

PQ/Q/FQ-80

COMISION NACIONAL DE ENERGIA ATOMICA**DIRECCION INVESTIGACION Y DESARROLLO****GERENCIA PROCESOS QUIMICOS****Departamento Química****"DETERMINACION DEL COEFICIENTE DE DIFUSION****DE HIDROGENO EN ACEROS"****Arturo L.Burkart,Gustavo Duffó,Juan R.Collet,****Pablo Bruzzoni y Ricardo Garavaglia.**

1984

DIRECCION INVESTIGACION Y DESARROLLO
GERENCIA PROCESOS QUIMICOS
DEPARTAMENTO QUIMICA
DIVISION FISICOQUIMICA

DETERMINACION DEL COEFICIENTE DE DIFUSION DE HIDROGENO EN
ACEROS

Arturo L. Burkart, Gustavo Duffó, Juan R. Collet, Pablo Bruzzoni
y Ricardo Garavaglia.

Junio 1984

R E S U M E N

Se describen las experiencias realizadas para determinar el coeficiente de difusión de hidrógeno en acero al carbono ASTM A 516 Grado 60, constituyente estructural de la Planta Experimental de Agua Pesada (PEAP).

Esta determinación se realizó mediante la técnica electroquímica de la celda doble que permite generar hidrógeno sobre una lámina de acero y detectar aquel que permea a través de ésta.

Con los valores de coeficiente de difusión y del flujo estacionario de hidrógeno es posible calcular la concentración de hidrógeno en la superficie de proceso que da una medida de la velocidad de corrosión del material en ese punto.

I N D I C E

1. INTRODUCCION
2. ANTECEDENTES
3. PARTE EXPERIMENTAL
 - 3.1. Descripción del aparato y las condiciones experimentales
 - 3.2. Características del material
 - 3.3. Acondicionamiento de las probetas
 - 3.4. Soluciones electrolíticas utilizadas
 - 3.5. Procedimiento
4. CALCULOS
5. RESULTADOS
 - 5.1. Carga en solución ácida con probetas vacías
 - 5.2. Carga en solución alcalina
 - 5.2.1. Probetas vacías: transientes de absorción-desorción
 - 5.2.2. Probetas precargadas
 - 5.2.3. Probetas vacías: transientes sucesivos de absorción
6. DISCUSION Y CONCLUSIONES
7. ACTIVIDADES FUTURAS
8. BIBLIOGRAFIA
9. APENDICE- DESARROLLO DE CALCULO

1. INTRODUCCION

La incorporación y posterior difusión de hidrógeno en los metales, en particular en hierro y aceros ferríticos, es un fenómeno que fue descubierto ya a fines del siglo pasado.

Desde entonces se han realizado una gran cantidad de trabajos que demostraron que existe una íntima correlación entre dichos fenómenos y la degradación de las propiedades mecánicas de los metales¹.

El hidrógeno que penetra en el metal puede seguir tres caminos alternativos como se esquematiza en la Figura I.

La fragilización y el ampollado son dos mecanismos clásicos de daño por hidrógeno. La fragilización de un metal consiste básicamente en la formación de microfisuras capaces de colapsarse y crecer velozmente (mucho mas rápido que cualquier proceso de corrosión generalizada) hasta la fractura por la aplicación de tensiones sobre el material. El ampollado es causado por la acumulación de hidrógeno gaseoso a presiones suficientemente altas para producir la deformación plástica localizada del material. De esta forma se generan burbujas o ampollas que llevan a la reducción efectiva del espesor de la pared metálica. Este fenómeno se presenta en aceros de baja dureza.

La permeación resulta, en cambio, inocua al material pues se debe a hidrógeno que difunde a través de éste y sale sin producir daño alguno.

La susceptibilidad de los aceros a fragilización o ampollado depende marcadamente del proceso de fabricación, es decir de su microestructura y de las condiciones de servicio.

En aquellos casos en que no es posible evitar el contacto entre el hidrógeno y el metal, debe realizarse una cuidadosa selección del material a emplearse de modo de reducir al mínimo la posibilidad de fragilización o ampollado.

En la Planta Experimental de Agua Pesada (PEAP) el hidrógeno se genera por la corrosión de los aceros al carbono de torres, tanques y cañerías en el medio H_2S/H_2O :

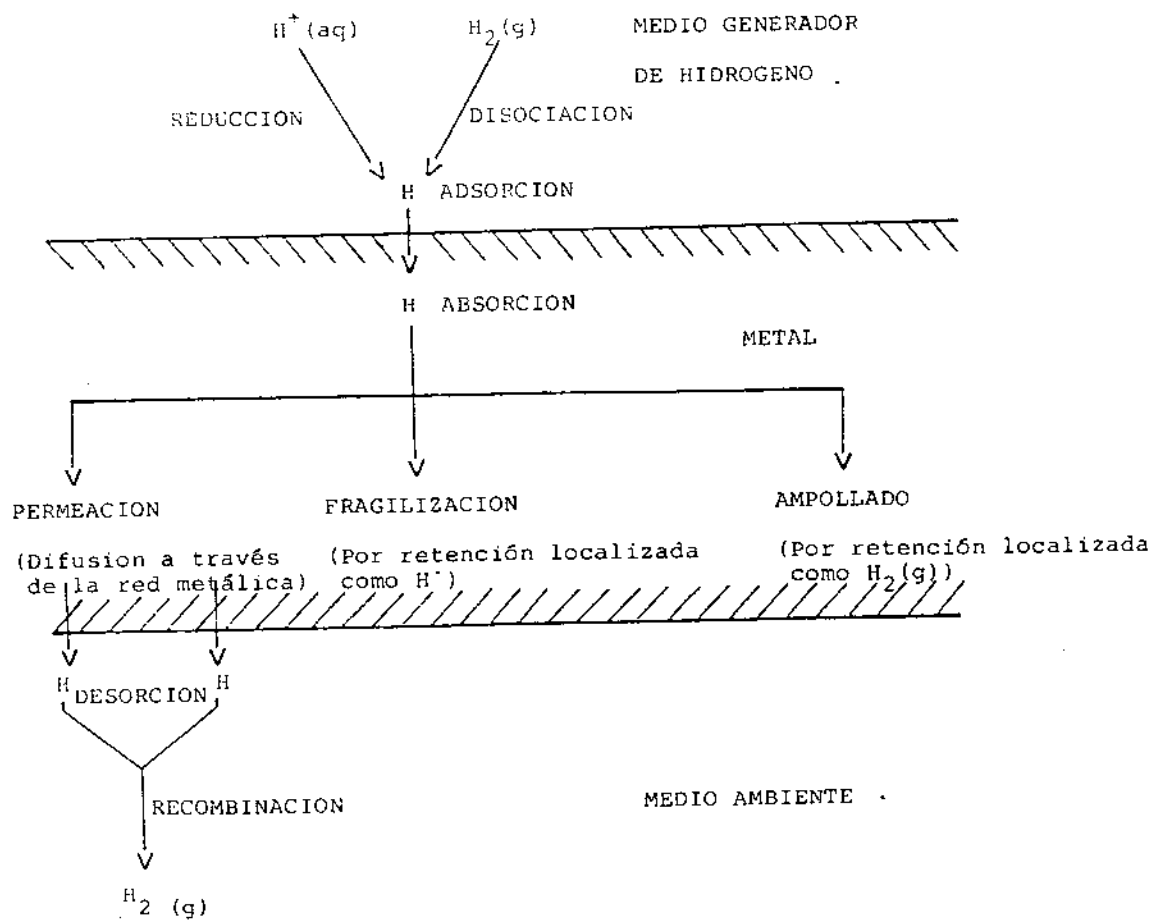


FIGURA I
Caminos alternativos para el hidrógeno en metales



Parte del hidrógeno producido permea a través de las paredes de los equipos con un flujo proporcional a la intensidad del proceso corrosivo interno. La permeación está controlada cinéticamente por la difusión de hidrógeno en el metal y se describe mediante la ley de Fick para el estado estacionario:

$$P = \frac{D \cdot A \cdot (C_O - C_L)}{L} \quad (1)$$

P: permeación de hidrógeno (mol H s^{-1})

D: coeficiente de difusión de hidrógeno en el metal ($\text{cm}^2 \text{ s}^{-1}$)

A: área metálica expuesta (cm^2)

L: espesor de la pared metálica (cm)

C_O : concentración de hidrógeno en el metal adyacente a la superficie de entrada (mol H cm^{-3})

C_L : concentración de hidrógeno en el metal adyacente a la superficie de salida (mol H cm^{-3})

En esta planta el seguimiento de la corrosión se realizará mediante la técnica electroquímica de la celda de hidrógeno, que detecta el hidrógeno permeado oxidándolo instantáneamente sobre la superficie de salida ($x = L, C_L = 0$)². Se mide así una corriente anódica proporcional al hidrógeno permeado que permite, conociendo los valores de D y L, calcular C_O que es el parámetro directamente relacionado con el proceso corrosivo:

$$P = \frac{I_P}{F} \quad (2)$$

I_p : corriente de permeación (A)

F : constante de Faraday ($A \cdot s \cdot mol^{-1}$)

De (1) y de (2) y como $C_L = 0$ se deduce que:

$$C_O = \frac{J_\infty \cdot L}{D \cdot F} \quad (3)$$

donde

$$J_\infty = \frac{I_p}{A} \text{ densidad de corriente de permeación en el estado estacionario } (A \cdot cm^{-2})$$

La correlación entre C_O y la velocidad de corrosión de la zona en estudio, deberá establecerse en forma empírica tanto en laboratorio como en la planta. Para el primer caso está previsto realizar experiencias de medición simultánea de permeación y velocidad de corrosión por pérdida de peso. En planta la correlación se establecerá midiendo en el mismo punto permeación y reducción de espesor de pared por ultrasonido.

El objetivo de este trabajo es determinar el coeficiente de difusión de hidrógeno en el acero de la PEAP para poder aplicarlo al cálculo de la concentración de hidrógeno en el metal adyacente a la superficie de entrada (C_O) según (3) y poder estimar la velocidad instantánea de corrosión en los distintos puntos de control de la permeación de la planta.

2. ANTECEDENTES

El coeficiente de difusión de hidrógeno en metales se determina a partir de curvas de permeación de hidrógeno a través de probetas planas en función del tiempo.

Estas curvas se trazan poniendo una membrana del metal, de área y espesor conocidos, en contacto con hidrógeno gaseoso o electrolítico de fugacidad constante y detectando en forma manométrica o electroquímica el flujo de hidrógeno que la atraviesa.

