equilibrio local entre las concentraciones de hidrógeno en la red y en trampas reversibles, Oriani obtuvo una expresión para el coeficiente de difusión aparente [53]. A partir de esta, y asumiendo un bajo nivel de ocupación en trampas reversibles, se obtiene la expresión de la Ecuación 5.5, en donde K representa la constante de equilibrio, θ_X la fracción de ocupación de trampas reversibles y N_X y N_L la cantidad de trampas reversibles y sitios de red, respectivamente.

$$D_{ap} = \frac{D_L}{1 + K \cdot \frac{N_X}{N_L} \cdot (1 - \theta_X)^2} \approx \frac{D_L}{1 + K \cdot \frac{N_X}{N_L}} \quad (5.5)$$

La expresión muestra que para un bajo nivel de ocupación de trampas ($\theta_X \ll 1$), el coeficiente de difusión aparente es independiente de la concentración de hidrógeno [53].

Por lo cual, es posible estimar los coeficientes de difusión aparente de carga y descarga, a partir del ajuste de transitorios teóricos obtenidos por la solución de la segunda ley de Fick para las condiciones de contorno planteadas para la técnica experimental (Ecuaciones 5.6 y 5.7, respectivamente) [15, 53, 76]. Los valores de los coeficientes de difusión aparente serán aquellos que minimicen el error cuadrático medio entre los transitorios teóricos y los experimentales normalizados por i_{HSS} .

$$\frac{i_H(t)}{i_{HSS}} = 1 + 2 \sum_{n=1}^{\infty} (-1)^n \cdot \exp\left(-\frac{D_{ap,\uparrow} \cdot n^2 \cdot \pi^2 \cdot t}{L^2}\right) \quad (5.6)$$

$$\frac{i_H(t)}{i_{HSS}} = 2 \sum_{n=1}^{\infty} (-1)^n \cdot \exp\left(-\frac{D_{ap,\downarrow} \cdot n^2 \cdot \pi^2 \cdot t}{L^2}\right) \quad (5.7)$$

Se debe tener en cuenta que la hipótesis de bajo nivel de ocupación de trampas reversibles se cumple siempre y cuando los transitorios de permeación experimentales normalizados muestren solo un desplazamiento temporal respecto al de un material sin trampas [80, 82]. En caso de que el transitorio presente una distorsión en su forma o cambios importantes en la pendiente, se considera que el nivel de ocupación de trampas reversibles es significativo, por lo cual no puede ignorarse [79, 83]. Por otro lado, pendientes menos pronunciadas indican condiciones superficiales inestables [79].

Otra forma de obtener el coeficiente de difusión aparente es mediante el método del *time lag* (t_{lag}), el cual representa el tiempo obtenido a partir de la intersección del eje de tiempo con la integral temporal de la densidad de corriente de hidrógeno una vez alcanzado el estado estacionario [76]. De manera práctica, su valor puede estimarse como el tiempo requerido para alcanzar un 63 % de su valor máximo (Figura 5.3) [79]. Una vez conocido el t_{lag} , se puede aproximar el coeficiente de difusión aparente según la Ecuación 5.8.

$$D_{ap} = \frac{L^2}{6 \cdot t_{lag}} \quad (5.8)$$

5.2. Material de trabajo y preparación de muestras

Se utilizaron las mismas placas de acero con contenido variable de níquel descritas en el Capítulo 4, las cuales fueron tratadas térmicamente para obtener una estructura, en su totalidad, de martensita revenida y una dureza menor o igual a 22 HRC.

Luego de los tratamientos térmicos, se eliminaron capas de óxidos y las zonas des-carburizadas mediante la remoción de al menos 500 μm de material de cada una de las caras de las placas. La composición química y propiedades mecánicas de cada una de las cinco aleaciones se indicaron en la Tabla 4.1.

Mediante electroerosión por hilo se mecanizaron, por duplicado, discos de 35 mm de diámetro y de dos espesores diferentes (1,5 mm y 3 mm) para cada aleación. Ambas caras fueron desbastadas mecánicamente con papeles de SiC hasta granulometría 1500. Mediante soldadura de punto se unió un contacto eléctrico a cada disco para los procedimientos posteriores.

5.2.1. Electropulido y deposición de paladio

Previo a los ensayos, es necesario remover la capa de material deformada plásticamente durante el desbaste mecánico, debido a que la presencia de trampas asociadas a este tipo de deformación alteraría los resultados obtenidos [79]. Posteriormente, es necesario realizar la electrodeposición de una fina capa de paladio sobre la superficie expuesta a la celda de detección, con el fin de asegurar la completa oxidación de los átomos de hidrógeno [77].

Para eliminar la deformación producida por los papeles abrasivos, se realizó un electropulido utilizando una solución de 10 % ácido perclórico y 90 % monobutil éter etilenglicol (Butil Cellosolve), a una temperatura controlada de 5 °C y aplicando una tensión de 35 V durante todo el proceso. Según bibliografía, se estima que el espesor de la capa deformada es de alrededor de 10 μm , por lo que el tiempo de electropulido fue ajustado a aproximadamente 8 min para realizar una remoción mayor o igual a dicho valor [80]. Para verificar la validez del proceso de remoción de material, se midió el espesor inicial de los discos y los mismos se pesaron antes y después del electropulido. Teniendo en cuenta la relación entre el espesor de la muestra y su peso, se pudo controlar si era necesario extender o no el tiempo de electropulido. Por último, se controló el espesor final de las muestras midiendo con un micrómetro en cinco zonas cercanas al centro de cada disco, obteniendo espesores finales de entre 1,21 y 1,45 mm para las muestras de menor espesor, y de entre 2,62 y 2,88 mm para las de mayor espesor.

Por otro lado, la electrodeposición de paladio se realizó de forma galvanostática siguiendo el procedimiento detallado por Bruzzoni *et al.* [80]. Para esto, se pintó con laca para galvanoplastia la cara de generación, para realizar la deposición únicamente del lado de detección. A continuación, se sumergió la muestra en una solución de decapado (50 % v/v HCl) por aproximadamente 10 s, con el fin de remover óxidos nativos presentes en la superficie y que pudieran impedir la correcta deposición del paladio. Inmediatamente después, la muestra se enjuagó con agua destilada y se sumergió en la celda a utilizar. La misma estaba conformada por un electrodo de referencia de Pd/PdH y un contraelectrodo de platino; además, se encontraba cargada previamente con 200 mL de una solución 0,1 M de NaOH (grado analítico), desai-

reada con N_2 (grado 5.0). En la configuración experimental utilizada (Figura 5.4), se observa que el electrodo de referencia se encontró en un vaso de precipitados vinculado a la celda mediante un capilar, con el fin de evitar posibles contaminaciones sobre el mismo. La electrodeposición de Pd se llevó a cabo en dos pasos:

- Luego de introducir la probeta, se realizó una limpieza catódica durante 5 min, mediante la circulación de una corriente catódica de $0,1 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$.
- Transcurrido este tiempo, se mantuvo la misma densidad de corriente y se agregó en la celda 7 mL de una solución acuosa de $\text{Pd}[\text{Pd}(\text{NO}_2)_4]^{2-}$, la cual contiene $0,54 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ de paladio. El proceso se dio por finalizado luego de 40 min. Cabe destacar que, durante el agregado de la solución, se aumentó el nivel de burbujeo de N_2 para evitar la posible entrada de oxígeno a la celda.

Al terminar, se extrajo la muestra de la celda, se retiró la laca que protegía una de sus caras, se enjuagó y se secó. Como último paso, debido a la posible absorción de hidrógeno en las muestras, durante los procesos de electropulido y electrodeposición, las mismas fueron desgasificadas por 16 h en un horno a 110°C . Finalmente, las muestras se limpiaron con alcohol y se conservaron en un desecador hasta ser utilizadas, con el fin de evitar la formación de óxidos.

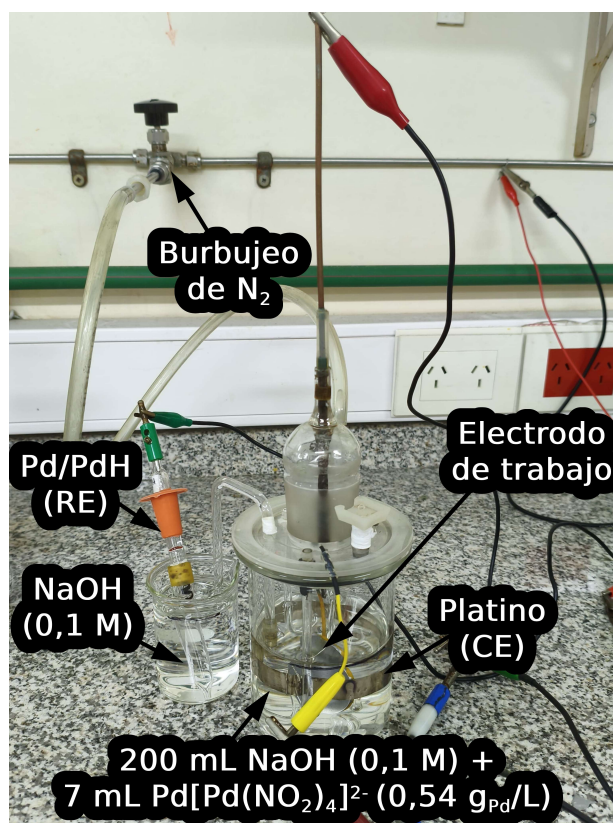


Figura 5.4: Configuración experimental utilizada para la electrodeposición de paladio sobre las probetas de permeación. RE: Electrodo de referencia, CE: Contraelectrodo.

5.3. Procedimiento experimental

5.3.1. Ensayos de permeación con carga electroquímica

Los ensayos de permeación se realizaron en una celda de Devanathan-Stachurski (Figura 5.5), diseñada y fabricada en la División de Corrosión Básica del Centro Atómico de Constituyentes (CAC) de la Comisión Nacional de Energía Atómica (CNEA) con el objetivo de realizar ensayos con carga electroquímica. La misma está conformada por dos celdas y cada una posee 800 mL de capacidad y cuatro puertos. Las muestras, preparadas según la Sección 5.2, separan ambas celdas colocándose en un portamuestras mecanizado en acrílico, el cual permite que la superficie expuesta de las mismas sea de igual tamaño en ambas celdas.

La celda de detección se instrumentó con un electrodo de referencia de Pd/PdH y un contraelectrodo de Pt (Figura 5.5). En todos los casos, se cargó con 600 mL de una solución 0,1 M de NaOH (grado analítico) y se desaireó mediante burbujeo constante de N₂ (grado 5.0) a lo largo de todo el ensayo. Además, con el fin de minimizar la caída óhmica, se utilizó un suplemento de politetrafluoroetileno para colocar el capilar de Luggin lo más cerca posible del electrodo de trabajo.

La celda de generación se equipó con un electrodo de referencia de calomel en solución de KCl saturada (ECS) y, en los casos que fue necesario, se utilizó como contraelectrodo un alambre de una aleación base Ni, el cual se encontraba envainado en una cápsula de vidrio con una punta de vidrio fritado para evitar una posible contaminación durante la polarización, a la vez que se permitía la conducción iónica. La celda se cargó con una solución base NACE TM 0177 A, preparada según lo indicado por la norma, a la que se le reemplazó el burbujeo de H₂S con la adición de tiosulfato de sodio (grado analítico) hasta alcanzar una concentración 10⁻³ M de S₂O₃²⁻ [57]. Esto se consiguió agregando 1 mL de solución 0,1 M de Na₂S₂O₃ por cada 100 mL de solución base. Del mismo modo que en la celda de detección, se utilizó un suplemento de politetrafluoroetileno para el capilar de Luggin. En el puerto de salida de gases se agregó una trampa NaOH 0,1 M (grado analítico) para neutralizar el H₂S generado en la celda.

Como se explicó en la Sección 5.1.1, la relación entre el espesor de la probeta y el radio del área expuesta debe respetar una relación mínima para evitar efectos de borde que promuevan la fuga de hidrógeno de forma lateral [44, 79]. Además, teniendo en cuenta que el H₂S en la celda de generación se produce debido a reacciones de corrosión en la superficie del acero y que el mismo se barre constantemente fuera de la celda, debido al burbujeo constante de N₂, es necesario considerar una relación adecuada entre el volumen de solución y el área expuesta de la muestra [26]. Dicha relación debe garantizar que la concentración de tiosulfato sea la suficiente a lo largo de los ensayos, ya que el mismo se agrega por única vez al comienzo de cada experimento. Para ello, se utilizó una relación entre el volumen de solución y el área expuesta de la muestra, de al menos 250 mL · cm⁻². Esta relación garantizó que, al menos durante 34 h de ensayo, la concentración de tiosulfato sea la suficiente [26].

Por otra parte, debido a la capacidad máxima de la celda (800 mL), se trabajó con una relación 10:3 entre el radio de área expuesto y el espesor de la muestra. Es decir, se utilizaron portamuestras que dejaron expuesta un área de 5 mm de radio en las muestras de 1,5 mm, y de 10 mm de radio en las muestras de 3 mm. La elección de una relación radio a espesor constante se realizó con el objetivo de facilitar la comparación de resultados. Además, según lo reportado por Hutchings *et al.*, se considera que esta relación implicaría una pérdida de aproximadamente 16 % del flujo total de hidrógeno [84]. En cuanto a los volúmenes de solución, de acuerdo con las relaciones elegidas, la celda de generación se cargó con 600 mL de solución base para las muestras de 1,5 mm, y con 800 mL para las muestras de 3 mm, superiores al mínimo requerido para evitar una caída significativa en la concentración de tiosulfato.

Es necesario aclarar que, si bien se podría utilizar una mayor concentración de tiosulfato para prolongar el tiempo de vida útil de la solución, no resulta práctico aumentar la concentración de tiosulfato por encima de 10^{-3} M. Se ha demostrado que concentraciones superiores aumentarían la velocidad de formación de la capa de sulfuros, disminuyendo la cinética de absorción de hidrógeno [27].

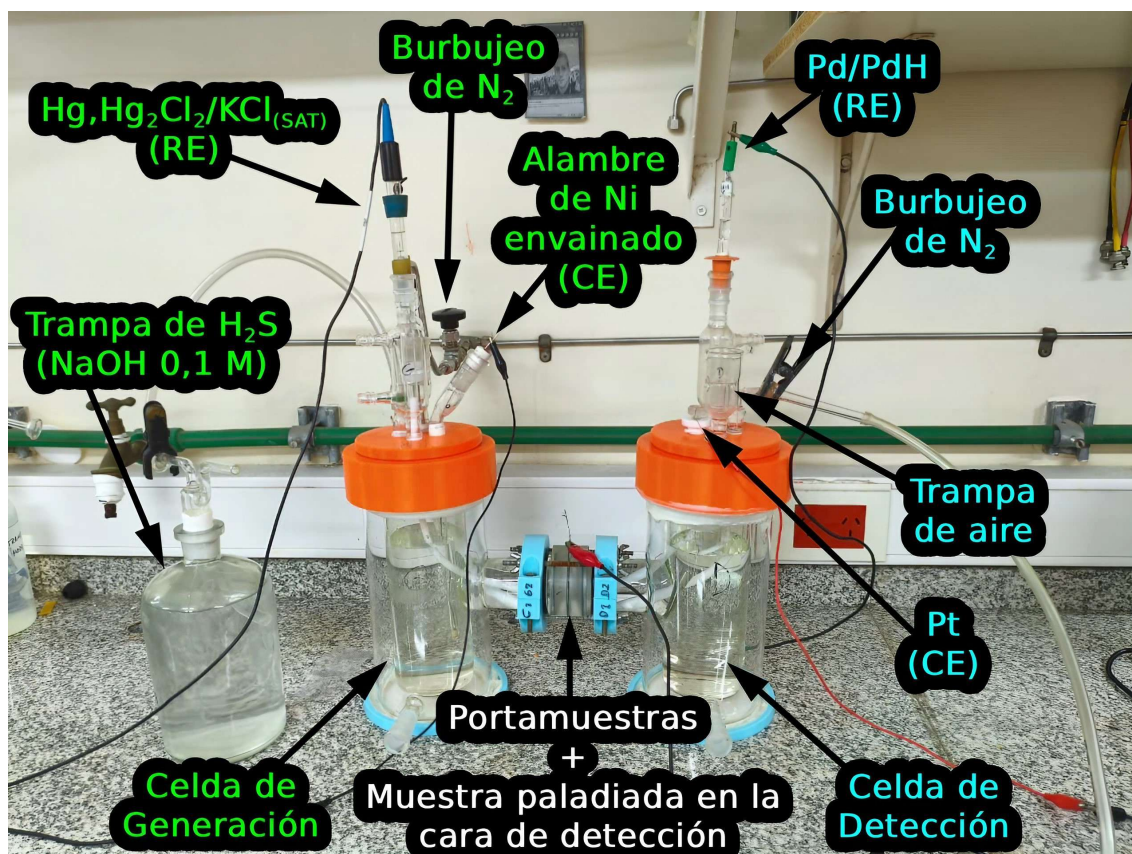


Figura 5.5: Configuración experimental de la celda de Devanathan-Stachurski para los ensayos de permeación bajo carga electroquímica. RE: Electrodo de referencia, CE: Contraelectrodo.

Luego de acoplar las celdas mediante la sujeción del portamuestras, se cargó la celda de detección y se comenzó el ensayo. El lado de detección se polarizó potenciostáticamente a +200 mV respecto del electrodo normal de hidrógeno, con el fin de asegurar la oxidación de los átomos de hidrógeno en el lado de detección (Ecuación 5.1). Esto se realizó ajustando el potencial aplicado respecto del electrodo de referencia de Pd/PdH, antes de cada ensayo, utilizando un electrodo de referencia de calomel saturado, el cual posee un potencial de +244 mV respecto del electrodo normal de hidrógeno. Midiendo la diferencia de potencial a circuito abierto entre ambos electrodos se logró determinar que el electrodo de referencia de Pd/PdH en solución de NaOH 0,1 M al potencial de circuito abierto se encontraba entre -717 y -666 mV respecto del electrodo normal de hidrógeno. Por lo cual se aplicó sobre el electrodo de trabajo un sobrepotencial de +866 a +917 mV respecto del electrodo de Pd/PdH para que la muestra se encuentre polarizada, en todos los casos, a +200 mV respecto del electrodo normal de hidrógeno. Al momento de aplicar la polarización se comenzó con el registro de datos.

Previo a cargar con solución la celda de generación, se realizó una estabilización de al menos 12 h, durante la cual la celda de generación se mantuvo a presión atmosférica. Durante este tiempo, se eliminaron trazas de hidrógeno residual, se comprobó la integridad de la capa de Pd y se verificó el correcto acople de las celdas y el portamuestras. El valor de densidad de corriente registrado tras la etapa de estabilización corresponde a la corriente de fondo (i_b).

Una vez finalizada la etapa de estabilización, se procedió a cargar la celda de generación para iniciar con el ensayo de permeación a OCP. El volumen de solución NACE TM 0177 A se ajustó siguiendo los criterios mencionados (600 mL para muestras con un espesor de 1,5 mm y 800 mL para las muestras de 3 mm). Inmediatamente después, se agregó la cantidad correspondiente de la solución 0,1 M de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ (1 mL cada 100 mL de solución base), y se consideró a este momento como el inicio de la carga de hidrógeno para los posteriores cálculos.

