

COMISION NACIONAL DE ENERGIA ATOMICA

DIRECCION INVESTIGACION Y DESARROLLO

GERENCIA PROCESOS QUIMICOS

Departamento Química

"PERMEACION ELECTROQUIMICA DE HIDROGENO EN MEDIO BASICO EN UN
ACERO FERRITICO. INFLUENCIA DE LOS OXIDOS SUPERFICIALES".

JUAN R. COLLET

DIRECCION INVESTIGACION Y DESARROLLO
GERENCIA PROCESOS QUIMICOS
DEPARTAMENTO QUIMICA
DIVISION FISICOQUIMICA

PERMEACION ELECTROQUIMICA DE HIDROGENO EN MEDIO BASICO
EN UN ACERO FERRITICO. INFLUENCIA DE LOS OXIDOS SUPER-
FICIALES

Juan R. Collet

Abril, 1984

RESUMEN

Se ha medido la permeación del hidrógeno en un acero ferrítico por medio de la técnica electroquímica, utilizando como solución de carga soluciones básicas de pH 13.

A partir de estas medidas se ha desarrollado un modelo cinético basado en la reducción de los óxidos superficiales durante la polarización catódica para interpretar las anomalías observadas en las curvas de permeación.

Sobre la base de este modelo las curvas de permeación son analizadas matemáticamente considerando un aumento lineal con el tiempo de la concentración de hidrógeno justo bajo la superficie catódica durante la carga, obteniéndose una ecuación que permite evaluar el coeficiente de difusión con mayor exactitud, el cual está dado en este acero por :

$$D = 5 \times 10^{-3} \exp (-3,2 \text{ Kcal mol}^{-1}/RT) \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$$

Por otra parte se ha estudiado la influencia del tratamiento superficial en las curvas de permeación, discutiéndose la importancia de la cantidad y distribución del óxido sobre la superficie catódica.

INDICE

1. INTRODUCCION
2. PARTE EXPERIMENTAL
 - 2.1. MATERIAL
 - 2.2. TECNICA DE PERMEACION
 - 2.3. ELECTROLITOS UTILIZADOS
3. RESULTADOS Y DISCUSION
 - 3.1. PERMEACION DE HIDROGENO EN MEDIO BASICO
 - 3.2. TRATAMIENTO MATEMATICO DEL TRANSIENTE
 - 3.3. MEDICION DEL COEFICIENTE DE DIFUSION
 - 3.4. INFLUENCIA DEL PULIDO EN EL PRIMER CARGAMIENTO
 - 3.5. VARIACION DEL $C_0(0)$ CON LA TEMPERATURA
4. CONCLUSIONES
5. AGRADECIMIENTOS
6. REFERENCIAS

1. INTRODUCCION

La medida del coeficiente de difusión de hidrógeno en aceros entre 278 K y 363 K se realiza en general según la técnica de permeación electroquímica[1,2]. Esta tiene la ventaja de usar instrumentos de medición más simples y sensibles que los usados en técnicas de fase gaseosa, siendo menor el tiempo necesario para la realización de cada experiencia. Sin embargo también tiene sus desventajas 1) hay una limitación en el ámbito de temperaturas de trabajo 2) las probetas deben estar en contacto con soluciones acuosas, las cuales favorecen ciertas reacciones químicas que van alterando la composición y estructura de la superficie[3,4,5]. Estos cambios modifican el equilibrio entre el hidrógeno adsorbido en el seno del metal próximo a esta superficie, influyendo así en el flujo de hidrógeno que atraviesa la probeta.

Con respecto a esta última desventaja se ha observado[3] que cuando se permea hidrógeno en soluciones de NaOH 0,1 N, pH 13, se tiene, luego del transiente, un aumento lento y en general lineal del flujo de hidrógeno que no alcanza el estado estacionario.

En el presente trabajo se trata de demostrar que este aumento en el flujo es consecuencia de los cambios sufridos en la superficie y que en este caso en particular es debido a la formación y posterior eliminación de óxidos.

2. PARTE EXPERIMENTAL

2.1. MATERIAL

El material empleado en este estudio es un acero ferrítico (calmado al Al) de la siguiente composición :

C: 0,14 S: 0,006 Si: 0,25 Al: 0,05 Mn: 1,11 Ca: 0,005 Cr: 0,002

Al microscopio óptico presenta inclusiones complejas de MnS, $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$, MnO y Al_2O_3 en proporciones variables. El tamaño de estas inclusiones varía entre 0,05 μm y 30 μm de largo, estando alineadas entre bandas de perlita .