El método electroquímico desarrollado por Devanathan y Stachurski³ presenta dos ventajas sobre el manométrico:

- mayor sensibilidad: hasta $2 \times 10^{-13} \text{ mol H cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$
- simplicidad del dispositivo electroquímico y facilidad operativa

Como desventaja relativa debe mencionarse que este método solo puede utilizarse a temperaturas entre 20 y 90°C y usando mezclas hidroalcohólicas, para temperaturas menores de 0°C⁴.

Por estas razones la técnica manométrica es empleada en experiencias a altas temperaturas y el método electroquímico a temperaturas por debajo de los 90°C.

Las técnicas de permeación permiten también aportar datos para el estudio de la fragilización y del fenómeno de atrapamiento de hidrógeno en metales y son hoy en día una herramienta más en los laboratorios de investigación, desarrollo y control de materiales.

Trampas y atrapamiento

A fines de la década del 40, midiendo permeación a temperaturas bajas, Barrer⁵, observó un retardo del flujo respecto de lo previsto por las leyes de difusión de Fick. Este fenómeno fue explicado por la existencia, en la red metálica, de sitios donde el hidrógeno puede ser retenido y los llamaron ("traps") trampas. Al fenómeno de retención se lo denominó entonces atrapamiento ("trapping").

La gran cantidad de trabajo acumulado sobre este fenómeno marcadamente presente en material trabajado en frío aportó mayor claridad sobre el tema aún cuando muchos aspectos del papel del hidrógeno en el proceso de degradación de las propiedades mecánicas de los aceros continúan sin ser totalmente entendidos.

Como trampas para hidrógeno pueden actuar todo tipo de imperfecciones en la red cristalina como son las vacancias, las dislocaciones, los bordes de grano, las microcavidades y también las fases no metálicas existentes: inclusiones de sulfuros de manganeso y/o hierro, carburos, etc.

El fenómeno de entrampado está expuesto en la recopilación de valores de coeficientes de difusión, D , en función de la temperatura que muestra que a bajas temperaturas los valores son mucho más dispersos y menores que los esperados por extrapolación de los datos correspondientes a altas temperaturas.

Diversos autores^{7,8,9,10} han realizado la descripción del fenómeno de entrampado aportando distintos enfoques a su comprensión.

Darken y Smith⁷ realizaron el primer análisis de la difusión con entrampado. McNabb y Foster⁸ incorporaron a la descripción matemática de la difusión parámetros que representan las cinéticas de entrada y salida de los átomos de hidrógeno a las trampas.

Oriani⁹ estudió el proceso de difusión de hidrógeno en metales en presencia de trampas suponiendo que la difusión es intersticial y existe un equilibrio localizado entre átomos de hidrógeno en la red y en las trampas. Este modelo prevé una relación lineal entre la concentración de hidrógeno en trampas e hidrógeno en sitios intersticiales de la red cuando se introduce hidrógeno a baja fugacidad. En estas condiciones es baja la fracción de trampas ocupadas y se puede calcular D aplicando las ecuaciones de Fick pues es independiente de la concentración. El valor que se obtiene corresponde a la difusividad efectiva o

real que es menor que la difusividad intersticial o ideal correspondiente a difusión intersticial pura. La relación entre el D efectivo y el D intersticial viene dada por:

$$D_{ef} = D_L \left(1 + K \frac{N_x}{N_L} \right)^{-1} \quad (4)$$

D_{ef} : difusividad efectiva

D_L : difusividad intersticial

N_x : número de trampas por unidad de volumen

N_L : Número de sitios intersticiales por unidad de volumen

$K = \frac{a_x}{a_L}$: actividad de H en trampas/actividad de H en intersticios

El análisis de la variación de la difusividad con la temperatura le permitió calcular un valor para la diferencia del nivel energético entre el hidrógeno intersticial y el entrampado, el número de trampas y la fracción ocupada.

Este enfoque es una simplificación del análisis de McNabb y Foster⁸ que permite el tratamiento de los resultados experimentales de una manera sencilla.

Pressouyre¹⁰ introdujo la idea de la existencia de trampas reversibles e irreversibles sugiriendo que las primeras actúan al principio como trampas y luego como fuentes de hidrógeno. Las trampas son pozos de energía para los átomos de hidrógeno que se hallan en la red cristalina del metal. Existe un vasto ámbito de valores de energía de entrampado. La magnitud del desnivel energético determina la reversibilidad de la trampa.

Por lo expuesto anteriormente queda claro que en las experiencias de permeación electroquímica, se midió el coeficiente de difusión efectivo de hidrógeno en el acero ASTM A 516 Grado 60, que refleja el proceso de difusión con entrampado que gobierna la permeación en la planta. Este coeficiente efectivo depende del

número de trampas, por lo tanto cualquier fenómeno que modifique ese valor hará variar el coeficiente de difusión. Sin embargo el bajo nivel de defectos e inclusiones del material de planta, el estado de saturación de las trampas en ese material cuando la planta se halle en servicio y el bajo flujo de hidrógeno permeado (baja fugacidad equivalente de hidrógeno en la superficie de absorción), permiten prever que el coeficiente de difusión no va a diferir apreciablemente de un punto a otro de la planta, dependiendo solamente de la temperatura.

3. PARTE EXPERIMENTAL

En el laboratorio de la División Fisicoquímica se utilizó el método electroquímico para lo cual se construyó una celda doble de Devanathan y Stachursky³. Este dispositivo permite trazar curvas de permeación a temperaturas menores de 100°C, por lo cual los valores hasta 130°C necesarios para el cálculo de la velocidad de corrosión en la planta, deberán obtenerse por extrapolación.

3.1. Descripción del aparato y las condiciones experimentales

La celda doble de permeación consiste en dos celdas electroquímicas separadas por la membrana metálica en estudio. Cada celda es un tubo de vidrio cerrado en un extremo con bocas para burbujeo de nitrógeno, contraelectrodo y electrodo de referencia. Entre las celdas se coloca una cápsula de acrílico que contiene la probeta y la aísla del baño termostático (Fig. II). La probeta actúa como cátodo en la celda de carga generándose sobre su superficie hidrógeno atómico. En la celda de detección la probeta actúa de ánodo oxidando el hidrógeno que llega a la superficie por difusión a través de la red metálica. Se genera así una corriente anódica proporcional a la cantidad de hidrógeno permeado que es registrada en función del tiempo. El potencial anódico constante es fijado contra un electrodo de calomel saturado (ECS) por un potencióstato. La carga de hidrógeno se realizó en forma intensiostática.

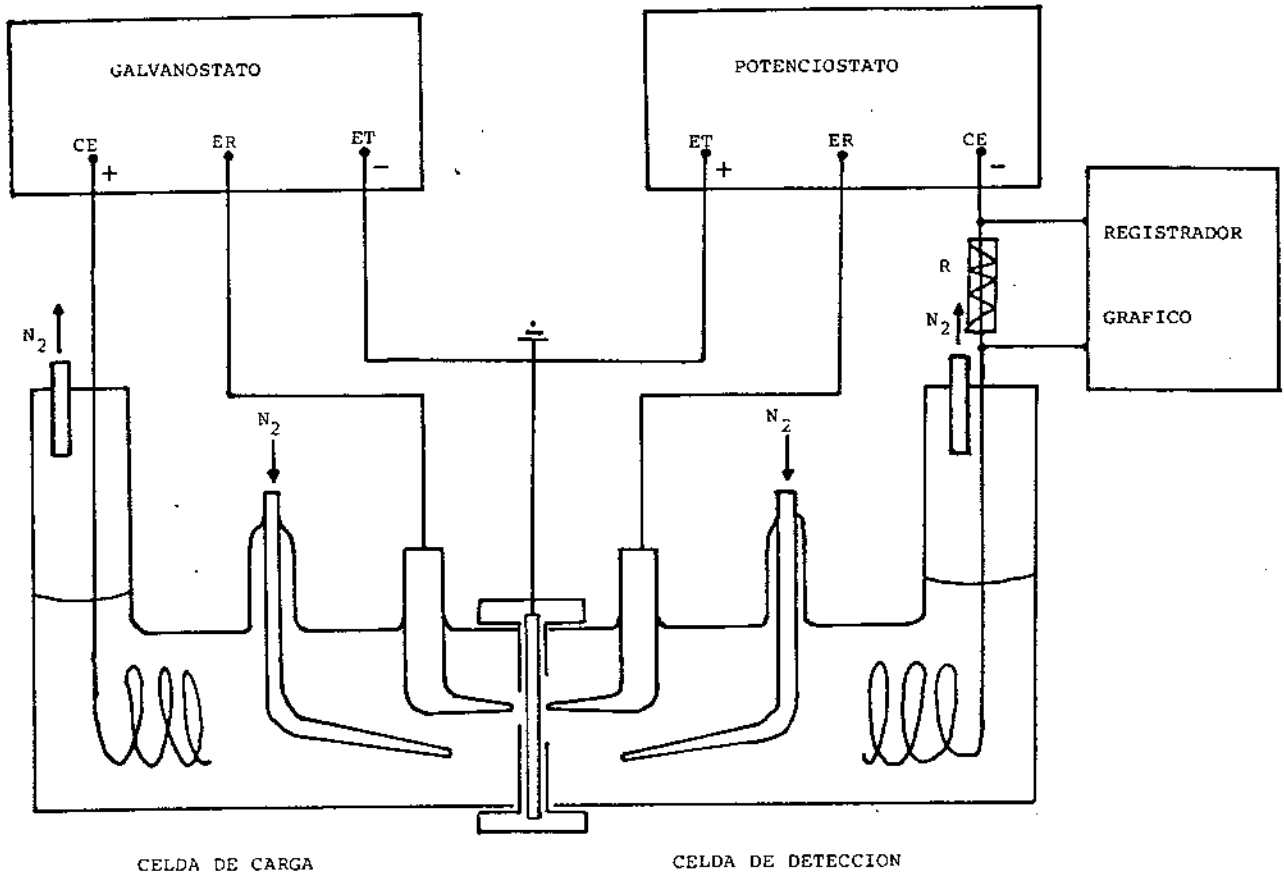


FIGURA II
Celda doble de permeación

3.2. Características del material

Se trabajó con probetas obtenidas del material de construcción de las torres de intercambio isotópico de la PEAP. Se trata de un acero al carbono, calmado al silicio y aluminio que presenta la siguiente composición química:

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

Este acero cumple con las especificaciones de la norma ASTM A 516 Grado 60 y consiste en una estructura férrica con bandas de perlita bien definidas. Posee un bajo contenido de inclusiones no metálicas y de defectos en la matriz.