La mayoría de los ensayos se dieron por finalizados luego de registrar un máximo en la densidad de corriente de permeación y una posterior reducción posiblemente debida a la formación de la capa de sulfuros sobre la superficie expuesta a la celda de carga. Sin embargo, las muestras de 3 mm de espesor tuvieron una segunda etapa de carga a un potencial fijo de -720 mV respecto al electrodo de calomel saturado, la cual se llevó a cabo una única vez por aleación.

Luego de 24 h de exposición al potencial de circuito abierto, las muestras de 3 mm fueron polarizadas catódicamente a un potencial de -720 mV_{ECS} durante 5,5 h, independientemente del contenido de níquel, para obtener un segundo transitorio de carga. Al finalizar la polarización, las muestras se mantuvieron expuestas a OCP durante 5,5 h para registrar el transitorio de descarga. La obtención de un segundo transitorio de carga se realizó con el fin de poder evaluar el efecto del sobrepotencial respecto del potencial reversible de hidrógeno, sobre los niveles de carga de hidrógeno en las diferentes aleaciones [22]. Al utilizar un potencial fijo para todas

las muestras, fue posible independizarse de la diferencia de potencial existente entre las mismas a circuito abierto, la cual se observó en el Capítulo 4. Cabe destacar que el potencial aplicado de $-720 \text{ mV}_{\text{ECS}}$ se eligió teniendo en cuenta los resultados de OCP reportados allí, donde se consideró un valor más catódico respecto del OCP de la muestra de 0% p/p Ni, ya que este acero fue el que presentó el mayor sobrepotencial respecto del reversible de hidrógeno (es decir, el OCP más negativo).

Todos los ensayos se realizaron a temperatura ambiente y con el objetivo de verificar la validez de los resultados se controló el pH de la solución en la celda de generación al finalizar la medición. Según lo especificado en la norma NACE TM 0177 A, aquellas pruebas en las que el pH de la solución sea mayor a 4 no se consideran válidas [57].

5.3.2. Análisis de la relación radio a espesor de la muestra mediante resoluciones numéricas en Python

Teniendo en cuenta que la relación radio a espesor utilizada en este trabajo (10:3) es menor a la recomendada por la norma de ensayo (10:1) [79], se desarrolló un modelo numérico en Python. El objetivo fue analizar el efecto de la variación del área expuesta y el espesor de la muestra sobre el nivel de flujo de hidrógeno detectado durante los ensayos de permeación y sobre el coeficiente de difusión aparente calculado.

Para esto, se resolvió la segunda ley de Fick en coordenadas cilíndricas (Ecuación 5.9) con un modelo de diferencias finitas, utilizando el método de Euler explícito para el cálculo de las derivadas temporales y espaciales.

$$\frac{\partial C}{\partial t} = \frac{1}{r} \cdot \left[\frac{\partial}{\partial r} \left(r \cdot D \cdot \frac{\partial C}{\partial r} \right) + \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\frac{D}{r} \cdot \frac{\partial C}{\partial \theta} \right) + \frac{\partial}{\partial z} \left(r \cdot D \cdot \frac{\partial C}{\partial z} \right) \right] \quad (5.9)$$

Las condiciones de contorno utilizadas para la resolución del problema se pueden observar en la Figura 5.6. De acuerdo a lo indicado por Devanatan y Stachurski [74], se consideró una concentración de hidrógeno constante e igual a C_0 sobre la superficie expuesta a la celda de generación. Sobre toda la superficie recubierta de Pd, se utilizó una condición de concentración nula de hidrógeno, independientemente de si la misma estuvo expuesta o no a la celda de detección. Esto se debió a que se asumió que la presencia de Pd favorece la recombinación de hidrógeno atómico a molecular y su desorción de la probeta. Adicionalmente, se consideró que por la formación de óxidos en el resto de las superficies, el flujo de hidrógeno a través de dichas zonas se anula. Por último, en el eje de la muestra se tomó un flujo nulo de hidrógeno por simetría.

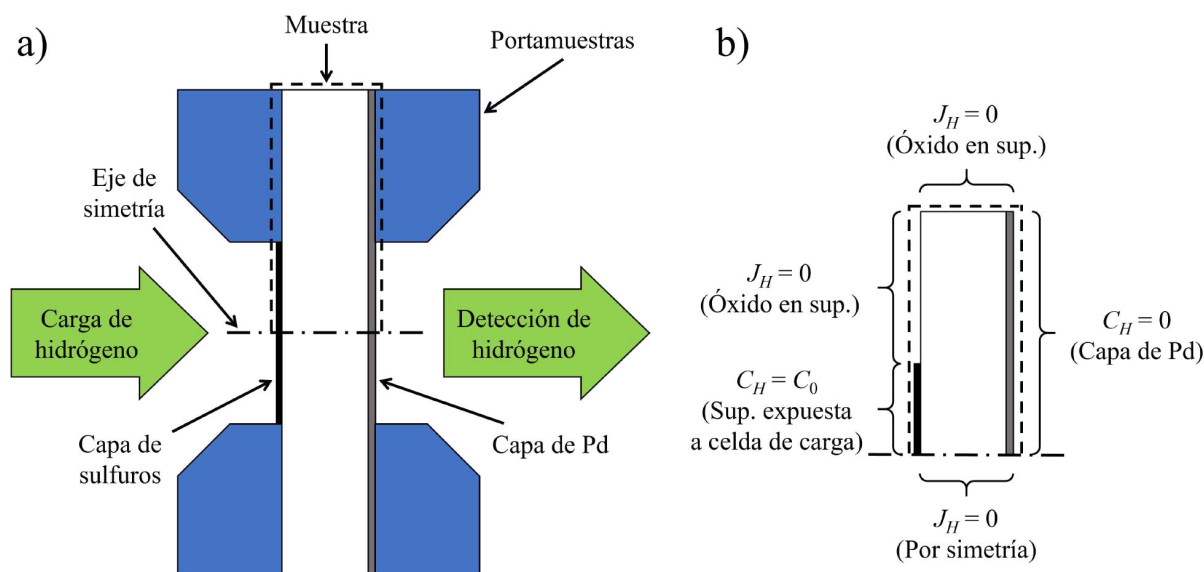


Figura 5.6: a) Esquema del sistema muestra-portamuestras empleado para los ensayos de permeación de hidrógeno. b) Condiciones de contorno consideradas para la resolución del problema de difusión (ver detalle en (a)).

5.4. Resultados

5.4.1. Ensayos de permeación de hidrógeno al potencial de circuito abierto

Los transitorios de carga de hidrógeno obtenidos mediante carga electroquímica al potencial de circuito abierto, para las diferentes aleaciones y espesores de muestras, se observan en la Figura 5.7. A fin de poder comparar la cinética de permeación, independientemente del espesor y de la superficie expuesta de las muestras, la densidad de corriente de oxidación de hidrógeno (i_H) y el tiempo se normalizaron por el espesor de cada muestra (L) y por el cuadrado del espesor de las mismas, respectivamente. En todos los casos el transitorio mostró un valor máximo (i_{HMAX}) a partir del cual, i_H disminuyó debido a la formación de la capa de sulfuros en la superficie expuesta a la celda de generación, posiblemente por su carácter de barrera para la permeación de hidrógeno. Dicho descenso también podría estar relacionado con el aumento del OCP en función del tiempo (Figura 4.4). Adicionalmente, i_{HMAX} disminuyó con el contenido de níquel en el material, independientemente del espesor de la muestra. Sin embargo, en todos los casos se obtuvieron valores más elevados en las muestras de 3 mm. Esto fue más notorio en los aceros con 0,5 y 1 % p/p Ni, en los que se registraron variaciones del orden de $1 \times 10^{-6} \text{ A} \cdot \text{cm}^{-1}$. Por otra parte, los transitorios de las muestras de 0,5, 1 y 3 % p/p Ni mostraron un aumento de i_H una vez alcanzadas i_{HMAX} y la correspondiente disminución de la corriente de permeación. Teniendo en cuenta que la disminución de la corriente de permeación se asocia a la formación de la capa de sulfuros, este fenómeno podría atribuirse a una rotura local sobre la capa, la cual temporalmente generó un aumento en el flujo

de hidrógeno y que, luego de regenerarse, permitió restablecer el flujo de hidrógeno a los valores previos.

Los ensayos por duplicado presentaron una buena repetibilidad dada la similitud de los transitorios obtenidos. En todos los casos, el pH de la solución se encontró entre 2,64 y 2,86 al finalizar las mediciones, lo cual valida los resultados obtenidos de acuerdo con lo indicado en la norma NACE TM 0177 A [57].

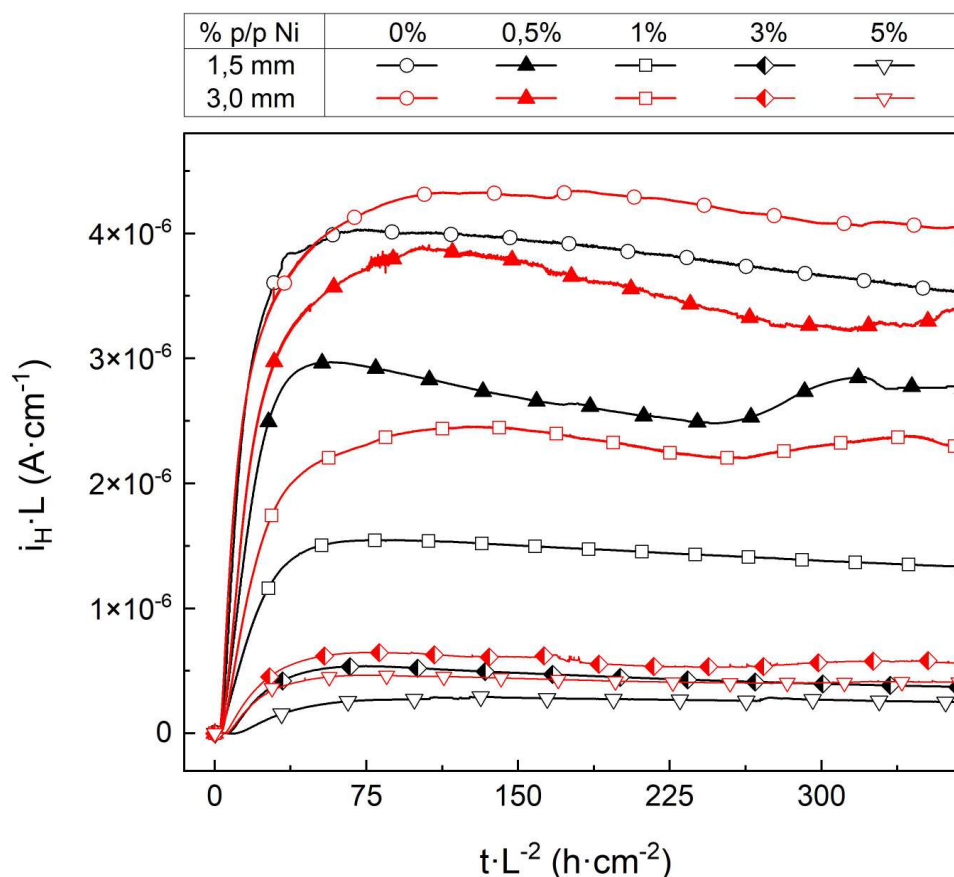


Figura 5.7: Transitorios crecientes de permeación de hidrógeno normalizados por el espesor de cada muestra (L), obtenidos a OCP para las muestras con distinto contenido de níquel y espesor (1,5 y 3,0 mm).

La concentración subsuperficial de hidrógeno en sitios intersticiales (C_0) a OCP en función del contenido de Ni (Figura 5.8) se obtuvo a partir de la Ecuación 5.3; utilizando el valor máximo de cada transitorio (i_{HMAX}) ya que, debido a las variaciones en el tiempo del potencial de circuito abierto y la formación de la capa de sulfuros no es posible obtener una densidad de corriente de oxidación de hidrógeno constante durante el estado estacionario (i_{HSS}). La concentración disminuyó con el contenido de níquel, independientemente del espesor de la muestra. Además, los niveles de concentración obtenidos fueron similares entre las muestras de igual contenido de níquel, excepto para los aceros con 0,5 y 1% p/p Ni, donde se observaron valores más elevados en las probetas de mayor espesor.

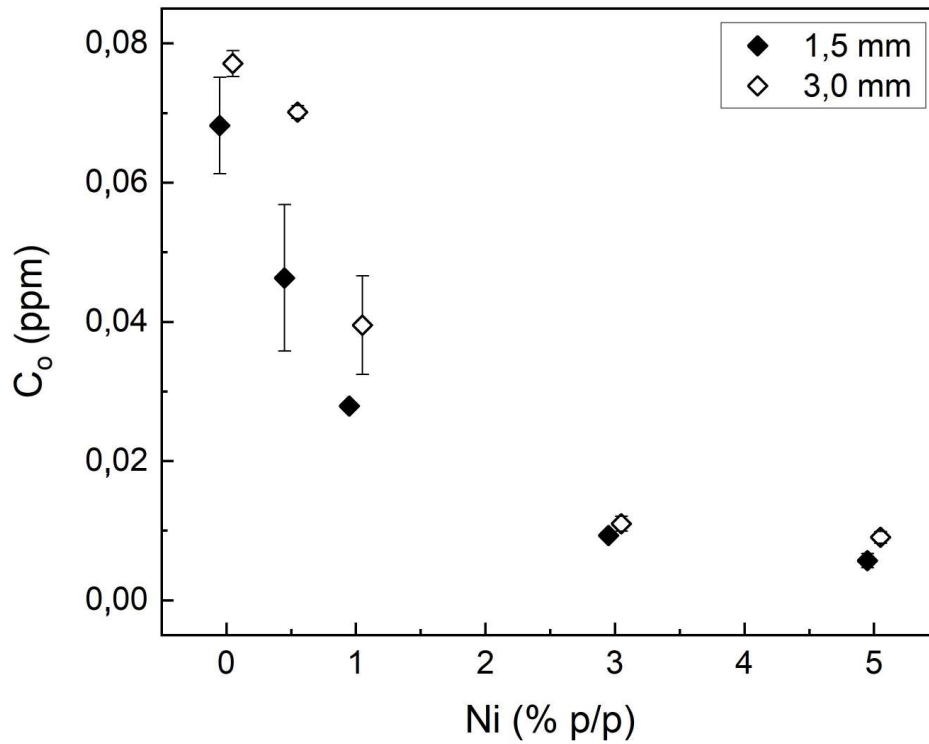


Figura 5.8: Concentración subsuperficial de hidrógeno en sitios intersticiales (C_0) en función del contenido de níquel y el espesor de muestra. Cada par de valores corresponde a una misma concentración de níquel, aunque fueron levemente desplazados para mejorar la visualización. Las barras de error representan la desviación estándar.

Los coeficientes de difusión aparente (D_{ap}) se estimaron mediante el ajuste de transitorios teóricos (Ecuación 5.6) sobre los transitorios crecientes experimentales y por el método de *time lag* (Ecuación 5.8). Con el fin de diferenciar entre los coeficientes calculados por cada método, se referenciaron como D_{fit} y D_{lag} , respectivamente. En la Figura 5.9 se observa que, el coeficiente de difusión aparente disminuyó con el aumento del contenido de níquel en el material, independientemente del espesor de la muestra y del método de calculo utilizado. Los resultados obtenidos para el acero con 5 % p/p Ni y de 3 mm de espesor se alejaron de dicha tendencia.

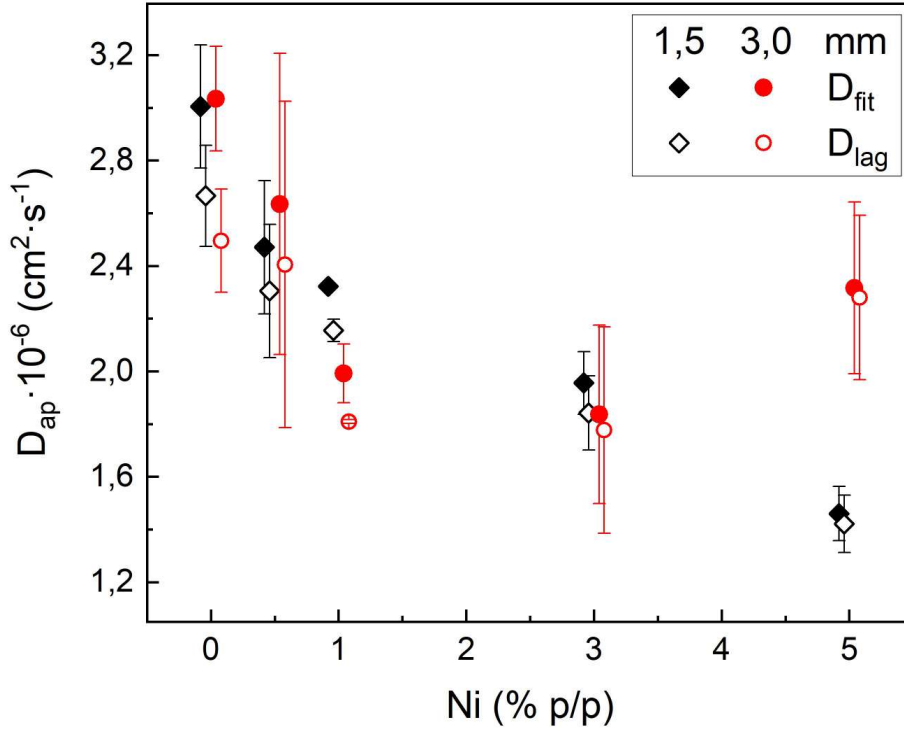


Figura 5.9: Coeficientes de difusión aparentes ($D_{ap, OCP}$) en función del contenido de níquel en el material y el espesor de muestra, calculados por el método de ajustes de transitorios teóricos (D_{fit}) y el método de *time lag* (D_{lag}). Las barras de error representan la desviación estándar.

En la Figura 5.10, se graficaron los transitorios de carga de hidrógeno experimentales normalizados, es decir, el cociente entre la densidad de corriente de permeación de hidrógeno por su valor máximo en función del tiempo dividido por el cuadrado del espesor de cada muestra y el coeficiente de difusión de hidrógeno en una red de hierro sin trampas ($D_L = 7,27 \times 10^{-5} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ a 25°C [81]). Se incluyeron los ajustes de los datos experimentales (Ecuación 5.6) y se agregó el transitorio de carga teórico correspondiente al hierro recocido sin trampas. En todos los casos, se observa que los transitorios normalizados presentan un desplazamiento temporal con respecto al transitorio del Fe recocido sin trampas. Por otro lado, algunos transitorios obtenidos en las muestras de 3 mm presentan además una pendiente menos pronunciada, lo cual se asocia con condiciones superficiales inestables, posiblemente debido al mayor tiempo de exposición a la solución de carga [79].