Se maquinaron discos de 2 cm de diámetro y espesores entre 0,1 y 0,25 cm a los que se les realizó un tratamiento térmico al vacío a 580 °C durante una hora . Luego fueron pulidos a malla 600 y en algunos casos se continuó el pulido a 3 μm con pasta de diamante o se realizó un electropulido .

Del lado de detección de hidrógeno se depositó electroquímicamente una delgada película de paladio para evitar la disolución anódica del hierro .

2.2. TECNICA DE PERMEACION

Las curvas de permeación fueron realizadas en una doble celda similar a la desarrollada por Devanathan y Stachurski^[1] . Esta consta de dos celdas idénticas entre las cuales se coloca una pieza de acrílico en cuyo interior se monta la probeta . Sellos de goma de siliconas evitan el contacto o pasaje de las soluciones de una celda a la otra . Las celdas están además dentro de un termostato; la temperatura del sistema se mide con un error de $\pm 0,5$ °C .

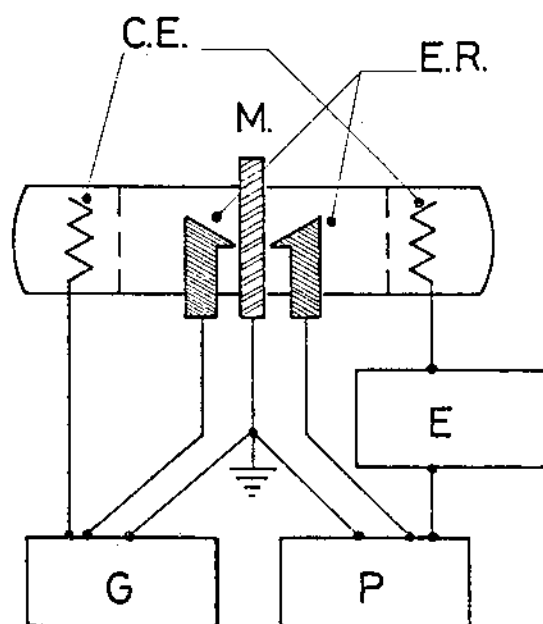


Fig. 1

- C.E. : Contra electrodo de platino.
E.R. : Electrodo de referencia (ECS).
M. : Probeta en estudio.
E. : Registrador.
G. : Galvanostato.
P. : Potenciostato.

En la fig. 1 se muestra el circuito eléctrico utilizado . El hidrógeno es producido electrolíticamente aplicando una densidad de corriente catódica constante por medio del galvanostato (G) a un lado de la probeta(superficie catódica) . La mayor parte del hidrógeno se recombina, pero una pequeña fracción difunde a través de la probeta como hidrógeno atómico, llegando al lado opuesto en donde es instantáneamente oxidado por la aplicación con el potencióstato (P), de un potencial anódico constante (+200 mV ECS) generándose así una corriente directamente proporcional a la

cantidad de hidrógeno permeado . Esta corriente es registrada en función del tiempo en el registrador (E) .

Las densidades de corrientes catódicas utilizadas se variaron entre 1 y 10 mA cm⁻² dependiendo de la composición de la solución y de la cantidad de hidrógeno que se quería incorporar a la probeta .

2.3. ELECTROLITOS UTILIZADOS

Como electrolitos catódicos se utilizaron o bien soluciones acuosas de NaOH 0,1 N o NaOH 0,1 N con KCN 0,1 N (este último para incrementar la permeación) [6], y como electrolito anódico una solución acuosa de NaOH 0,1 N . Estas soluciones fueron preelectrolizadas durante 24 hs .

3. RESULTADOS Y DISCUSION

3.1. PERMEACION DE HIDROGENO EN MEDIO BASICO

Quando se usa una solución de pH 13 (como solución catódica) se observa que la corriente de permeación no llega a un estado estacionario luego del transiente, sino que sigue aumentando, en general linealmente con el tiempo; esto puede observarse en las fig. 2 y 3 .

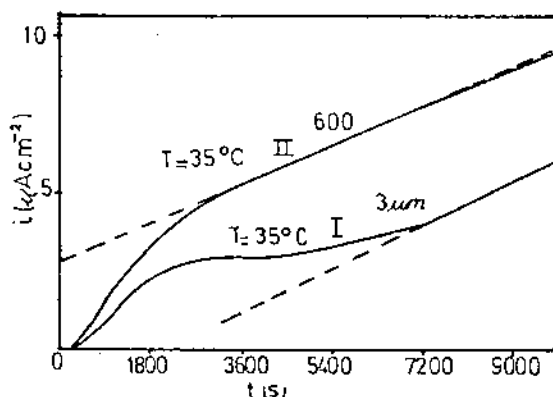


Fig. 2 . Influencia del pulido.