Estas características lo hacen poco susceptible a la fragilización por hidrógeno pero sí al ampollado.

3.3. Acondicionamiento de las probetas

Las probetas se cortaron de la plancha original, se rectificaron con piedra esmeril hasta el espesor deseado ($0,08\text{ cm} < L < 0,2\text{ cm}$) y se pulieron con papel esmeril a malla 600. Este tratamiento no modifica mayormente la microestructura del material¹¹

Sobre el lado de detección se electrodeposita una delgada capa de paladio que evita la corrosión galvánica del hierro al potencial anódico aplicado (+ 200 ó + 300 mV ECS). Esta película no afecta la permeación del hidrógeno¹².

3.4. Soluciones electrolíticas

Se realizaron dos conjuntos de experiencias, una cargando con electrolito ácido (H_2SO_4 0,1 N con 10 mg l^{-1} As_2O_3) y otra con solución alcalina (NaOH 0,1 N y KCN 0,1 N). El As_2O_3 y KCN son promotores de la entrada de hidrógeno en el metal. En la celda de detección se utiliza en todos los casos solución de NaOH 0,1 N.

Los reactivos usados fueron de calidad p.a. y el agua bidestilada sobre cuarzo.

3.5. Procedimiento

La probeta pulida y desengrasada se monta en la celda. Se cargan los electrolitos elegidos los cuales fueron preelectrolizados en celda aparte durante 2 horas con $2,5 \text{ mA.cm}^{-2}$ de corriente con el fin de eliminar especies reducibles que pueden interferir la reacción catódica electrodepositándose sobre la probeta en la celda de generación.

Durante este proceso, así como durante la experiencia propiamente dicha, se burbujea nitrógeno para mantener bajo el nivel de oxígeno disuelto en la solución.

Se termostatiza todo el sistema a la temperatura prefijada, se aplica el potencial anódico en la celda de detección y se detecta la corriente que decae rápidamente llegando a un nivel constante (línea de base) que depende de la temperatura y del aporte de reacciones espurias de oxidación. La corriente de base cae, a 35°C , a valores de aproximadamente $1 \mu\text{A cm}^{-2}$.

Las probetas permanecen en la celda de carga al potencial de corrosión con excepción de las experiencias con probetas precargadas.

Se realizaron cargas de hidrógeno en medio ácido con probetas vacías y en medio alcalino con probetas vacías y precargadas. Se entiende por probetas vacías aquellas en las que no se introdujo ex-profeso hidrógeno antes de la experiencia de permeación. La precarga se realiza durante 15 horas, a baja densidad de corriente ($J = 0,1 \text{ mA.cm}^{-2}$). El flujo estacionario obtenido se usa de línea de base para una carga a mayor densidad de corriente.

Una vez estabilizada la línea de base se aplica la corriente catódica prevista y se comienza a registrar la corriente de permeación en función del tiempo. Una curva clásica puede

verse en Fig. III donde se distinguen tres zonas: el transiente de crecimiento, la zona de flujo estacionario y el transiente de decaimiento.

El transiente de crecimiento parte del instante $t = 0$ en que se comienza a generar hidrógeno sobre la superficie metálica. Este entra y difunde. Primero hay un tiempo de retardo que es el requerido por el hidrógeno para llegar a la superficie opuesta de la probeta donde es detectado. Luego el flujo de hidrógeno permeado crece hasta alcanzar el valor constante. En ese instante se entra a la zona de flujo estacionario hasta que se corta la carga. A partir de ese momento el flujo de hidrógeno decae hasta alcanzar la línea de base dando lugar al transiente de decaimiento.

En la Fig. III se aprecia también los perfiles de concentración de hidrógeno en la probeta plana a distintos tiempos hasta llegar al estado estacionario del flujo de hidrógeno.

El perfil de concentración de la curva de decaimiento es aún materia de discusión pues no está claro que porción del hidrógeno disuelto sale por la superficie de carga al interrumpir la carga catódica.

En el caso de las probetas precargadas los perfiles inicial y final de concentración de hidrógeno en la probeta puede verse en Fig. IV donde se aprecia que antes del trazado de la curva hay ya una cierta cantidad de hidrógeno en ésta.

Se realizaron dos tipos de experiencias: a) ciclos de carga y descarga sucesivos (Fig. V a) y b) tres ciclos de carga sucesivos a intensidades de corriente crecientes seguidos de un único ciclo de descarga (Fig. Vb).

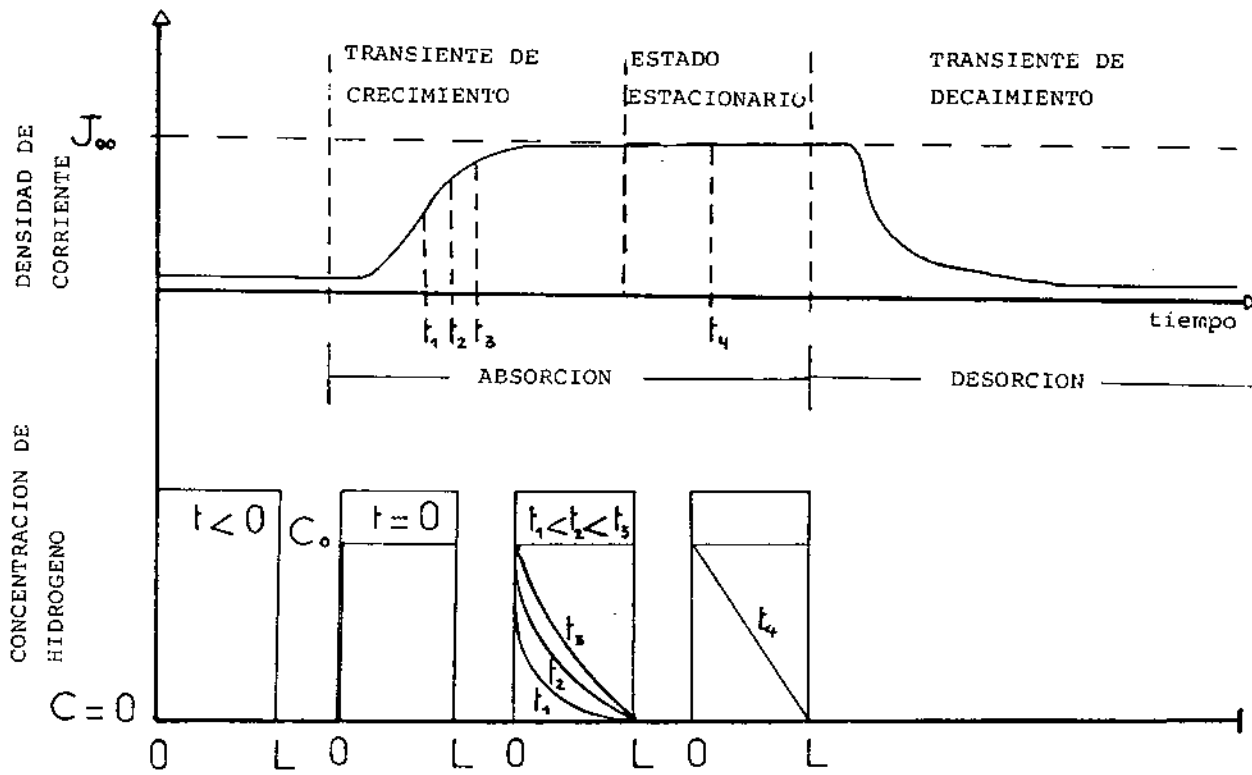


FIGURA III

Curva de permeación de hidrógeno y perfiles de concentración de hidrógeno durante la permeación en una probeta plana vacía

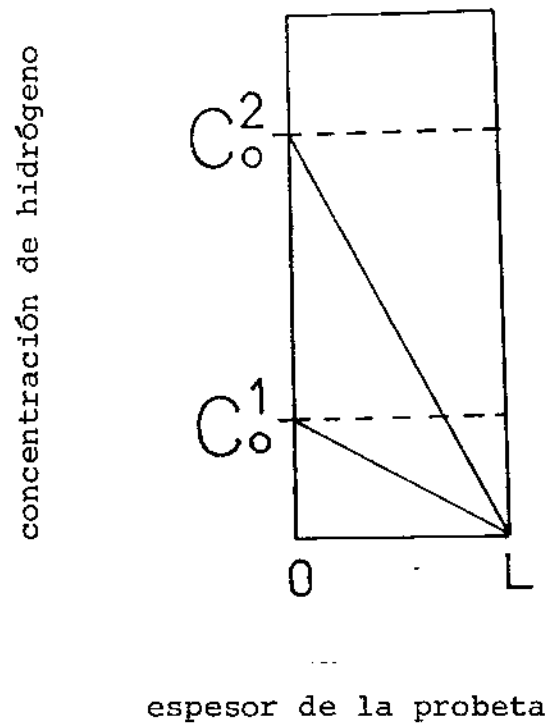


FIGURA IV

Perfiles de concentración de hidrógeno inicial y final en una probeta plana precargada.