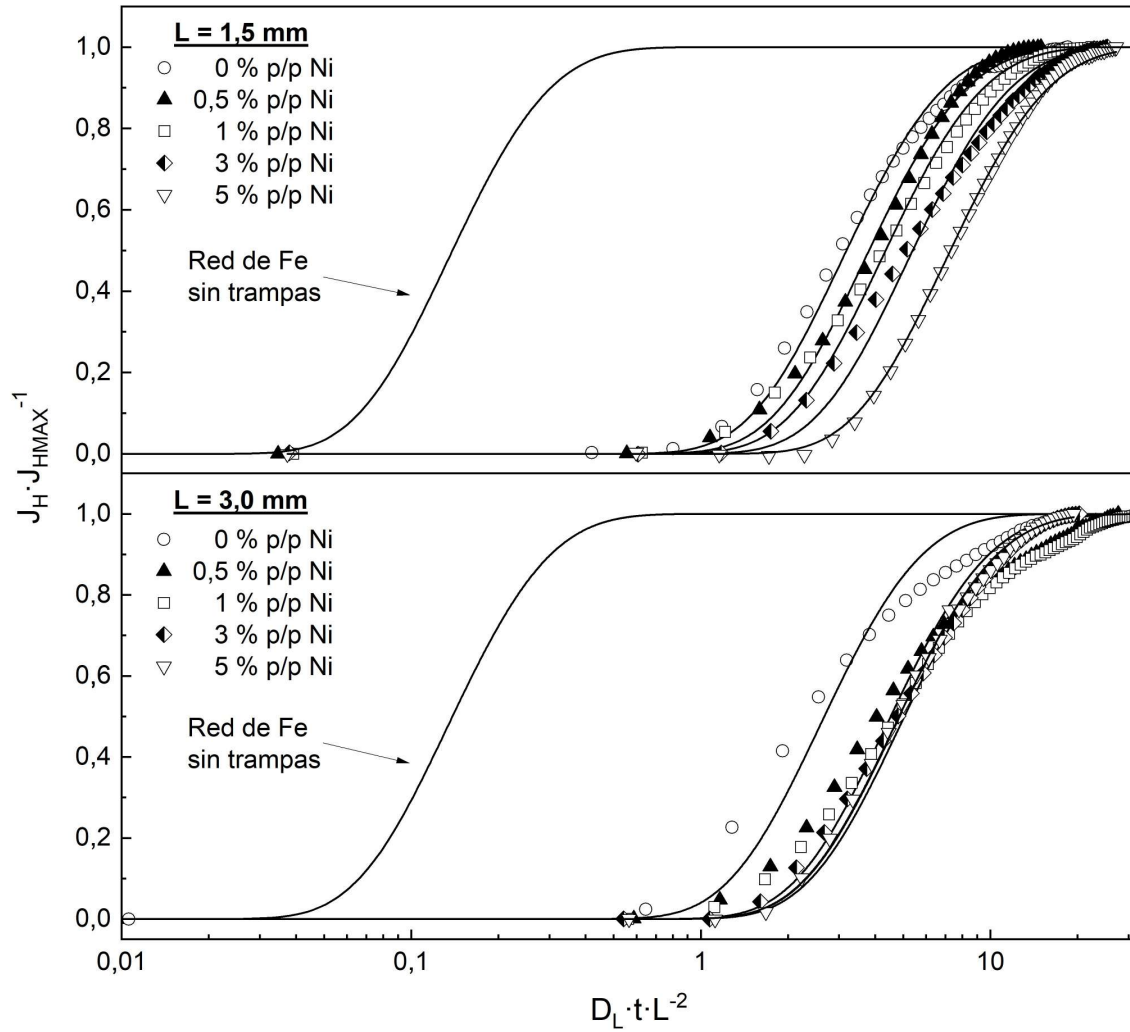


Figura 5.10: Transitorios de carga de hidrógeno experimentales (símbolos) y ajustes (líneas llenas), normalizados por la densidad de corriente de permeación máxima (i_{HMAX}), en función del tiempo normalizado por el cuadrado del espesor (L) y el coeficiente de difusión de una red de hierro sin trampas (D_L), para las muestras con espesores de 1,5 mm (arriba) y 3,0 mm (abajo). Se incluye el transitorio de carga de hidrógeno teórico para hierro recocido sin trampas.

La concentración subsuperficial total de hidrógeno ($C_{(0,r)}$) se obtuvo mediante la Ecuación 5.4, utilizando los coeficientes D_{ap} previamente calculados y el valor máximo de corriente de permeación de hidrógeno (i_{HMAX}). En todos los casos, se emplearon los coeficientes de difusión obtenidos mediante el ajuste de los datos experimentales (D_{fit}), ya que este método se considera más exacto al utilizar la información de todo el transitorio experimental. Adicionalmente, se estimaron las concentraciones de hidrógeno en trampas reversibles (C_r) mediante la Ecuación 5.10 y a partir del cálculo previo de la concentración de hidrógeno disuelto en sitios de red (C_0). Cabe destacar, que si bien el primer transitorio de carga tiene asociado tanto la concentración en trampas reversibles como en trampas irreversibles, la contribución de las últimas puede considerarse despreciable. Esto se basa en el trabajo de Chalfoun *et al.*

donde, mediante ensayos de permeación de hidrógeno gaseoso a 1 atm en las mismas aleaciones, reportaron que la presencia de trampas irreversibles es despreciable [15]. Las concentraciones de hidrógeno total, en trampas y en la red se graficaron en función del contenido de Ni (Figura 5.11). Se observa que la concentración total de hidrógeno disminuye con el aumento en el contenido de níquel, independientemente del espesor de la membrana de permeación. En todos los casos, la concentración de hidrógeno en trampas reversibles fue de al menos un orden de magnitud mayor que la concentración en sitios de red.

$$C_r = C_{0,r} - C_0 \quad (5.10)$$

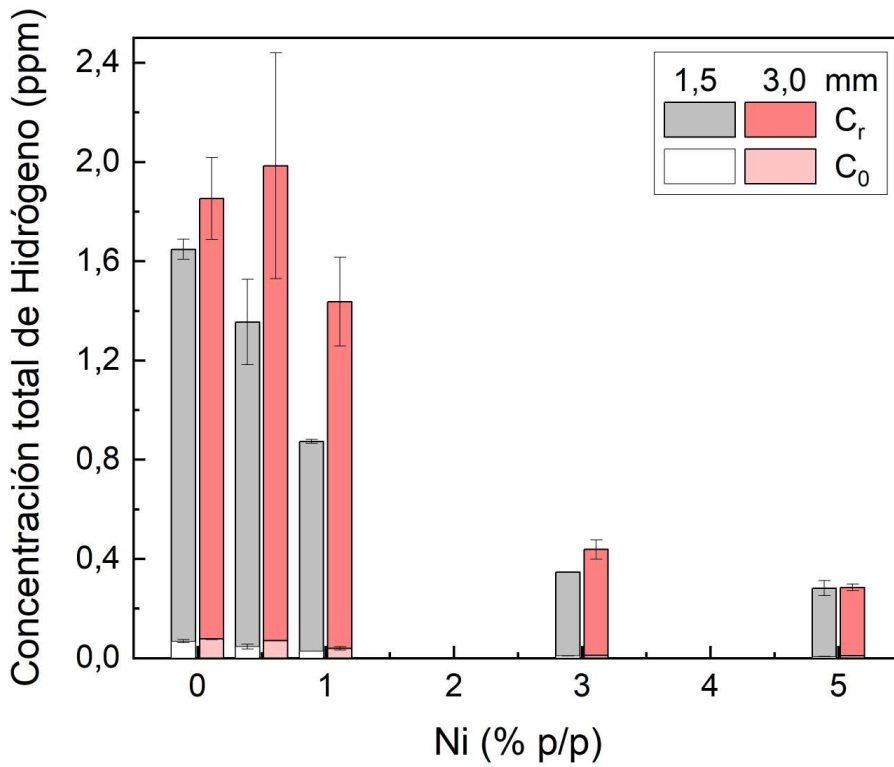


Figura 5.11: Concentración subsuperficial de hidrógeno total ($C_{(0,r)}$) en función del contenido de níquel en los aceros y para cada espesor de muestra utilizado. Se indica tanto la contribución de la concentración en sitios de red (C_0) como en trampas reversibles (C_r), calculadas a partir de D_L y D_{fit} , respectivamente. Las barras de error representan la desviación estándar.

Por último, se estimó la fugacidad equivalente de hidrógeno (f_{eq}) para las diferentes muestras ensayadas en medio electroquímico. Para esto, se tuvo en cuenta que la fugacidad se considera como la actividad de un gas real y que dos condiciones de carga se consideran equivalentes si producen la misma actividad de hidrógeno sobre un material [22]. La fugacidad equivalente se calculó a partir de correlacionar la ley de Sieverts (Ecuación 2.9) y las concentraciones de hidrógeno intersticial (C_0) obtenidas con carga electroquímica en este trabajo y las reportadas bajo carga gaseosa a 1 atm ($f_{H_2} = 1 \text{ atm}$) a 30 °C [15], utilizando en ambos casos las mismas aleaciones. Dicha correlación (Ecuación 5.11) se obtuvo a partir del siguiente desarrollo:

$$\frac{C_0^{electroq}}{C_0^{1 \text{ atm}}} = \frac{S \cdot \sqrt{f_{H_2}^{electroq}}}{S \cdot \sqrt{f_{H_2}^{1 \text{ atm}}}}$$

$$\frac{C_0^{electroq}}{C_0^{1 \text{ atm}}} = \frac{\sqrt{f_{H_2}^{electroq}}}{\sqrt{1 \text{ atm}}}$$

$$f_{eq} = f_{H_2}^{electroq} = \left(\frac{C_0^{electroq}}{C_0^{1 \text{ atm}}} \right)^2 \cdot 1 \text{ atm} \quad (5.11)$$

Los resultados obtenidos para las diferentes aleaciones y espesores utilizados se muestran en la Figura 5.12 en un gráfico de doble eje, en el cual también se incluyeron los valores de OCP reportados en el Capítulo 4 para las diferentes aleaciones. Adicionalmente, se añadió el valor del potencial reversible de hidrógeno, el cual se calculó utilizando la ecuación de Nernst y considerando el pH de la solución en el lado de carga ($\text{pH} \approx 2,7$). Se observó que un mayor sobrepotencial respecto del reversible de hidrógeno (η) implicó un valor de fugacidad equivalente más elevado, lo cual implica mayores niveles de actividad de hidrógeno en la celda de carga y, por lo tanto, mayor concentración subsuperficial de hidrógeno (Figuras 5.8 y 5.11). Cabe destacar que a OCP, el sobrepotencial disminuyó con el contenido de Ni, siendo la muestra de 0 % p/p Ni la que presentó el mayor valor de sobrepotencial.

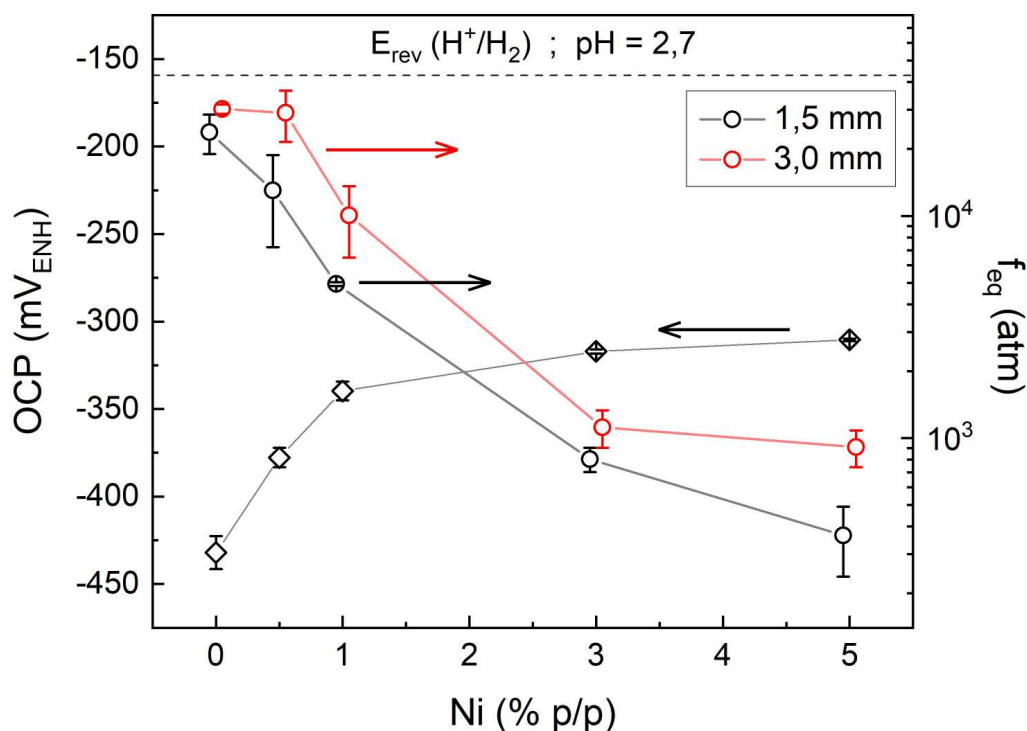


Figura 5.12: Potencial de circuito abierto (OCP) y fugacidad equivalente de hidrógeno (f_{eq}) en función del contenido de níquel y el espesor de muestra utilizado. Se indica, en línea de trazos, el potencial reversible de hidrógeno al pH de la solución de carga ($\text{pH} \approx 2,7$). Las barras de error representan la desviación estándar.

5.4.2. Ensayos de permeación de hidrógeno con polarización catódica potenciostática

Los transitorios medidos bajo polarización catódica a $-720 \text{ mV}_{\text{ECS}}$ sobre las muestras de 3 mm fueron obtenidos luego de una precarga de hidrógeno mediante 24 h de exposición a OCP (Figura 5.13). Con el fin de facilitar la visualización de las curvas, en el gráfico se muestran solamente los resultados obtenidos para las muestras de 0, 3 y 5 % p/p Ni. En estos casos, no se normalizó el tiempo transcurrido por el cuadrado del espesor de cada muestra, con el objetivo de indicar el tiempo exacto del inicio y finalización de la polarización. Se observa que, independientemente del contenido de níquel, las densidades de corriente de permeación de hidrógeno durante el estado estacionario fueron similares. Además, se debe destacar que, a lo largo del tiempo transcurrido durante la polarización, la densidad de corriente de permeación se mantuvo constante luego de alcanzar su valor máximo. Al finalizar la polarización y exponer la muestra nuevamente a OCP, la densidad de corriente de permeación disminuyó, en todos los casos, hasta un valor similar al que poseía previo a la segunda etapa de carga.

Adicionalmente, la Figura 5.14 muestra la densidad de corriente catódica obtenida en la celda de generación durante la polarización a $-720 \text{ mV}_{\text{ECS}}$. Los resultados se encuentran dentro del rango reportado en el Capítulo 4 para las curvas de polarización potenciodinámicas catódicas obtenidas para las aleaciones, tras 24 horas de exposición a OCP en la solución de carga (Figura 4.6). Si bien las curvas de polarización indicaron densidades de corriente similares en las muestras con Ni y valores más bajos en la muestra sin Ni, para todo el rango de potenciales, durante la polarización a $-720 \text{ mV}_{\text{ECS}}$ la muestra con 3 % p/p de Ni se apartó de esta tendencia, teniendo valores cercanos a los de la muestra sin níquel.

Por otro lado, en la Figura 5.15 se muestran los valores obtenidos de OCP luego de finalizada la polarización. Se observa que los valores se estabilizaron inmediatamente a valores cercanos a los reportados en el Capítulo 4 durante la medición de OCP al cabo de 24 horas (Figura 4.4).

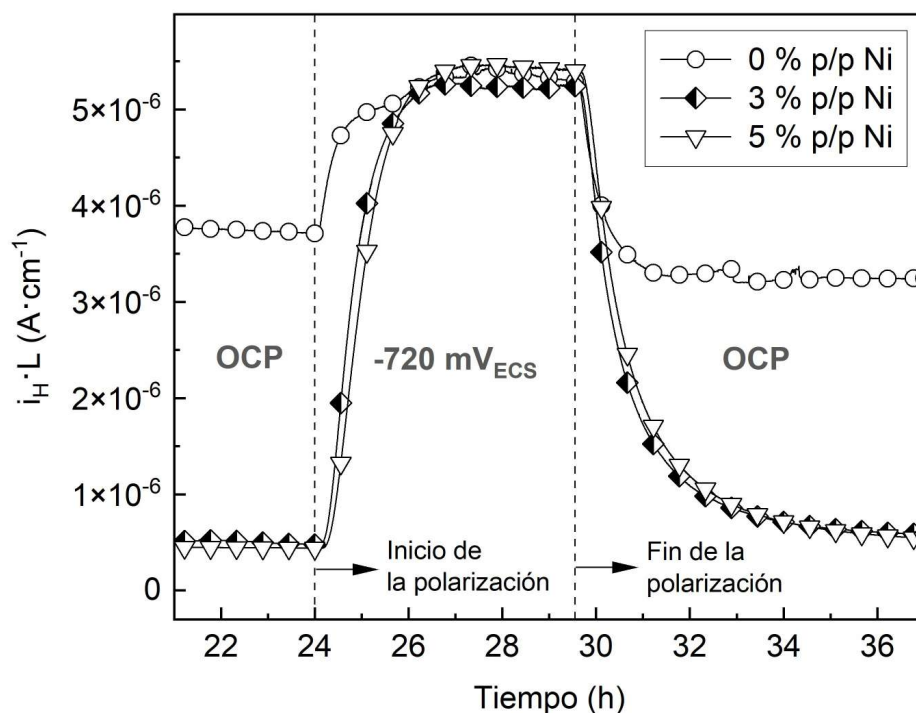


Figura 5.13: Transitorios de carga y descarga obtenidos al aplicar una polarización de $-720 \text{ mV}_{\text{ECS}}$ por 5,5 h sobre muestras de 3 mm de espesor, luego de una precarga de hidrógeno a OCP en una solución NACE TM 0177 A sustituida con $10^{-3} \text{ M S}_2\text{O}_3^{2-}$ durante 24 h.

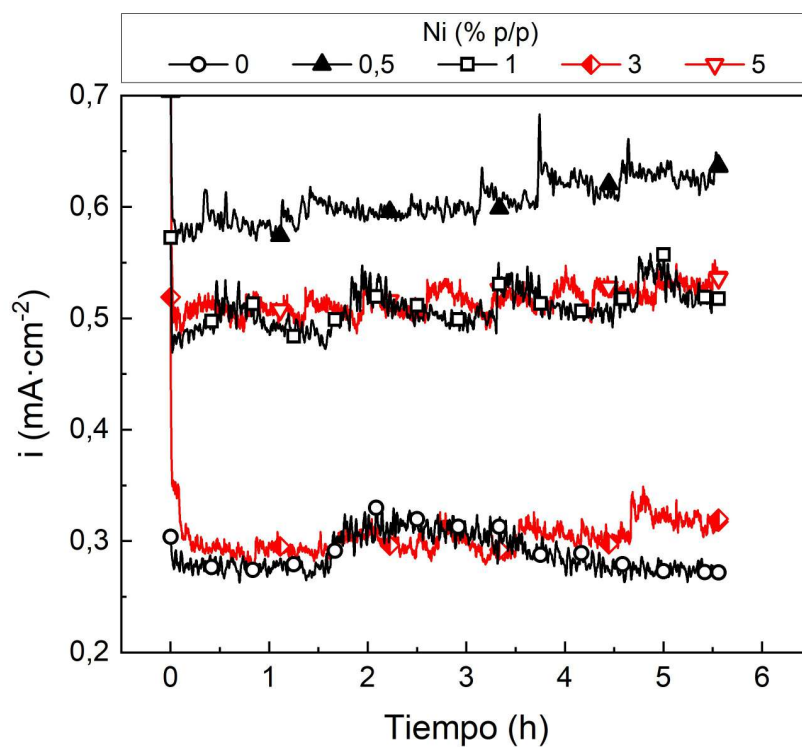


Figura 5.14: Evolución de la densidad de corriente catódica (en valor absoluto) obtenida en la celda de generación durante la polarización a $-720 \text{ mV}_{\text{ECS}}$.