Curva I : L = 0,194 cm. $i_c = 3 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$. Pulido 3 μm.

Curva II : L = 0,200 cm. $i_c = 3 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$. Pulido 600.

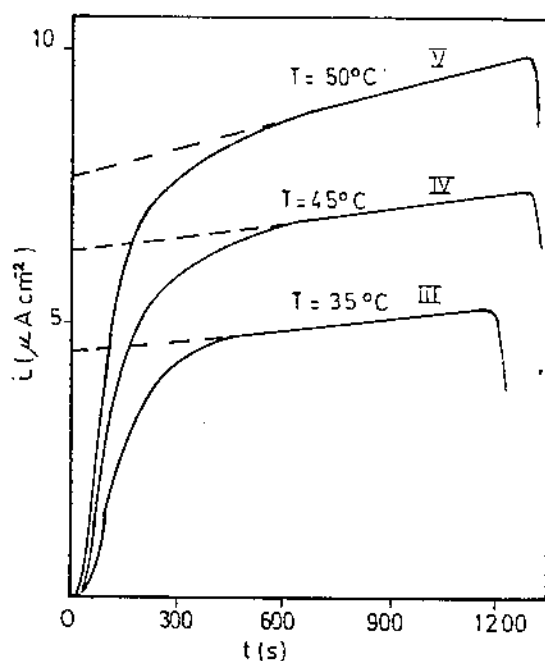


Fig. 3 . Curvas realizadas sobre una misma probeta a diferentes temperaturas. $L = 0,153$ cm. $i_c = 3$ mA.cm⁻².

La causa de este fenómeno está relacionada con alteraciones que se producen en la superficie catódica durante la permeación del hidrógeno . Si se tiene en cuenta el diagrama de Pourbaix para hierro se observa que a pH 13 y al potencial de corrosión el acero está en la zona pasiva en donde su superficie se encuentra cubierta por una capa fina y estable de óxido que lo protege de la ulterior oxidación . Para comenzar a cargar hidrógeno es necesario pasar del potencial de corrosión a un potencial de reducción del protón a ese pH, lo cual significa, en el diagrama de Pourbaix, pasar de la zona pasiva a la de inmunidad, donde el metal puede existir en contacto con la solución y donde el óxido creado durante la pasivación es inestable . La reducción de este óxido aumenta la proporción de metal desnudo, y es allí donde el hidrógeno es más soluble . Este incremento de la solubilidad en la superficie genera un aumento en la eficiencia de entrada de hidrógeno a la probeta, lo cual se traduce en un incremento continuo en el tiempo de la corriente de permeación .

El diagrama de Pourbaix nada dice de la cinética de este proceso. Por lo expuesto anteriormente, es evidente que el aumento de la corriente de permeación está directamente relacionado con la cinética de disolución de los óxidos, que depende a su vez de la distribución y espesor de éstos sobre la superficie, de la temperatura y del potencial catódico aplicado. Para estudiar esta variación de la corriente de permeación, en un grupo de experiencias se permeó hidrógeno durante más de 3 h a una corriente de carga constante. Durante la primera 1/2 h se sucedió un transiente difusivo como el de la curva II fig.2, luego del cual el flujo crecía lentamente con el tiempo. En la primera media hora después del transiente la pendiente de la curva se hizo constante para luego comenzar a disminuir muy lentamente con el tiempo. En la figura 4 se representó gráficamente el logaritmo de la derivada de la corriente de permeación con respecto al tiempo ($\ln a$) versus el tiempo (t) obteniéndose una relación lineal.

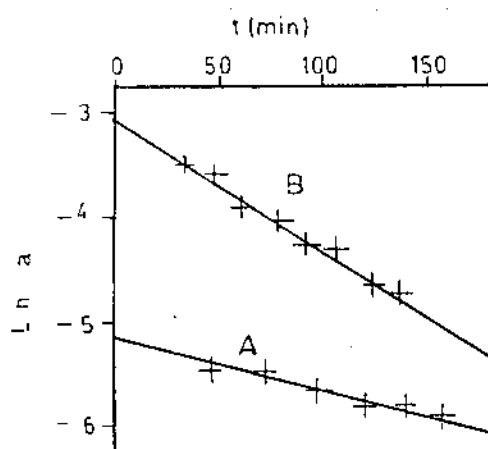


Fig. 4 . Variación de $\ln a$ vs el tiempo.