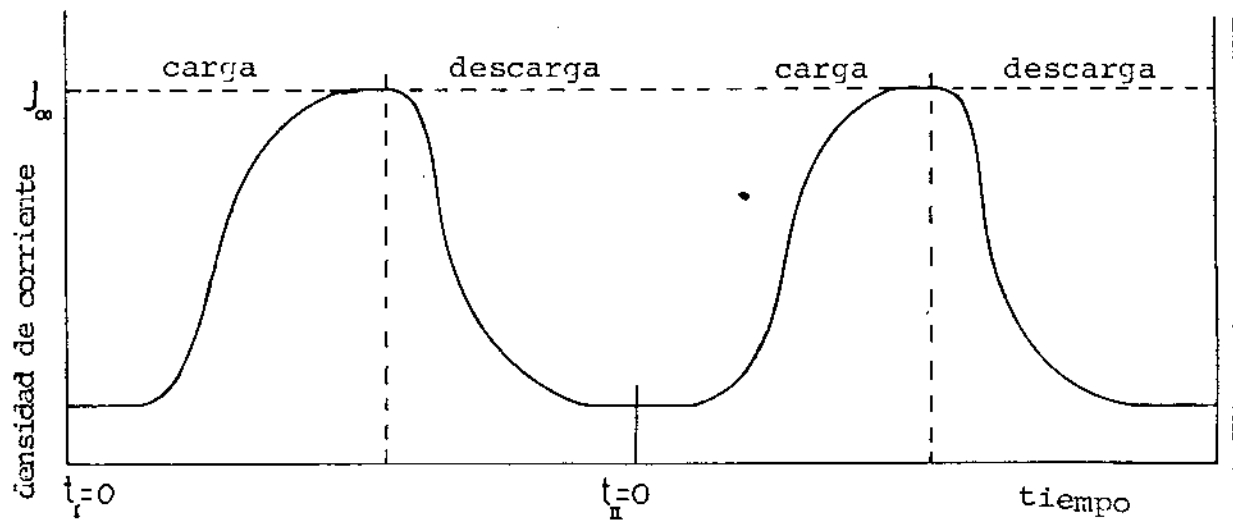


FIG. Va) Transientes de carga y descarga sucesivos

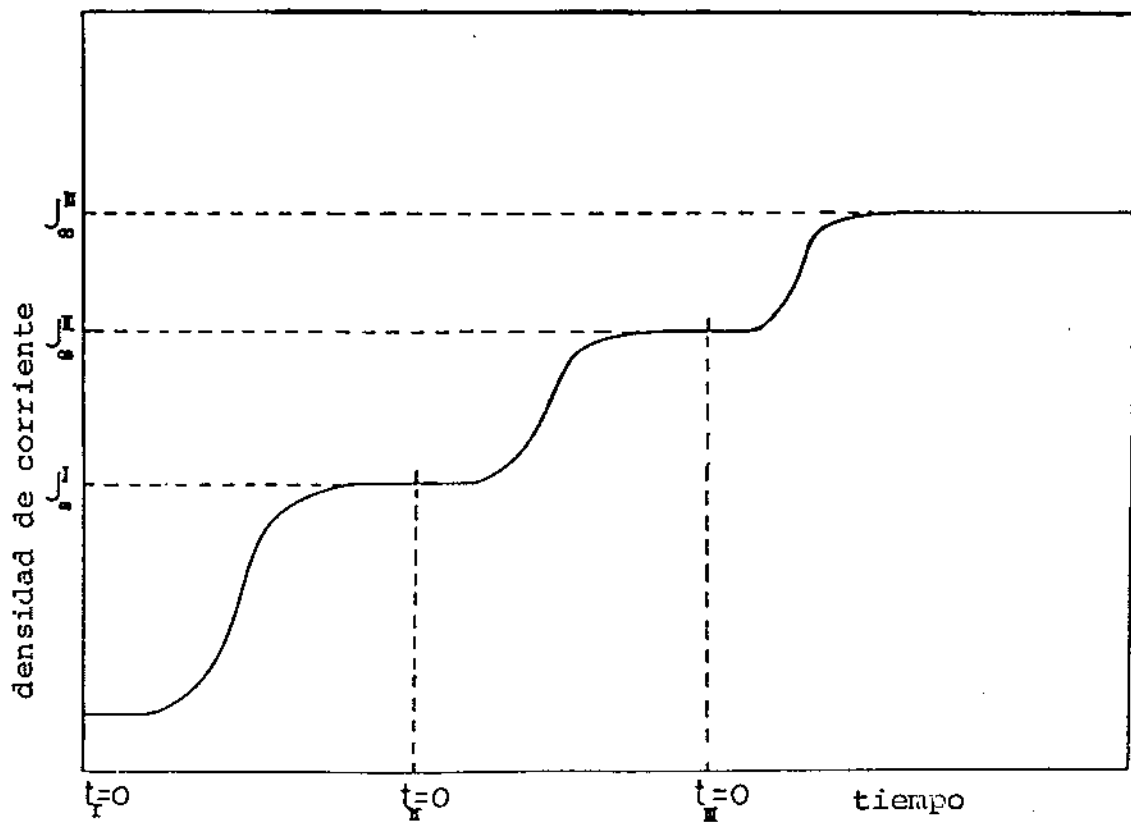


FIG. Vb) Transientes de carga sucesivos

4. CALCULOS

Las etapas de absorción y desorción de hidrógeno son fenómenos más rápidos que la difusión de volúmen, de modo tal que es ésta la que controla cinéticamente el proceso total.

Por lo tanto pueden aplicarse las leyes de Fick para la descripción del fenómeno.

$$J = -D \frac{\partial C}{\partial X} \quad (5)$$

$$\frac{\partial^2 C}{\partial X^2} = \frac{1}{D} \frac{\partial C}{\partial t} \quad (6)$$

La resolución de estas ecuaciones diferenciales da una expresión del flujo en función del tiempo de la cual puede determinarse el valor de D por diversos métodos (ver Apéndice).

5. RESULTADOS

5.1. Carga en solución ácida (H_2SO_4 0,1 N con $10 \text{ mg.l}^{-1} \text{ As}_2O_3$) con probetas vacías

Los resultados obtenidos en este conjunto de experiencias fueron dispares y el valor de D calculado presenta una apreciable dispersión. Los factores que afectaron las mediciones fueron:

- a) corrosión galvánica de la probeta, previa a la polarización catódica y posterior electrodeposición del hierro disuelto.
- b) disolución de inclusiones superficiales no metálicas.

c) formación de microfisuras superficiales debido a la carga con elevada fugacidad equivalente de hidrógeno.

Estos fenómenos se producen sobre la superficie de entrada de hidrógeno y compiten con el proceso de difusión en el control cinético de la permeación.

Para eliminar estos problemas, diversos autores sugieren cubrir la superficie de la probeta con una fina película de paladio. Esto es válido cuando se utiliza solución alcalina, pero en solución ácida el paladio se desprende durante la carga de hidrógeno, debido a la generación de gran cantidad de hidrógeno gaseoso en forma de pequeñas burbujas en la interfase hierro-paladio.

La corrosión galvánica del acero libera iones ferroso a la solución que se depositan luego por aplicación del potencial catódico. El hierro electrodepositado es menos permeable al hidrógeno ¹³ por lo que interfiere en la permeación.

En las experiencias N°1 y 2 de Tabla I se obtuvieron curvas de permeación que llegan a un máximo y luego decrecen como se ve en la Fig. VI. En esos casos se cargó en condiciones de alta fugacidad equivalente de hidrógeno como surge del cálculo realizado según González ¹⁴ y considerando que la permeabilidad del hidrógeno en el acero en estudio es la misma que en hierro. Este fenómeno fué atribuido por diversos autores a causas distintas.

Pumphrey ^{15,16}, cargando hidrógeno en aceros de distinto contenido de azufre, observó que la permeación aumentaba con contenidos crecientes de azufre en las probetas. Este autor sostiene que en el medio ácido se disuelven las inclusiones de sulfuros metálicos (FeS, MnS) que se hallan en la superficie liberando HS^- y H_2S que son especies promotoras de la absorción de hidrógeno ¹⁷. El máximo de las curvas de permeación correspondería a la máxima concentración localizada de H_2S disuelto.

Bockris y col ¹⁸ obtuvieron curvas de permeación cargando

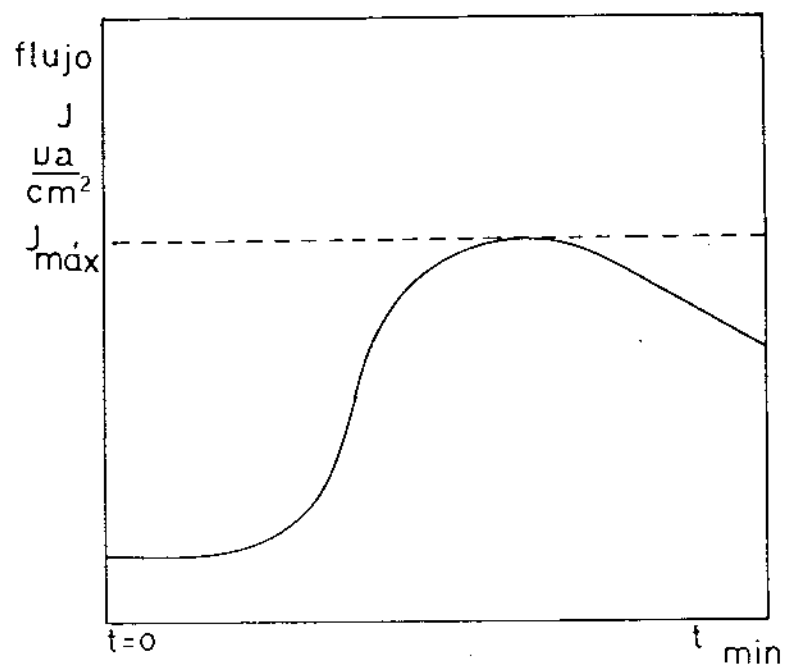


FIGURA VI

Transiente de permeaci3n con máximo obtenido cargando en H_2SO_4 0,1N + 10 mg.l^{-1} As_2O_3 a altas fugacidad equivalente de hidr3geno.

TABLA I
Carga en H_2SO_4 0,1N con $10\text{ mg l}^{-1} As_2O_3$

Exp. N°	T (°C)	L (cm)	J_C (mA cm ⁻²)	J_p^∞ ($\mu A\text{ cm}^{-2}$)	f_e (atm)	$D_{ef} \times 10^6$ (cm ² s ⁻¹)	log D_{ef}	log (fe ^{1/2}):	$\phi \times 10^{14}$ (mol H cm ⁻¹ s ⁻¹ atm ^{-1/2})
1	32	0,26	12,7	60	$1,9 \times 10^6$	28,1	- 4,55	3,14	11,7
2	32	0,26	12,7	50	$1,3 \times 10^6$	25,1	- 4,60	3,06	11,7
3	35	0,13	1,0	1,5	208	6,6	- 5,18	1,16	14,0
4	34	0,15	2,5	3,5	1673	10,0	- 5,00	1,61	13,3
5	35	0,15	2,5	2,2	597	13,5	- 4,87	1,39	14,0

T = temperatura, L = espesor probeta, J_C = densidad de corriente de carga, J_p^∞ = densidad de corriente de permeación en estado estacionario, f_e = fugacidad equivalente de hidrógeno, D_{ef} = coeficiente efectivo de difusión de hidrógeno, ϕ = permeabilidad de hidrógeno.

en H_2SO_4 1N y 10 mA.cm^{-2} y sostuvieron que se debe a la formación de microfisuras (trampas) superficiales durante el curso de la experiencia debido a la gran cantidad de hidrógeno que penetra en la membrana metálica. Esto incrementa la capacidad de atrapado y produce la caída del flujo de permeación. Sin embargo estas conclusiones no fueron avaladas con la observación metalográfica de las probetas usadas.

Pressouyre y Bernstein¹⁹ basándose en sus experiencias con aleaciones de hierro y titanio, sostienen que la causa de los máximos en las curvas de permeación se debe a atrapado superficial por acción del titanio y no a la formación de microfisuras en la estructura ferrítica..