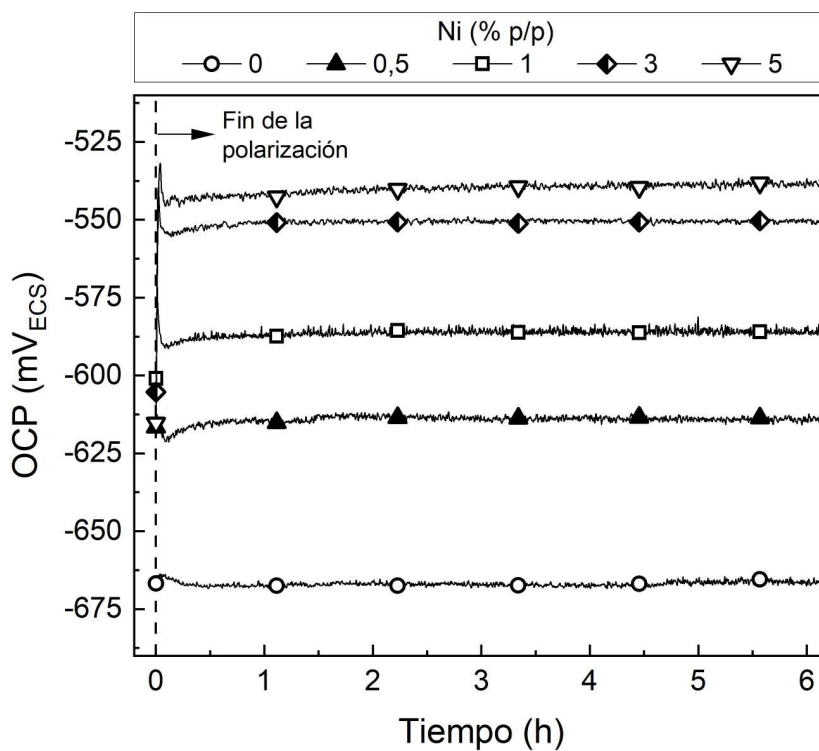


Figura 5.15: Evolución del OCP en la celda de generación luego de finalizar la polarización a $-720 \text{ mV}_{\text{ECS}}$.

A partir de los transitorios de carga y descarga a $-720 \text{ mV}_{\text{ECS}}$, se calcularon los coeficientes de difusión aparente, mediante el ajuste a través del transitorio teórico (Ecuaciones 5.6 y 5.7) y por el método de *time lag* (Ecuación 5.8). Los resultados obtenidos se muestran en el gráfico de la Figura 5.16 y se observa que, en todos los casos, los coeficientes de difusión aparente son aproximadamente el doble de los obtenidos a OCP (Figura 5.9). Además, los coeficientes de difusión aparente tienden a disminuir en función del contenido de níquel en la aleación, a excepción de los obtenidos para el transitorio de descarga ($D_{ap,\downarrow}$) de la muestra con 0 % p/p Ni.

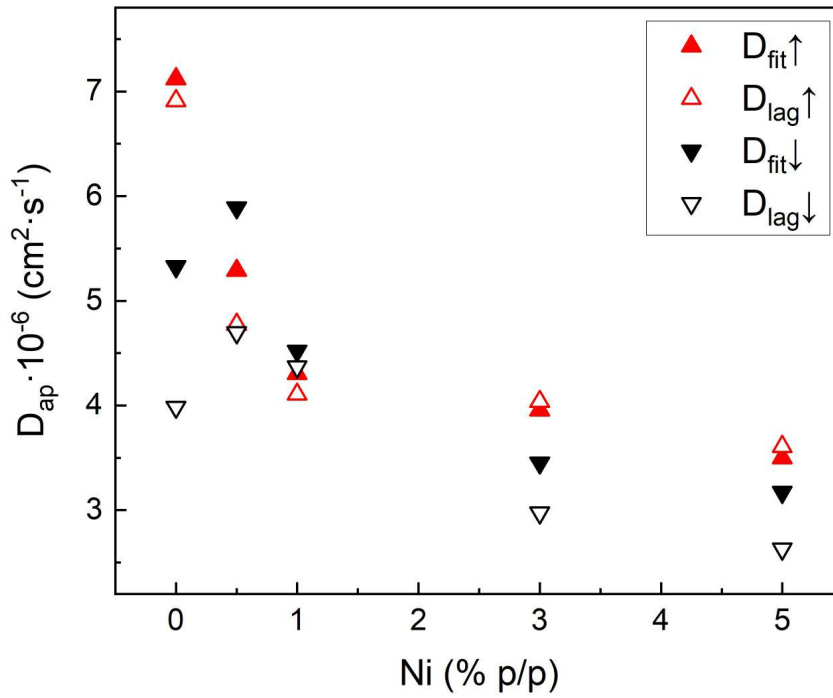


Figura 5.16: Coeficientes de difusión aparente calculados para los transitorios de carga ($D_{ap,\uparrow}$) y descarga ($D_{ap,\downarrow}$) obtenidos bajo polarización catódica a $-720 \text{ mV}_{\text{ECS}}$ durante 5,5 h en muestras de 3 mm de espesor, luego de una precarga de hidrógeno a OCP durante 24 h en una solución NACE TM 0177 A sustituida con $10^{-3} \text{ M S}_2\text{O}_3^{2-}$.

Los transitorios de carga obtenidos a $-720 \text{ mV}_{\text{ECS}}$ tienen una forma similar a la solución de la segunda ley de Fick y presentan solo un desplazamiento temporal respecto al transitorio de un material sin trampas. Por esta razón, es posible asumir un bajo nivel de ocupación de trampas y calcular la concentración de hidrógeno subsuperficial total ($C_{(0,r)}$), a partir de la Ecuación 5.4. $C_{0,r}$ se calculó utilizando el coeficiente de difusión aparente obtenido durante el transitorio de carga a OCP (Figura 5.9), a partir del método de ajuste de curvas teóricas ($D_{fit,\text{OCP}}$). Esto se debe a que los valores de $D_{fit,\text{OCP}}$ se obtuvieron a partir de un material inicialmente sin hidrógeno, mientras que, los coeficientes de difusión obtenidos durante los ensayos de permeación a $-720 \text{ mV}_{\text{ECS}}$ ($D_{fit,-720 \text{ mV}}$) fueron medidos luego de una precarga de hidrógeno, por lo cual estos fueron más elevados debido al mayor nivel de ocupación de trampas. Los resultados se muestran en la Figura 5.17, donde además se

incluyeron las concentraciones de hidrógeno en la red (C_0) y en trampas reversibles (C_r) obtenidas a partir de las Ecuaciones 5.3 y 5.10, respectivamente. Se observa que C_0 es relativamente constante para las diferentes composiciones, debido a que la misma depende del coeficiente de difusión de una red perfecta (D_L) y de la corriente de permeación de hidrógeno, las cuales fueron similares durante la polarización a $-720 \text{ mV}_{\text{ECS}}$. Por otro lado, $C_{0,r}$ tiende a aumentar en función del contenido de níquel, excepto para la muestra 5 % p/p Ni, la cual se alejó de esta tendencia. Estos resultados se explican a partir de la tendencia observada sobre $D_{fit, \text{OCP}}$ en las muestras de 3 mm (Figura 5.9), los cuales mostraron una disminución de dicho parametro en función del contenido de níquel, excepto para las muestras de 5 % p/p Ni, en las cuales se observó un aumento abrupto. Sin embargo, se debe tener en cuenta que los valores de $D_{fit, \text{OCP}}$ obtenidos para las muestras de 1,5 mm mostraron una disminución en función del contenido de níquel, incluso para la muestra de 5 % p/p Ni (Figura 5.9). Estos resultados indicarían que, a iguales niveles de corriente de permeación de hidrógeno obtenidos a un mismo valor de sobrepotencial (η), un mayor contenido de níquel implica un aumento en la solubilidad del hidrógeno debido a la disminución del D_{ap} (Ecuación 5.4).

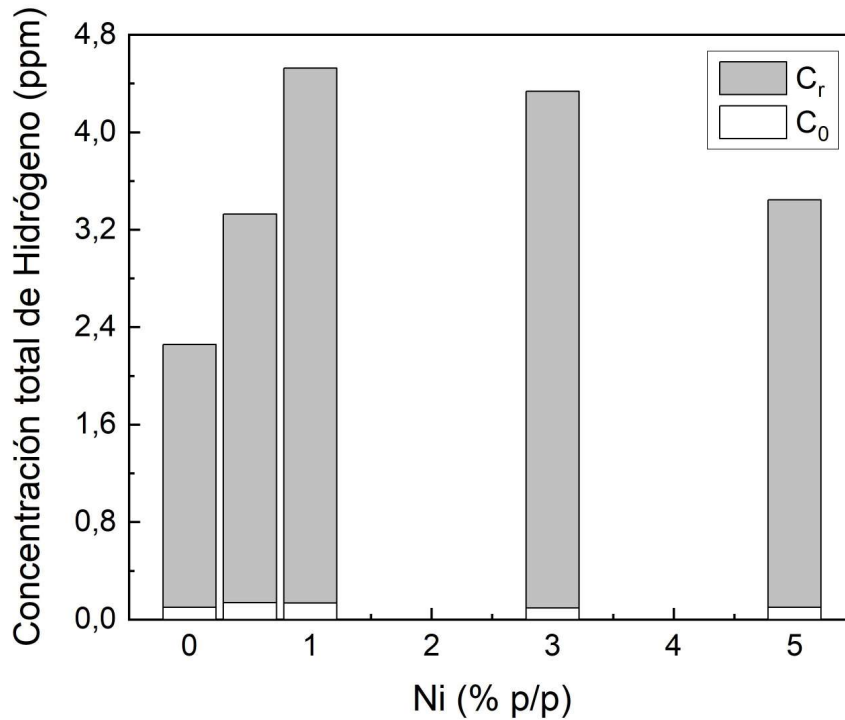


Figura 5.17: Concentración subsuperficial de hidrógeno total ($C_{(0,r)}$) en función del contenido de níquel en los aceros, para muestras de 3 mm de espesor polarizadas a un potencial de $-720 \text{ mV}_{\text{ECS}}$ durante 5,5 h luego de 24 h de exposición a OCP en una solución NACE TM 0177 A sustituida con $10^{-3} \text{ M S}_2\text{O}_3^{2-}$. Se indica tanto la contribución de la concentración en sitios de red (C_0) como en trampas reversibles (C_r), calculadas a partir de D_L y $D_{fit, \text{OCP}}$, respectivamente.

Por último, se calcularon los valores de fugacidad equivalente obtenidos mediante la carga a $-720 \text{ mV}_{\text{ECS}}$ y se incluyeron en un gráfico de fugacidad equivalente (f_{eq}) en función del sobrepotencial respecto del reversible de hidrógeno (η) (Figura 5.18). En el gráfico se incluyen, además, los valores de fugacidad equivalente obtenidos en los ensayos con carga a OCP. Los valores de sobrepotencial η se calcularon a partir de los potenciales de corrosión de cada aleación, obtenidos en el Capítulo 4, y del potencial aplicado ($-720 \text{ mV}_{\text{ECS}}$), utilizando la siguiente expresión [22]:

$$\eta = E - E_0 \quad (5.12)$$

donde E representa el potencial aplicado externamente (o el de circuito abierto), y E_0 representa el potencial reversible de hidrógeno, obtenido según el pH de la solución y la temperatura del ensayo (ecuación de Nernst).

En la Figura 5.18 se observa que los resultados obtenidos siguen el comportamiento descrito por la Ecuación 5.13, la cual corresponde a una linealización de la ecuación presentada por Liu *et al.* para describir el efecto del sobrepotencial sobre los niveles de fugacidad equivalente [22]. En dicha ecuación, F representa la constante de Faraday, T la temperatura en Kelvin, R la constante de los gases ideales y las constantes A y γ están relacionadas con el mecanismo predominante de la reacción de evolución de hidrógeno bajo carga catódica. La línea de tendencia obtenida (representada en línea de punto) presenta un coeficiente de determinación $R^2 \approx 0,78$, indicando un buen grado de correlación de los resultados experimentales con la Ecuación 5.13. Adicionalmente, se estimaron los valores de A y γ , resultando en 21,84 atm y 1443, respectivamente. Estos valores se encuentran dentro de los mismos órdenes de magnitud que los reportados por Liu para ensayos de permeación realizados en solución 0,1 M NaOH con un $|\eta| < 350 \text{ mV}$ ($A = 15,20 \text{ atm}$ y $\gamma = 3300$) [22].

$$\ln f_{eq} = \ln A - \eta \cdot \frac{F}{\gamma \cdot R \cdot T} \quad (5.13)$$

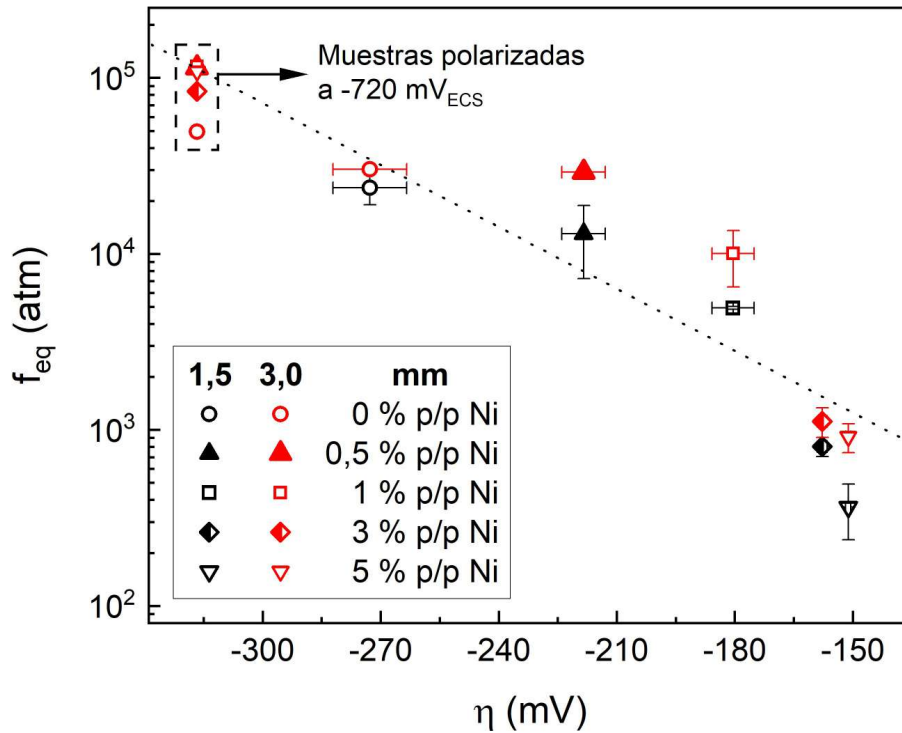


Figura 5.18: Fugacidad equivalente de hidrógeno (f_{eq}) en función del sobrepotencial respecto del reversible de hidrógeno (η) para las diferentes aleaciones y espesores de muestra, obtenidos mediante carga a OCP y bajo polarización catódica a $-720 \text{ mV}_{\text{ECS}}$. Las barras de error representan la desviación estándar.

5.4.3. Estudio del flujo de hidrógeno en función de la geometría de las muestras mediante resoluciones numéricas en Python

En la Figura 5.19 se observa el perfil de concentración de hidrógeno obtenido a partir de las condiciones de contorno planteadas para muestras con las mismas dimensiones que las utilizadas durante los ensayos de permeación, y con igual relación de radio expuesto (r_e) a espesor (L); es decir, muestras de 1,5 y 3 mm con una relación radio a espesor de 10:3. El flujo de hidrógeno a través de las muestras, indicado con flechas, tiene un sentido predominante hacia la superficie expuesta en el lado de detección. Sin embargo, una cierta cantidad de hidrógeno emigra por el resto de la superficie en contacto con el portamuestras, considerándose como “flujo no detectado” por la técnica experimental. De esta forma, es posible cuantificar el flujo de hidrógeno detectado y el no detectado para así representar por separado los transitorios crecientes correspondientes a ambos tipos de flujo de hidrógeno. En la Figura 5.20 se muestra un ejemplo para diferentes relaciones de radio expuesto a espesor, donde se representa el flujo detectado y no detectado normalizado por el flujo total a través

de la muestra. Se observa que, dependiendo de la geometría de la probeta, el flujo de hidrógeno no detectado puede llegar a representar hasta un 45 % del flujo total de hidrógeno. Estos resultados se obtuvieron considerando un coeficiente de difusión $D_0 = 2,4 \times 10^{-6} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$, cercano a los obtenidos durante los cálculos de $D_{ap,OCP}$ (Figura 5.9). A partir de las simulaciones, se comprobó que el porcentaje de flujo de hidrógeno detectado y no detectado es independiente del coeficiente de difusión, lo cual se verificó a través de cálculos con coeficientes de difusión de hasta un orden de magnitud de diferencia.

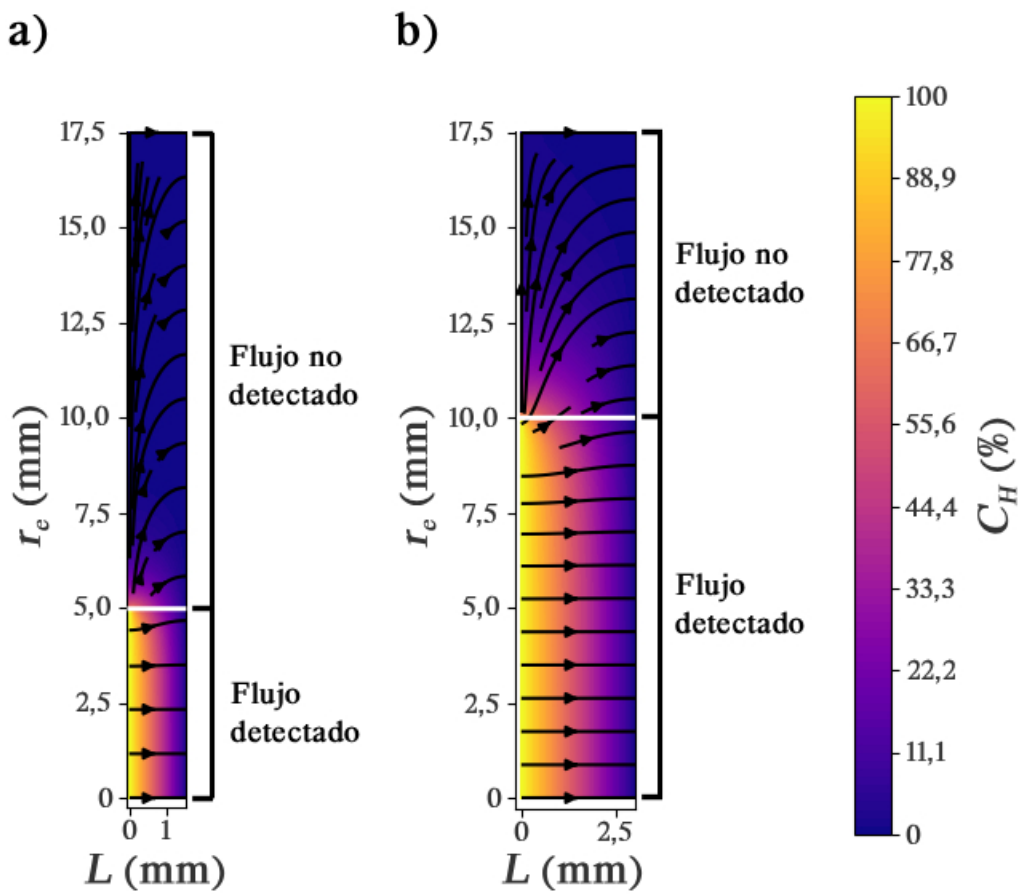


Figura 5.19: Perfil de concentración de hidrógeno en el estado estacionario para muestras de (a) 1,5 mm y (b) 3 mm de espesor, con una relación de radio de área expuesta a espesor de 10:3. Las flechas indican el flujo de hidrógeno a través de la muestra.