Curva A : $L = 0,158$ cm. $i_c = 5$ mA.cm⁻².
 $T = 30$ °C. Sin CN⁻. Se permeó hidrógeno durante 190 min.

Curva B : $L = 0,158$ cm. $i_c = 5$ mA.cm⁻².
 $T = 30$ °C. Con CN⁻. Se permeó hidrógeno durante 170 min.

Vamos ahora a dar un modelo basado en la reducción de los óxidos para explicar en primer término, el aumento lineal de la corriente de permeación luego de pasado el transiente difusivo y en segundo término, la relación lineal encontrada entre $\ln a$ y el tiempo. Para ello haremos las siguientes suposiciones: 1) la superficie de entrada de hidrógeno está parcialmente recubierta por óxido y llamamos X a la proporción entre la superficie cubierta y la total. Se considerará además que la velocidad de disminución de la superficie recubierta es proporcional a la cantidad existente de ésta (cinética de primer orden). Matemáticamente:

$$-\frac{dX}{dt} = \lambda(i_c, T) X \quad (1)$$

2) vamos a considerar que una vez pasado el transiente difusivo, la corriente de permeación aumenta tan lentamente que es válido suponer que el perfil de concentración es lineal dentro de la probeta (estado estacionario), variando de $C_o(t)$ en $x = 0$ a cero en $x = L$. De hecho esto supone que el flujo de entrada es igual al de salida e igual a:

$$J(0, t) = J(L, t) = \frac{D C_o(t)}{L} \quad (2)$$

Además se supone 3) que el óxido es impermeable al hidrógeno o que es tan pequeña la permeabilidad que es despreciable con respecto a la de la superficie libre de óxido [7], y por último 4) se considera que a temperatura y corriente constante la concentración superficial de hidrógeno adsorbido sobre la superficie libre de óxido es constante [8]. De estas dos últimas condiciones se puede plantear que el flujo de entrada es proporcional a la superficie libre de óxido, o sea:

$$J(0, t) = \frac{D C_o(\infty)}{L} (1-X) \quad (3)$$

Donde $\frac{D C_o(\infty)}{L}$ es el flujo cuando la superficie está libre de óxido ($X = 0$), siendo $C_o(\infty)$ la concentración máxima a esa densidad de corriente de carga, temperatura y estado superficial.

Igualando las ecuaciones (2) y (3), y derivando con respecto al tiempo ambos miembros llegamos a:

$$\frac{d C_o(t)}{dt} = - C_o(\infty) \frac{d X}{dt} \quad (4)$$

que teniendo en cuenta las ecuaciones (1), (2) y (3) se puede escribir :

$$\frac{d C_o(t)}{d t} = C_o(\infty) \lambda(i_c, T) \left[1 - \frac{C_o(t)}{C_o(\infty)} \right] \quad (5)$$

Resolviendo esta última ecuación diferencial se tiene que :

$$C_o(t) = C_o(\infty) - \left(C_o(\infty) - C_o(0) \right) \exp (-\lambda(i_c, T) t) \quad (6)$$

que, teniendo en cuenta la ecuación (2), llegamos finalmente a la expresión para el flujo de salida :

$$J(L, t) = \frac{D}{L} C_o(\infty) - \frac{D}{L} \left(C_o(\infty) - C_o(0) \right) \exp (-\lambda(i_c, T) t) \quad (7)$$

Si tomamos el caso para el cual $\lambda(i_c, T)$ es mucho menor que uno podemos aproximar el exponencial de la ecuación (6), con los dos primeros términos del desarrollo en serie obteniéndose :

$$C_o(t) = C_o(0) + \left(C_o(\infty) - C_o(0) \right) \lambda(i_c, T) t = C_o(0) + \alpha t \quad (8)$$

ecuación que explica el aumento lineal del flujo y que mas adelante usaremos para calcular el coeficiente de difusión de la parte del transiente .

Derivando con respecto al tiempo la ecuación (7) y tomando logaritmo a ambos miembros se llega a que :

$$\ln a = \ln \frac{d J(L, t)}{d t} = \ln \left[\frac{\lambda D}{L} \left(C_o(\infty) - C_o(0) \right) \right] - \lambda(i_c, T) t \quad (9)$$

que predice la relación experimental lineal de la fig. 4 y nos da una interpretación física de la pendiente .