El acero en estudio en nuestro caso contiene inclusiones de sulfuros y óxidos que se disuelven en medio ácido acuoso²⁵, pero su aporte a la permeación de hidrógeno es limitado debido a que se hallan en poca cantidad. Por esa razón los máximos en las curvas de permeación deben explicarse por la formación de microfisuras en la superficie que comienzan a actuar como trampas reteniendo hidrógeno y haciendo decaer el flujo.

También interviene en ese sentido la acumulación y electrodeposición de productos de corrosión.

En las experiencias N° 3, 4 y 5 se cargó a bajas corrientes y no se observó este efecto. Se produjo, sin embargo, una disminución del flujo estacionario, J_∞ , de un transiente a otro (Fig. VII) a pesar de que se cargó con la misma corriente, lo que demuestra la persistencia de problemas superficiales que afectan la absorción de hidrógeno pero no la difusión con atrapado, ya que no hay corrimiento en la abscisa. Se calcularon los coeficientes de difusión efectivos, D_{ef} , por diversos métodos en cada transiente (ver Apéndice).

Se obtuvo buena coincidencia entre éstos pero una gran dispersión cuando se comparan experiencias distintas. El valor medio de la desviación estandar fueron $D = (16,7 \pm 9,5) \times 10^{-6} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$.

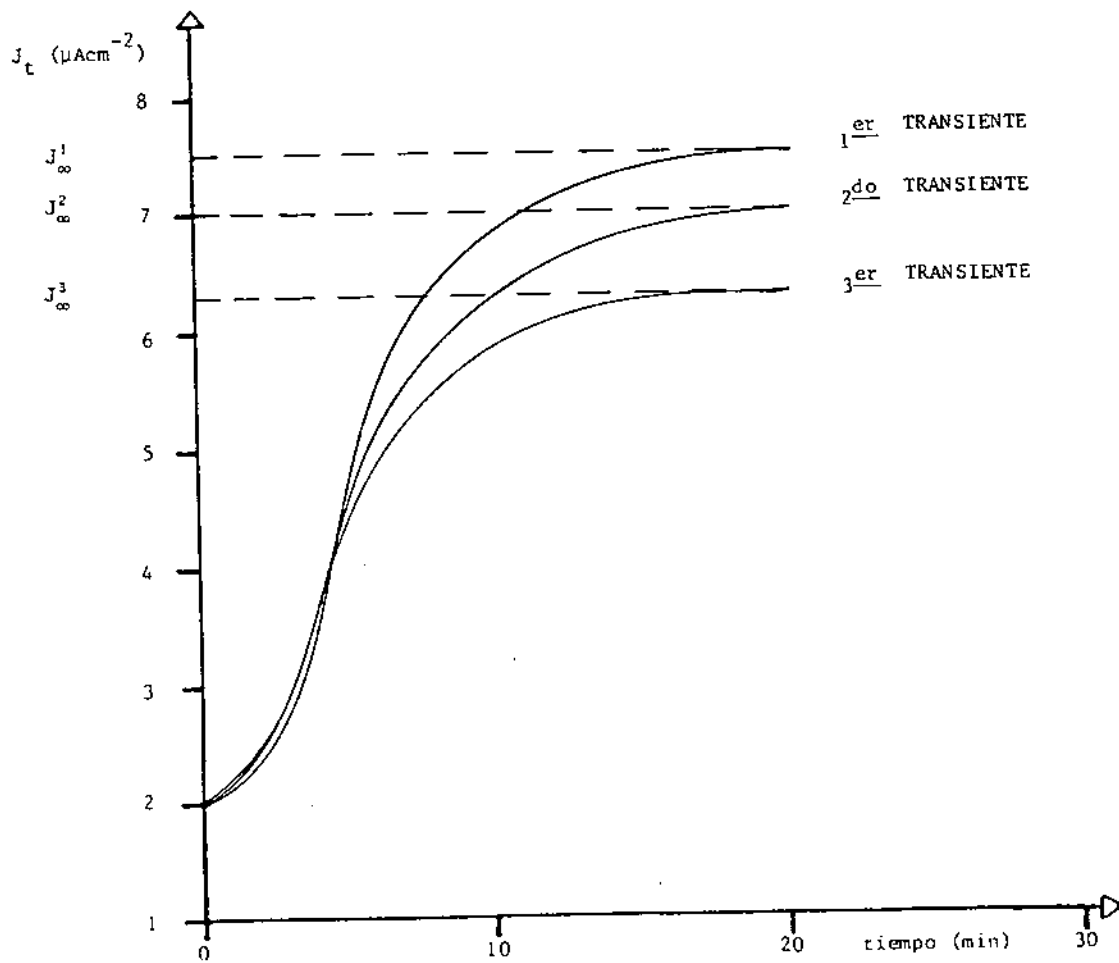


FIGURA VII

Disminución del flujo estacionario de permeación en tres transientes sucesivos de carga y descarga de hidrógeno. La corriente de carga fue en los tres casos la misma $J_c =$

Dentro de esta dispersión de datos, se observó también que el D crece a medida que se carga con mayores densidades de corriente lo que corresponde a mayores fugacidades equivalentes de hidrógeno en la superficie de carga y mayor concentración de hidrógeno en la probeta según lo postulado por la ley de Sievert:

$$C = k \cdot p^{1/2} \quad (7)$$

donde

c : concentración de hidrógeno en el metal

k : constante de proporcionalidad

p : fugacidad de hidrógeno en contacto con la superficie metálica

Este fenómeno sucede a pesar del atrapamiento superficial de hidrógeno que actúa reduciendo la cantidad de hidrógeno permeado.

En la Fig. VIII se pueden ver las curvas de permeación realizadas con diversas corrientes catódicas de carga. El flujo de permeación alcanzó más rápidamente el flujo estacionario cuanto mayor era la corriente utilizada. Esto se observa también con los valores del tiempo de retardo de cada curva, (tiempo necesario para llegar a un flujo del 63% del estacionario t_{63}). Dado que el coeficiente de difusión es inversamente proporcional al tiempo de retardo (Apéndice ecuación (10)) se demuestra el aumento de este coeficiente con la corriente de carga. Nanis y col²⁰ observaron el mismo efecto en hierro Armco a 22°C. El D_{ef} creció al cargar en solución 0,1N de H_2SO_4 de $4,8 \times 10^{-5}$ a $8,45 \times 10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$, valores que están por sobre el valor del coeficiente de difusión de red, D_L , calculado según González¹⁴:

$$D_L = 0,78 \times 10^{-3} \exp\left(-\frac{1900}{RT}\right) \quad (8)$$

y que a 22°C de

$$D_L = 3,06 \times 10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$$

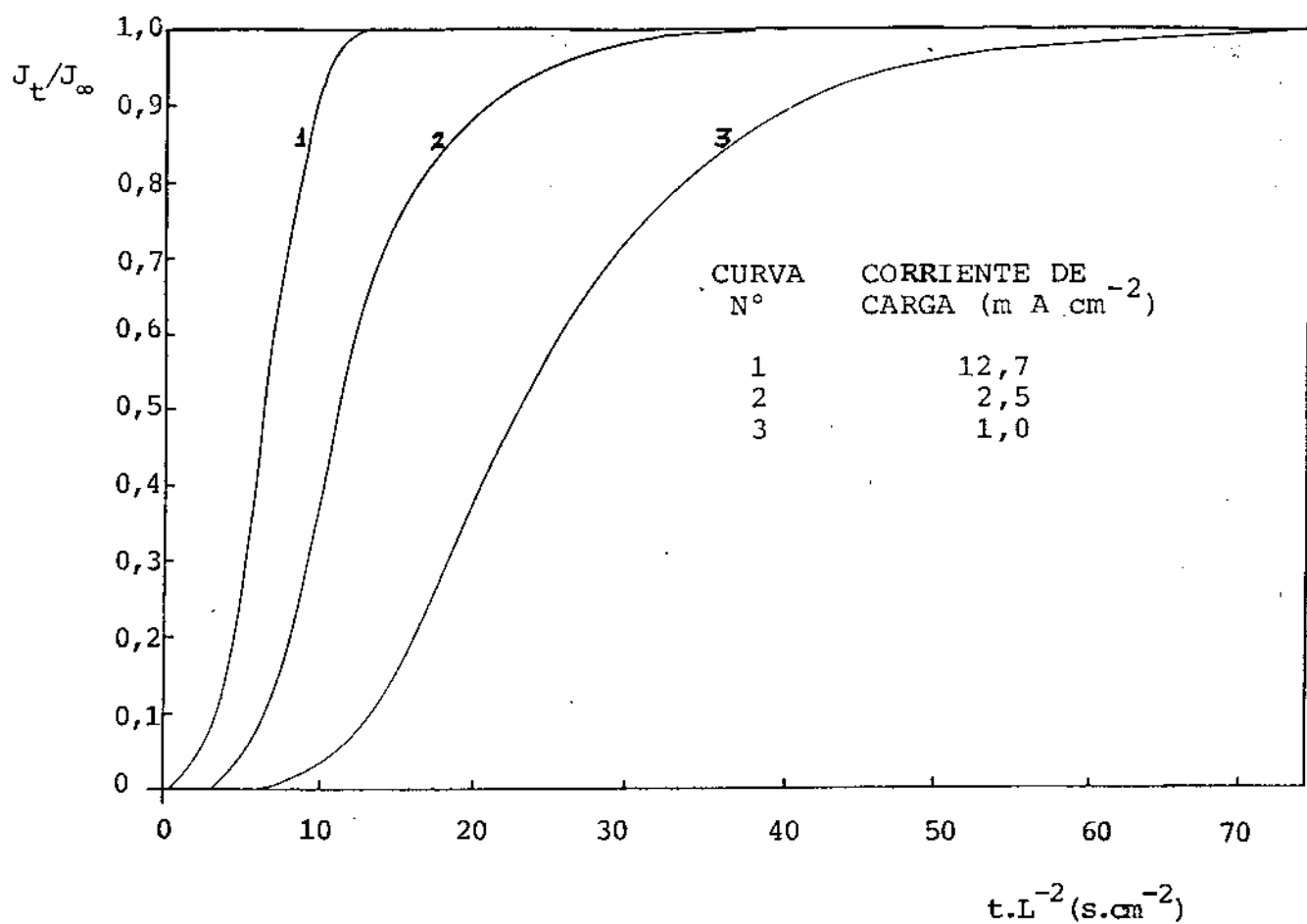


FIGURA VIII

Curvas de permeación a distintas corrientes catódicas de carga en medio ácido (H_2SO_4 0,1N + $10 \text{ mg.l}^{-1} \text{ As}_2\text{O}_3$)

Estos autores concluyeron que los procesos de atrapamiento de hidrógeno no son suficientes para explicar sus observaciones experimentales dado que estos llevan a una disminución del D_{ef} respecto del D de red (D_L).