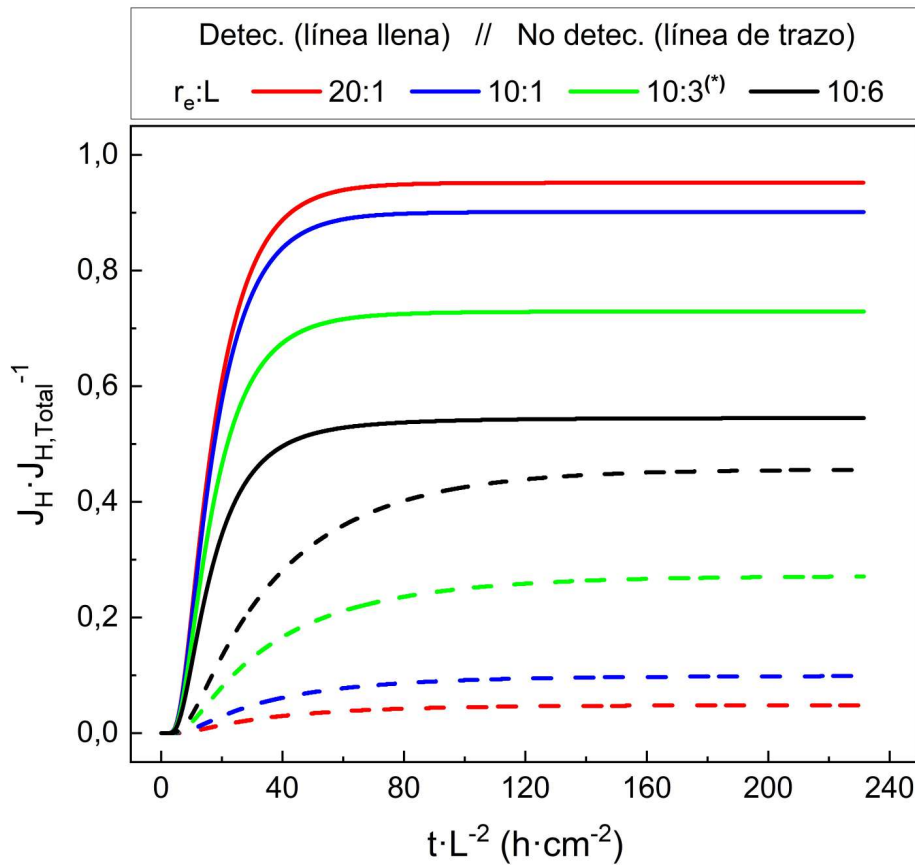


Figura 5.20: Flujo de hidrógeno detectado y no detectado, normalizado por el flujo total a través de cada muestra, suponiendo diferentes relaciones de radio expuesto a espesor. (*) Relación utilizada durante los ensayos experimentales.

A partir del procedimiento descrito anteriormente, se calculó el porcentaje de flujo detectado ($J_{(H,Det)}$) respecto del flujo total ($J_{(H,Tot)}$) para diferentes espesores de muestras en las que se consideró un radio expuesto de 5 y 10 mm, de acuerdo a los utilizados durante los experimentos de permeación de hidrógeno en este trabajo. Los resultados se muestran en la Figura 5.21 y se observa que la disminución del porcentaje de flujo detectado es más acentuada para un menor radio de área expuesta (r_e) cuando aumenta el espesor de la muestra. En otras palabras, a menor tamaño de área expuesta y cuanto más gruesa sea la muestra, mayor será el porcentaje de flujo de hidrógeno no detectado. Adicionalmente, se recuadraron con línea de trazo las condiciones correspondientes a las utilizadas experimentalmente, es decir, muestras con espesor de 1,5 y 3 mm con una relación radio expuesto a espesor de 10:3. En ambos casos, el porcentaje de flujo detectado es de aproximadamente un 73 %, lo cual indicaría que la relación geométrica utilizada permitió detectar el mismo porcentaje de flujo total de hidrógeno en cada caso, simplificando la comparación de los resultados. Estos resultados se encuentran próximos a los reportados por Hutchings *et al.*, quienes, a partir de diferentes condiciones de contorno y un método de resolución numérico distinto, obtuvieron un flujo detectado de aproximadamente 84 % para una relación radio expuesto a espesor de 10:3 [84].

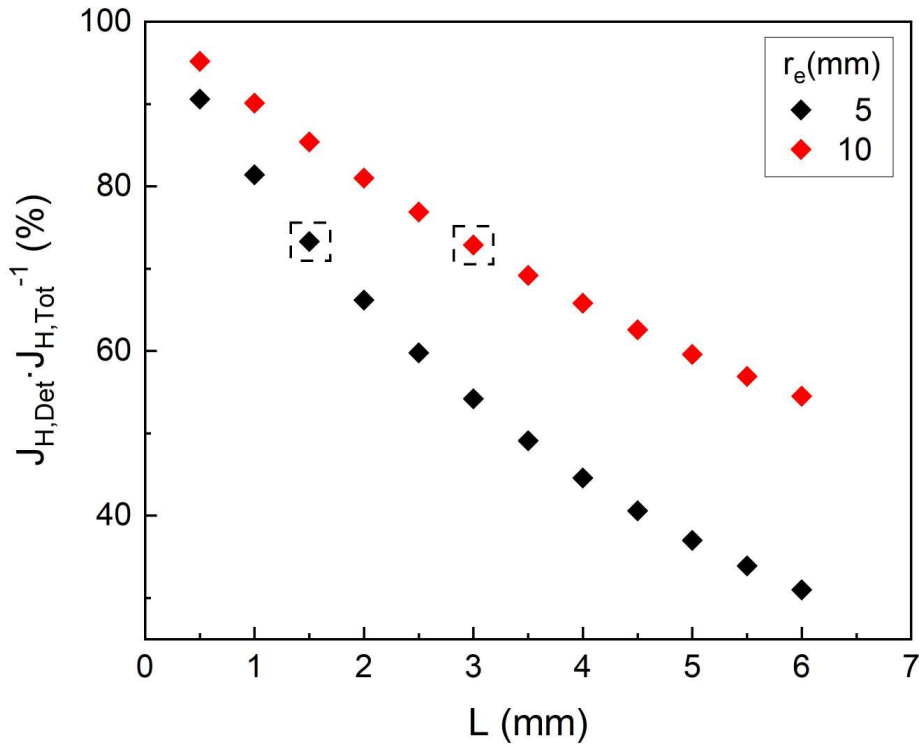


Figura 5.21: Porcentaje de flujo de hidrógeno detectado ($J_{(H,Det)}$) respecto del flujo total ($J_{(H,Tot)}$) en función del espesor de muestra (L), para diferentes radios de área expuesta (r_e). Se recuadraron con línea de trazo las dimensiones geométricas utilizadas en este trabajo.

Por último, se calculó el coeficiente de difusión aparente por el método de *time lag* ($D_{lag,Det}$) considerando los transitorios de carga correspondientes al flujo detectado en cada caso. En el gráfico de la Figura 5.22 se muestran los resultados obtenidos, expresados como el porcentaje que estos representan respecto del coeficiente de difusión utilizado en el modelo (D_0). Se observa que el $D_{lag,Det}$ obtenido disminuyó a medida que aumentó el espesor de la muestra, aunque en todos los casos dicha disminución fue menor al 4 %. Por otro lado, se recuadraron con línea de trazo las dimensiones utilizadas en la parte experimental del trabajo, para las cuales la disminución es de alrededor del 3 %.

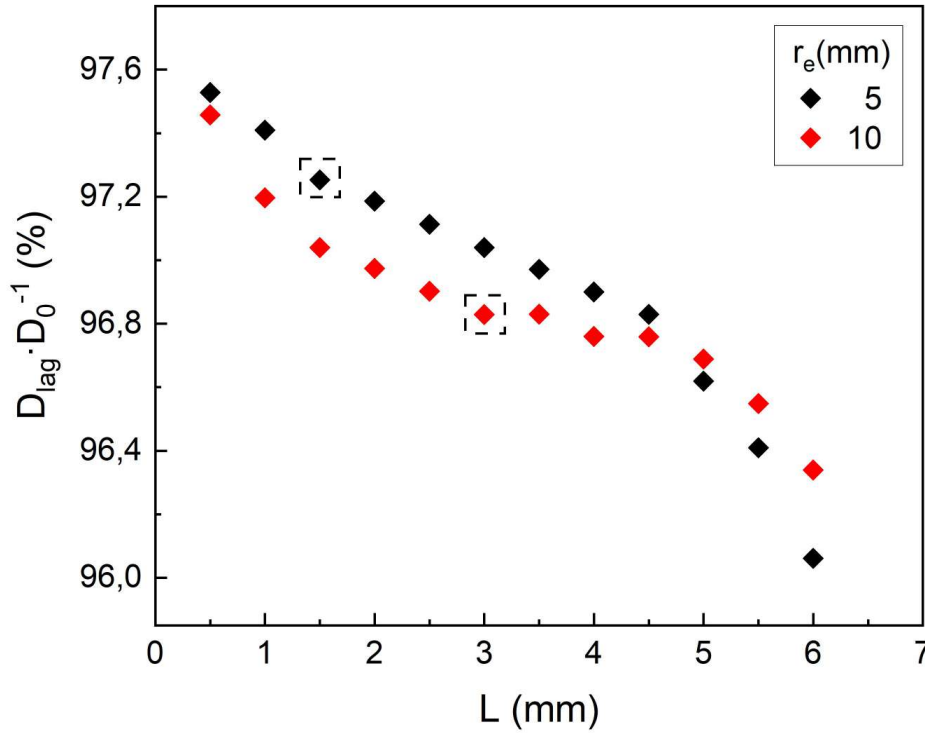


Figura 5.22: Porcentaje de los coeficientes de difusión aparente calculados por el método de *time lag* para los transitorios crecientes considerando únicamente el flujo detectado ($D_{lag, Det}$) con respecto al coeficiente de difusión utilizado en el modelo (D_0), en función del espesor de muestra (L), para diferentes radios de área expuesta (r_e). Se recuadraron con línea de trazo las dimensiones geométricas utilizadas en la parte experimental de este trabajo.

5.5. Discusión

5.5.1. Efecto del níquel y la capa de sulfuros sobre la permeación de hidrógeno

Los transitorios de carga obtenidos durante los diferentes ensayos realizados con carga electroquímica a OCP (Figura 5.7) mostraron que un aumento en el contenido de níquel resultó en una menor corriente de permeación de hidrógeno máxima. Este efecto tiene lugar debido a que la adición de Ni en el metal base resulta en una variación en el OCP y, consecuentemente, en una variación en el sobrepotencial η (Ecuación 5.12). A su vez, el sobrepotencial tiene un impacto directo en la fugacidad equivalente que experimentan las muestras (Ecuación 5.13) [22], tal como se observa en la Figura 5.18. La presencia del Ni en los aceros también influyó el decaimiento constante de la corriente de permeación de hidrógeno luego de llegar a su valor máximo a OCP debido a la presencia de sulfuros, en línea con lo

reportado por diferentes autores [27, 28, 35]. El níquel favoreció la formación de la capa de sulfuros que generó un aumento adicional en el OCP (Figura 4.4) y, por lo tanto, asistió en la disminución del sobrepotencial η y de la fugacidad equivalente.

Si bien los resultados obtenidos sugieren que el efecto del sobrepotencial η es el que tiene mayor peso sobre los niveles de permeación de hidrógeno, no se descarta un efecto propio del níquel sobre las corrientes de permeación ya que, a partir de ensayos de permeación de hidrógeno gaseoso a presión constante de 1 atm sobre las mismas aleaciones, Chalfoun *et al.* obtuvieron una disminución de la corriente de permeación de hidrógeno en función del contenido de níquel y en ausencia de capas de sulfuros [15]. Estos autores reportan que la corriente de permeación obtenida en estado estacionario para las muestras con 5 % p/p Ni representa, aproximadamente, solo un 66 % de los valores obtenidos para las muestras sin níquel. En contraste a esos resultados obtenidos a una fugacidad constante de hidrógeno ($f_{H_2} = 1$ atm), en este trabajo la corriente de permeación de las muestras de 5 % p/p Ni representó cerca de un 8 % de la obtenida en las muestras sin níquel en estado estacionario a fugacidad variable. Por otra parte, Husby *et al.* reportaron una disminución de alrededor de un 30 % en la corriente de permeación al aumentar el contenido de níquel de 0 a 2 % p/p durante ensayos de permeación realizados a 15 °C en aceros ferrítico-perlíticos con la misma composición que la utilizada en este trabajo, en los que el hidrógeno fue introducido mediante carga catódica galvanostática y utilizando el mismo método de generación de H_2S [85]. Si bien estos niveles de reducción no se aproximan del todo a los obtenidos en este trabajo, se debe tener en cuenta la diferencia en la microestructura y en la temperatura a la que se realizaron los ensayos.

Por otro lado, considerando los resultados de las muestras que fueron polarizadas a -720 mV_{ECS} luego de una precarga de 24 h al potencial de circuito abierto (durante la que se formaron capas de sulfuros), se observa que los transitorios presentaron valores de corriente de permeación de hidrógeno similares, indistintamente del contenido de níquel en el material (Figura 5.13). Esto sugiere que el efecto del níquel en la permeación de hidrógeno con carga electroquímica se explica a partir de su efecto en el OCP más que por su efecto en la estructura de las capas de sulfuros. Notar que, independientemente de la presencia de la capa de sulfuros, todas las muestras alcanzan la misma permeación de hidrógeno al ser polarizadas al mismo potencial o, en otras palabras, a un mismo valor de sobrepotencial η y, por lo tanto, a una fugacidad de hidrógeno constante de aproximadamente $9,5 \times 10^4$ atm. Las densidades de corriente de estado estacionario se mantuvieron constantes hasta finalizar la polarización catódica; luego de la cual se registraron los transitorios de descarga, retornando la corriente de permeación a valores cercanos a los que se tenían previo a la polarización, por efecto del retorno del potencial hacia el de circuito abierto (Figura 5.15). Debido a la estabilidad de las corrientes medidas durante el estado estacionario, se puede asumir que durante la polarización a -720 mV_{ECS} la capa de sulfuros no sufrió alteraciones significativas como roturas o un mayor crecimiento, las cuales podrían alterar los valores de OCP, con respecto a los que se tenían previo a la polarización. En consecuencia, para cada acero, tanto el sobrepotencial η

como la fugacidad de hidrógeno equivalente fueron las mismas antes y después de la polarización, generando el mismo nivel de permeación de hidrógeno antes y después de la polarización.

Por último, si bien los resultados obtenidos teóricamente en la Sección 5.4.3 sugieren que el porcentaje de flujo detectado es el mismo en los dos espesores de muestra utilizados (Figura 5.21), los resultados obtenidos experimentalmente muestran, en todos los casos, valores ligeramente más elevados para las muestras de 3 mm de espesor. A partir de estos resultados se podría sugerir que la densidad de corriente de permeación detectada en las muestras de menor espesor no se encuentra completamente controlada por difusión, siendo afectada por la velocidad de las reacciones en la superficie, expuesta al lado de carga [44, 86].

5.5.2. Efecto del níquel y la capa de sulfuros sobre la solubilidad del hidrógeno

A partir de los cálculos de fugacidad de hidrógeno equivalente obtenidos por medio de los ensayos de permeación realizados al potencial de circuito abierto (Figura 5.12), se observa que los niveles de concentración subsuperficial de hidrógeno obtenidos (Figura 5.11) parten de fugacidades de hidrógeno cada vez más bajas en función del contenido de níquel. Por esta razón, tanto la concentración subsuperficial de hidrógeno intersticial (C_0) como la de hidrógeno total ($C_{(0,r)}$), la cual además considera el hidrógeno atrapado, disminuye para una mayor cantidad de níquel en el material. Resultados similares fueron observados por Asahi *et al.*, quienes reportaron una disminución en la concentración subsuperficial de hidrógeno en función del contenido de níquel, en aceros martensíticos expuestos al potencial de circuito abierto en una solución NACE TM 0177 A, a la que se burbujeó H_2S a 0,98 atm [8]. Del mismo modo, a partir de ensayos de permeación realizados en aceros martensíticos con un contenido de Ni de hasta 5 % p/p y utilizando el mismo medio de carga, Yoshino *et al.* reportaron que el aumento de Ni en el metal base disminuyó la concentración subsuperficial total de hidrógeno [2].

Por otra parte, al calcular la fugacidad de hidrógeno equivalente para los ensayos en donde la carga se realizó mediante la aplicación de un potencial de -720 mV_{ECS}, los resultados mostraron valores próximos entre sí indistintamente del contenido de níquel (Figura 5.18). En este caso, al analizar la concentración de hidrógeno intersticial, los valores obtenidos fueron similares entre sí para las diferentes aleaciones, mientras que la concentración de hidrógeno total mostró, en general, un aumento en función del contenido de níquel (Figura 5.17). Teniendo en cuenta que, en este caso, la fugacidad de hidrógeno puede considerarse prácticamente la misma para las diferentes aleaciones, se puede atribuir el aumento de la concentración subsuperficial de hidrógeno total a un efecto propio del níquel sobre la solubilidad del hidrógeno. Resultados similares fueron reportados por Chalfoun *et al.* quienes, mediante ensayos de permeación de hidrógeno con carga gaseosa a 1 atm realizados sobre las mismas aleaciones, obtuvieron un leve aumento de la concentración subsuperficial total de

hidrógeno con el contenido de níquel [15]. Del mismo modo, Rodoni *et al.* reportaron un aumento de la concentración de hidrógeno total en función del contenido de níquel, en ensayos de permeación realizados sobre un acero ferrítico-martensítico revenido, con la misma composición que la utilizada en este trabajo, y un contenido de níquel variable entre 0 y 3 % p/p [16]. En este caso, el medio de carga utilizado fue una solución 3,5 % p/p NaCl, en el que todas las aleaciones fueron polarizadas a $-1,05 V_{Ag/AgCl}$ y a $-1,40 V_{Ag/AgCl}$, es decir, los ensayos fueron realizados a un mismo valor de sobrepotencial η y, por lo tanto, la fugacidad equivalente de hidrógeno fue constante.

En la Figura 5.23 se muestran, a modo de resumen, los valores de concentración subsuperficial total obtenidos en este trabajo, así como los reportados por otros investigadores en diferentes medios de carga [2, 8, 15, 16]. En el gráfico se observa que aquellos ensayos realizados en medio agrio al potencial de circuito abierto muestran una tendencia a reducir la concentración total de hidrógeno en función del níquel. Por otro lado, los ensayos realizados a igual fugacidad de hidrógeno muestran, en general, un aumento de la concentración en función del níquel.