Experimentalmente hemos observado que esta pendiente aumenta al aumentar la densidad de corriente de carga i_c , la temperatura o cuando se usa KCN en la solución de carga . Al incrementar la densidad de corriente de carga aumenta la concentración de hidrógeno en contacto con el óxido aumentando la velocidad de reducción; al incrementar la temperatura aumenta la constante de velocidad de reacción entre el hidrógeno y el óxido .

3.2. TRATAMIENTO MATEMATICO DEL TRANSIENTE

La interpretación matemática del aumento con el tiempo del flujo de hidrógeno durante el transiente cuando se carga en medio básico se realiza suponiendo que se cumplen las leyes de Fick y teniendo en cuenta las siguientes condiciones iniciales y de contorno :

$$C = 0 \quad 0 < x < L \quad t = 0 \quad (10)$$

$$C = 0 \quad x = L \quad t > 0 \text{ (potencial anódico)} \quad (11)$$

$$C = C_o(0) + \alpha t \quad x = 0 \quad t > 0 \text{ (potencial catódico)} \quad (12)$$

la primera condición se garantiza realizando una línea de base baja y constante (antes de comenzar a cargar hidrógeno), la segunda es consecuencia del alto potencial anódico aplicado [2] y la tercera la hemos interpretado físicamente en el título anterior y se logra controlando dentro de ciertos límites la densidad de corriente de carga y la temperatura .

Teniendo en cuenta la segunda ley de Fick y las condiciones de contorno antes expuestas se llega a una ecuación de perfil de concentración igual a :

$$C(x,t) = \left(C_o(0) + \alpha t \right) \frac{(L-x)}{L} + \frac{2 C_o(0)}{\pi} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{(-1)^n}{n} \exp\left(-\frac{n^2 \pi^2 t D}{L^2}\right) \sin\left[n\pi \frac{(L-x)}{L}\right] + \frac{2L^2}{D^3} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{(-1)^n}{n^3} \left[1 - \exp\left(-\frac{n^2 \pi^2 t D}{L^2}\right) \right] \sin\left[n\pi \frac{(L-x)}{L}\right] \quad (13)$$

donde D es el coeficiente de difusión en el acero independiente de la concentración .

Dado que lo que se mide es el flujo de hidrógeno en $x = L$, teniendo en cuenta la primera ley de Fick y la ecuación (13) se tiene que :

$$\frac{J_T}{J_o} = \frac{6T+6K-1+12K \sum_{n=1}^{\infty} (-1)^n \exp(-n^2 \pi^2 T) - 12/\pi^2 \sum_{n=1}^{\infty} (-1)^n/n^2 \exp(-n^2 \pi^2 T)}{6K-1} \quad (14)$$

donde :

$$J_o = \frac{D F}{L} \left[C_o(0) - \frac{\alpha L^2}{6D} \right] \quad (15)$$

es la corriente de permeación igual a la ordenada al origen que se obtiene de extrapolar la corriente de permeación cuando ésta empieza a aumentar linealmente .

T es un tiempo adimensional igual a $\frac{Dt}{L^2}$. F es la constante de Faraday .

K es una constante para cada curva, que debe ser calculada según :

$$K = \frac{C_o(0) D}{\alpha L^2} = \frac{1}{6} + \frac{J_o D}{a L^2} \quad (16)$$

a es la pendiente de la curva de permeación para tiempos largos que debe ser evaluada en las mismas unidades de J_o por unidad de tiempo . En la fig. 5 se muestran distintas curvas para diferentes valores de K, las líneas punteadas son las extrapolaciones de las corrientes de permeación de tiempo largos que tienen el valor J_o al tiempo cero . En la curva $K = 0,65$ se muestra como se evalúa la constante a .

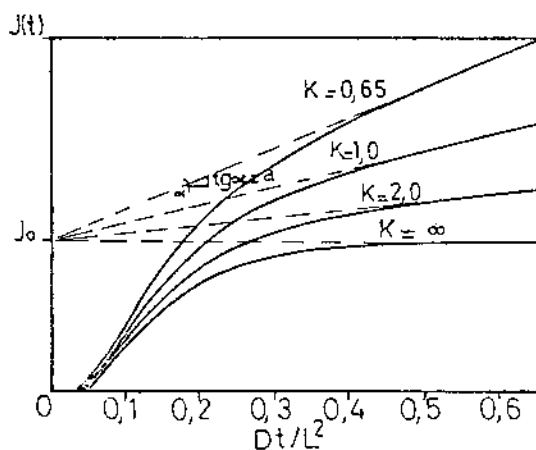


Fig. 5 . Representación gráfica del modelo teórico cuando la corriente de permeación, luego del transiente, crece linealmente.