En nuestro caso (Tabla I) el valor del D_{ef} osciló entre $0,66 \times 10^{-5}$ y $2,8 \times 10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$, es decir por debajo del D_L que a 35°C tiene un valor de $D_L = 3,5 \times 10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$. Estos resultados coinciden con las predicciones del modelo de Oriani⁹ que prevé para la difusión con atrapamiento un D_{ef} que está relacionado con el D_L por la siguiente expresión:

$$D_{ef} = D_L \left[1 + \frac{N_x \cdot N_L \cdot K}{(N_L + K \cdot C_L)^2} \right]^{-1} \quad (9)$$

N_x : número de trampas por unidad de volumen

N_L : número de sitios intersticiales de difusión por unidad de volumen

K : constante de equilibrio de atrapamiento

C_L : concentración de hidrógeno intersticial

A corrientes de carga crecientes, aumenta C_L mientras que K , N_x y N_L permanecen constantes, lo que lleva a un incremento en el D_{ef} que tiende a aproximarse al valor del D_L . El crecimiento del N_x en la superficie no alcanza a alterar, como se explicó antes, este comportamiento.

5.2. Carga en solución alcalina (NaOH 0,1 N con KCN 0,1 N)

5.2.1. Probetas vacías: transientes de absorción-desorción

El hierro en solución alcalina ($\text{pH} = 13$) se halla en la zona de pasividad en el diagrama de equilibrio potencial

electroquímico-pH por lo que la corrosión galvánica es casi inexistente.

Las fugacidades equivalentes de hidrógeno en la superficie de entrada se mantuvieron a valores bajos lo que evitó la producción de daño superficial en la probeta (Tabla II).

Otro aspecto de importancia es que los sulfuros de hierro y manganeso, constituyentes de las inclusiones superficiales, no se disuelven apreciablemente en medio alcalino.

Estas tres circunstancias permiten prever la desaparición de muchos de los inconvenientes experimentales presentes durante las cargas en medio ácido.

Las experiencias se realizaron trazando tres curvas sucesivas consistentes cada una en un transiente de absorción seguido del de desorción. Como se utilizaron probetas vacías al comenzar la absorción de hidrógeno actúan todas las trampas presentes y esto produce el retardo del flujo de permeación. Este efecto se pone de manifiesto en el primer transiente (Fig. IX). Al interrumpir la corriente de carga, sale el hidrógeno intersticial y el contenido en trampas reversibles o débiles²¹ quedando retenida la parte que llena trampas irreversibles o fuertes.

Por tal razón, en las cargas posteriores, el tiempo de retardo es menor y crece el D_{ef} .

En Fig. IX se ve como el tiempo de aparición (breakthrough time) del hidrógeno permeado, t_b , es el doble en el primer transiente respecto de los subsiguientes. Además de la superposición de transientes queda expuesta el área entre ellos que corresponde a la cantidad de hidrógeno retenido en trampas irreversibles debido justamente a la elevada energía de entrapamiento.

La velocidad de crecimiento del flujo, dada por la pendiente de la curva J vs t es similar en los tres transientes, lo que demuestra que el llenado de trampas irreversibles se manifiesta al principio retrasando la aparición de hidrógeno permeado,

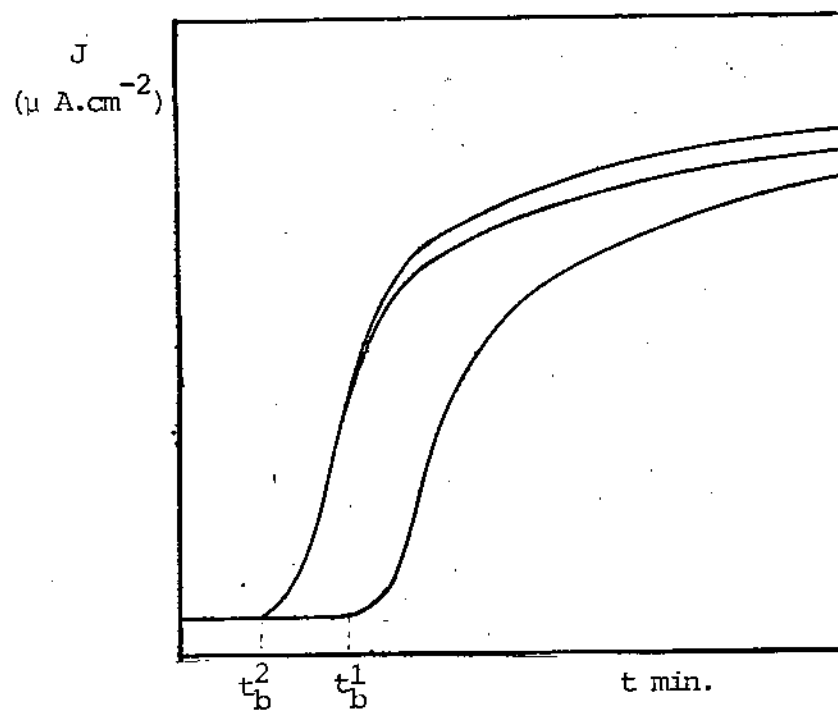


FIGURA IX

Transientes de carga superpuestos correspondiente a una serie de carga y descarga sucesivas en probeta vacía. Electrolito de carga: NaOH 0,1N con KCN 0,1N.

TABLA II
Carga en NaOH 0,1N con KCN 0,1 N (probetas vacías)

Exp. N°	T (°C)	L (cm)	J_c (m A cm ⁻²)	J_p^∞ (μ A cm ⁻²)	fe (atm)	$D_{ef} \times 10^6$ (cm ² s ⁻¹)	log D_{ef}	log ($f_{eq}^{1/2}$)	$\phi \times 10^{14}$ (mol H cm ⁻¹ s ⁻¹ atm ^{-1/2})
1	27	0,16	0,5	0,6	105	2,7	- 5,57	1,01	9,7
2	35	0,09	2,0	1,0	44	2,6	- 5,59	0,82	14,0
3	31	0,06	0,1	1,0	28	2,9	- 5,54	0,72	11,7
4	27	0,14	4,2	1,3	378	4,4	- 5,36	1,29	9,7
5	27	0,14	7,1	1,3	378	4,7	- 5,33	1,29	9,7
6	27	0,14	10,2	1,3	378	3,8	- 5,42	1,29	9,7
7	27	0,14	15,3	1,5	503	4,4	- 5,36	1,35	9,7
8	27	0,16	0,9	0,5	73	2,9	- 5,54	0,93	9,7
9	27	0,16	1,5	0,5	73	3,6	- 5,44	0,93	9,7
10	27	0,16	2,0	0,6	105	3,8	- 5,42	1,01	9,7

pero no afecta la velocidad de difusión con atrapado (en trampas reversibles) posterior.

En tabla III se ven las diferencias en el t_b y el D_{ef} entre el primer transiente y los inmediatos posteriores y cómo se corrige el D_{ef} cuando se usa para el cálculo en el primer transiente un tiempo corregido, $t^{corr} = t - (t_b^1 - t_b^2)$, que refleja el tiempo requerido para la permeación al que se le restó el tiempo de llenado de trampas irreversibles.

De todos modos el primer transiente no es tenido en cuenta para el cálculo del D_{ef} porque da error por defecto.

En estas experiencias se observó que el flujo de permeación no alcanza un valor estacionario sino que crece muy lentamente tendiendo asintóticamente a un valor constante. Esto es adjudicado a la presencia de óxidos pasivantes que en medio alcalino se reducen lentamente cuando se carga a bajas corrientes, haciendo que el área efectiva de absorción de hidrógeno crezca con el tiempo²².

Los resultados obtenidos (Tabla II) dan, en promedio, un $D_{ef} = (3,6 \pm 0,8) \times 10^{-6} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ que es un orden de magnitud menor que el obtenido cargando en medio ácido a elevada fugacidad equivalente de hidrógeno.

También se vió que hay una dispersión mucho menor en los valores del D_{ef} aún cuando se varió la fugacidad de entrada de hidrógeno de 28 a 500 atmósferas.

Estos resultados reflejan las adecuadas condiciones en que se trabajó y confirman la dependencia del D_{ef} con la concentración de hidrógeno en la probeta tal como se observó en las experiencias en medio ácido.

A continuación se realizaron transientes de permeación cargando en medio alcalino con elevada fugacidad equivalente de hidrógeno. De este modo los valores del D_{ef} no son afectados por efectos superficiales y reflejan la difusión de hidrógeno en un material con trampas llenas y alta concentración en red.

Para esto se trabajó con probetas precargadas según el procedimiento expuesto en 3.5.

TABLA III
Comparación de curvas con y sin entrapado irreversible

Transiente de absorción	t_b (s)	$t_b^{\text{corregido}}$ (s)	$D_{63} \times 10^6$ ($\text{cm}^2 \text{s}^{-1}$)	$D_{83} \times 10^6$ ($\text{cm}^2 \text{s}^{-1}$)	$D_{63}^{\text{cor}} \cdot 10^6$ ($\text{cm}^2 \text{s}^{-1}$)	$D_{83}^{\text{cor}} \cdot 10^6$ ($\text{cm}^2 \text{s}^{-1}$)
1°	1380	840	1,8	2,1	2,9	3,0
2°	840	---	2,8	3,2	---	---
3°	870	---	2,7	3,0	---	---

5.2.2. Probetas precargadas

Siguiendo el procedimiento antes descripto se obtuvieron curvas de permeación donde no se observó retardo en el primer transiente pues las trampas irreversibles ya estaban saturadas de hidrógeno. También disminuyeron los efectos de los óxidos superficiales, los cuales se disolvieron durante el largo período de polarización catódica previa.

Los resultados de los D_{ef} calculados a partir de esas curvas (Tabla IV) son del mismo orden de magnitud que en el caso de probetas cargadas en medio ácido a altas fugacidades equivalentes pero presentan una dispersión mucho menor. El valor medio y las desviación estandar fueron:

$$D_{ef} = (2,5 \pm 0,5) \times 10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$$

Estos resultados confirman la influencia de la concentración de hidrógeno sobre la difusividad efectiva.