Dado que el mecanismo de fisuración asociado al SSC tiene lugar cuando la concentración de hidrógeno alcanza un nivel crítico en un potencial sitio de falla a un dado nivel de tensiones, la concentración subsuperficial de hidrógeno se considera como una medida de la susceptibilidad de un material en un determinado medio a sufrir SSC [40, 87]. Por esta razón, los resultados obtenidos mediante carga al potencial de circuito abierto (Figura 5.11) sugieren que la incorporación de níquel en la química de los aceros podría mejorar la resistencia al SSC en materiales expuestos a OCP en soluciones agrias, ya que la fugacidad de hidrógeno equivalente disminuye con un contenido de Ni creciente. Por otro lado, los resultados obtenidos sobre las probetas polarizadas a $-720 mV_{ECS}$ (Figura 5.17), los cuales se consideran realizados a una misma fugacidad de hidrógeno equivalente, sugieren que un aumento en el contenido de níquel podría ser contraproducente sobre la resistencia al SSC del material, ya que aumenta la capacidad de hidrógeno total absorbido por el material. Cabe destacar que el efecto total del níquel en SSC es influenciado también por el resto de los efectos que puede tener el níquel en el estado de tensiones y/o en la microestructura del material (Figura 2.10).

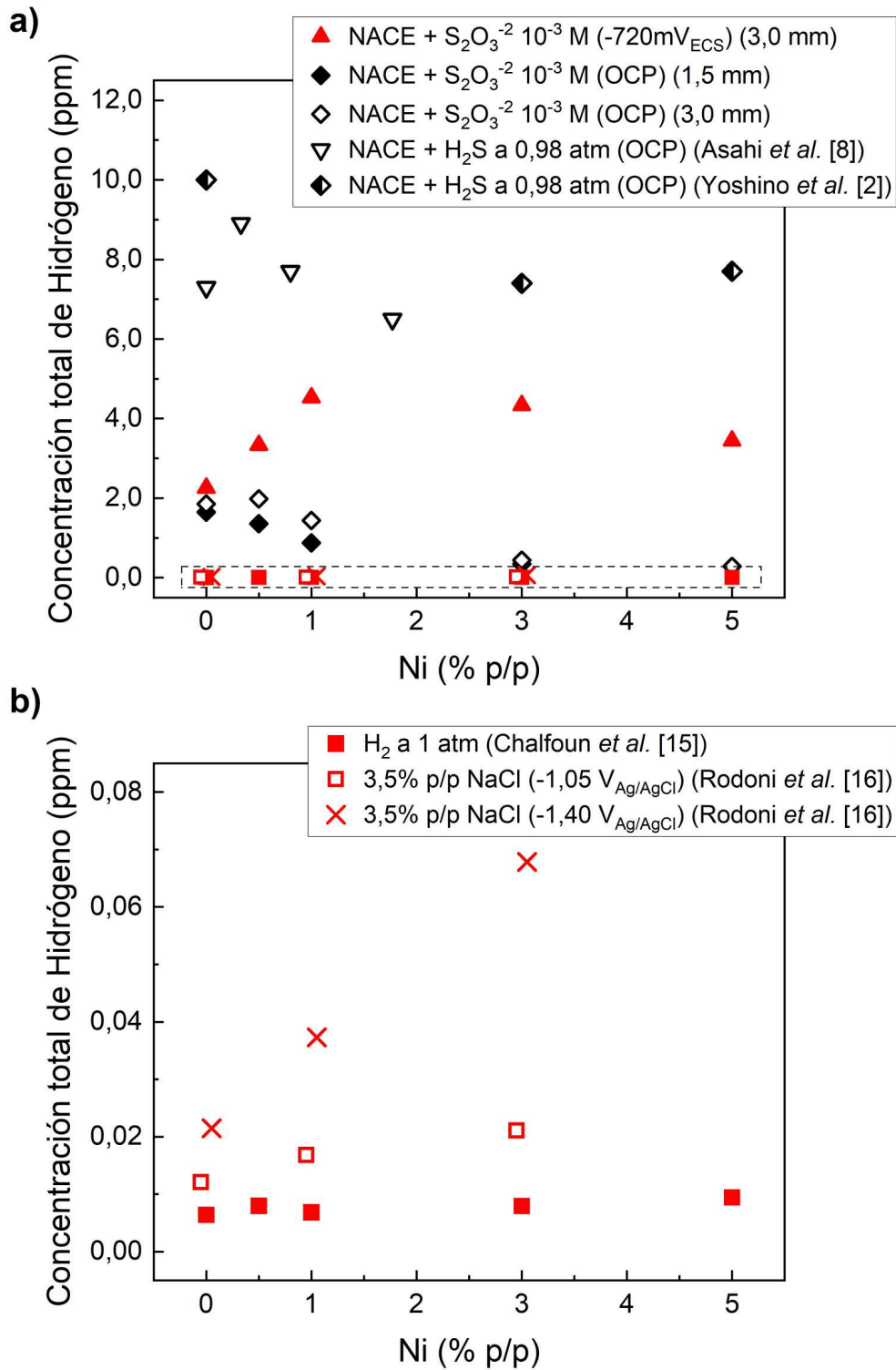


Figura 5.23: a) Concentración subsuperficial total de hidrógeno ($C_{(0,r)}$) en función del contenido de níquel, obtenidos por diferentes autores y bajo distintas condiciones de ensayo [2, 8, 15, 16]. A fin de facilitar la interpretación del gráfico se representan solo los valores medios de los resultados. b) Detalle de la región recuadrada en línea de trazo en (a), en mayor magnificación.

Por último, con el fin de estimar la fracción de ocupación de trampas reversibles (θ_X), obtenida en los ensayos realizados en este trabajo, se asumieron iguales niveles de energía de atrapamiento (E_b) y de densidad de trampas (N_r) que los reportados por Chalfoun *et al.* en ensayos de permeación gaseosa realizados sobre las mismas aleaciones a las que se aplicó el mismo tratamiento térmico [15]. Cabe destacar que dichos valores se encuentran dentro de los mismos órdenes de magnitud que los reportados por Husby *et al.* para aceros ferrítico-perlíticos con la misma composición de los utilizados en este trabajo, ensayados con carga catódica entre 15 y 70 °C [85]. La fracción de ocupación de trampas reversibles se obtuvo a partir del cociente de la concentración de hidrógeno en trampas (C_r), obtenida por la Ecuación 5.10, y la densidad de las mismas, C_r/N_r . Los resultados se muestran en la Figura 5.24 y se observa, en general, un bajo nivel de ocupación de trampas. Los ensayos realizados con carga a OCP mostraron un menor nivel de ocupación en muestras con mayor contenido de níquel. Por otro lado, la fracción de ocupación en los ensayos realizados al polarizar la muestra a $-720 \text{ mV}_{\text{ECS}}$ fue mayor y se obtuvieron valores más cercanos indistintamente del contenido de níquel, excepto para la muestra de 0,5 % p/p.

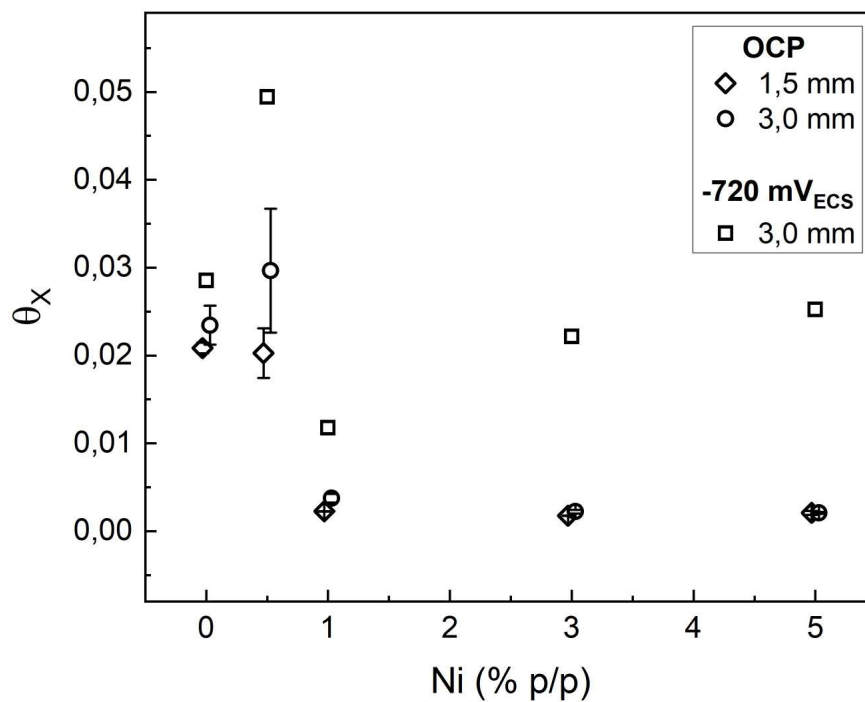


Figura 5.24: Fracción de ocupación de trampas (θ_X) en función del contenido de níquel. Los resultados se estimaron asumiendo igual densidad de trampas que las obtenidas sobre las mismas aleaciones mediante carga gaseosa a 1 atm [15]. Las barras de error representan la desviación estándar.

5.5.3. Efecto del níquel y la capa de sulfuros sobre difusividad del hidrógeno

Los coeficientes de difusión aparentes obtenidos para las diferentes aleaciones tanto por el método de *time lag* como por el ajuste teórico (Figura 5.9), disminuyeron a medida que aumentó el contenido de níquel en los aceros. Esta tendencia se condice con la reportada por diferentes autores en aleaciones en donde se varió el contenido de níquel [2, 8, 15, 16, 85, 88]. La Figura 5.25 muestra una comparación de los coeficientes de difusión aparentes de carga obtenidos, mediante el ajuste de curvas teóricas, en este trabajo y los obtenidos por Chalfoun *et al.* sobre las mismas aleaciones mediante permeación de hidrógeno gaseoso a 1 atm [15]. Si bien los valores se encuentran dentro de los mismos órdenes de magnitud, se observa, en todos los casos, una menor difusividad en las muestras ensayadas con carga electroquímica a OCP. Teniendo en cuenta que los ensayos realizados en este trabajo fueron expuestos a una fugacidad de hidrógeno más elevada (entre 450 y $9,5 \times 10^4$ atm) que los realizados con carga gaseosa a 1 atm, se puede atribuir esta disminución en el coeficiente de difusión a los efectos de la capa de sulfuros como barrera para la permeación de hidrógeno. Ya que, de otro modo, se esperaría que un mismo material expuesto a una mayor fugacidad de hidrógeno dé como resultado un valor más elevado del coeficiente de difusión aparente, debido a un mayor nivel de ocupación de trampas de hidrógeno [27, 83].

Por otro lado, se observa que los coeficientes de difusión obtenidos al polarizar las muestras a $-720 \text{ mV}_{\text{ECS}}$ también muestran una tendencia a disminuir en función del contenido de níquel en el material. Además, se obtuvo un aumento del coeficiente de difusión de aproximadamente el doble en todas las muestras. Estos resultados se deben a que, al momento de realizar la polarización, el nivel de ocupación de trampas era más alto que al realizar la precarga al potencial de circuito abierto y, como se comentó anteriormente, esto implica un aumento en el coeficiente de difusión aparente [27, 79, 83].

Se debe recordar que, debido a que el espesor de la muestra se duplicó, el tiempo en llegar al estado estacionario se cuadruplicó, lo cual dio lugar a que la formación de la capa suceda por más tiempo. Esto también puede explicar la disminución observada de la pendiente de algunos de los transitorios de permeación normalizados, mostrados en la Figura 5.10. Teniendo en cuenta que este efecto tiene lugar cuando se presentan condiciones superficiales inestables y que solo se presenta en las curvas obtenidas para las muestras de 3 mm, se puede inferir que los efectos superficiales tienen una cinética más lenta que la de absorción de hidrógeno. A su vez, los mismos se ven acentuados al aumentar el espesor de la muestra y el contenido de níquel, debido al mayor retardo en la difusión [79].

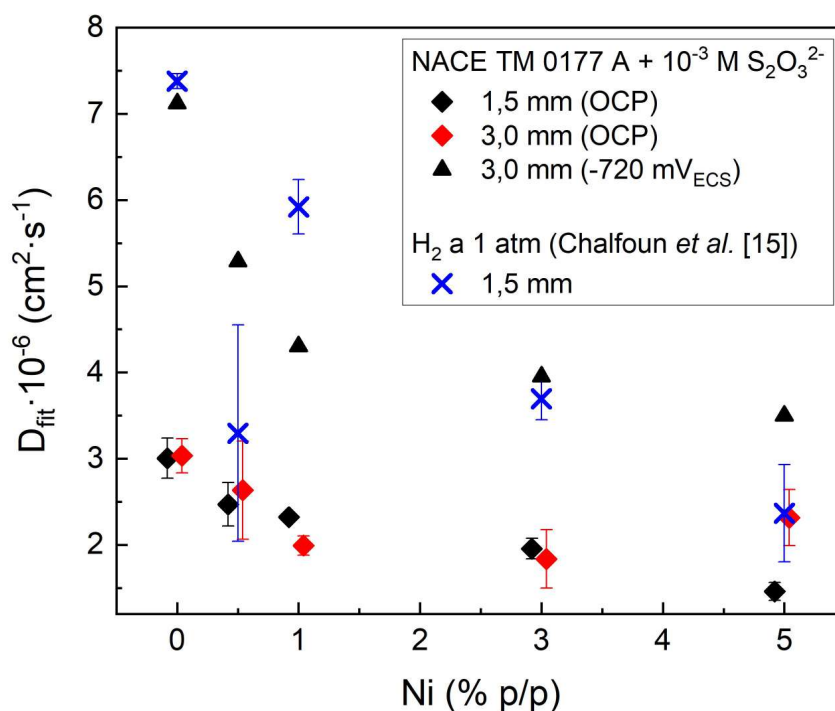


Figura 5.25: Coeficientes de difusión obtenidos por el método de ajuste de curvas teóricas en función del contenido de níquel, para diferentes espesores de muestra ensayados con carga electroquímica al potencial de circuito abierto, utilizando una solución NACE TM A 0177 + 10⁻³ M S₂O₃²⁻, y mediante carga de hidrógeno gaseoso a 1 atm [15]. Las barras de error representan la desviación estándar.

5.6. Conclusiones

A partir de los ensayos de permeación electroquímica realizados en aceros con contenido de níquel variable entre 0 y 5 % p/p y espesores de muestra estudiados, tanto al potencial de circuito abierto (OCP) como bajo la aplicación de un potencial catódico fijo a -720 mV_{ECS}, se pudo determinar que:

- Los transitorios crecientes obtenidos a OCP, mostraron que el aumento en el contenido de níquel en los aceros disminuyó el flujo de hidrógeno a través de la muestra. Adicionalmente, debido a la formación de la capa de sulfuros en la superficie de carga, todos los transitorios tuvieron un descenso del flujo de hidrógeno en función del tiempo. Tal disminución es consistente con el incremento gradual del OCP, dado por la formación de la capa de sulfuros, indicado en el Capítulo 4. Además, dado que el flujo de hidrógeno detectado fue, en todos los casos, ligeramente mayor en las muestras de 3 mm de espesor, se estima que en las muestras de 1,5 mm el flujo de hidrógeno no se encontraba totalmente controlado por difusión.

- Las muestras de 3 mm polarizadas catódicamente a $-720 \text{ mV}_{\text{ECS}}$ luego de 24 horas a OCP, mostraron un aumento en el flujo de hidrógeno, llegando a valores similares y constantes durante el estado estacionario, independientemente del contenido de níquel en la muestra. Durante este periodo, no se observó una disminución en el flujo de hidrógeno luego de alcanzar su valor máximo, posiblemente debido a que el potencial se mantuvo constante. Adicionalmente, al finalizar la polarización, el flujo de hidrógeno no mostró variaciones significativas con respecto a su valor previo a la polarización, por efecto del retorno del potencial hacia el de circuito abierto.
- Teniendo en cuenta que la concentración subsuperficial de hidrógeno en sitios de red (C_0) se calcula a partir del coeficiente de difusión de una red perfecta D_L , los valores obtenidos en los distintos casos mostraron la misma tendencia que el flujo de hidrógeno. Es decir, una disminución del C_0 en función del contenido de níquel en los ensayos con carga a OCP y un valor de C_0 aproximadamente constante en los ensayos realizados bajo polarización catódica.
- La difusividad aparente, obtenida de los ensayos realizados a OCP mediante el método de ajuste de curvas teóricas ($D_{fit, \text{OCP}}$) y mediante el método de *time lag* ($D_{lag, \text{OCP}}$), disminuyó con el aumento de níquel en el acero en ambos espesores de muestra utilizados. Sin embargo, se obtuvieron resultados más dispersos en las muestras de 3 mm, posiblemente debido a que el aumento del tiempo necesario para alcanzar el valor máximo de densidad de corriente de oxidación de hidrógeno implicó un mayor tiempo de crecimiento de las capas de sulfuro sobre la superficie de carga. Este efecto también se observó sobre las curvas de permeación normalizadas por su valor máximo, utilizadas para el cálculo de D_{fit} , las cuales además de tener un desplazamiento temporal respecto del transitorio de una red sin trampas, mostraron una disminución de la pendiente.
- La concentración subsuperficial total de hidrógeno ($C_{(0,r)}$) se calculó a partir del coeficiente de difusión aparente $D_{fit, \text{OCP}}$, obtenido en los ensayos realizados con carga al potencial de circuito abierto. En los ensayos efectuados a OCP se observó, para ambos espesores de muestra, una disminución de $C_{(0,r)}$ en función del contenido de níquel en el acero. Por otro lado, los valores de $C_{(0,r)}$ obtenidos a partir de los ensayos llevados a cabo bajo polarización catódica mostraron, en general, un aumento en función del contenido de níquel.
- Mediante los valores de C_0 obtenidos previamente en ensayos de permeación bajo carga gaseosa a 1 atm, sobre las mismas aleaciones, fue posible estimar los valores de fugacidad de hidrógeno equivalente para las diferentes muestras y para los diferentes tipos de carga utilizados. Los resultados obtenidos mostraron tener una buena correlación en función del sobrepotencial respecto del potencial reversible de hidrógeno (η).
- A partir de resoluciones numéricas de la segunda ley de Fick en Python, utilizando un modelo simplificado para las condiciones de contorno, se pudo estimar que el flujo de hidrógeno detectado por la técnica de permeación utilizando

una relación radio expuesto a espesor de 10:3 permite detectar hasta un 73 % del hidrógeno generado en la superficie de carga. Además, se determinó que el valor del coeficiente de difusión estimado en el ensayo tuvo un error menor al 5 % del que se obtendría utilizando relaciones de radio expuesta a espesor superiores, tal como exige la norma de ensayos ASTM G148-97.

Capítulo 6

Conclusiones Generales

En este trabajo se evaluó el efecto del níquel en la permeación de hidrógeno en aceros de baja aleación con contenidos de 0, 0,5, 1, 3 y 5 % p/p Ni, utilizando una solución de H₂S simulada con tiosulfato (NACE TM 0177 A + 10⁻³ M S₂O₃²⁻) como medio de generación de hidrógeno. Estos aceros fueron templados y revenidos con el fin de obtener una microestructura de martensita revenida y una dureza menor o igual a 22 HRC.