3.3. MEDICION DEL COEFICIENTE DE DIFUSION

En las fig. 2 y 3 se muestran diferentes curvas obtenidas en NaOH 0,1 N, donde se puede apreciar el aumento lineal del flujo de hidrógeno luego de pasado un cierto tiempo . En la tabla 1 se dan los valores de los coeficientes de difusión calculados utilizando la ecuación (14) en diferentes puntos de las curvas II, III, IV y V . En general se observa coincidencia entre las curvas experimentales y las que las leyes de Fick predicen . Los primeros valores de la curva II son mayores de lo esperado; el origen de esto será explicado en el próximo título .

$T = tD/L^2$	CURVA II $D \times 10^6$	CURVA III $D \times 10^5$	CURVA IV $D \times 10^5$	CURVA V $D \times 10^5$
0,050	8,33	2,60	2,84	3,25
0,075	5,81	2,46	2,93	3,30
0,100	5,33	2,50	2,97	3,25
0,125	5,05	2,52	3,00	3,34
0,150	5,12	2,58	2,93	3,32
0,175	4,96	2,60	3,03	3,29
0,200	5,03	2,54	2,97	3,28
0,225	5,00	2,60	2,93	3,31
0,250	5,00	2,60	2,94	3,24
0,275	5,09	2,62	2,91	3,20
0,300	5,00	2,56	2,88	3,22
0,325	4,95	2,53	2,90	3,21
0,350	5,01	2,58	2,87	3,23
0,375	5,02	2,54	2,93	3,22

Tabla 1 . Cálculo del coeficiente de difusión para diferentes valores del tiempo para las curvas II, III, IV y V . (D en $\text{cm}^2 \text{s}^{-1}$) .

Si se compara el coeficiente de difusión de la curva II con el de la curva III se tiene que este último es cinco veces mayor, a pesar de ser el mismo material y haberse realizado los transientes a la misma temperatura; la explicación de esta diferencia se relaciona con el fenómeno de trampas y los mecanismos de difusión [9,10,11] dependiendo de la historia previa del material, estando fuera de la intención de este trabajo la interpretación de estas discrepancias .

Si la mayoría del hidrógeno difunde por la red cristalina los coeficientes de difusión calculados a diferentes temperaturas deben cumplir con la ley de Arrhenius . En la fig. 6 se muestra la variación del coeficiente de difusión con la temperatura . Para obtener este gráfico se realizaron cargas y descargas sucesivas de hidrógeno sobre la misma probeta a distintas temperaturas y de cada una de las cargas se calculó el coeficiente de difusión por intermedio de la ecuación (14) .

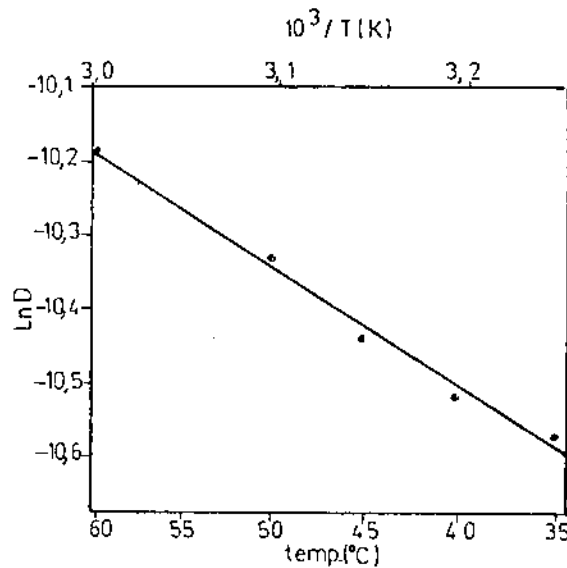


Fig. 6 . Gráfico de Arrhenius realizado sobre una misma probeta.

Para eliminar en lo posible el efecto de las trampas sobre el coeficiente de difusión se realizó un precargamiento a baja densidad de corriente durante doce horas . De los datos obtenidos se llegó a una ecuación empírica para el coeficiente de difusión en función de la temperatura igual a :

$$D = 5 \times 10^{-3} \exp(-3,2 \text{ Kcal mol}^{-1} / RT) \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1} \quad (17)$$

En algunos casos no se ha encontrado una curva teórica que coincida con la curva de permeación experimental . Nosotros creemos que esta anomalía es debida a una alteración en el coeficiente de difusión durante el transiente . Un argumento experimental en favor de esta hipótesis es la decohesión entre matriz e inclusión que se advierte al microscopio electrónico en las probetas que han sido permeadas con hidrógeno y cuya dimensión aumenta al aumentar la corriente de carga y por ende la concentración de hidrógeno dentro de la probeta .