5.2.3. Transientes de absorción sucesivos en probetas vacías.

Una manera equivalente a trabajar con probetas precargadas consiste en aplicar sucesivamente corrientes catódicas de valores crecientes, cada vez que se llega al flujo estacionario de permeación. El resultado que se obtiene puede verse en Fig.Vb.

El primer transiente corresponde al de una probeta vacía y no se considera para el cálculo de D_{ef} . Los siguientes son equivalentes a los obtenidos con probetas precargadas y eso queda expuesto en los valores de D_{ef} (Tabla V) que resultaron, tal como se esperaba, de $(2,4 \pm 0,2) \times 10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$.

TABLA IV
Carga en NaOH 0,1N con KCN 0,1N - probetas precargadas

Exp. N°	T (°C)	L (cm)	J_C (mA cm ⁻²)	J_p^∞ (μ A cm ⁻²)	fe (atm)	$D_{ef} \times 10^6$ (cm ² s ⁻¹)	log D_{ef}	log (fe ^{1/2})	$\phi \times 10^{14}$ (mol H cm ⁻¹ s ⁻¹ atm ^{-1/2})
1	35	0,13	1,8	8,1	6073	29,0	- 4,54	1,89	14,0
2	35	0,15	1,8	10,1	2862	22,0	- 4,66	1,73	14,0

TABLA V
Carga en NaOH 0,1N con KCN 0,1N - transientes de absorción sucesivos

Exp. N°	L (cm)	J_C (mA cm ⁻²)	J_p^∞, Max (μ A cm ⁻²)	fe (atm)	$D_{ef} \times 10^6$ (cm ² s ⁻¹)	log D_{ef}	log (fe ^{1/2})	$\phi \times 10^{14}$ (mol H cm ⁻¹ s ⁻¹ atm ^{-1/2})
1	0,14	0,3 a 1,5	5,4	4483	26,0	- 4,59	1,82	11,7
2	0,25	0,3 a 8,8	1,66	1354	21,5	- 4,67	1,57	11,7

J_p^∞, Max = densidad de corriente de permeación en el estado estacionario hasta el último transiente

6. DISCUSION Y CONCLUSIONES

Las experiencias de determinación electroquímica de curvas de permeación de hidrógeno en acero mostraron la existencia de varios factores que deben ser tenidos en cuenta para evaluar la difusividad efectiva del hidrógeno en ese metal.

El primer factor es la influencia de procesos físicos y químicos en la interfase metal-solución que interfieren la absorción de hidrógeno en la membrana metálica y crean incertidumbre acerca de la confiabilidad de los datos obtenidos.

Estos fenómenos son: corrosión galvánica localizada (e.g. corrosión en rendijas), disolución de inclusiones no metálicas y electrodeposición de cationes. Además la carga a elevadas corrientes catódicas genera gran cantidad de hidrógeno que equivale a una elevada fugacidad en contacto con la superficie metálica capaz de producir alteraciones en la microestructura del metal en la zona superficial durante la experiencia. Estas dificultades son muy notables cuando se realiza la carga catódica con electrolito ácido pero se reducen sensiblemente cuando se carga con solución alcalina.

En este medio el hierro está pasivado, las inclusiones de sulfuros y óxidos no se disuelven y la fugacidad equivalente de hidrógeno es mucho menor y más controlable.

Otro factor de importancia es el entrampado de hidrógeno en trampas irreversibles que retarda el flujo de permeación, como se explicó en 5.2.1., y lleva a un error por defecto en el cálculo del D_{ef} .

El tercer factor que debe considerarse es la variación de la velocidad de difusión (y permeación) de hidrógeno con la cantidad de hidrógeno contenido en el material. Esta cantidad está directamente relacionada con la fugacidad equivalente de hidrógeno (ecuación (7)).

El análisis del conjunto de datos obtenidos en este trabajo en distintas condiciones experimentales muestra que hay

una dependencia directa del coeficiente de difusión efectivo con la fugacidad equivalente y por ende con la corriente catódica de carga.

Los resultados están de acuerdo con los postulados de Oriani⁹ que predicen el crecimiento de la difusividad efectiva con la fracción de ocupación de las trampas, es decir con la concentración de hidrógeno cuando N_x permanece constante, tal como se ve en la ecuación (9). De ésta surge que:

$$D_{ef} = D_L \left[1 + \frac{N_x}{N_L} K (1 - \theta_x)^2 \right]^{-1} \quad (10)$$

dato que

$$\theta_x = \frac{C_x}{N_x} \quad (11)$$

donde:

θ_x : fracción de ocupación de trampas

N_x : número de trampas por unidad de volumen

C_x : concentración de hidrógeno en trampas por unidad de volumen

Esta relación matemática entre el D_{ef} y el θ_x no puede ser constatada con los resultados experimentales obtenidos lo que es atribuible a los inconvenientes experimentales antes descritos.

Sin embargo la tendencia apuntada puede verse en las Tablas I, II, III y IV donde se muestran los valores del D_{ef} y de la fugacidad equivalente en las diversas condiciones experimentales y que dan lugar a la Figura X que es la representación del logaritmo de la raíz cuadrada de la fugacidad equivalente de hidrógeno (f_e) versus el logaritmo de la difusividad efectiva. En ésta pueden verse dos zonas:

- I) $f_e < 600$ atmósferas, donde resulta $D < 3,6 \times 10^{-6} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$
II) $f_e > 2000$ atmósferas, donde resulta $D > 2,7 \times 10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$

En I) están contenidas las experiencias que más se acercan a la condición de baja fracción de ocupación de trampas, es decir al caso en que el D_{ef} no depende de la concentración de hidrógeno en el metal y se cumple la relación simplificada entre el D_{ef} y el N_x (ecuación (4)).

En II) están contenidas las experiencias que corresponden a altas fracciones de ocupación de trampas debido a la alta fugacidad equivalente de carga alcanzada mediante la precarga de la probeta o por carga en medio ácido y donde vale la expresión dada en ecuación (10) que muestra la dependencia del D_{ef} con la fracción de ocupación (θ_x).

Hay varios valores intermedios que en general corroboran la tendencia creciente del D con la fugacidad y por lo tanto con la concentración y corresponden a condiciones experimentales intermedias.

De lo expuesto anteriormente se puede concluir que para determinar el coeficiente de difusión en un acero policristalino a bajas temperaturas ($T < 200^\circ \text{C}$) deben considerarse, una vez resueltos los problemas experimentales, dos aspectos: la difusión con entrampado y la dependencia de la difusividad con la concentración de hidrógeno en el metal.

Cargando probetas vacías a baja fugacidad equivalente, los datos obtenidos de los segundos transientes en adelante, es decir no considerando el llenado de trampas irreversibles, dan valores reproducibles de la difusividad efectiva. El valor medio hallado en acero ASTM A 516 Grado 60 a 35°C en esas condiciones es $D = (3,6 \pm 0,8) \times 10^{-6} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$. Ahora bien, en hierro y en aceros ferríticos de baja aleación, la difusividad efectiva crece con la concentración, como se ve en la Figura X, de modo que los valores obtenidos según el procedimiento antes sugerido corresponden únicamente a aceros con bajo contenido de hidrógeno.

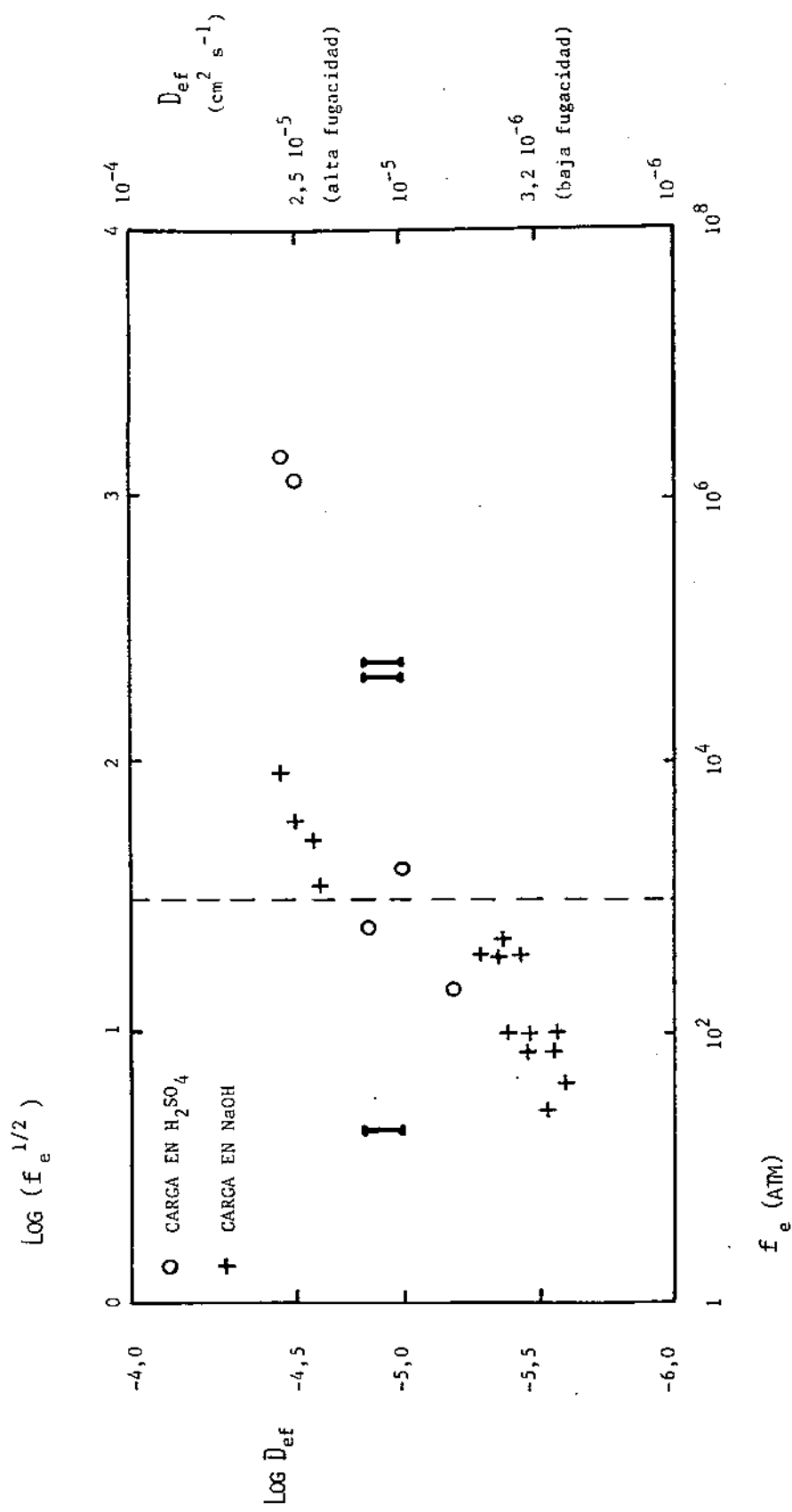


FIGURA X

:Incremento del D_{ef} con la fugacidad equivalente de carga

Cuando el contenido es alto (carga con más de 2000 atmósferas de fugacidad equivalente), el D_{ef} obtenido tiene un valor promedio $D = (2,5 \pm 0,3) \times 10^{-5} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ como se obtuvo tanto usando medio ácido como medio alcalino de carga.