Para el análisis de los diferentes factores a evaluar, se dividió el trabajo en dos ejes principales:

- I. Comportamiento electroquímico y crecimiento de productos de corrosión.
- II. Solubilidad, transporte y atrapamiento de hidrógeno.

A partir del análisis del comportamiento electroquímico de las diferentes aleaciones en la solución de carga y del análisis realizado sobre los productos de corrosión, se pudo concluir que:

- La presencia de Ni en el metal base aumentó el OCP mediante un incremento en la cinética catódica del material, efecto que resultó menos pronunciado para mayores concentraciones de Ni. Además, se registró un aumento progresivo del OCP al exponer las muestras a la solución de carga de hidrógeno. Dicho efecto se encontró fuertemente ligado al crecimiento de la capa de sulfuros sobre el material, razón por la cual se asoció la estabilización del OCP al completo recubrimiento de la superficie de la muestra con productos de corrosión.
- Mediante curvas de polarización catódicas realizadas sobre el metal base y sobre el metal recubierto con productos de corrosión, se comprobó que tanto el contenido de Ni en el metal base como la presencia de productos de corrosión promovieron la cinética catódica. En el metal base, este aumento fue mayor en aleaciones con un contenido creciente de Ni. Por otro lado, sobre las muestras recubiertas con capas de sulfuros este incremento fue similar para todas las muestras con níquel, mientras que la muestra sin níquel presentó densidades de corriente de un orden de magnitud más bajas en todo el rango de potenciales evaluados.

- Al analizar las capas de sulfuros formadas luego de 72 horas mediante SEM, se observó que un mayor contenido de Ni en el metal base generó una estructura más compacta y adherente. Además, un análisis mediante EDS indicó un incremento de níquel y azufre en la capa de sulfuros correlacionado con el aumento de Ni en el metal base. Adicionalmente, se observó la formación de una segunda capa sobre las muestras de 3 y 5 % p/p Ni, la cual contenía mayoritariamente azufre y níquel. Se puede inferir que dicha capa se compone de Ni_3S_2 , compuesto que fue detectado por Chalfoun et al. en un trabajo previo.

Por otro lado, para el análisis de la solubilidad, el transporte y el atrapamiento de hidrógeno, se logró realizar la correcta puesta a punto de una celda de permeación tipo Devanathan-Stachurski adaptada para ensayos con carga electroquímica al potencial de circuito abierto y mediante un potencial aplicado. A partir de los diferentes ensayos realizados y del estudio de la geometría de las muestras mediante métodos numéricos, se concluyó que:

- Un incremento en el contenido de Ni en ensayos de permeación realizados a OCP en la solución de carga redujo el flujo de hidrógeno máximo a través de la muestra a aproximadamente un 8 % del obtenido para la muestra sin níquel, al aumentar la cantidad de níquel de 0 a 5 % p/p. Dicha reducción se asoció a la variación del OCP debida al mayor porcentaje de Ni, la cual disminuyó el sobrepotencial respecto del reversible para la evolución de hidrógeno (η), valor que se encuentra directamente relacionado con la fugacidad de hidrógeno equivalente a la que se exponen las muestras. Además, el aumento progresivo del OCP asociado a la formación de capas de sulfuros redujo tanto el sobrepotencial η como la fugacidad equivalente, disminuyendo así el flujo de hidrógeno. Este efecto se observó en las curvas de permeación, las cuales no alcanzaron un valor estacionario, sino que presentaron un máximo seguido de una disminución con el tiempo.
- La variación en el contenido de Ni en ensayos realizados a un potencial fijo de $-720 \text{ mV}_{\text{ECS}}$, luego de 24 horas de exposición a OCP en la solución de carga, no tuvo efectos sobre el flujo de hidrógeno, obteniéndose un valor similar en todas las muestras. Esto se debió a que, en este caso, el sobrepotencial η fue el mismo independientemente del contenido de níquel y de las capas de sulfuro formadas. Además, luego de finalizar la polarización, el flujo de hidrógeno regresó al valor que tenía previo a la polarización, indicando que, durante la misma, no hubo efectos sobre la capa de sulfuros que alteraran los valores del OCP.
- La difusividad aparente (D_{ap}) obtenida durante los diferentes ensayos disminuyó con el aumento del contenido de níquel en el acero. Cabe recalcar que los coeficientes de difusión obtenidos sobre los ensayos realizados a $-720 \text{ mV}_{\text{ECS}}$ fueron más elevados, debido a que la precarga de hidrógeno de 24 horas aumentó la fracción de ocupación de trampas y, consecuentemente, el coeficiente de difusión aparente.

- La concentración subsuperficial de hidrógeno en sitios intersticiales de red (C_0) en los ensayos realizados a OCP disminuyó a mayores contenidos de Ni. Por otro lado, en ensayos realizados a $-720 \text{ mV}_{\text{ECS}}$ los valores obtenidos de C_0 fueron aproximadamente iguales, independientemente de la cantidad del aleante.
- La concentración subsuperficial de hidrógeno total ($C_{(0,r)}$), la cual considera el hidrógeno en sitios intersticiales de red y el atrapado en trampas reversibles, mostró una reducción en función del contenido de níquel en los ensayos realizados a OCP. Sin embargo, en ensayos realizados a $-720 \text{ mV}_{\text{ECS}}$ se observó, en general, un aumento al incrementarse la concentración de níquel.
- Los valores de fugacidad de hidrógeno equivalente estimados mostraron un buen nivel de correlación con la dependencia exponencial del sobrepotencial η . Además, se observó que, al igualar el sobrepotencial η , mediante una polarización a $-720 \text{ mV}_{\text{ECS}}$, los niveles de fugacidad de hidrógeno fueron cercanos entre sí, a pesar de las diferencias en el contenido de Ni.
- El modelo numérico basado en la segunda ley de Fick permitió optimizar las geometrías de las muestras utilizadas en los ensayos de permeación. A partir del modelo, se pudo estimar que el porcentaje de flujo de hidrógeno detectado es aproximadamente el mismo al utilizar una relación radio expuesto a espesor constante de 10:3.

Capítulo 7

Trabajos a futuro

A partir de los resultados obtenidos, se proponen las siguientes líneas de investigación:

- Analizar la evolución del OCP de las muestras para diferentes temperaturas, con el fin de estudiar cómo afecta la variación de la temperatura al aumento progresivo del OCP durante la formación de los productos de corrosión.
- Complementar los ensayos de permeación a OCP realizando ensayos a diferentes temperaturas para obtener un análisis más completo de los efectos del Ni sobre la permeación de hidrógeno bajo este medio de carga y verificar la estimación realizada sobre la fracción de ocupación de trampas.
- Realizar ensayos de permeación complementarios aplicando diferentes valores de potenciales catódicos y verificar la tendencia obtenida de la fugacidad de hidrógeno equivalente en función del sobrepotencial respecto del reversible de hidrógeno.
- Realizar ensayos de fractura en muestras con un contenido variable de níquel, precargadas bajo polarización catódica, con el fin de evaluar los efectos del níquel en la fractoténacidad a una fugacidad equivalente de hidrógeno constante.
- Realizar ensayos de espectroscopía de desorción térmica (TDS, *Thermal Desorption Spectroscopy*) a OCP y a $-720 \text{ mV}_{\text{ECS}}$ para corroborar los valores de concentración de hidrógeno.

Listado de figuras

2.1	Fenómenos de degradación asociados a aceros al carbono y de baja aleación expuestos a medios agrios. HIC: Fisuración inducida por hidrógeno, SOHIC: Fisuración inducida por hidrógeno asistida por tensiones, SSC: Fisuración bajo tensiones en medio con H_2S	18
2.2	Procesos corrosivos y procesos de adsorción y absorción de hidrógeno en aceros expuestos a soluciones agrias [36].	21
2.3	Representación esquemática de fisuración inducidas por hidrógeno en aceros: a) HIC, SWC, b) SOHIC, y c) SSC [5].	22
2.4	Condiciones necesarias para la ocurrencia de SSC.	23
2.5	Regiones de severidad del medio respecto al SSC en aceros al carbono y de baja aleación [3].	25
2.6	Isobaras de variación de la solubilidad de hidrógeno en hierro en función de la temperatura [52].	28
2.7	Esquema de la energía de salto necesaria para la difusión de un átomo de hidrógeno debida a: a) Fuerzas atractivas y b) Distorsión en la red [54].	29
2.8	Esquema de trampas <i>vs.</i> anti-trampas [55].	30
2.9	Esquema del mecanismo combinado de corrosión por camino activo (APC) para la formación de fisuras y de fragilización por hidrógeno para la propagación de las mismas [21].	40
2.10	Posibles efectos del níquel en las variables que afectan la susceptibilidad a SSC/HE. El alcance de este trabajo se encuentra dentro del recuadro central en línea de trazo.	41
4.1	Celda de corrosión utilizada para los ensayos electroquímicos. RE: Electrodo de referencia, CE: Contraelectrodo.	48
4.2	Configuración experimental para ensayos de crecimiento de capa de sulfuros durante 72 h.	50
4.3	Disposición de las muestras incluidas.	50

4.4	Evolución del OCP de los aceros expuestos por 24 h a la solución NACE TM 0177 A con 10^{-3} M de $S_2O_3^{2-}$	51
4.5	Curvas de polarización potenciodinámicas catódicas obtenidas luego de 15 min de exposición a circuito abierto en la solución NACE TM 0177 A con 10^{-3} M de $S_2O_3^{2-}$	53
4.6	Curvas de polarización potenciodinámicas catódicas obtenidas luego de 24 h de exposición a circuito abierto en la solución NACE TM 0177 A con 10^{-3} M de $S_2O_3^{2-}$	53
4.7	Capa formada sobre la aleación sin níquel expuesta por 72 h a la solución NACE TM 0177 A con 10^{-3} M de $S_2O_3^{2-}$. a) Corte transversal. b) Detalle de la capa en (a), a mayor magnificación. A) Espectro de EDS del metal base, obtenido en el punto A indicado en (a). B) Espectro de EDS de la capa de sulfuros, obtenido en el punto B indicado en (b).	55
4.8	Capa formada sobre la aleación con 0,5 % p/p Ni expuesta por 72 h a la solución NACE TM 0177 A con 10^{-3} M de $S_2O_3^{2-}$. a) Corte transversal. b) Detalle de la capa en (a), a mayor magnificación. A) Espectro de EDS del metal base, obtenido en el punto A indicado en (a). B) Espectro de EDS de la capa de sulfuros, obtenido en el punto B indicado en (b).	56
4.9	Capa formada sobre la aleación con 1 % p/p Ni expuesta por 72 h a la solución NACE TM 0177 A con 10^{-3} M de $S_2O_3^{2-}$. a) Corte transversal. b) Detalle de la capa en (a), a mayor magnificación. A) Espectro de EDS del metal base, obtenido en el punto A indicado en (a). B) Espectro de EDS de la capa de sulfuros, obtenido en el punto B indicado en (b).	57
4.10	Capa formada sobre la aleación con 3 % p/p Ni expuesta por 72 h a la solución NACE TM 0177 A con 10^{-3} M de $S_2O_3^{2-}$. a) Corte transversal. b) Detalle de la capa en (a), a mayor magnificación. A) Espectro de EDS del metal base, obtenido en el punto A indicado en (a). B) Espectro de EDS de la capa de sulfuros, obtenido en el punto B indicado en (b). C) Espectro de EDS de la capa de sulfuros, obtenido en el punto C indicado en (b).	58
4.11	Capa formada sobre la aleación con 5 % p/p Ni expuesta por 72 h a la solución NACE TM 0177 A con 10^{-3} M de $S_2O_3^{2-}$. a) Corte transversal. b) Detalle de la capa en (a), a mayor magnificación. A) Espectro de EDS del metal base, obtenido en el punto A indicado en (a). B) Espectro de EDS de la capa de sulfuros, obtenido en el punto B indicado en (b). C) Espectro de EDS de la capa de sulfuros, obtenido en el punto C indicado en (b).	59
4.12	Potencial de circuito abierto en función del contenido de Ni a 24 h de exposición a la solución NACE TM 0177 A con 10^{-3} M de $S_2O_3^{2-}$	60

4.13	Efecto de los cambios en la cinética anódica y catódica sobre el potencial de circuito abierto y la corriente de corrosión. A: Rama anódica, C: Rama catódica.	61
4.14	Interacción de los diferentes sulfuros de hierro [36].	64
5.1	Esquema de la configuración experimental típica para ensayos de permeación de hidrógeno. RE: Electrodo de referencia, CE: Contraelectrodo.	68
5.2	Esquema de la concentración de hidrógeno ($C_H(x, t)$) a través de una membrana de espesor L , durante un ensayo de permeación de hidrógeno de Devanathan-Stachurski. Se indica la concentración máxima de hidrógeno como C_0 , el lado de carga como ($x = 0$) y el lado de detección como ($x = L$).	69
5.3	Transitorios de carga y descarga ilustrativos de un ensayo de permeación, representados por la densidad de corriente de oxidación de hidrógeno en función del tiempo [74].	70
5.4	Configuración experimental utilizada para la electrodeposición de paladio sobre las probetas de permeación. RE: Electrodo de referencia, CE: Contraelectrodo.	75
5.5	Configuración experimental de la celda de Devanathan-Stachurski para los ensayos de permeación bajo carga electroquímica. RE: Electrodo de referencia, CE: Contraelectrodo.	77
5.6	a) Esquema del sistema muestra-portamuestras empleado para los ensayos de permeación de hidrógeno. b) Condiciones de contorno consideradas para la resolución del problema de difusión (ver detalle en (a)).	80
5.7	Transitorios crecientes de permeación de hidrógeno normalizados por el espesor de cada muestra (L), obtenidos a OCP para las muestras con distinto contenido de níquel y espesor (1,5 y 3,0 mm). . . .	81
5.8	Concentración subsuperficial de hidrógeno en sitios intersticiales (C_0) en función del contenido de níquel y el espesor de muestra. Cada par de valores corresponde a una misma concentración de níquel, aunque fueron levemente desplazados para mejorar la visualización. Las barras de error representan la desviación estándar.	82
5.9	Coeficientes de difusión aparentes ($D_{ap, OCP}$) en función del contenido de níquel en el material y el espesor de muestra, calculados por el método de ajustes de transitorios teóricos (D_{fit}) y el método de <i>time lag</i> (D_{lag}). Las barras de error representan la desviación estándar.	83

5.10	Transitorios de carga de hidrógeno experimentales (símbolos) y ajustes (líneas llenas), normalizados por la densidad de corriente de permeación máxima (i_{HMAX}), en función del tiempo normalizado por el cuadrado del espesor (L) y el coeficiente de difusión de una red de hierro sin trampas (D_L), para las muestras con espesores de 1,5 mm (arriba) y 3,0 mm (abajo). Se incluye el transitorio de carga de hidrógeno teórico para hierro recocido sin trampas.	84
5.11	Concentración subsuperficial de hidrógeno total ($C_{(0,r)}$) en función del contenido de níquel en los aceros y para cada espesor de muestra utilizado. Se indica tanto la contribución de la concentración en sitios de red (C_0) como en trampas reversibles (C_r), calculadas a partir de D_L y D_{fit} , respectivamente. Las barras de error representan la desviación estándar.	85
5.12	Potencial de circuito abierto (OCP) y fugacidad equivalente de hidrógeno (f_{eq}) en función del contenido de níquel y el espesor de muestra utilizado. Se indica, en línea de trazo, el potencial reversible de hidrógeno al pH de la solución de carga ($pH \approx 2,7$). Las barras de error representan la desviación estándar.	87
5.13	Transitorios de carga y descarga obtenidos al aplicar una polarización de -720 mV _{ECS} por 5,5 h sobre muestras de 3 mm de espesor, luego de una precarga de hidrógeno a OCP en una solución NACE TM 0177 A sustituida con 10^{-3} M $S_2O_3^{2-}$ durante 24 h.	88
5.14	Evolución de la densidad de corriente catódica (en valor absoluto) obtenida en la celda de generación durante la polarización a -720 mV _{ECS}	89
5.15	Evolución del OCP en la celda de generación luego de finalizar la polarización a -720 mV _{ECS}	89
5.16	Coefficientes de difusión aparente calculados para los transitorios de carga ($D_{ap,\uparrow}$) y descarga ($D_{ap,\downarrow}$) obtenidos bajo polarización catódica a -720 mV _{ECS} durante 5,5 h en muestras de 3 mm de espesor, luego de una precarga de hidrógeno a OCP durante 24 h en una solución NACE TM 0177 A sustituida con 10^{-3} M $S_2O_3^{2-}$	90
5.17	Concentración subsuperficial de hidrógeno total ($C_{(0,r)}$) en función del contenido de níquel en los aceros, para muestras de 3 mm de espesor polarizadas a un potencial de -720 mV _{ECS} durante 5,5 h luego de 24 h de exposición a OCP en una solución NACE TM 0177 A sustituida con 10^{-3} M $S_2O_3^{2-}$. Se indica tanto la contribución de la concentración en sitios de red (C_0) como en trampas reversibles (C_r), calculadas a partir de D_L y $D_{fit,OCP}$, respectivamente.	91

5.18	Fugacidad equivalente de hidrógeno (f_{eq}) en función del sobrepotencial respecto del reversible de hidrógeno (η) para las diferentes aleaciones y espesores de muestra, obtenidos mediante carga a OCP y bajo polarización catódica a $-720 \text{ mV}_{\text{ECS}}$. Las barras de error representan la desviación estándar.	93
5.19	Perfil de concentración de hidrógeno en el estado estacionario para muestras de (a) 1,5 mm y (b) 3 mm de espesor, con una relación de radio de área expuesta a espesor de 10:3. Las flechas indican el flujo de hidrógeno a través de la muestra.	94
5.20	Flujo de hidrógeno detectado y no detectado, normalizado por el flujo total a través de cada muestra, suponiendo diferentes relaciones de radio expuesto a espesor. (*) Relación utilizada durante los ensayos experimentales.	95
5.21	Porcentaje de flujo de hidrógeno detectado ($J_{(H,Det)}$) respecto del flujo total ($J_{(H,Tot)}$) en función del espesor de muestra (L), para diferentes radios de área expuesta (r_e). Se recuadraron con línea de trazo las dimensiones geométricas utilizadas en este trabajo.	96
5.22	Porcentaje de los coeficientes de difusión aparente calculados por el método de <i>time lag</i> para los transitorios crecientes considerando únicamente el flujo detectado ($D_{lag,Det}$) con respecto al coeficiente de difusión utilizado en el modelo (D_0), en función del espesor de muestra (L), para diferentes radios de área expuesta (r_e). Se recuadraron con línea de trazo las dimensiones geométricas utilizadas en la parte experimental de este trabajo.	97
5.23	a) Concentración subsuperficial total de hidrógeno ($C_{(0,r)}$) en función del contenido de níquel, obtenidos por diferentes autores y bajo distintas condiciones de ensayo [2, 8, 15, 16]. A fin de facilitar la interpretación del gráfico se representan solo los valores medios de los resultados. b) Detalle de la región recuadrada en línea de trazo en (a), en mayor magnificación.	101
5.24	Fracción de ocupación de trampas (θ_X) en función del contenido de níquel. Los resultados se estimaron asumiendo igual densidad de trampas que las obtenidas sobre las mismas aleaciones mediante carga gaseosa a 1 atm [15]. Las barras de error representan la desviación estándar.	102
5.25	Coefficientes de difusión obtenidos por el método de ajuste de curvas teóricas en función del contenido de níquel, para diferentes espesores de muestra ensayados con carga electroquímica al potencial de circuito abierto, utilizando una solución NACE TM A 0177 + $10^{-3} \text{ M S}_2\text{O}_3^{2-}$, y mediante carga de hidrógeno gaseoso a 1 atm [15]. Las barras de error representan la desviación estándar.	104