3.4. INFLUENCIA DEL PULIDO EN EL PRIMER CARGAMIENTO

Cuando se realiza la primera carga de hidrógeno en probetas que han sido pulidas con pasta de diamante o electropulidas se observa que una vez pasado el transiente el flujo no aumenta linealmente en los primeros minutos como lo hace en general, sino que, como se aprecia en la fig. 2 curva I, se mantiene constante al principio para luego sí comenzar a variar en forma lineal . Este efecto está relacionado con la gran cantidad de óxidos producida luego del pulido, como consecuencia del contacto de la probeta con la alta concentración de oxígeno del aire húmedo y su duración es función de cuán irregular sea el espesor de la película, dependiendo esta irregularidad del acabado superficial . La película tiene un espesor tal que cuando se genera hidrógeno y comienza la reducción, al principio, casi no se produce un aumento de la superficie libre de óxido, permaneciendo la corriente de permeación constante; luego, una vez que la película ha perdido suficiente espesor, la superficie comienza a aumentar en forma acelerada, hecho que se refleja en la corriente de permeación; finalmente el sistema llega a un estado donde empieza a tener validez la cinética de primer orden (ecuación (1)) para el aumento de la superficie libre de óxido . La influencia del tratamiento

superficial en la duración de este fenómeno se observa cuando se comparan curvas de permeación obtenidas al cargar por primera vez hidrógeno en probetas con diferente acabado superficial . En la fig. 2 se comparan dos curvas, una pulida con pasta de diamante (curva I) y la otra con papel malla 600 (curva II) . En el caso de la curva I el fenómeno es bien evidente, pero para el caso de la curva II, éste se sucede tan velozmente que se superpone con el transiente no pudiéndoselo apreciar visualmente . Sin embargo en estos casos al calcular el coeficiente de difusión por medio de la ecuación (14) en diferentes puntos de la curva se observa que los calculados a tiempos cortos son mayores que los calculados a tiempos largos . Como ejemplo en la tabla I se dan los valores obtenidos en la curva II . La razón por la cual se obtienen coeficientes de difusión mayores en los primeros minutos es que al suponer válida la ecuación (14) durante todo momento se está subestimando la cantidad de hidrógeno que ingreso a la probeta en los primeros minutos .

Por otra parte en los casos de probetas pulidas con pasta de diamante en los que se cortaba la corriente de carga antes de alcanzarse el aumento lineal se observó que, independientemente del tiempo que hubiese estado cortada la corriente cuando se volvía a cargar hidrógeno luego del transiente el flujo variaba como si durante ese lapso no hubiese habido interrupción, demostrando esto que este proceso se sucede sólo cuando se genera hidrógeno; además, se observa que este fenómeno no depende del tiempo durante el cual la probeta estuvo, antes de comenzar la descarga de hidrógeno, en contacto con la solución de cargamiento; todo esto en favor del modelo de reducción de óxidos .

Además se observa que la duración del fenómeno es menor al aumentar la temperatura; por ejemplo a 60 °C en probetas pulidas a 3 μ m con pasta de diamante encontramos experimentalmente que el fenómeno tiene una duración tal que se confunde con el transiente . Esto a su vez esta de acuerdo, desde el punto de vista cinético, con un incremento de la velocidad de reducción de óxidos al aumentar la temperatura .

3.5. VARIACION DEL $C_o(0)$ CON LA TEMPERATURA

En la fig. 7 se muestra como ejemplo un gráfico de $C_o(0)$ en función de la temperatura. Para obtener estos gráficos se realizan, sobre una misma probeta, cargas y descargas sucesivas de hidrógeno a distintas temperaturas calculándose el coeficiente de difusión por medio de la ecuación (14). Luego se evalúa el $C_o(0)$ por medio de las ecuaciones (15) y (16). Además todas las cargas se realizan con la misma densidad de corriente. El número que figura al costado de cada punto es el tiempo en minutos en que se descargó la probeta antes del cargamento del cual se calculó el $C_o(0)$ y en el cual la superficie de entrada de hidrógeno se encontraba al potencial de corrosión. En todos los casos se observó que el $C_o(0)$ aumentaba con la temperatura.