Este valor medio fue calculado de las experiencias en medio alcalino que son las más exactas.

Entre ambos extremos hay un orden de magnitud de diferencia en el D_{ef} calculado, lo que significa una dispersión demasiado grande debido a que produce una variación proporcional en el C_0 y por lo tanto dificulta la estimación de la velocidad de corrosión. Sin embargo las condiciones de servicio de las piezas de acero al carbono de la PEAP, si bien son variables, se asemejan a la de las experiencias con probetas precargadas. Esto se debe a que el proceso corrosivo en el interior de los equipos es permanente. Después del intenso ataque inicial del H_2S sobre el hierro que produce una gran incorporación de hidrógeno, la generación y difusión decrecen para estabilizarse en valores mucho menores pero que implican un flujo constante a través del metal. Este proceso producirá el llenado de trampas fuertes y una concentración de hidrógeno elevada en gran parte del material que nos aproxima a las condiciones de medición del D_{ef} con alta fugacidad de hidrógeno. En ese caso el valor de la difusividad efectiva a 35 °C fue de $D_{ef} = (2,5 \pm 0,3) \times 10^{-5} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$.

Cabe destacar, sin embargo, que en aquellas zonas de la planta donde se produzca una buena capa pasivante de sulfuros de hierro (en general en zonas estancas o de muy bajo flujo) la permeación puede caer a muy bajo nivel y con el tiempo producirse el desgasado del material. En esos casos el D_{ef} caerá también a valores del orden de $10^{-6} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ (Fig. X, zona I) correspondiente a materiales con bajo contenido de hidrógeno.

7. ACTIVIDADES FUTURAS

La puesta a punto de la técnica de permeación electroquímica y la necesidad de ampliar los conocimientos del efecto del hidrógeno en aceros abre una vasta perspectiva de trabajo futuro.

Algunas de las tareas previstas como continuación de este trabajo son: 1) determinación de la dependencia del coeficiente de difusión efectivo con la concentración de hidrógeno en el material 2) determinación del efecto de la deformación en frío de aceros sobre la difusión y la solubilidad de hidrógeno 3) influencia de la terminación dada a la superficie sobre la permeación de hidrógeno.

8. BIBLIOGRAFIA

1- A.J. FUNES

Daño por hidrógeno en los metales, particularmente en aceros.
C.N.E.A. NT 3/82

2- D.P. DAUTOVICH

Ontario Hydro Report 75-269-K

3- M. DEVANATHAN, Z. STACHURSKI

Proc. Roy. Soc. A 270, 90 (1962)

4- H. HAGI, Y. HAYASHI, N. OHTANI

Trans. Japan Inst. Met. 20 (7), 349 (1979)

5- R. BARRER

Trans. Farad. Sol. 36, 1235 (1940)

6- J. CHENE

Metaux-Corrosion-Industrie 622, 205 (1977)

7- L. DARKEN, R. SMITH

Corrosion 5, 40 (1949)

8- A. McNABB, P. FOSTER

Trans. Metall Sol. of AIME 227, 618 (1963)

9- R. ORIANI

Acta Metall. 18, 147 (1970)

10- G. PRESSOUYRE

Acta Metall. 28, 895 (1980)

- 11- A. HEY, P. ALVAREZ
Comunicación privada
- 12- A.J. KUMNICK y H.H. JOHNSON
Metall. Trans. 6A, 1087 (1975)
- 13- M. DEVANATHAN y Z. STACHURSKI
J. Electrochem. Soc. 111, (5), 619 (1964)
- 14- O. GONZALEZ
Transactions of the Metallurgical Society of AIME 245, 607
(1969)
- 15- P.H. PUMPHREY
Corrosion (NACE) 36, (10), 537 (1980)
- 16- P.H. PUMPHREY
Metal Science 16, (1), 41 (1982)
- 17- J. NEWMAN and L. SHREIR
Corrosion Science 9, 631 (1969)
- 18- W. BECK, J. BOCKRIS, J. McBRENN, L. NANIS
Proc. Royal Soc. 290A, 220 (1966)
- 19- G.M. PRESSOUYRE y I.M. BERNSTEIN
Corrosion Science 18, 819 (1978)
- 20- T. GOVIDAN NAMBOODHIRI, L. NANIS
Acta Metall. 21 (5), 663 (1973)
- 21- G. PRESSOUYRE
Met. Corr. Ind. 665, 11 (1981)

- 22- J. BOCKRIS, CONWAY, YEAGER, WHITE.
Comprehensive Treatise of Electrochemistry Vol. 4 Electro-
chemical Materials Science. Plenum Press. N.Y. (1981)
Cap. 4 P. Subramanyan
- 23- J. Mc BREEN, L. NANIS y W. BECK
J. of the Electrochem. Soc. 113, 1218 (1966)
- 24- Y. SAKAMOTO
Trans. Japan Inst. Met. 17, (11), 743 (1976)
- 25- E. RODRIGUEZ DE SCHIAPPARELLI
VIII Jornadas Metalúrgicas y II Latinoamericanas. Sociedad
Argentina de Metales (1984).

APENDICE

La difusión de hidrógeno a través de una probeta plana de acero de espesor L y coeficiente de difusión D , puede ser representada globalmente por la segunda ley de Fick

$$\frac{\partial^2 C}{\partial x^2} - \frac{1}{D} \frac{\partial C}{\partial t} = 0 \quad (1)$$

donde

C = concentración de hidrógeno

t = tiempo

Las condiciones de contorno adecuadas para este método son:

$$C = 0 \quad 0 < X < L \quad t = 0 \quad (2)$$

$$C = C_0 \quad x = 0 \quad t > 0 \quad (3)$$

$$C = 0 \quad X = L \quad t > 0 \quad (4)$$

Por aplicación de transformadas de Laplace, se llega a una expresión de la variación de la concentración de hidrógeno con x y t .

$$\frac{C(x,t)}{C_0} = \sum_{n=0}^{\infty} \operatorname{erfc} \frac{x + 2nL}{2(D \cdot t)^{1/2}} - \sum_{n=0}^{\infty} \operatorname{erfc} \frac{2L(N+1) - x}{2(D \cdot t)^{1/2}} \quad (5)$$

Como la corriente medida es proporcional al flujo de hidrógeno, según la primera ley:

$$J_t = - D_2 F \left. \frac{\partial C(x,t)}{\partial x} \right|_{x=L} \quad (6)$$

y como $C_L = 0$, resulta

$$J_t/J_\infty = \frac{2}{(\Pi \cdot \tau)^{1/2}} \sum_{n=0}^{\infty} \exp \left(- \frac{(2n+1)^2}{4\tau} \right) \quad (7)$$

$$\text{donde } \tau = \frac{D \cdot t}{L^2} \text{ es un parámetro adimensional} \quad (8)$$

Si se considera solamente el primer término de la serie $n = 0$, se obtiene

$$\frac{J_t}{J_\infty} = \frac{2}{(\Pi \cdot \tau)^{1/2}} \exp \left(- \frac{1}{4\tau} \right) \quad (9)$$

que es una buena aproximación para valores del flujo hasta $J_t = 0,965 J_\infty$. El coeficiente de difusión D , puede calcularse por dos métodos:

a) Método basado en un punto de la curva

Conociendo el tiempo requerido para alcanzar una determinada fracción del flujo estacionario se puede calcular D a partir de (9).

a.1) Tiempo de retardo ("time lag")

Cuando se alcanza el 63% del flujo estacionario τ vale $1/6$, por lo tanto:

$$t_{63} = \frac{L^2}{6D} \quad (10)$$

a.2) Tiempo requerido para alcanzar el 83% del flujo estacionario.

En ese punto, surge de la experiencia²³, que τ vale $1/4$, por lo tanto:

$$t_{83} = \frac{L^2}{4D} \quad (11)$$

b) Métodos basados en muchos puntos de la curva

b.1.) Método independiente del flujo estacionario²⁴

De (8) y (9) y la expresión del flujo estacionario

$$J_{\infty} = \frac{DFC_0}{L} \quad (12)$$

surge que:

$$J_t = \frac{2 DC_0 F}{L \cdot \pi^{1/2} \left(\frac{Dt}{L^2} \right)^{1/2}} \exp \left(- \frac{L^2}{4Dt} \right) \quad (13)$$

por lo tanto:

$$\text{Log} (J_t \cdot t^{1/2}) = \text{Log} \frac{2 \cdot D^{1/2} \cdot C_0 \cdot F}{\pi^{1/2}} - \frac{L^2 \log e}{4D} \cdot t^{-1} \quad (14)$$

Graficando esta expresión resulta una recta de ordenada al origen:

$$A = \log \frac{2C_0 F D^{1/2}}{\pi^{1/2}} \quad (15)$$

y pendiente

$$B = \frac{L^2 \log e}{4 D} \quad (16)$$

de donde se puede calcular D y C_0 .

b.2) Método comparativo con la curva teórica

Usando el método iterativo se calculó la curva teórica $\frac{J_t}{J_\infty}$ vs. τ utilizando ecuación (7). El número de términos de la serie utilizados viene dado por la condición que la diferencia entre los términos n y $n + 1$ sea $< 10^{-6}$. Luego se compara con la curva experimental obteniéndose la relación τ vs. t , ya que para cada valor del flujo normalizado corresponde un valor de τ de la curva teórica y uno de t de la curva experimental.

Esta relación debe ser lineal (ecuación (8)) con ordenada al origen nula:

$$\tau = A + B.t \quad (17)$$

donde

$$A = 0$$

$$y \quad B = \frac{D}{L^2} \quad (18)$$

Por cuadrados mínimos se calcula la mejor aproximación y de la pendiente de la recta se obtiene el valor de D.

En nuestros cálculos se utilizó el método comparativo. El método independiente del flujo estacionario utiliza sólo el primer término de la serie y es válido para tiempos cortos. Se lo usa en curvas en que el flujo crece en forma constante y es difícil determinar J_∞ .