Listado de tablas

4.1	Composición química y propiedades mecánicas de los aceros utilizados.	47
4.2	Pendientes de Tafel catódicas (T_C) y densidades de corriente de corrosión (i_{CORR}) a 15 min y 24 h de exposición a OCP en la solución NACE TM 0177 A con 10^{-3} M de $S_2O_3^{2-}$	54

Referencias

- [1] Hudgins, C. M., McGlasson, R. L., Mehdizadeh, P., & Rosborough, W. M. (1966). Hydrogen sulfide cracking of carbon and alloy steels. *Corrosion*, 22(8), 238-251.
- [2] Yoshino, Y., & Minozaki, Y. (1986). Sulfide stress cracking resistance of low-alloy nickel steels. *Corrosion*, 42(4), 222-233.
- [3] ISO 15156-2, "Petroleum and Natural Gas Industries: Materials for Use in H₂S-containing Environments in Oil and Gas Production" 3rd. ed. (Geneva, Switzerland: ISO International, 2015).
- [4] Ovejero Garcia, J. (2016). Degradación de los aceros por efecto del hidrógeno. Pasquevich, D. M. (Ed.). CNEA.
- [5] Elboudjaini, M. (2011). Hydrogen-induced cracking and sulfide stress cracking. *Uhlig's corrosion handbook*, 3, 183-194.
- [6] Kappes, M., Iannuzzi, M., Rebak, R. B., & Carranza, R. M. (2014). Sulfide stress cracking of nickel-containing low-alloy steels. *Corrosion Reviews*, 32(3-4), 101-128.
- [7] NACE MR 0175, "Sulfide Stress Cracking Resistant Metallic Materials for Oil-field Equipment". (Houston, Texas: NACE, 2002).
- [8] Asahi, H., & Ueno, M. (1994). Effects of Ni addition on sulfide stress cracking resistance of low alloy tempered martensite steels. *ISIJ international*, 34(3), 290-294.
- [9] Craig, B. D. (1982). The effect of nickel on hydrogen cracking resistance in low alloy steels - A review. *Corrosion*, 38(9), 457-463.
- [10] Craig, B. D. (1988). Review of nickel's role in sulfide stress cracking of low alloy steels. *Corrosion*, 44(11), 776-782.
- [11] Craig, B. D., Brownlee, J. K., & Bruno, T. V. (1990). The role of nickel in the sulfide stress cracking of low-alloy steels. *Corrosion*, 46(2), 142-146.
- [12] Craig, B. D., Brownlee, J. K., & Bruno, T. V. (1992). Sulfide stress cracking of nickel steels. *Corrosion*, 48(2), 90-97.

- [13] Jarvis, A. R., & Bulloch, J. H. (1992). The effect of nickel content on the environmental assisted cracking (EAC) behaviour of low alloy steels in sour environments - A review. *International journal of pressure vessels and piping*, 49(3), 271-307.
- [14] Payer, J. H., Pednekar, S. P., & Boyd, W. K. (1986). Sulfide stress cracking susceptibility of nickel containing steels. *Metallurgical Transactions A*, 17, 1601-1610.
- [15] Chalfoun, D. R., Kappes, M. A., Bruzzoni, P., & Iannuzzi, M. (2022). Hydrogen solubility, diffusivity, and trapping in quenched and tempered Ni-containing steels. *International Journal of Hydrogen Energy*, 47(5), 3141-3156.
- [16] Rodoni, E., Claeys, L., Depover, T., & Iannuzzi, M. (2025). Effect of nickel on the hydrogen diffusion, trapping and embrittlement properties of tempered ferritic-martensitic dual-phase low alloy steels. *International Journal of Hydrogen Energy*, 98, 418-428.
- [17] Snape, E. (1968). Roles of composition and microstructure in sulfide cracking of steel. *Corrosion*, 24(9), 261-282.
- [18] Yamane, Y., Totsuka, N., Kimura, M., Kurisu, T., Motoda, K., & Nakai, Y. (1986). Effect of Ni on sulfide stress corrosion cracking in low alloy steels. *Corrosion* (pp. 1-12). Association for Materials Protection and Performance.
- [19] Kaneko, T., & Ikeda, A. (1988). Influence of small amounts of nickel addition on sulfide stress cracking susceptibility in low alloy steel. *Transactions of the Iron and Steel Institute of Japan*, 28(7), 575-577.
- [20] Chalfoun, D. R., Kappes, M. A., Perez, T. E., Otegui, J. L., & Iannuzzi, M. (2023). The Role of Nickel in Low Alloy Steels Exposed to H₂S - Containing Environments. Part I: Trench Formation at the Open-Circuit Potential. *Corrosion*, 79(12), 1345-1359.
- [21] Chalfoun, D. R., Kappes, M. A., Perez, T. E., Otegui, J. L., & Iannuzzi, M. (2024). The role of nickel in low alloy steels exposed to H₂S containing environments. Part II: effect of the electrochemical potential and stress level on trench formation. *Corrosion*, 80(1), 41-54.
- [22] Liu, Q., Atrens, A. D., Shi, Z., Verbeken, K., Atrens, A. (2014). Determination of the hydrogen fugacity during electrolytic charging of steel. *Corrosion Science*, 87, 239-258.
- [23] Hoschke, J., Roethig, M., Tapia-Bastidas, C. V., Chowdhury, M. F. W., Venzuela, J., Shu, Y., Gray, E., & Atrens, A. (2025). Determination of the hydrogen fugacity during cathodic hydrogen charging of X65 D pipeline steel. *Corrosion Science*, 243, 112580.
- [24] Kappes, M. A., & Perez, T. (2023). Hydrogen blending in existing natural gas transmission pipelines: a review of hydrogen embrittlement, governing codes, and life prediction methods. *Corrosion Reviews*, 41(3), 319-347.

-
- [25] Tsujikawa, S., Miyasaka, A., Ueda, M., Ando, S., Shibata, T., Haruna, T., Katahira, M., Yamane, Y., Aoki, T., & Yamada, T. (1993). Alternative for evaluating sour gas resistance of low-alloy steels and corrosion-resistant alloys. *Corrosion*, 49(5), 409-419.
- [26] Kappes, M., Frankel, G. S., Sridhar, N., & Carranza, R. M. (2012). Reaction paths of thiosulfate during corrosion of carbon steel in acidified brines. *Journal of The Electrochemical Society*, 159(4), C195.
- [27] Kappes, M., Frankel, G. S., Thodla, R., Mueller, M., Sridhar, N., & Carranza, R. M. (2012). Hydrogen permeation and corrosion fatigue crack growth rates of X65 pipeline steel exposed to acid brines containing thiosulfate or hydrogen sulfide. *Corrosion*, 68(11), 1015-1028.
- [28] Kappes, M., Frankel, G. S., Sridhar, N., & Carranza, R. M. (2012). Corrosion behavior of carbon steel in acidified, thiosulfate-containing brines. *Corrosion*, 68(10), 872-884.
- [29] Rahimi, S., Verbeken, K., Depover, T., & Proverbio, E. (2025). Hydrogen embrittlement of pipeline steels under gaseous and electrochemical charging: A comparative review on tensile properties. *Engineering Failure Analysis*, 167, 108956.
- [30] Perez, T. E. (2013). Corrosion in the oil and gas industry: an increasing challenge for materials. *Jom*, 65(8), 1033-1042.
- [31] Foroulis, Z. A. (1980). Electrochemical behavior and corrosion of iron in aqueous sulfidic solution. *Materials and Corrosion*, 31(6), 463-470.
- [32] Kawashima, A., Hashimoto, K., & Shimodaira, S. (1976). Hydrogen electrode reaction and hydrogen embrittlement of mild steel in hydrogen sulfide solutions. *Corrosion*, 32(8), 321-331.
- [33] Kvarekvål, J., & Moloney, J. (2017). Sour corrosion. *Trends in Oil and Gas Corrosion Research and Technologies*, 113-147.
- [34] Becker, W. T., & Shipley, R. J. (2002). Hydrogen damage and embrittlement. *Failure analysis and prevention*, 11, 809-822.
- [35] Bai, P., Li, S., Cheng, J., Wen, X., Zheng, S., Chen, C., & Tian, Y. (2023). Improvement of hydrogen permeation barrier performance by iron sulphide surface films. *International Journal of Minerals, Metallurgy and Materials*, 30(9), 1792-1800.
- [36] King, R. A. (2017). Sulfide stress cracking. *Trends in oil and gas corrosion research and technologies*, 271-294.
- [37] Shoesmith, D. W., Taylor, P., Bailey, M. G., & Owen, D. G. (1980). The formation of ferrous monosulfide polymorphs during the corrosion of iron by aqueous hydrogen sulfide at 21 C. *Journal of the Electrochemical Society*, 127(5), 1007.

- [38] McHenry, H. I., Purtscher, P. T., & Shives, T. R. (1987). Observations of hydrogen damage in a failed pressure vessel. *Corrosion science*, 27(10-11), 1041-1057.
- [39] Gerberich, W. W., Llvne, T., Chen, X. F., & Kaczorowski, M. (1988). Crack growth from internal hydrogen - Temperature and microstructural effects in 4340 steel. *Metallurgical transactions A*, 19, 1319-1334.
- [40] Bernstein, I. M., & Pressouyre, G. M. (1984). The Role of Traps in the Microstructural Control of Hydrogen Embrittlement of Steels (No. TR17).
- [41] Harwood, J. J. (1950). The influence of stress on corrosion (Part I of Two Parts). *Corrosion*, 6(8), 249-259.
- [42] Harwood, J. J. (1950). The Influence of Stress on Corrosion (Part II of Two Parts). *Corrosion*, 6(9), 290-307.
- [43] Snape, E. (1967). Sulfide stress corrosion of some medium and low alloy steels. *Corrosion*, 23(6), 154-172.
- [44] Iyer, R. N., & Pickering, H. W. (1990). Mechanism and kinetics of electrochemical hydrogen entry and degradation of metallic systems. *Annual Review of Materials Science*; (United States), 20.
- [45] Berkowitz, B. J., & Horowitz, H. H. (1982). The role of H₂S in the corrosion and hydrogen embrittlement of steel. *Journal of the Electrochemical Society*, 129(3), 468.
- [46] Crolet, J. L., & Maisonneuve, G. (2000). Construction of a universal scale of severity for hydrogen cracking. In *NACE CORROSION* (pp. NACE-00127). NACE.
- [47] Crolet, J. L., & Bonis, M. (2001). Revisiting hydrogen in steel part I: Theoretical aspects of charging, cracking and permeation. In *NACE CORROSION* (pp. NACE-01067). NACE.
- [48] Crolet, J. L., & Bonis, M. R. (2001). Revisiting hydrogen in steel part II: experimental verifications. In *NACE CORROSION* (pp. NACE-01072). NACE.
- [49] Smialowski, M. (2014). *Hydrogen in steel: effect of hydrogen on iron and steel during production, fabrication, and use*. Elsevier.
- [50] Hirth, J. P. (1980). Effects of hydrogen on the properties of iron and steel. *Metallurgical Transactions A*, 11, 861-890.
- [51] Darken, L. S., & Smith, R. P. (1949). Behavior of hydrogen in steel during and after immersion in acid. *Corrosion*, 5(1), 1-16.
- [52] Pressouyre, G. M. (1982). Current solutions to hydrogen problems in steel. In *Hydrogen problems in steels. First international conference* (pp. 18-34).
- [53] Oriani, R. A. (1970). The diffusion and trapping of hydrogen in steel. *Acta metallurgica*, 18(1), 147-157.

-
- [54] Pressouyre, G. M. (1979). A classification of hydrogen traps in steel. *Metallurgical Transactions A*, 10, 1571-1573.
- [55] Pressouyre, G. M. (1983). Hydrogen traps, repellers, and obstacles in steel; consequences on hydrogen diffusion, solubility, and embrittlement. *Metallurgical transactions A*, 14, 2189-2193.
- [56] McNabb, A., & Foster, P. K. (1963). A new analysis of diffusion of hydrogen in iron and ferritic steels. *Transactions of the Metallurgical Society of AIME*, 227(3), 618.
- [57] NACE TM 0177 "Laboratory Testing of Metals for Resistance to Sulfide Stress Cracking and Stress Corrosion Cracking in H₂S Environments" (Houston, Texas: NACE, 2016).
- [58] Hayden, L. E., & Stalheim, D. (2009, January). ASME B31. 12 hydrogen piping and pipeline code design rules and their interaction with pipeline materials concerns, issues and research. In *ASME Pressure Vessels and Piping Conference* (Vol. 43642, pp. 355-361).
- [59] Andrews, K. W. (1965). Empirical formulae for the calculation of some transformation temperatures. *J. Iron Steel Inst.*, 721-727.
- [60] Wilde, B. E., Kim, C. D., & Turn, J. C. (1982). The influence of noble metal additions on the sulfide corrosion performance of AISI 4130 steel. *Corrosion*, 38(10), 515-524.
- [61] Staehle, R. W., Royuela, J. J., Raredon, T. L., Serrate, E., Morin, C. R., & Farrar, R. V. (1970). Effect of alloy composition on stress corrosion cracking of Fe-Cr-Ni base alloys. *Corrosion*, 26(11), 451-486.
- [62] Aprea, J. L. (2002). Hydrogen and hydrogen isotopes handling experience in heavy water production and related industries. *International journal of hydrogen energy*, 27(7-8), 741-752.
- [63] Parodi, S., Kappes, M., Otegui, J. L., Carranza, R., & Aguirre, A. (2018). Obtaining low alloy steels with different Ni contents and similar microstructures and mechanical properties. *Matéria* 23 (Rio de Janeiro).
- [64] Peet, M. J. (2014). Bainitic steels and alloys for power plants. In *Structural Alloys for Power Plants* (pp. 153-187). Woodhead Publishing.
- [65] ASTM. ASTM G5 - Standard Reference Test Method for Making Potentiostatic and Potentiodynamic Anodic Polarization Measurements. *Annual Book of ASTM Standards* 94, 1-13 (1994).
- [66] Nishimura, T., Katayama, H., Noda, K., & Kodama, T. (2000). Effect of Co and Ni on the corrosion behavior of low alloy steels in wet/dry environments. *Corrosion Science*, 42(9), 1611-1621.

- [67] Cancio, M. J., Perez, T., & Collet Lacoste, J. R. (2006). The effect of steel corrosion products on hydrogen uptake in sour media. In Eurocorr.
- [68] Kwon, K. D., Refson, K., & Sposito, G. (2015). Transition metal incorporation into mackinawite (tetragonal FeS). *American Mineralogist*, 100(7), 1509-1517.
- [69] Ikogou, M., Ona-Nguema, G., Juillot, F., Le Pape, P., Menguy, N., Richeux, N., Guigner, J. M., Noël, V. Brest, J., Baptiste, B., & Morin, G. (2017). Long-term sequestration of nickel in mackinawite formed by *Desulfovibrio capillatus* upon Fe (III)-citrate reduction in the presence of thiosulfate. *Applied Geochemistry*, 80, 143-154.
- [70] Marcus, P., & Protopopoff, E. (1997). Thermodynamics of thiosulfate reduction on surfaces of iron, nickel and chromium in water at 25 and 300 °C. *Corrosion Science*, 39(9), 1741-1752.
- [71] Metcalf, P. A., Crooker, B. C., McElfresh, M., Kakol, Z., & Honig, J. M. (1994). Low-temperature electronic and magnetic properties of single-crystal Ni₃S₂. *Physical Review B*, 50(4), 2055.
- [72] Jeong, Y. U., & Manthiram, A. (2001). Synthesis of nickel sulfides in aqueous solutions using sodium dithionite. *Inorganic Chemistry*, 40(1), 73-77.
- [73] Wang, Y., Jin, F., Zeng, X., Ma, C., Wang, F., Yao, G., & Jing, Z. (2013). Catalytic activity of Ni₃S₂ and effects of reactor wall in hydrogen production from water with hydrogen sulphide as a reducer under hydrothermal conditions. *Applied energy*, 104, 306-309.
- [74] Devanathan, M. A. V., & Stachurski, Z. (1962). The adsorption and diffusion of electrolytic hydrogen in palladium. *Proceedings of the Royal Society of London. Series A. Mathematical and Physical Sciences*, 270(1340), 90-102.
- [75] McBreen, J., Nonis, L., & Beck, W. (1966). A method for determination of the permeation rate of hydrogen through metal membranes. *Journal of the electrochemical society*, 113(11), 1218.
- [76] Boes, N., & Züchner, H. (1976). Electrochemical methods for studying diffusion, permeation and solubility of hydrogen in metals. *Journal of the Less Common Metals*, 49, 223-240.
- [77] Manolatos, P., Jerome, M., & Galland, J. (1995). Necessity of a palladium coating to ensure hydrogen oxidation during electrochemical permeation measurements on iron. *Electrochimica Acta*, 40(7), 867-871.
- [78] Turnbull, A., Hutchings, R. B., & Ferriss, D. H. (1997). Modelling of thermal desorption of hydrogen from metals. *Materials Science and Engineering: A*, 238(2), 317-328.
- [79] ASTM G148-97. (2011). Standard practice for evaluation of hydrogen uptake, permeation, and transport in metals by an electrochemical technique. *ASTM Int*, 1, 1 10.

-
- [80] Castaño Rivera, P., Ramunni, V. P., & Bruzzoni, P. (2012). Hydrogen trapping in an API 5L X60 steel. *Corrosion Science*, 54, 106-118.
- [81] Turnbull, A. (2012). Hydrogen diffusion and trapping in metals. In *Gaseous hydrogen embrittlement of materials in energy technologies* (pp. 89-128). Woodhead Publishing.
- [82] Ferriss, D. H., & Turnbull, A. (1988). Analysis of reversible and irreversible hydrogen trapping in metals. National Physical Laboratory. Division of Materials Applications.
- [83] Turnbull, A. (2015). Perspectives on hydrogen uptake, diffusion and trapping. *International Journal of Hydrogen Energy*, 40(47), 16961-16970.
- [84] Hutchings, R. B., Ferriss, D. H., & Turnbull, A. (1993). Ratio of specimen thickness to charging area for reliable hydrogen permeation measurement. *British Corrosion Journal*, 28(4), 309-313.
- [85] Husby, H., Iannuzzi, M., Johnsen, R., Kappes, M., & Barnoush, A. (2018). Effect of nickel on hydrogen permeation in ferritic/pearlitic low alloy steels. *international journal of hydrogen energy*, 43(7), 3845-3861.
- [86] Kittel, J., Ropital, F., & Pellier, J. (2008). Effect of membrane thickness on hydrogen permeation in steels during wet hydrogen sulfide exposure. *Corrosion*, 64(10), 788-799.
- [87] Pressouyre, G. M. (1980). Trap theory of hydrogen embrittlement. *Acta metallurgica*, 28(7), 895-911.
- [88] Beck, W., Bockris, J. O. M., Genshaw, M. A., & Subramanyan, P. K. (1971). Diffusivity and solubility of hydrogen as a function of composition in Fe-Ni alloys. *Metallurgical Transactions*, 2(3), 883-888.