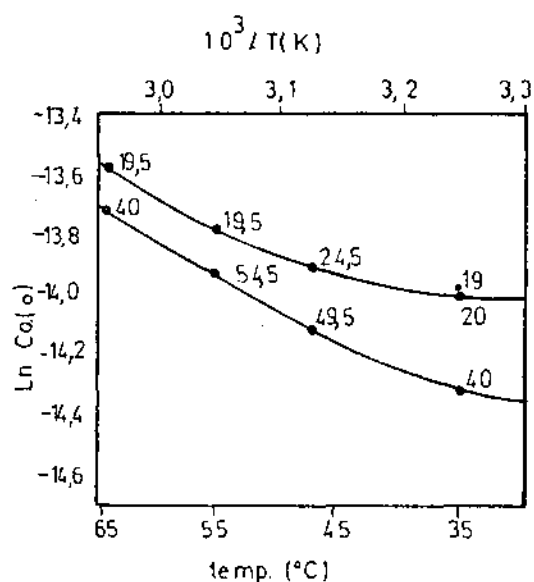


Fig. 7 . Variación del $C_o(0)$ con la temperatura para una misma probeta.

$L = 0,148$ cm. $i_c = 3$ mA.cm $^{-2}$.

Por otra parte se observa que a una misma temperatura el $C_o(0)$ es menor cuanto mayor es el tiempo en que la probeta se encuentra al potencial de corrosión. Esta disminución del $C_o(0)$ se debe a la formación de la película pasivamente durante el lapso en que la probeta permanece a este potencial.

Cuanto mayor es este lapso, mayor es la cantidad de óxido formado siendo menor la superficie libre de óxido disminuyendo de esta forma el $C_o(0)$. Cabe destacar además que la velocidad de formación y crecimiento de la película a ese pH, es lenta debido a la baja concentración de oxígeno disuelto en la solución. Por eso no se observan fenómenos como los que suceden durante la primera carga en probetas pulidas a $3\mu\text{m}$, a pesar de haber estado la superficie de entrada en contacto con la solución al potencial de corrosión durante un largo tiempo. Por otra parte si se comparan los $C_o(0)$ calculados a la misma temperatura pero que difieren en un tiempo constante de precontacto con la solución al potencial de corrosión, se observa que los valores de $C_o(0)$ presentan diferencias cada vez menores al incrementarse la temperatura. Esto se debe a que al aumentar la temperatura, la concentración de oxígeno disuelto disminuye, y por lo tanto, la velocidad de formación de óxidos también disminuye.-

4. CONCLUSIONES

El modelo cinético basado en la reducción de los óxidos superficiales nos lleva a un mejor conocimiento físico de los procesos que se suceden sobre la superficie de carga, permitiéndonos esto hacer una mejor interpretación y un control más efectivo de los parámetros experimentales.

Sobre la base de este modelo se ha desarrollado una fórmula simple para analizar matemáticamente las curvas de permeación obtenidas.

Usando esta ecuación se ha obtenido coeficientes de difusión más exactos para este acero.

Por otra parte se han interpretado las alteraciones producidas en las curvas de permeación por medio de parámetros físicos bien definidos que permiten predecir el resultado final para ciertas condiciones experimentales.

5. AGRADECIMIENTOS

Al personal del laboratorio de Fisicoquímica del Departamento Química de la Comisión Nacional de Energía Atómica por su ayuda en el desarrollo experimental de este trabajo.

A la señora E. R. de Schiapparelli por su desinteresada ayuda en la discusión de algunos temas aquí tratados.

6. REFERENCIAS

1. M. A. V. DEVANATHAN, Z. O. J. STACHURSKI, Proc. Roy. Soc. A270, 90(1962)
2. J. McBREEN, L. NANIS, W. BECK, J. Electrochem. Soc. 113, 1218(1966)
3. R. S. CHAUDHARY, E. RIECKE, Werkstoffe und Korrosion 32, 73(1981)
4. G. M. PRESSOUYRE, I. M. BERNSTEIN, Corrosion Science, 18, 819(1978)
5. P. H. PUMPHREY, Corrosion (NACE), 36, 537(1980)
6. J. O'M BOCKRIS, J. McBREEN, L. NANIS, J. Electrochem. Soc., 112, 1025(1965)
7. P. TISON, J. P. FIDELLE, Centre d'Etudes de Bruyères-le-châtel. Note CEA-N-2231(1981)
8. M. A. V. DEVANATHAN, Z. O. J. STACHURSKI, J. Electrochem. Soc., 111, 619(1964)
9. A. McNABB, P. K. FOSTER, Trans. Metall. Soc. A.I.M.E., 227, 618(1963)
10. R. A. ORIANI, Acta Met., 18, 147(1970)
11. G. M. PRESSOUYRE, Acta Met., 28, 895(1980)